



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 359 386**

51 Int. Cl.:
C01B 11/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **01271326 .9**

96 Fecha de presentación : **06.12.2001**

97 Número de publicación de la solicitud: **1343718**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **17.09.2003**

54 Título: **Procedimiento de generación de dióxido de cloro basado en peróxido de hidrógeno.**

30 Prioridad: **21.12.2000 US 256964 P**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
23.05.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
23.05.2011

73 Titular/es: **SUPERIOR PLUS L.P.**
111-49Th Avenue Ne
Calgary AB T2E 8V2, CA

72 Inventor/es: **Costa, Mario, Luis;**
Pu, Chunmin y
Bechberger, Edward, J.

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 359 386 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de generación de dióxido de cloro basado en peróxido de hidrógeno.

La presente invención trata de la producción de dióxido de cloro mediante la reducción de solución de ion clorato acidificada, usando peróxido de hidrógeno como el agente reductor, y en particular de la producción de dióxido de cloro sustancialmente puro, donde el medio de reacción bajo condiciones de estado estacionario contiene una concentración de cloro residual.

Se conoce la producción de dióxido de cloro mediante la reducción de una solución de ion clorato acidificada, usando diversos agentes reductores, tales como iones cloruro, dióxido de azufre, metanol, peróxido de hidrógeno, etc. Típicamente, tales procedimientos se llevan a cabo continuamente, preferiblemente en un generador- evaporador-cristalizador de un solo recipiente. Un procedimiento de un solo recipiente (SVP) que implica el uso de peróxido de hidrógeno como un agente reductor se describe en numerosas patentes y publicaciones.

La Patente de EE. UU. N° 4.421.730 (Isa et ál.) divulga un procedimiento de generación de dióxido de cloro basado en peróxido de hidrógeno que requiere que la reducción se efectúe en presencia de iones cloro y un catalizador de paladio (II) complejo a fin de alcanzar velocidades de producción comercialmente atractivas. De acuerdo con Isa, tiene que mantenerse continuamente en el medio de reacción una concentración residual de peróxido de hidrógeno bajo condiciones de estado estacionario a fin de minimizar la contaminación del producto con cloro.

Las Patentes de EE. UU. N° 5.091.166 (Engstrom et ál.) y 5.091.167 (Engstrom et ál.) describen procedimientos de tipo SVP basados en peróxido de hidrógeno llevados a cabo a dos intervalos de acidez diferentes. La Patente de EE. UU. N° 5.091.166 cubre el intervalo de acidez de 2 a 5 N, mientras que la Patente de EE. UU. N° 5.091.167 cubre el intervalo de acidez de 5 a 11 N. Ambas patentes constituyen la base del procedimiento de generación de dióxido de cloro comercial puesto a la venta bajo el nombre comercial SVP-HP™. De acuerdo con la bibliografía que describe el procedimiento SVP-HP™, tal operación requiere que se mantenga continuamente en el medio de reacción una concentración de peróxido de hidrógeno residual en el intervalo de 0,01 a 0,1 M a fin de vencer las limitaciones cinéticas de la reacción de generación de dióxido de cloro, según se describe, por ejemplo, en Burke et ál., The Chemical Engineering Journal 60 (1995) 101-104, "Rate of reaction of chlorine dioxide and hydrogen peroxide"; Sokol "Peroxide-Based ClO₂ Process", presentados en enero de 1993 en el 79th Annual Meeting of Canadian Pulp and Paper Association.

También se da cuenta de que el procedimiento SVP-HP™ descrito en las dos patentes mencionadas anteriormente sufre una formación de espuma excesiva que conduce a una disminución del rendimiento de dióxido de cloro cuando se utiliza tal procedimiento.

La Patente Canadiense N° 2.144.468 (Falgen et ál.), que comparte un cesionario común con las dos últimas patentes de EE. UU. mencionadas anteriormente, sugiere un remedio para el problema de la espumación excesiva al minimizar la concentración en estado estacionario de estabilizante de peróxido de hidrógeno basado en estaño en el medio de reacción. Sin embargo, el control del contenido de estaño en el medio de reacción no puede alcanzarse fácilmente. Una recomendación específica indicada en esa patente, a saber una reducción de la concentración de estaño en la solución de alimentación de peróxido de hidrógeno, puede dar como resultado la desestabilización del material de alimentación, creando así una situación insegura.

La Patente de EE. UU. N° 5.366.714 (Bigauskas) propone la premezcladura de la solución de alimentación de peróxido de hidrógeno con al menos otro material de alimentación (clorato de metal alcalino o ácido mineral fuerte) como un remedio para el problema de la espumación excesiva experimentada por el procedimiento SVP-HP. Esta introduce una etapa adicional en el procedimiento global que no siempre puede ser factible o práctica. WO-A-93/25470 divulga un procedimiento para la producción de dióxido de cloro en el que se usa peróxido de hidrógeno para reducir el ion clorato. El peróxido de hidrógeno se usa en una cantidad de 0,4 a 0,7 moles por mol de dióxido de cloro producido. La reacción se realiza a presión subatmosférica en el punto de ebullición de la mezcla de reacción.

SUMARIO DE LA INVENCION

Se ha encontrado sorprendentemente que las deficiencias de los procedimientos de la técnica anterior descritas previamente pueden obviarse o mitigarse y pueden alcanzarse eficacia y rendimiento de producción de dióxido de cloro altos al llevar a cabo un procedimiento subatmosférico de generación de dióxido de cloro basado en peróxido de hidrógeno de tal modo que se mantiene continuamente en el medio de reacción, en estado estacionario, una concentración de cloro residual de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 0,5 g/l, preferiblemente de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 0,4 g/l, mientras que al mismo tiempo no hay concentración de peróxido de hidrógeno residual en dicho medio de reacción.

Se encontró que la alta pureza del producto de dióxido de cloro gaseoso resultante de tal procedimiento era inesperada, teniendo en cuenta las enseñanzas de la técnica anterior. Se creía generalmente, en la técnica anterior, que la presencia de peróxido de hidrógeno residual junto con la ausencia de cloro residual en el medio de reacción en estado estacionario es una condición necesaria a fin de obtener un producto de dióxido de cloro gaseoso de alta pureza.

DESCRIPCIÓN GENERAL DE LA INVENCION

La producción de dióxido de cloro mediante reducción de ion clorato, generalmente proporcionado en la forma de ácido clórico, clorato sódico o mezclas de los mismos, usando peróxido de hidrógeno, se efectúa en la presente memoria en un procedimiento continuo en una zona de reacción en la que un medio de reacción ácido acuoso, generalmente usando ácido sulfúrico como la fuente de ácido, se mantiene en su punto de ebullición, generalmente de aproximadamente 25 a aproximadamente 100°C, bajo una presión subatmosférica, generalmente de 0,0067 MPa - 0,053 MPa (de aproximadamente 50 a aproximadamente 400 mm de Hg). El dióxido de cloro se retira generalmente de la zona de reacción en mezcla acuosa con vapor de agua y generalmente se recupera como una solución acuosa del mismo.

El procedimiento se hace funcionar continuamente, generalmente al alimentar la fuente de ion clorato, el peróxido de hidrógeno y el ácido a caudales suficientes para mantener condiciones de estado estacionario en el medio de reacción. La fuente de ion clorato puede proporcionarse mediante una solución acuosa de clorato de metal alcalino o metal alcalinotérreo, ácido clórico o una combinación de las mismas. Típicamente, se usa clorato sódico a una concentración de aproximadamente 300 a aproximadamente 800 g/l como la fuente de iones clorato. La alimentación de peróxido de hidrógeno puede proporcionarse mediante una fuente comercial convencional de solución acuosa de peróxido de hidrógeno, por ejemplo, que tiene una concentración de aproximadamente 50% p/v y la fuente de ácido puede proporcionarse mediante una solución de ácido sulfúrico que tiene una concentración de aproximadamente 10 N a aproximadamente 36 N. También es posible la premezcladura de al menos dos materiales de alimentación.

Un catalizador, tal como paladio, puede añadirse para mejorar la eficacia de la generación de dióxido de cloro. Cuando se añade tal catalizador, la cantidad está generalmente en el intervalo de aproximadamente 5 a aproximadamente 50 ppm (como Pd).

Una concentración residual de cloro en el medio de reacción en estado estacionario se mantiene continuamente durante la producción de dióxido de cloro al nivel de entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 0,5 g/l, preferiblemente de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 0,4 g/l. La presencia continua de cloro residual en el medio de reacción debe estar acompañada por la ausencia simultánea de peróxido de hidrógeno residual, a fin de que se produzca dióxido de cloro de alta pureza. Bajo tales condiciones, la pureza del producto de dióxido de cloro gaseoso resultante es típicamente de aproximadamente 98% o superior, mientras que al mismo tiempo se minimiza la formación de espuma.

El cloro residual en el medio de reacción puede mantenerse bien al añadir cloro procedente de una fuente externa o bien al generar cloro in situ, por ejemplo, al oxidar iones cloruro, por ejemplo, añadidos con la solución de alimentación de clorato sódico.

EJEMPLO

Este Ejemplo ilustra el procedimiento de la invención.

Un generador de dióxido de cloro 8 T/D de presión subatmosférica comercial que funcionaba de acuerdo con las condiciones de procesamiento ERCO R11™ de una temperatura de reacción de 77,0 a 77,4°C, presión subatmosférica de 190 a 200 mm de Hg, composición del medio de reacción de 3,5 a 3,75 o H₂SO₄ y NaClO₃ de 2,3 a 2,6 M en presencia de catalizador de paladio a una concentración de 30 ppm (como Pd) se verificó durante un periodo de sesenta horas. Las alimentaciones de productos químicos al procedimiento eran una solución de NaClO₃/NaCl con una composición de 705 a 710 g/l de NaClO₃/de 9,0 a 9,2 g/l de NaCl y una solución acuosa de H₂O₂ al 50% comercial con una concentración de 610 a 620 g/l. La alimentación de ácido sulfúrico tenía una concentración de 30 N.

Los parámetros de comportamiento de producción de dióxido de cloro de eficacia química y pureza del dióxido de cloro observados durante todo el experimento estaban coherentemente por encima de un valor fijado como objetivo de 98%. No se observaba formación de espuma durante el experimento. Durante el experimento, la concentración de cloro y peróxido de hidrógeno disueltos en el medio de reacción se verificaron periódicamente. Se encontró que el contenido de cloro disuelto no era menor de 0,2317 g/l y hasta 0,3965 g/l, según se determinaba mediante análisis de los gases separados por arrastre del licor. Pruebas de permanganato sobre las muestras de licor del generador separado por arrastre indicaban un nivel no detectable de H₂O₂ durante todo el experimento.

5 Considerando la rápida reacción de Cl_2 con H_2O_2 , la presencia de Cl_2 en los gases separados por arrastre parecía conducir necesariamente a la ausencia de peróxido de hidrógeno del licor del generador. El apoyo específico de esta afirmación se proporcionaba a través de pruebas de laboratorio en las que se incrementaba la concentración de peróxido de hidrógeno en soluciones acuosas acidificadas con H_2SO_4 3,5 N que contenían inicialmente 0,225 g/l de cloro. La concentración de H_2O_2 medida después de su adición y la separación por arrastre de Cl_2 gaseoso residual seguía siendo indetectable mediante el método del permanganato hasta que la concentración inicial de H_2O_2 añadido superaba 0,056 g/l. En ese punto, la concentración de Cl_2 de la solución había caído por debajo de 0,0833 g/l, muy por debajo de los niveles residuales determinados en las muestras del licor del generador mencionadas anteriormente.

10 SUMARIO DE LA DIVULGACIÓN

En el sumario de esta divulgación, la presente invención proporciona un nuevo procedimiento para preparar dióxido de cloro usando peróxido de hidrógeno como el agente reductor. Son posibles modificaciones dentro del alcance de esta invención.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento continuo para la producción de dióxido de cloro, que comprende:

reducir continuamente, usando peróxido de hidrógeno, ion clorato en un medio de reacción ácido acuoso que se mantiene en su punto de ebullición bajo una presión subatmosférica mientras se mantiene en el medio de reacción una concentración de cloro residual de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 0,5 g/l en dicho medio de reacción y mientras no se tiene concentración de peróxido de hidrógeno residual en dicho medio de reacción.

5

2. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicha concentración de cloro en el medio de reacción es de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 0,4 g/l.