

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 471 992**

51 Int. Cl.:

C01B 11/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.07.2008 E 08786054 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.04.2014 EP 2167421**

54 Título: **Procedimiento para la producción de dióxido de cloro**

30 Prioridad:

13.07.2007 US 929828 P
21.08.2007 EP 07114699

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
27.06.2014

73 Titular/es:

AKZO NOBEL N.V. (100.0%)
VELPERWEG 76
6824 BM ARNHEM, NL

72 Inventor/es:

SOKOL, JOHN, C. y
BURKE, MICHAEL

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 471 992 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 para la producción de dióxido de cloro

La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de dióxido de cloro que permite la recuperación de dióxido de cloro gaseoso.

5 Existen numerosos procedimientos diferentes para la producción de dióxido de cloro. La mayor parte de los procedimientos a gran escala en uso comercial se realizan en fábricas de pasta de papel e implican la reacción en continuo de un 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 extrae como un gas del medio de reacción y luego se absorbe en agua. Una visión de conjunto de tales procedimientos puede encontrarse
10 en "Pulp Bleaching – Principles and Practice", TAPPI PRESS 1996, Section II: Raw Materials, Chapter 2. Bleaching Chemicals: Chlorine Dioxide, p. 61-69.

En una serie de procedimientos, el medio de reacción se mantiene en un único reactor en condiciones de ebullición a presión sub-atmosférica, donde la sal de metal alcalino del ácido se precipita y se extrae como una torta de sal. Ejemplos de tales procedimientos se describen en las patentes de EE.UU. 5091166, 5091167, 5366714 y 5770171,
15 y en el documento WO 2006/062455.

En otra serie de procedimientos el medio de reacción se mantiene en condiciones que no producen cristalización, en general presión sustancialmente atmosférica. En la mayor parte de los casos, el medio de reacción agotado de un primer reactor se lleva a un segundo reactor para reacciones adicionales que producen dióxido de cloro. El medio de reacción agotado extraído del reactor final, usualmente denominado ácido residual, contiene ácido, una sal de metal
20 alcalino y, normalmente, un clorato de metal alcalino sin reaccionar. Ejemplos de procedimientos de generación de dióxido de cloro en condiciones que no producen cristalización se describen en los documentos EP 612686, WO 2006/033608, JP 03-115102 y JP 88-008203.

También se ha descrito la generación de dióxido de cloro a presión súper-atmosférica para mantener el dióxido de cloro en disolución acuosa, como se describe en las patentes de EE.UU. 4534952 y 5061471, y en el documento EP
25 275246.

El dióxido de cloro se usa normalmente como una disolución acuosa obtenida en el procedimiento de producción, particularmente en el blanqueo de la pasta de papel. También se ha descrito el uso de dióxido de cloro en fase gas, por ejemplo para separar la lignina de astillas de madera como se describe en las patentes de EE.UU. 6569285 y 6752904, o para el tratamiento de gases de combustión como se describe en, por ejemplo, la patente de EE.UU.
30 3023076.

Sin embargo, no hay ningún procedimiento conocido que sea atractivo para producir dióxido de cloro que se use en fase gaseosa. Debido a problemas de estabilidad, es difícil almacenar dióxido de cloro gaseoso y los procedimientos en los cuales se extrae dióxido de cloro del medio de reacción como un gas son difíciles de controlar con la suficiente rapidez para ajustarse a las variaciones de la demanda.

35 Es un objeto de la invención proporcionar un procedimiento para la producción de dióxido de cloro que sea adecuado para aplicaciones en las que se usa dióxido de cloro gaseoso.

Un aspecto de la invención se refiere a un procedimiento preferiblemente continuo para la producción de dióxido de cloro, que comprende generar dióxido de cloro en un medio de reacción acuoso en un reactor mantenido a presión súper-atmosférica, extraer dióxido de cloro gaseoso de dicho medio de reacción, llevar el dióxido de cloro gaseoso extraído a un medio de absorción acuoso y extraer el dióxido de cloro gaseoso de dicho medio de absorción, y donde se insufla un gas inerte a través del reactor.

El dióxido de cloro se genera preferiblemente reduciendo iones clorato, por ejemplo electroquímicamente o por medio de un agente reductor químico. Cualquier agente reductor conocido puede usarse solo o en mezclas, tales como al menos uno de iones cloruro, dióxido de azufre, metanol y peróxido de hidrógeno, de los cuales el peróxido de hidrógeno, solo o en mezcla con uno o más de otros agentes reductores, es particularmente preferido.
45

El medio de reacción acuoso en el reactor es preferiblemente ácido, que por ejemplo tiene una acidez de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 14N o de aproximadamente 4 a aproximadamente 12N. La acidez puede proporcionarse alimentando un ácido adecuado, preferiblemente un ácido mineral. Ejemplos de ácidos incluyen ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido fosfórico y ácido clórico, de los cuales el ácido sulfúrico es particularmente preferido.
50

La concentración de clorato en el medio de reacción en el reactor está preferiblemente por debajo de la saturación y puede, por ejemplo, ser de aproximadamente 0,05 moles/L a saturación, o de aproximadamente 1 a aproximadamente 3,5 moles/L. El clorato puede suministrarse como un clorato de metal alcalino, tal como clorato de sodio, como ácido clórico, o como cualquier mezcla de los mismos. La acidez y concentración de clorato óptimas dependen del agente reductor usado y de otras circunstancias de cada montaje individual.
55

- 5 El medio de reacción acuoso en el reactor se mantiene preferiblemente a una temperatura por debajo del punto de ebullición de la presión que prevalece. En la mayor parte de los casos, una temperatura preferida es de aproximadamente 35 a aproximadamente 100°C, o de aproximadamente 65 a aproximadamente 85°C. La presión absoluta es preferiblemente de aproximadamente 105 a aproximadamente 230 kPa, o de aproximadamente 120 a aproximadamente 210 kPa, o de aproximadamente 125 a aproximadamente 195 kPa.
- 10 El gas inerte se insufla a través del reactor para aumentar la agitación y diluir el dióxido de cloro hasta una concentración segura. El gas inerte también contribuye a extraer el dióxido del medio de reacción. Puede usarse cualquier gas inerte disponible, tal como nitrógeno u oxígeno, pero por razones de coste usualmente se prefiere el uso de aire.
- 15 En una realización en la que se alimentan un clorato de metal alcalino y un ácido al medio de reacción, el medio de reacción agotado puede extraerse del reactor y llevarse a un cristizador en el cual la sal de metal alcalino del ácido se precipita y se extrae como una torta de sal, mientras que la fase líquida puede recircularse al reactor. La cristalización se realiza preferiblemente a presión sub-atmosférica y lo más preferiblemente en condiciones de ebullición. La presión puede, por ejemplo, ser de aproximadamente 10 a aproximadamente 100 kPa o de aproximadamente 20 a aproximadamente 80 kPa. En el caso de que se usen clorato de sodio y ácido sulfúrico para la generación de dióxido de cloro, el líquido en el cristizador puede, por ejemplo, contener de aproximadamente 200 a aproximadamente 550 g/L de ácido sulfúrico, de aproximadamente 200 a aproximadamente 300 g/L de clorato de sodio y de aproximadamente 15 a aproximadamente 35% en peso de sólidos, principalmente en forma de sesquisulfato de sodio. La torta de sal puede usarse para varias aplicaciones o simplemente eliminarse. Si la torta de sal es ácida, tal como hidrógeno-sulfato de sodio o sesquisulfato de sodio, puede neutralizarse parcial o totalmente por tratamiento con agua u otro disolvente, como se describe en, por ejemplo, las patentes de EE.UU. 5674466 y 25 6585950. También es posible disolver la torta de sal en agua y tratarla electroquímicamente para producir el ácido de la sal y opcionalmente recircular el ácido al reactor.
- 10 En otra realización, el medio de reacción agotado extraído del reactor puede tratarse electroquímicamente para aumentar su acidez sin cristalización previa, y a continuación, opcionalmente, recircularse al reactor.
- 30 El tratamiento electroquímico del medio de reacción agotado o de la torta de sal disuelta puede hacerse de cualquier manera, por ejemplo como se describe en las patentes de EE.UU. 4129484, 5174868, 5198080, 5227031, 5423959, 5423958, 5478446, 5487881 y 6322690.
- 35 En una realización, el medio de reacción agotado extraído del reactor se lleva a uno o más reactores en los que el clorato restante se hace reaccionar con un agente de reductor añadido para generar dióxido de cloro. El medio de reacción agotado del reactor final puede usarse para, por ejemplo, controlar el pH o acciones semejantes, eliminarse, o tratarse según cualquiera de las realizaciones anteriormente descritas.
- 40 Antes de eliminarse o de cualquier otro uso o tratamiento, el medio de reacción agotado extraído del reactor puede extraerse con un gas inerte, tal como aire, para separar dióxido de cloro u otros componentes gaseosos del mismo.
- 45 El dióxido de cloro gaseoso se extrae del medio de reacción junto con cualquier gas inerte añadido y otros componentes gaseosos formados, tales como oxígeno en el caso de que se use peróxido de hidrógeno como agente reductor. La concentración de dióxido de cloro en el gas extraído es preferiblemente de 5 a aproximadamente 25% v/v, o de aproximadamente 10 a aproximadamente 20% v/v.
- 50 El dióxido de cloro gaseoso extraído del medio de reacción agotado se lleva a un medio de absorción acuoso, que preferiblemente está saturado con respecto al dióxido de cloro en las condiciones existentes. Al mismo tiempo que el dióxido de cloro del reactor es absorbido, el dióxido de cloro gaseoso sale del medio de absorción junto con otros componentes gaseosos del reactor. El caudal al cual sale el dióxido de cloro puede controlarse alterando su solubilidad, por ejemplo cambiando la temperatura del medio de absorción o insuflando un gas inerte, tal como aire, a través del medio de absorción para desplazar el equilibrio entre las fases líquida y gaseosa. El gas que sale del medio de absorción puede entonces diluirse adicionalmente hasta una concentración adecuada para su uso pretendido, tal como tratamiento de gases de combustión como, por ejemplo, se describe en las patentes de EE.UU. 3023076 y 7118720, y en el documento WO 2007/058936.
- 55 La concentración de dióxido de cloro en el medio de absorción acuoso es preferiblemente de aproximadamente 5 a aproximadamente 18 g/L, o de aproximadamente 8 a aproximadamente 12 g/L. La temperatura es preferiblemente de aproximadamente 0 a aproximadamente 35°C, o de aproximadamente 5 a aproximadamente 25°C.
- El medio de absorción acuoso se mantiene preferiblemente en un recipiente tal como un depósito, cuyo nivel de líquido preferible y sustancialmente corresponde a la presión del reactor. Así, la presión puede aumentarse incrementando el nivel de líquido del medio de absorción en el recipiente, y viceversa. Un nivel de líquido preferido puede, por ejemplo, ser de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 15 m, o de aproximadamente 5 a

aproximadamente 10 m. Esta disposición proporciona un sistema de control de la presión muy fiable que facilita una operación estable del proceso y disminuye el riesgo de descomposición del dióxido de cloro. Sin embargo, también es posible controlar la presión por cualquier otro medio apropiado, tales como restricciones en la línea de descarga de gas como placas con orificios, reductores de presión tipo Venturi, válvulas de control u otros dispositivos de reducción de la presión. También es posible emplear una combinación de un dispositivo de reducción de la presión, tal como un Venturi, seguido en serie por un depósito de líquidos como se describió anteriormente.

En el caso de la interrupción de la generación de dióxido de cloro, la demanda de dióxido de cloro gaseoso puede aún satisfacerse durante algún tiempo insuflando gas inerte a través del medio de absorción y de este modo extraer el dióxido de cloro.

En una realización de la invención, dos o más reactores para la generación de dióxido de cloro son operados en paralelo pero con un recipiente común para el medio de absorción acuoso. En el caso de que el medio de reacción agotado se lleve a un cristizador, éste también puede ser una unidad común que sirve a dos o más reactores.

Ahora, se describirá una realización de la invención en conexión con la figura adjunta que muestra un diagrama de flujo esquemático de la misma. Sin embargo, esta invención no está limitada a la realización mostrada.

Con referencia a la figura, a dos reactores 1a, 1b, que funcionan en paralelo, conteniendo cada uno un medio de reacción acuoso, se suministran continuamente NaClO_3 , H_2SO_4 (u otro ácido), un agente reductor R, tal como H_2O_2 o MeOH, y una corriente de aire A como gas inerte. El dióxido de cloro ClO_2 (g) generado se extrae en una corriente gaseosa junto con el aire suministrado y otros componentes gaseosos y se inyecta en un medio de absorción acuoso mantenido en un depósito 2 común. La temperatura, y así la solubilidad del dióxido de cloro, se controla circulando el medio de absorción a través de un intercambiador de calor 3 alimentado con vapor de agua S o agua fría. Al depósito 2 también puede alimentarse con agua de nueva aportación para compensar la pérdida de agua con el dióxido de cloro. El medio de absorción en el depósito 2 está saturado con respecto al dióxido de cloro, por lo tanto simultáneamente con la inyección de dióxido de cloro desde los reactores 1a, 1b, sale gas que contiene dióxido de cloro del depósito y a continuación se diluye con aire A hasta una concentración adecuada para su uso pretendido. Si hay una interrupción en la generación de dióxido de cloro en uno o más de los reactores 1a, 1b, puede continuarse el flujo de aire A a través del reactor para extraer dióxido de cloro del medio de reacción y además a través del medio de absorción para extraer dióxido de cloro del mismo.

El medio de reacción agotado se extrae de los reactores 1a, 1b, y después de una extracción opcional o de otro tratamiento (no mostrado) se lleva a un evaporador/cristizador 4 común que opera en condiciones de ebullición a presión sub-atmosférica. El sesquisulfato de sodio sólido cristaliza y se extrae por medio de un filtro 5.

Opcionalmente, el sesquisulfato de sodio sólido puede ser completa o parcialmente neutralizado por tratamiento con agua en un depósito 6 de metástasis y a continuación separarse por medio de un segundo filtro 7, mientras que la fase líquida puede retornarse al evaporador/cristizador. Se suministra calor vía un calderín 8 alimentado con vapor de agua S. El agua evaporada u otros componentes gaseosos se llevan a un condensador 9 que separa el agua del gas no condensable extraído por una purga V.

Como un ejemplo de condiciones de operación, cuando se produce dióxido de cloro a partir de clorato de sodio, ácido sulfúrico y peróxido de hidrógeno a una presión de 160 kPa, el medio de reacción acuoso en cada reactor 1a, 1b puede contener aproximadamente 150 g/L de NaClO_3 y aproximadamente 340 g/L de H_2SO_4 , mientras que el gas que deja el reactor puede contener aproximadamente 15% v/v de ClO_2 . El medio de absorción acuoso en el depósito 2 puede entonces tener una temperatura de aproximadamente 16°C y contener aproximadamente 10 g/L de ClO_2 . El evaporador/cristizador 4 puede operar a una presión de aproximadamente 53 kPa y contener aproximadamente 500 g/L de H_2SO_4 , 250 g/L de NaClO_3 y aproximadamente 25% en peso de sólidos (principalmente $\text{Na}_2\text{H}(\text{SO}_4)_2$).

Ejemplo

Se produjo dióxido de cloro en un reactor de laboratorio alimentado con clorato de sodio, ácido sulfúrico y peróxido de hidrógeno, y con un caudal de aire que se insufló a través del medio de reacción. El reactor contenía aproximadamente 2 dm³ de medio de reacción acuoso que contenía aproximadamente 400 g/dm³ de H_2SO_4 , 25 g/dm³ de NaClO_3 y 350 g/dm³ de Na_2SO_4 . La temperatura se mantuvo a aproximadamente 58°C y el caudal de producción de dióxido de cloro fue aproximadamente 1 kg ClO_2/dm^3 , 24 h. Del reactor se extrajo gas que comprendía dióxido de cloro y se insufló vía una frita de vidrio por un depósito de absorción que contenía un medio de absorción acuoso saturado con respecto al dióxido de cloro, y del cual salía simultáneamente gas que comprendía dióxido de cloro. Los resultados de ocho operaciones en varias condiciones en estado estacionario se muestran en la tabla siguiente:

55

ES 2 471 992 T3

Exp. N°	Presión (bar)	Temperatura del agua en el depósito de absorción (°C)	ClO ₂ en el depósito de absorción (g/dm ³)	ClO ₂ en el gas que salía del depósito de absorción (% en vol.)
1	1,2	26,9	6,5	10,0
2	1,6	10,3	22,2	9,3
3	1,2	9,7	23,1	14,8
4	1,6	26,4	14,6	13,7
5	1,4	18,7	14,9	12,3
6	1,4	18,2	15,6	12,1
7	1,4	18,1	15,0	12,2
8 ¹⁾	1,4	18,6	16,8	13,0

¹⁾ Sin frita de vidrio en el depósito de absorción

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de dióxido de cloro, que comprende generar dióxido de cloro en un medio de reacción acuoso en un reactor mantenido a presión súper-atmosférica, extraer dióxido de cloro gaseoso de dicho medio de reacción, llevar el dióxido de cloro gaseoso extraído a un medio de absorción acuoso y extraer el dióxido de cloro gaseoso de dicho medio de absorción, y donde se insufla un gas inerte a través del reactor.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, donde el dióxido de cloro se genera reduciendo iones clorato por medio de un agente reductor químico.
3. Procedimiento según la reivindicación 2, donde el agente reductor químico es al menos uno de iones cloruro, dióxido de azufre, metanol y peróxido de hidrógeno.
4. Procedimiento según la reivindicación 3, donde el agente reductor químico es peróxido de hidrógeno, sólo o en mezcla con uno o más de otros agentes reductores.
5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, donde el medio de reacción acuoso en el reactor se mantiene a una presión absoluta de 105 a 230 kPa.
6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, donde el medio de reacción acuoso en el reactor se mantiene a una temperatura por debajo del punto de ebullición a la presión existente.
7. Procedimiento según la reivindicación 6, donde el medio de reacción acuoso en el reactor se mantiene a una temperatura de 35 a 100°C.
8. Procedimiento según la reivindicación 7, donde el medio de reacción acuoso en el reactor se mantiene a una temperatura de 65 a 85°C.
9. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-8, donde el medio de reacción en el reactor se mantiene en condiciones que no producen cristalización.
10. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-9, donde el medio de absorción acuoso se mantiene en un recipiente.
11. Procedimiento según la reivindicación 10, donde el nivel de líquido del medio de absorción acuoso en el recipiente sustancialmente corresponde a la presión del reactor.
12. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-11, donde el medio de absorción acuoso está sustancialmente saturado con respecto al dióxido de cloro.
13. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-12, donde la temperatura del medio de absorción acuoso es de 0 a 35°C.
14. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-13, donde el gas inerte se insufla a través del medio de absorción acuoso.

