

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 532 744**

51 Int. Cl.:

C01B 11/02 (2006.01)

B01J 19/32 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.07.2011 E 11728888 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.12.2014 EP 2601135**

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

30 Prioridad:

08.07.2010 US 362445 P
08.07.2010 EP 10168832

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
31.03.2015

73 Titular/es:

AKZO NOBEL CHEMICALS INTERNATIONAL B.V.
(100.0%)
Stationsstraat 77
3811 MH Amersfoort, NL

72 Inventor/es:

VILHELMSSON, PER JOHAN HENRIK y
PELIN, KALLE HANS THOMAS

74 Agente/Representante:

LAZCANO GAINZA, Jesús

ES 2 532 744 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 para la producción de dióxido de cloro

La invención trata de un proceso de producción de dióxido de cloro

5 Existen numerosos procesos de producción de dióxido de cloro diferentes. La mayoría de los procesos de gran escalado para uso comercial son ejecutados en molinos de pulpa e involucran una reacción continua de clorato de metales alcalinos en un medio ácido de reacción con un agente reductor tal como peróxido de hidrógeno, metanol, iones cloruro o dióxido de azufre para formar dióxido de cloro que es retirado como un gas del medio de reacción y luego absorbido en agua que es llevada a un tanque de almacenamiento antes de ser usada en la aplicación final, usualmente en pulpas de blanqueo. Una visión general de estos procesos se puede encontrar en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Chlorine Oxides and Chlorine Oxygen Acids, DOI: 10.1002/14356007.a06_483.pub2, Article Online Posting Date: abril 15, 2010, p. 17-25. Los ejemplos adicionales incluyen los descritos en las patentes de Estados Unidos 5091166, 5091167 y la patente EP 612686. Estos procesos de gran escala son altamente eficientes pero requieren equipamientos e instrumentación de procesamiento extensivos.

15 Para la producción de dióxido de cloro a partir de clorato de metales alcalinos en unidades de escala pequeña, tales como para aplicaciones de purificación de agua, plantas pequeñas de blanqueamiento, el dióxido de cloro no es usualmente separado del medio de reacción. En cambio, una corriente de producto que comprende dióxido de cloro, sal, exceso de ácido y opcionalmente clorato sin reaccionar es retirada del reactor y usada directamente, usualmente luego de la dilución con agua en un educador. Tales procesos se han convertido en comerciales en años recientes y se describen en por ejemplo las patentes de los Estados Unidos 2833624, 4534952, 5895638, 6387344, 6790427, 7070710 y 7682592, y en las publicaciones de solicitudes de patentes de los Estados Unidos núm. 2004/0175322, Publ. núm. 2003/0031621, Publ. núm. 2005/0186131, Publ. núm. 2007-0116637 y la Publ. núm. 2007-0237708. El equipamiento e instrumentación de procesamiento requeridos son considerablemente menos extensivo que en los procesos de gran escalado descritos arriba, pero el consumo de reactivos es usualmente superior por unidad de dióxido de cloro producido.

En el proceso descrito arriba el dióxido de cloro es generado en un reactor sin ningún material compactado o similares.

30 La patente de Estados Unidos 2676089 revela un proceso para la preparación de dióxido de cloro en el cual una solución de clorato y un agente reductor es preparado y luego de la adición de un agente espumante este es mezclado con ácido, mientras simultáneamente es soplada en aire, donde la espuma es obtenida. La espuma es introducida en el tope de una columna conteniendo cuerpos de relleno. En aras de expulsar cualquier dióxido de cloro disuelto un gas inerte puede ser soplado a través del líquido y la mezcla de gas es retirada en el fondo de la columna.

35 La patente de Estados Unidos 4886653 revela un proceso para producir una solución acuosa que contiene dióxido de cloro y cloro. El proceso comprende un mezclado de una primera corriente de reaccionante que contiene clorato de metales alcalinos y cloruro de metal alcalino y una segunda corriente reaccionante que contiene ácido sulfúrico en una zona de mezclado y elaborando la mezcla resultante en una cámara de reacción que puede ser llenada con material compactado en aras de proporcionar un mejor mezclado y disminuyendo la probabilidades de cualquier evolución de burbujas grandes del gas dióxido de cloro.

40 La patente de Estados Unidos 5376350 revela un proceso para producir dióxido de cloro que comprende una alimentación continua de clorato de metales alcalinos, ácido sulfúrico y peróxido de hidrógeno como agente reductor en un reactor de pistón de flujo que comprende un conducto a través del cual el fluido fluye en una manera ordenada sin un elemento o fluido de adelantamiento o mezclado con cualquier otro elemento adelante o detrás, y formando de esta forma una corriente del proceso del pistón de flujo fluyendo a través del reactor.

45 Es un objetivo de la presente invención proporcionar un proceso para la producción de dióxido de cloro que es simple y no requiere equipos de procesamiento extensivo pero es aún eficiente con respecto al consumo de los reactivos de alimentación, particularmente bajo circunstancias cuando todos los parámetros del proceso por varias razones no pueden ser optimizados.

50 En conformidad con la invención, estos objetivos pueden ser encontrados con un proceso continuo para la producción de dióxido de cloro que contiene:

- iones clorato de alimentación, peróxido de hidrógeno y un ácido en un reactor que comprende elementos empaquetados dentro;
- reaccionando dichos iones clorato, peróxido de hidrógeno y un ácido en dicho reactor para formar una corriente de producto que contiene dióxido de cloro; y,
- retirando dicha corriente de producto de dicho reactor.

Los reactivos de alimentación, es decir, iones clorato, el peróxido de hidrógeno y el ácido, pueden ser alimentados en el reactor separadamente, parcialmente premezclados o completamente premezclados. Preferentemente estos se alimentan como una o más soluciones acuosas.

5

La alimentación con iones clorato puede ser en forma de al menos un clorato de metal alcalino, tal como, clorato de sodio, o ácido clórico. La temperatura de la alimentación que contiene el ion clorato puede ser por ejemplo de aproximadamente 10 a aproximadamente 100°C o de aproximadamente 20 a aproximadamente 80°C. La alimentación de ácido es preferentemente un ácido mineral tal como al menos uno de ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido nítrico, ácido clórico, ácido perclórico, ácido fosforoso o cualquier mezcla de estos, de los cuales el ácido sulfúrico es de máxima preferencia. Si el ácido incluye ácido clórico, parte o todo de los iones clorato de alimentación pueden ser originados del ácido clórico.

10

La relación molar H_2O_2 a ClO_3^- alimentada al reactor es adecuadamente de aproximadamente 0.2:1 a aproximadamente 2:1, preferentemente de aproximadamente 0.5:1 a aproximadamente 1.5:1 o de aproximadamente 0.5:1 a aproximadamente 1:1. Usualmente es preferido que la relación molar de peróxido de hidrógeno a clorato sea al menos estequiométrica, por ejemplo al menos 0.5:1. Los cloratos de metales alcalinos siempre contienen alguna impureza de cloruro, pero es completamente posible además alimentar más cloruros al reactor, tal como cloruro de metales o ácido clorhídrico. Sin embargo, con el fin de minimizar la formación de cloro es preferido mantener la cantidad de iones cloruro alimentados al reactor baja, de manera adecuada menos que aproximadamente 0.01, de preferencia menos que aproximadamente 0.001, con mayor preferencia menos que aproximadamente 0.0005, con la máxima preferencia menos que aproximadamente 0.0002 moles de iones cloruro por mol de iones clorato (que incluyen cloruro presente en el clorato como una impureza de la producción de este).

15

20

25

Si el ácido incluye ácido sulfúrico, este es preferentemente alimentado en cantidades de aproximadamente 1 a aproximadamente 8 kg de H_2SO_4 o de aproximadamente 2 a aproximadamente 6 kg de H_2SO_4 por kg de ClO_2 producido.

30

En el caso de que se use ácido sulfúrico como una alimentación al reactor, este tiene preferentemente una concentración de aproximadamente 60 a aproximadamente 98 % en peso o de aproximadamente 75 a aproximadamente 96 % en peso. La temperatura del ácido sulfúrico puede ser, por ejemplo, de aproximadamente 0 a aproximadamente 80°C o de aproximadamente 10 a aproximadamente 60°C.

35

En una modalidad los cloratos de metales alcalinos y el peróxido de hidrógeno son alimentados al reactor como una solución acuosa premezclada, por ejemplo una composición como se describen en la patente de Estados Unidos 7070710. Tal composición puede ser una solución acuosa que comprende clorato de metales alcalinos, peróxido de hidrógeno y al menos una de un coloide protector, un eliminador de radicales o un agente formador de complejos basado en ácido fosfónico.

40

El ácido puede ser alimentado en el reactor separadamente o puede ser mezclado con el clorato y el peróxido de hidrógeno justo antes de entrar al reactor. En una modalidad una solución acuosa que comprende clorato de metales alcalinos y peróxido de hidrógeno es alimentada a través de una tobera o un ensamble de toberas mientras el ácido es alimentado a través de una segunda tobera o ensamble de toberas en dirección opuesta a la primera tobera o ensamble de toberas, tal como es descrito en la publicación de solicitud de patente de Estados Unidos núm. 2004-0175322.

45

En otra modalidad una solución acuosa que comprende ambos clorato de metales alcalinos y peróxido de hidrógeno es mezclada con un ácido para formar una mezcla acuosa de reacción, la cual es entonces alimentada en el reactor. En aún otra modalidad soluciones acuosas de cloratos de metales alcalinos, peróxido de hidrógeno son mezclados para formar una mezcla acuosa de reacción, la cual es entonces alimentada en el reactor.

50

El reactor puede ser un recipiente de flujo atravesado o un tubo y puede ser dispuesto verticalmente, horizontalmente o inclinado. En una modalidad los reactivos de alimentación son alimentados en el reactor en un primer extremo del reactor, por ejemplo en el extremo inferior de un reactor orientado verticalmente, mientras la corriente de producto que comprende dióxido de cloro es retirada en un segundo extremo del reactor, por ejemplo en el extremo superior de un reactor verticalmente dispuesto. La sección transversal puede ser de varias formas, por ejemplo circular, poligónica (por ejemplo triangular, cuadrada, octagonal) o parecidas.

55

En una modalidad el reactor es prácticamente tubular, es decir teniendo una sección transversal prácticamente circular.

60

La longitud (en la dirección de flujo principal) del reactor puede ser, por ejemplo, de aproximadamente 150 a aproximadamente 2000 mm o de aproximadamente 500 a aproximadamente 1500 mm. El diámetro hidráulico del reactor puede ser, por ejemplo de aproximadamente 25 a aproximadamente 600 mm o de aproximadamente 50 a aproximadamente 400 mm. La relación de la longitud al diámetro hidráulico puede ser, por ejemplo, de aproximadamente 12:1 a aproximadamente 1:1 o de aproximadamente 8:1 a aproximadamente 3:1. El término diámetro hidráulico como se usa en la presente es calculado mediante la fórmula:

$$D_H = 4 A/P,$$

donde D_H es el diámetro hidráulico, A es el área del corte transversal y P es el perímetro interno.

5 La reacción entre los iones clorato, peróxido de hidrógeno y ácidos resultan en la formación de una corriente producto que comprende dióxido de cloro, oxígeno, agua y, en la mayoría de los casos, algunos reactivos que permanecen sin reaccionar. El clorato de metales alcalinos es usado como un reactivo de alimentación, la corriente producto que comprende la sal de metal alcalino del ácido, tal como el sulfato de metal alcalino si el ácido sulfúrico es usado como ácido. En la mayoría de los casos la corriente de producto comprende ambos líquido y gas y puede al menos parcialmente estar en forma de espuma. El dióxido de cloro y oxígeno pueden estar presentes ambos como disueltos en el líquido y como burbujas de gas, mientras cualquier sal de metal alcalina del ácido usualmente es disuelta en líquido.

10 La temperatura en el reactor puede ser, por ejemplo, de aproximadamente 20 a aproximadamente 85°C o de aproximadamente 40 a aproximadamente 80°C. La presión mantenida dentro del reactor es convenientemente ligeramente subatmosférica, por ejemplo de aproximadamente 10 a aproximadamente 100 kPa absoluto o de aproximadamente 20 a aproximadamente 95 kPa absoluto. La presión subatmosférica puede ser obtenida mediante cualquier medio adecuado, por ejemplo mediante un eductor alimentado con cualquier fluido motor adecuado como agua o gas inerte como aire.

15 Se ha encontrado que mediante el uso de un reactor que comprende elementos compactados la retro mezcla dentro del reactor puede ser incrementada debido a la menor espuma o menor espuma compacta que de cualquier otra forma. Se ha encontrado además que con el incremento de la retromezcla de los reactivos de alimentación son usados más eficientemente.

20 Tal mejora en la eficiencia es especialmente notada para procesos corriendo en condiciones no optimizadas, por ejemplo cuando uno más parámetros como temperatura del reactivo de alimentación o dentro del reactor, presión en el reactor, concentración de ácido, velocidad de alimentación de ácido, velocidad de producción, diámetro del reactor, altura del reactor y diseño del reactor, etc., no están completamente optimizadas.

25 Los elementos empaquetados pueden ser elementos empaquetados aleatoriamente arrojados como anillos Raschig, anillos Pall, monturas Berl, monturas Intalox etc., así como una estructura compactada como paredes divisorias, rejillas, platos corrugados, o similares. Los empaquetados arrojados aleatoriamente son preferidos y la talla de los elementos individuales es preferentemente de alrededor de 5 a alrededor de 50 mm o de alrededor de 10 a alrededor de 30 mm. El reactor entero o solo una parte de este, por ejemplo de aproximadamente 30 a aproximadamente 100 % en vol., o de aproximadamente 50 a aproximadamente 100 % en vol., puede comprender elementos empaquetados. La fracción espacio vacío en la parte del reactor comprende elementos compactados puede, por ejemplo, estar de alrededor de 40 a alrededor de 95% en vol o de alrededor de 60 a alrededor de 95% en vol.

30 En una modalidad la corriente de producto que comprende dióxido de cloro, retirada del reactor, incluyen cualquier líquido y gas en él, es llevada a un eductor, preferiblemente mediante una fuerza de succión creada por el eductor. El eductor es alimentado con una corriente motor que puede ser un líquido, preferiblemente agua, o un gas, preferiblemente un gas inerte como aire. La corriente de producto se mezcla a continuación en el eductor con la corriente motor de alimentación a la misma para formar una corriente producto diluida, usualmente además comprendiendo ambos líquido y gas. Cualquier tipo de eductor puede ser usado, tales como aquellos descritos en la patente de Estados Unidos 6790427 así como también otro eductor comercial disponible La corriente de producto diluida puede ser recirculada como es descrito en la patente de Estados Unidos 7682592 o puede ser llevado a un separador gas líquido como se describe en la publicación de solicitudes de patentes de los Estados Unidos núm. 2007-0116637 y Publ. núm. 2007-0237708.

35 En otra modalidad la corriente de producto que comprende dióxido de cloro retirada del reactor es llevado a una torre de absorción como se describe en la Aplicación de Patente Publ. de Estados Unidos núm. 2005-0186131.

40 En otra modalidad la corriente de producto que comprende dióxido de cloro retirado del reactor es llevado a un separador gas-líquido para obtener un gas que comprende dióxido de cloro que puede ser usado así mismo o puede ser llevado a un eductor o a una torre de absorción para disolverse en agua.

45 El proceso de la invención puede ser usado para la producción de dióxido de cloro en escala pequeña o mediana, por ejemplo de aproximadamente 0.5 a aproximadamente 300 kg de ClO_2/hr o de aproximadamente 10 a aproximadamente 200 kg de ClO_2/hr . El proceso puede además ser usado para la producción en escalas mayores, por ejemplo hasta aproximadamente 600 kg de ClO_2/hr o hasta aproximadamente 700 kg de ClO_2/hr o más.

50 La invención es además ilustrada en los Ejemplos siguientes. Partes y % se refieren a partes por peso y % en peso, respectivamente, a menos que estén establecidos

Ejemplos

Ejemplo 1

En aras de demostrar la mejora que puede ser alcanzada mediante la invención un sistema experimental que comprende un reactor de laboratorio no comercial fue usado para generar dióxido de cloro. El reactor de laboratorio tiene una forma tubular con un diámetro interno de 75 mm, un largo de 600 mm y fue dispuesto verticalmente. Dentro del reactor fue emplazado un soporte de titanio que contiene anillos Pall de PVDF (floruro de polivinilideno) con una talla nominal de 15 mm. Debajo del soporte de titanio se alimentó ácido sulfúrico 78% en peso a través de un primer ensamble de toberas y una solución acuosa premezclada que comprende 40% en peso de clorato de sodio y 8% en peso de peróxido de hidrógeno fue alimentada a través de un segundo ensamble de toberas en dirección contraria al primer ensamble de toberas. La alimentación de reactivos fue alimentada a temperatura ambiente, es decir aproximadamente 20 °C. La corriente de producto que comprende dióxido de cloro formada fue retirada del reactor hacia un eductor que se alimentó con agua motor para crear una fuerza de succión que fue mantenida constante durante todos los experimentos. Como resultado de la fuerza de succión la presión en el reactor fue de 10-35 kPa mientras la temperatura fue de 40-50 °C. Fueron hechos ensayos en tres velocidades flujos diferentes de alimentación de reactivos. Varios ensayos fueron hechos con cada velocidad de flujo y la producción de dióxido de cloro fue medida basada en la concentración de ella en la corriente de producto. Como comparación, ensayos en condiciones idénticas fueron hechos en el mismo reactor pero sin el soporte con los anillos Pall, es decir un reactor "vacío". La velocidad de producción promedio para todos los experimentos con cada velocidad de flujo y establecimiento del reactor son mostradas en la tabla más abajo.

Tabla 1

	Alimentación de ácido sulfúrico (ml/h)	Alimentación de la solución de NaClO ₃ + H ₂ O ₂ (ml/h)	Producción (g ClO ₂ /h)	Producción (g ClO ₂ /h)	Mejora (%)
			Reactor empacado	Reactor vacío	compactado vs vacío
Velocidad de alimentación 1	5820	5732	1680	1445	16%
Velocidad de alimentación 2	14550	14331	4376	3807	15%
Velocidad de alimentación 3	23280	22930	6834	5964	15%

Parece que con todas las velocidades de alimentación probadas la producción de dióxido de cloro aumentó significativamente usando un reactor empacado.

Ejemplo 2

Los experimentos se realizaron como en el Ejemplo 1, con la excepción que la temperatura de alimentación de reaccionantes fue de 0 °C en los tanques de almacenamiento y aproximadamente 5°C cuando entraron en el reactor. Mientras la temperatura tiene un impacto en la velocidad de reacción, esto indica condiciones no optimizadas por el proceso. La temperatura en el reactor fue de 25-50%. La velocidad de alimentación y resultados son mostrados en la Tabla 2 más abajo.

Tabla 2

Tasa de producción ClO ₂	Alimentación de ácido sulfúrico (ml/h)	Alimentación de la solución de NaClO ₃ + H ₂ O ₂ (ml/h)	Producción (g ClO ₂ /h)	Producción (g ClO ₂ /h)	Mejora (%)
			Reactor compactado	Reactor vacío	compactado vs vacío
Velocidad de alimentación 4	7280	7170	2114	1965	8%
Velocidad de alimentación 2	14550	14330	4258	3746	14%
Velocidad de alimentación 3	23280	22930	6649	5842	14%

Parece que además en estos experimentos la producción de dióxido de cloro para todas las velocidades de alimentación fue significativamente incrementada usando un reactor empaquetado.

Reivindicaciones

1. Un proceso continuo para la producción de dióxido de cloro que comprende:
 - 5 - alimentar iones clorato, peróxido de hidrógeno y un ácido en un reactor que comprende elementos compactados dentro;
 - reaccionar dichos iones clorato, peróxido de hidrógeno y ácido en dicho reactor para formar una corriente de producto que comprende dióxido de cloro; y,
 - retirar dicha corriente de producto de dicho reactor.
- 10 2. El proceso como se reivindica en la reivindicación 1, en donde el reactor comprende elementos compactados arrojados aleatoriamente.
3. El proceso como se reivindica en la reivindicación 1, en donde el reactor comprende un empaque estructurado.
- 15 4. El proceso como se reivindica en la reivindicación 3, en donde el empaque estructurado comprende paredes divisorias.
5. El proceso como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en donde el reactor es un recipiente o tubo de flujo pasante, los iones clorato, el peróxido de hidrógeno y el ácido se alimentan en un primer extremo del reactor y la corriente de producto que comprende dióxido de cloro se retira en un segundo extremo de dicho reactor.
- 20 6. El proceso como se reivindica en la reivindicación 5, en donde el reactor está dispuesto verticalmente los iones clorato, el peróxido de hidrógeno y el ácido se alimentan por el extremo inferior del reactor y la corriente de producto que comprende dióxido de cloro se retira por el extremo superior de dicho reactor.
- 25 7. El proceso como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 5-6, en donde la longitud del reactor en la dirección de flujo es de aproximadamente 150 a aproximadamente 2000 mm.
8. El proceso como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 5-7, en donde el reactor tiene un diámetro hidráulico de 25 a aproximadamente 600 mm.
- 30 9. El proceso como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en donde los iones clorato se alimentan como clorato de metales alcalinos.
- 35 10. El proceso como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1-9, en donde el ácido es ácido sulfúrico.
11. El proceso como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1-10, en donde la cantidad de iones cloruro alimentados al reactor es menor que aproximadamente 0.01 moles de iones cloruro por mol de iones clorato, que incluyen cloruro presente en el clorato como una impureza de la producción de este.
- 40 12. El proceso como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1-11, en donde la corriente de producto comprende líquido y gas.
13. El proceso como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1-12, en donde la presión mantenida dentro del reactor es de aproximadamente 10 a aproximadamente 100 kPa absoluto.
- 45 14. El proceso como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1-13, en donde la corriente de producto que comprende dióxido de cloro que se retira del reactor, que incluye cualquier líquido y gas en el mismo, se lleva a un eductor.
- 50 15. El proceso como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1-13, en donde la corriente de producto que comprende dióxido de cloro que se retira del reactor, que incluye cualquier líquido y gas en el mismo, se lleva a un separador gas-líquido para obtener un gas que comprende dióxido de cloro.