



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 364 570**

51 Int. Cl.:
C01B 11/02 (2006.01)
C01D 5/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05802492 .8**
96 Fecha de presentación : **10.11.2005**
97 Número de publicación de la solicitud: **1831102**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **12.09.2007**

54 Título: **Proceso químico y aparato.**

30 Prioridad: **06.12.2004 EP 04106306**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
07.09.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
07.09.2011

73 Titular/es: **AKZO NOBEL N.V.**
P.O. Box 9300
6800 Sb Arnhem, NL

72 Inventor/es: **Simic, Nina y**
Pelin, Kalle

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 364 570 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

Proceso químico y aparato

La presente invención se refiere a un procedimiento y un aparato para la producción de dióxido de cloro a partir de clorato de metal alcalino, ácido sulfúrico y peróxido de hidrógeno.

- 5 El dióxido de cloro usado en solución acuosa tiene un interés comercial considerable, principalmente en el blanqueo de pasta de madera, pero también en la purificación de agua, blanqueo de grasas, eliminación de fenoles de residuos industriales etc. Por tanto es deseable crear procesos en los cuales pueda producirse eficientemente dióxido de cloro.

10 Existen numerosos procesos diferentes para la producción de dióxido de cloro. La mayoría de los procesos a gran escala en uso comercial implican una reacción continua de clorato de metal alcalino en un medio de reacción ácido con un agente reductor, tal como peróxido de hidrógeno, metanol, iones cloruro o dióxido de azufre para formar dióxido de cloro que se retira en forma gaseosa del medio de reacción. Generalmente, la acidez es proporcionada principalmente por adición de ácido sulfúrico y el sulfato se retira como sub-producto en forma de sulfato de metal alcalino sólido o disuelto en el medio de reacción agotado.

15 En una clase de procesos, el medio de reacción se mantiene en un solo recipiente de reacción en condiciones de ebullición a presión sub-atmosférica, en donde la sal de metal alcalino del ácido es precipitada y retirada en forma de una torta de sal. Un agente reductor particularmente eficiente es peróxido de hidrógeno, como se ha descrito por ejemplo, en el trabajo de G. Charles et al., *Pima's Papermaker*, Jan. 1998, p. 74-75, "Generate more chlorine dioxide, less BOD using hydrogen peroxide" y en las patentes de EE.UU. 5.091.166 y 5.091.167. Sin embargo, se ha encontrado difícil mantener un consumo estequiométrico de peróxido de hidrógeno durante la operación a largo
20 plazo en instalaciones a gran escala.

La patente de EE.UU. 5.366.714 trata el problema y describe un proceso en el cual el peróxido de hidrógeno se alimenta mezclado previamente con clorato de metal alcalino y ácido sulfúrico.

25 La patente de EE.UU. 4.421.730 describe un proceso en el cual el clorato de metal alcalino es reducido por el ion cloruro en presencia de peróxido de hidrógeno y un catalizador complejo de paladio (II) con ion cloruro.

30 Se ha encontrado ahora que el peróxido de hidrógeno y el ácido sulfúrico en el medio de reacción pueden reaccionar para formar el ácido de Caro, H_2SO_5 . El ácido de Caro es un oxidante muy fuerte y las condiciones en un proceso de producción de dióxido de cloro pueden favorecer reacciones secundarias indeseadas que conducen a una pérdida de peróxido de hidrógeno, tal como una reacción del ácido de Caro con peróxido de hidrógeno para formar ácido sulfúrico y oxígeno o con cloruro para formar cloro.

35 Incluso si el medio de reacción en una planta de dióxido de cloro está normalmente bien mezclado, siempre hay gradientes de concentración alrededor de las entradas de la alimentación con zonas donde las concentraciones locales de los productos químicos de alimentación respectivos son más altas que en el conjunto del medio de reacción. De acuerdo con la presente invención, el peróxido de hidrógeno y el ácido sulfúrico deben ser alimentados de un modo que minimicen el riesgo de que coincidan zonas con altas concentraciones de los mismos.

Un aspecto de la presente invención se refiere por tanto a un proceso para la producción de dióxido de cloro en un aparato que comprende un recipiente de reacción que aloja un medio de reacción y un conducto de circulación que conduce a través de un calentador el medio de reacción, comprendiendo dicho proceso las etapas en continuo de:

- 40 a) mantener el medio de reacción a presión sub-atmosférica y a una temperatura suficiente para evaporar agua;
- b) hacer circular el medio de reacción a través del conducto de circulación y el calentador;
- c) hacer reaccionar clorato de metal alcalino, ácido sulfúrico y peróxido de hidrógeno en el medio de reacción para formar dióxido de cloro, oxígeno y sulfato de metal alcalino;
- 45 d) alimentar clorato de metal alcalino, ácido sulfúrico y peróxido de hidrógeno al medio de reacción, en donde el ácido sulfúrico es alimentado a través de una entrada en el conducto de circulación aguas abajo del calentador y el peróxido de hidrógeno es alimentado a través de una entrada directamente en el recipiente de reacción o a través de una entrada en el conducto de circulación aguas abajo de la entrada del ácido sulfúrico a una distancia en la dirección del flujo del mismo de al menos aproximadamente el diámetro interno del conducto de circulación; y,
- 50 e) retirar un gas que comprende dióxido de cloro, oxígeno y agua evaporada.

La presión y la temperatura se ajustan de modo que se evapore agua para diluir el dióxido de cloro formado y retirado del medio de reacción. Preferiblemente el medio de reacción se mantiene a una temperatura de aproximadamente 15 a aproximadamente 100°C, más preferiblemente de aproximadamente 30 a aproximadamente 85°C. Adecua-

damente, el medio de reacción se mantiene a una presión absoluta de aproximadamente 8 a aproximadamente 80 kPa, preferiblemente desde aproximadamente 8 a aproximadamente 55 kPa, más preferiblemente desde aproximadamente 10 a aproximadamente 50 kPa. Preferiblemente, el medio de reacción se mantiene a su punto de ebullición a la presión reinante.

- 5 Como la evaporación del agua del medio de reacción consume más energía que la generada en el proceso, esta es equilibrada suministrando calor al medio de reacción que circula a través del calentador en el conducto de circulación. Puede usarse cualquier clase de calentador, tal como intercambiadores de calor calentados por vapor de agua o cualquier otro medio fluido caliente.

- 10 La concentración de clorato de metal alcalino mantenida en el medio de reacción puede variar dentro de amplios límites, por ejemplo desde aproximadamente 0,25 moles/litro hasta saturación, preferiblemente desde aproximadamente 1,5 moles/litro hasta saturación, más preferiblemente desde aproximadamente 2,5 moles/litro hasta saturación.

- 15 La acidez del medio de reacción se mantiene preferiblemente desde aproximadamente 0,5 a aproximadamente 12 N, más preferiblemente desde aproximadamente 1 a aproximadamente 10 N, más preferiblemente desde aproximadamente 1,5 a aproximadamente 7 N.

En una realización, el peróxido de hidrógeno es alimentado a través de una entrada directamente al recipiente de reacción. Preferiblemente, el recipiente de reacción comprende una porción sustancialmente cónica y encima de la misma, una porción sustancialmente cilíndrica. En tal caso, el peróxido de hidrógeno se alimenta preferiblemente a través de una entrada en la porción sustancialmente cilíndrica del recipiente de reacción.

- 20 En otra realización, el peróxido de hidrógeno es alimentado a través de una entrada al conducto de circulación aguas abajo de la entrada del ácido sulfúrico a una distancia en la dirección de flujo del mismo de al menos aproximadamente el diámetro interno del conducto de circulación, preferiblemente al menos aproximadamente dos veces, más preferiblemente al menos aproximadamente cinco veces, más preferiblemente al menos aproximadamente diez veces el diámetro interno del conducto de circulación. Una ventaja de esta realización es que la mayoría de la formación del dióxido de cloro ocurre en el conducto de circulación, lo cual facilita su retirada en el recipiente de reacción.

- 25 El diámetro interno del conducto depende de la capacidad de la planta de producción y está diseñado preferiblemente para asegurar que el flujo en el mismo sea turbulento. Un diámetro interno adecuado puede ser, por ejemplo, desde aproximadamente 10 a aproximadamente 100 cm, preferiblemente desde aproximadamente 20 a aproximadamente 60 cm. En el caso de que la sección transversal del conducto de circulación no sea circular se indica el diámetro requerido para la misma superficie de la sección transversal en un conducto con sección transversal circular.

- 30 Manteniendo las entradas de la alimentación de ácido sulfúrico y peróxido de hidrógeno a una distancia grande una de la otra se disminuye el riesgo de formación de ácido de Caro. Sin embargo, las posiciones óptimas de las entradas de alimentación desde un punto de vista químico no siempre se pueden conseguir por razones prácticas, particularmente si se modifica una planta ya existente, pero también está dentro del alcance de la invención un compromiso con una formación razonablemente baja de ácido de Caro.

- 35 Preferiblemente, la cantidad de peróxido de hidrógeno alimentada es desde aproximadamente 0,5 a aproximadamente 2 moles por mol de clorato de metal alcalino alimentado, más preferiblemente desde aproximadamente 0,5 a aproximadamente 1 mol por mol de clorato de metal alcalino alimentado, particular y más preferiblemente desde aproximadamente 0,5 a aproximadamente 0,6 moles por mol de clorato de metal alcalino alimentado.

- 40 El clorato de metal alcalino, normalmente en forma de solución acuosa, puede ser alimentado en cualquier sitio directamente en el recipiente de reacción o en el conducto de circulación, por ejemplo aguas arriba o aguas abajo del calentador o aguas arriba o aguas abajo de la entrada del ácido sulfúrico. También es posible alimentar el clorato de metal alcalino en forma de una solución mezclada previamente con el peróxido de hidrógeno.

- 45 Puede usarse cualquier clorato de metal alcalino, tal como clorato de sodio, potasio o sus mezclas. Normalmente se prefiere el clorato de sodio. También es posible alimentar una mezcla de clorato de metal alcalino y ácido clórico, en cuyo caso se puede reducir la cantidad de ácido sulfúrico alimentada.

- 50 El ácido sulfúrico se alimenta a través de una entrada aguas abajo del calentador. El ácido sulfúrico alimentado tiene preferiblemente una concentración desde aproximadamente 30 a aproximadamente 98 % en peso, más preferiblemente desde aproximadamente 40 a aproximadamente 70 % en peso. El ácido sulfúrico de baja concentración es más fácil de mezclar con el medio de reacción, pero una concentración alta tiene la ventaja de la utilización del calor de dilución.

- 55 Se prefiere realizar el proceso bajo condiciones que permitan la precipitación del sulfato de metal alcalino sólido en el medio de reacción. Dependiendo de la acidez del medio de reacción, puede formarse sustancialmente sulfato neutro o sesquisulfato ácido. Sin embargo, también es posible realizar el proceso en condiciones tales que no ocurra

formación de sulfato de metal alcalino sólido.

Normalmente se retira al menos algo del sulfato de metal alcalino formado, preferiblemente en forma de una torta de sal sólida que puede separarse en un filtro convencional, y en algunos casos puede ser usada como sub-producto. Sin embargo, también es posible acidificar electroquímicamente algo del sulfato de metal alcalino y reciclarlo al medio de reacción para reemplazar algo de la alimentación de ácido sulfúrico. Dicha acidificación electroquímica está descrita, por ejemplo, en las patentes de EE.UU. N° 4.129.484, 5.478.446, 5.487.881, 5.858.322 y 6.322.690.

El dióxido de cloro se retira en forma gaseosa junto con oxígeno y el agua evaporada y puede ser absorbido en agua de un modo convencional. En la mayoría de los casos, el dióxido de cloro se usa finalmente en forma de solución acuosa, por ejemplo en una torre de blanqueamiento de pasta papelera.

Aunque no necesariamente, es posible, alimentar pequeñas cantidades de iones cloruro, preferiblemente en forma de cloruro de metal alcalino, de modo que se mantenga su concentración en el medio de reacción dentro del intervalo desde aproximadamente 0,001 hasta aproximadamente 0,8 moles/litro. Sin embargo, se prefiere no alimentar cloruro además del cloruro que ya está presente como impureza del clorato de metal alcalino. Preferiblemente, la cantidad total de iones cloruro alimentada, incluyendo las impurezas del clorato, está por debajo de aproximadamente 1 % en moles, más preferiblemente por debajo de aproximadamente 0,1 % en moles, incluso más preferiblemente por debajo de aproximadamente 0,05 % en moles, más preferiblemente por debajo de aproximadamente 0,02 % en moles de Cl^- del ClO_3^- .

Un aspecto adicional de la invención se refiere a un aparato para la producción de dióxido de cloro que comprende un recipiente de reacción, un conducto de circulación que conduce a través de un calentador, entradas de alimentación de clorato de metal alcalino, ácido sulfúrico y peróxido de hidrógeno, en donde la entrada de alimentación de ácido sulfúrico conduce al conducto de circulación aguas abajo del calentador y la entrada de alimentación del peróxido de hidrógeno conduce directamente al recipiente de reacción o al conducto de circulación aguas abajo de la entrada de la alimentación del ácido sulfúrico a una distancia en la dirección del flujo del mismo de al menos aproximadamente el diámetro interno del conducto de circulación.

Para las realizaciones adecuadas y preferidas del aparato se hace referencia a la descripción anterior del proceso.

La invención se ilustrará a modo de ejemplos en conexión con los dibujos que se acompañan, de los cuales las Figuras 1 y 2 muestran esquemáticamente sus diferentes realizaciones.

Refiriéndose a la Fig. 1, se muestra esquemáticamente un proceso SVP® para la producción de dióxido de cloro de acuerdo con la invención. Un recipiente de reacción 1 contiene un medio de reacción bajo presión sub-atmosférica. El medio de reacción se hace circular mediante una bomba 2 a través de un conducto de circulación 3 y un calentador 4 (usualmente denominado "re-hervidor") y vuelve al recipiente de reacción 1 a una velocidad suficiente para mantener la temperatura del medio de reacción en el punto de ebullición. El peróxido de hidrógeno se alimenta en una porción sustancialmente cilíndrica del recipiente de reacción 1, el clorato de sodio se alimenta en una porción sustancialmente cónica del recipiente de reacción 1 y el ácido sulfúrico se alimenta en el conducto de circulación 3 aguas abajo del calentador 4. En el medio de reacción el clorato de sodio, el peróxido de hidrógeno y el ácido sulfúrico reaccionan para formar dióxido de cloro, oxígeno y sulfato de sodio. El dióxido de cloro y el oxígeno se retiran en forma gaseosa junto con el agua evaporada. El sulfato de sodio precipita en forma de sal sustancialmente neutra o ácida, dependiendo de la acidez del medio de reacción. Mediante una bomba 5 el medio de reacción se hace circular a través de un filtro 6 para separar y retirar el sulfato de sodio sólido.

La Fig.2 muestra un proceso similar con la única excepción de que el peróxido de hidrógeno es alimentado al conducto de circulación aguas abajo del punto de alimentación del ácido sulfúrico. La distancia en la dirección del flujo entre los dos puntos de alimentación debe ser tan grande como sea prácticamente posible y al menos aproximadamente el diámetro interno del conducto 3.

REIVINDICACIONES

1. Proceso para la producción de dióxido de cloro en un aparato que comprende un recipiente de reacción que aloja un medio de reacción y un conducto de circulación que conduce a través de un calentador el medio de reacción, comprendiendo dicho proceso las etapas en continuo de:

- 5 a) mantener el medio de reacción a presión sub-atmosférica y a una temperatura suficiente para evaporar agua;
- b) hacer circular el medio de reacción a través del conducto de circulación y el calentador;
- c) hacer reaccionar clorato de metal alcalino, ácido sulfúrico y peróxido de hidrógeno en el medio de reacción para formar dióxido de cloro, oxígeno y sulfato de metal alcalino;
- 10 d) alimentar clorato de metal alcalino, ácido sulfúrico y peróxido de hidrógeno al medio de reacción, en donde el ácido sulfúrico es alimentado a través de una entrada en el conducto de circulación aguas abajo del calentador y el peróxido de hidrógeno es alimentado a través de una entrada directamente en el recipiente de reacción o a través de una entrada en el conducto de circulación aguas abajo de la entrada del ácido sulfúrico a una distancia en la dirección del flujo del mismo de al menos aproximadamente el diámetro interno del conducto de circulación; y,
- 15 e) retirar un gas que comprende dióxido de cloro, oxígeno y agua evaporada.

2. Proceso según la reivindicación 1, en donde el peróxido de hidrógeno es alimentado a través de una entrada directamente en el recipiente de reacción.

3. Proceso según la reivindicación 2, en donde el recipiente de reacción comprende una porción sustancialmente cilíndrica encima de una porción sustancialmente cónica y el peróxido de hidrógeno es alimentado en la porción sustancialmente cilíndrica.

20

4. Proceso según la reivindicación 1, en donde el peróxido de hidrógeno es alimentado a través de una entrada en el conducto de circulación aguas abajo de la entrada del ácido sulfúrico a una distancia en la dirección del flujo del mismo de al menos aproximadamente el diámetro interno del conducto de circulación.

5. Proceso según la reivindicación 4, en donde el peróxido de hidrógeno es alimentado a través de una entrada en el conducto de circulación aguas abajo de la entrada del ácido sulfúrico a una distancia en la dirección del flujo del mismo de al menos aproximadamente cinco veces el diámetro interno del conducto de circulación..

25

6. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en donde al menos algo del sulfato de metal alcalino formado es retirado en forma de una torta en estado sólido.

7. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en donde la alimentación de ácido sulfúrico tiene una concentración de aproximadamente 30 a aproximadamente 98 % en peso.

30

8. Proceso según la reivindicación 7, en donde el ácido sulfúrico alimentado tiene una concentración de aproximadamente 40 a aproximadamente 70 % en peso.

9. Aparato para la producción de dióxido de cloro que comprende un recipiente de reacción, un conducto de circulación que conduce a través de un calentador, entradas de alimentación de clorato de metal alcalino, ácido sulfúrico y peróxido de hidrógeno, en donde la entrada de alimentación de ácido sulfúrico conduce al conducto de circulación aguas abajo del calentador y la entrada de alimentación del peróxido de hidrógeno conduce directamente al recipiente de reacción o al conducto de circulación aguas abajo de la entrada de alimentación del ácido sulfúrico a una distancia en la dirección del flujo del mismo de al menos aproximadamente el diámetro interno del conducto de circulación.

35

40

10. Aparato según la reivindicación 9, en donde la entrada de alimentación del peróxido de hidrógeno conduce directamente al recipiente de reacción.

11. Aparato según la reivindicación 10, en donde la entrada de alimentación del peróxido de hidrógeno conduce al conducto de circulación aguas abajo de la entrada de alimentación del ácido sulfúrico a una distancia en la dirección del flujo del mismo de al menos aproximadamente el diámetro interno del conducto de circulación.

45

Fig. 1

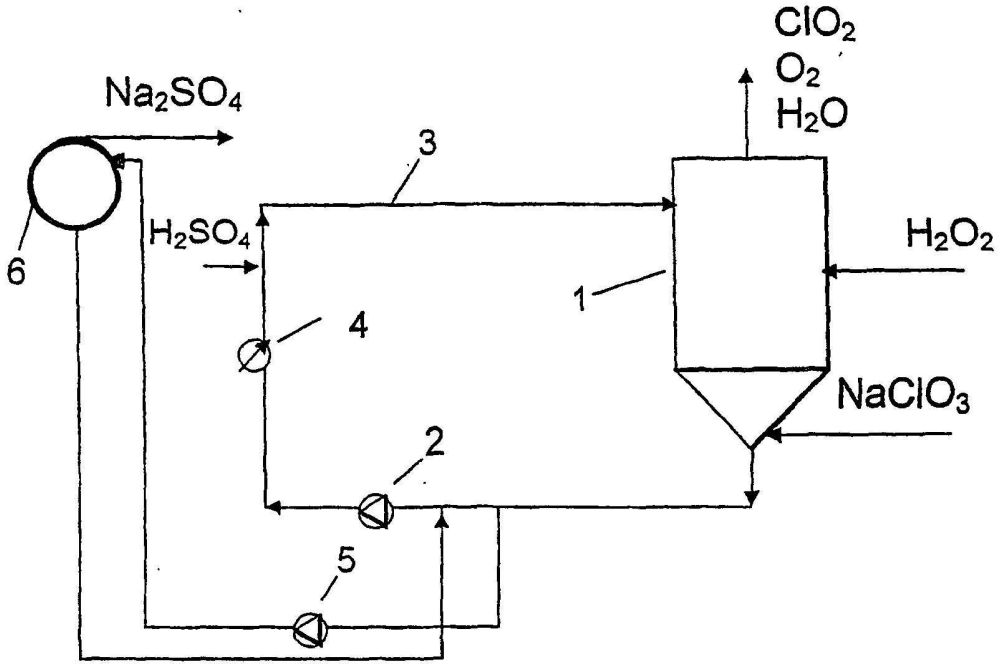


Fig. 2

