

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 543 407**

51 Int. Cl.:

C01B 11/02 (2006.01)

B01J 8/02 (2006.01)

B01J 19/24 (2006.01)

B01J 3/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.02.2005 E 05711036 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.06.2015 EP 1720797**

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

30 Prioridad:

23.02.2004 US 546199 P
12.03.2004 EP 04445030

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
19.08.2015

73 Titular/es:

AKZO NOBEL N.V. (100.0%)
P.O. Box 9300
6800 SB Arnhem, NL

72 Inventor/es:

CHARLES, GARY y
BURKE, MICHAEL

74 Agente/Representante:

LAZCANO GAINZA, Jesús

ES 2 543 407 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

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a un proceso para producir dióxido de cloro a partir de un clorato de metal alcalino, ácido y un agente reductor.

10 Antecedentes de la invención

El dióxido de cloro se usa en diversas aplicaciones tales como blanqueo de pulpa, blanqueo de grasa, purificación del agua y la eliminación de la materia orgánica de los residuos industriales. Dado que el dióxido de cloro no es estable en almacenamiento, debe producirse en el lugar.

15

El dióxido de cloro se produce generalmente por reacción de un clorato de metal alcalino con un agente reductor en un medio de reacción acuoso. El dióxido de cloro puede ser retirado del medio de reacción como un gas, como en los procesos descritos en las patentes de Estados Unidos 5091166, 5091167 y en la patente EP 612686. El gas dióxido de cloro se puede entonces absorber en agua para formar una solución acuosa del mismo. Estos son preferentemente los procesos a gran escala que requieren extensivos equipos para procesos e instrumentación.

20

Para la producción de dióxido de cloro en unidades a pequeña escala, tales como para aplicaciones de purificación de agua o pequeñas plantas de blanqueo, es favorable no separar el dióxido de cloro del medio de reacción, sino para recuperar una solución que contiene dióxido de cloro directamente desde el reactor, opcionalmente después de la dilución con agua. Tales procesos se describen en las patentes de Estados Unidos 2833624, 4534952, 5895638, 6790427, en WO 00/76916, y en la publicación de la solicitud de patente núm. 2004/0175322 y la Publ. núm. 2003/0031621, y que en los últimos años se han convertido en comerciales. El equipo requerido de proceso y la instrumentación es mucho menos extensiva que en los procesos a gran escala descritos anteriormente. Sin embargo, todavía hay una necesidad de mejoras adicionales.

25

30

En los procesos a pequeña escala, ha sido difícil obtener soluciones con una alta concentración de dióxido de cloro tal como se desea para muchas aplicaciones, como el blanqueo de papel de reciclaje, blanqueo del bagazo, o blanqueo de la pulpa a pequeña escala.

35

Otro problema con los procesos existentes a pequeña escala para la producción de dióxido de cloro es que la concentración de dióxido de cloro del producto puede fluctuar dependiendo de la tasa de producción de dióxido de cloro.

Resumen de la invención

40

Es un objeto de la invención proporcionar un procedimiento para la producción de dióxido de cloro que permita la producción directa de dióxido de cloro en una solución acuosa con una concentración alta de dióxido de cloro.

45

Es otro objeto de la invención proporcionar un procedimiento para la producción de dióxido de cloro que permita la producción directa de dióxido de cloro en una solución acuosa con una concentración de dióxido de cloro que puede mantenerse constante independientemente de la tasa de producción de dióxido de cloro.

Es un objeto adicional de la invención proporcionar una nueva solución de dióxido de cloro de alta concentración.

50

Breve descripción de la invención

Sorprendentemente, se ha encontrado que es posible cumplir con estos objetos proporcionando un procedimiento para la producción continua de dióxido de cloro que comprende las etapas de forma continua:

55

suministrar a un reactor un ácido, un agente reductor y un clorato de metal alcalino; reacción del clorato del metal alcalino con el ácido y el agente reductor para formar una corriente de producto que contiene dióxido de cloro y la sal del metal alcalino del ácido; y, llevar dicha corriente de producto del reactor a una torre de absorción, donde entra en contacto con un flujo de agua para formar una solución acuosa que contiene dióxido de cloro.

60

Se ha encontrado que llevando la corriente de producto a una torre de absorción es posible obtener una solución acuosa con una alta concentración de dióxido de cloro, preferentemente por encima de aproximadamente 3 g/litro, más preferentemente por encima de aproximadamente 4 g/litro, sin una separación primaria del gas de dióxido de cloro del medio de reacción y luego absorber a este en agua. Cualquier especie soluble, tal como una sal de metal alcalino de los productos químicos de suministro de ácido sin reaccionar también se absorbe en la torre de absorción. La velocidad de flujo del agua a la torre de absorción, ya sea refrigerada o no, es preferentemente ajustable, de manera que la concentración de dióxido de cloro pueda mantenerse constante independientemente de la tasa de producción.

La solución acuosa obtenida en la torre de absorción puede tener una concentración de dióxido de cloro en un amplio intervalo, por ejemplo desde aproximadamente 0,1 g/litro hasta aproximadamente 12 g/litro, preferentemente desde aproximadamente 3 g/litro hasta aproximadamente 10 g/litro, más preferentemente desde aproximadamente 4 g/litro hasta aproximadamente 8 g/litro. La concentración de clorato sin reaccionar en la solución acuosa, la cual es dependiente del grado de conversión, es adecuadamente por debajo de aproximadamente 0,33 moles/mol de ClO_2 , preferentemente por debajo de aproximadamente 0,11 moles/mol de ClO_2 , o más preferentemente por debajo de aproximadamente 0,053 moles/mol de ClO_2 . La concentración de la sal del metal alcalino es dependiente de la concentración de dióxido de cloro y es adecuadamente desde 0,74 mmoles/litro hasta aproximadamente 59 mmoles/litro. El pH de la solución acuosa puede variar dentro de un amplio intervalo, parcialmente dependiente de la concentración de dióxido de cloro, desde aproximadamente 0,1 hasta aproximadamente 1, preferentemente desde aproximadamente 0,2 hasta aproximadamente 0,8.

Por el término de torre de absorción como se usa en la presente se entiende cualquier columna o torre o similar, donde el gas se pone en contacto con un flujo de líquido para absorber compuestos solubles en el mismo. El gas y el líquido preferentemente fluyen a contracorriente. Dentro de la torre de absorción preferentemente están colocados dispositivos tales como placas o elementos de relleno para proporcionar superficies interfaciales donde la transferencia de masa entre el gas y el líquido puede tener lugar. Los ejemplos de elementos de relleno útiles incluyen anillos Raschig, sillas Berl, sillas Intalox etc. Los ejemplos de placas que pueden ser utilizados son placas de tamiz y las placas de burbuja recubiertas.

Preferentemente, un dispositivo de creación de una presión inferior a la atmosférica está conectado a la torre de absorción que lleva la corriente del producto, incluyendo cualquier líquido, espuma y gas en el mismo, para fluir en la torre de absorción. El gas no absorbido se retira de la torre de absorción por dicho dispositivo. Cualquier dispositivo comúnmente utilizado, tales como ventiladores, eductores, etc., se pueden usar, preferentemente un eductor. En el último caso, el eductor es suministrado con agua motriz, el cual puede estar provisto de un tanque de almacenamiento separado y una bomba que sólo sirve al eductor. El tanque de almacenamiento se ventila preferentemente de tal manera que el gas no absorbido del proceso se pueda eliminar.

El clorato del metal alcalino se suministra convenientemente al reactor como una solución acuosa. El metal alcalino puede ser, por ejemplo, sodio, potasio o mezclas de los mismos, de los cuales el más preferido es sodio. El ácido es preferentemente un ácido mineral tal como ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido nítrico, ácido perclórico o mezclas de estos, de los cuales el ácido sulfúrico es el más preferido. Varios agentes reductores se pueden usar, por ejemplo, peróxido de hidrógeno, metanol, iones cloruro etc., de los cuales el más preferido es peróxido de hidrógeno. En este último caso en donde se usa peróxido de hidrógeno, la relación molar H_2O_2 a ClO_3^- suministrados al reactor es adecuadamente desde aproximadamente 0,2:1 hasta aproximadamente 2:1, preferentemente desde aproximadamente 0,5:1 hasta aproximadamente 1,5:1, lo más preferentemente desde aproximadamente 0,5:1 hasta aproximadamente 1:1. 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 se prefiere mantener la cantidad de iones cloruro suministrados al reactor baja, adecuadamente por debajo de aproximadamente 1% en moles, preferentemente por debajo de aproximadamente 0,1% en moles, más preferentemente menos de aproximadamente 0,05% en moles, más preferentemente menos de aproximadamente 0,02% en moles de Cl^- de la ClO_3^- .

En el caso de que se use el ácido sulfúrico como suministro al reactor, este tiene preferentemente una concentración desde aproximadamente 60 hasta aproximadamente 98% en peso, más preferentemente desde aproximadamente 70 hasta aproximadamente 85% en peso y preferentemente una temperatura desde aproximadamente 0 hasta aproximadamente 80°C, lo más preferentemente desde aproximadamente 20 hasta aproximadamente 60°C, ya que entonces puede ser posible operar sustancialmente el proceso adiabáticamente. Preferentemente desde aproximadamente 2 hasta aproximadamente 7 kg de H_2SO_4 , más preferentemente desde aproximadamente 3 hasta aproximadamente 5 kg de H_2SO_4 se suministran por kg ClO_2 producido. Con el fin de usar ácido sulfúrico de alta concentración, se aplica preferentemente una dilución y el esquema de enfriamiento como se describe en la solicitud de patente de de Estados Unidos núm. 2004/0175322.

En una modalidad particularmente preferida el clorato de metal alcalino y el peróxido de hidrógeno se suministran al reactor en forma de una solución acuosa mezclada previamente, por ejemplo una composición como se describe en WO 00176916. Tal composición puede ser una solución acuosa que comprende desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 6,5 moles/litro, preferentemente desde aproximadamente 3 hasta aproximadamente 6 moles/litro de clorato de metal alcalino, desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 7 moles/litro, preferentemente desde aproximadamente 3 hasta aproximadamente 5 moles/litro de peróxido de hidrógeno y al menos uno de un coloide protector, un eliminador de radicales o un agente formador de complejos a base de ácido fosfónico, en donde el pH de la solución acuosa convenientemente es desde aproximadamente 0,5 hasta aproximadamente 4, preferentemente desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 3,5, más preferentemente desde aproximadamente 1,5 hasta aproximadamente 3. Preferentemente, al menos un agente formador de complejos a base de ácido fosfónico está presente, preferentemente en una cantidad desde aproximadamente 0,1 hasta aproximadamente 5 mmoles/litro, más

preferentemente desde aproximadamente 0,5 hasta aproximadamente 3 mmoles/litro. Si un coloide protector está presente, su concentración es preferentemente desde aproximadamente 0,001 hasta aproximadamente 0,5 moles/litro, más preferentemente desde aproximadamente 0,02 hasta aproximadamente 0,05 moles/litro Si un eliminador de radicales está presente, su concentración es preferentemente desde aproximadamente 0,01 hasta aproximadamente 1 moles/litro, más preferentemente desde aproximadamente 0,02 hasta aproximadamente 0,2 moles/litro. Las composiciones particularmente preferidas comprenden al menos un agente formador de complejos basado en ácido fosfónico seleccionado del grupo que consiste en ácido 1-hidroxi-etilideno-1,1-difosfónico, ácido 1-aminoetano-1,1-difosfónico, ácido aminotri (metileno-fosfónico), ácido tetra etileno diamina (metileno-fosfónico), ácido hexametildiamina tetra (metileno-fosfónico), ácido dietilentriamino penta (metileno-fosfónico), ácido dietilentriamino hexa (metileno-fosfónico), los ácidos 1-aminoalcano-1,1-difosfónicos (tales como ácido morfolinometano difosfónico, ácido N, N- aminodimetil dimetil difosfónico, ácido aminometil difosfónico), productos de reacción y sales de los mismos, preferentemente sales de sodio. Los coloides protectores útiles incluyen compuestos de estaño, tales como estannato de metal alcalino, particularmente $(\text{Na}_2(\text{Sn}(\text{OH})_6))$. Los eliminadores de radicales útiles incluyen ácidos carboxílicos de piridina, tales como ácido 2,6-piridina dicarboxílico. Adecuadamente, la cantidad de iones cloruro es inferior a aproximadamente 300 mmoles/litro, preferentemente por debajo de aproximadamente 50 mmoles/litro, más preferentemente por debajo de aproximadamente 5 mmoles/litro, más preferentemente por debajo de aproximadamente 0,5 mmoles/litro.

La reducción del clorato de metal alcalino a dióxido de cloro produce la formación de una corriente de producto en el reactor, que normalmente comprende tanto líquido como espuma, y que contiene dióxido de cloro, sal de metal alcalino del ácido y, en la mayoría de los casos, algunos productos químicos sin reaccionar restantes del suministro. Si se usa el peróxido de hidrógeno como agente de reducción la corriente de producto también contiene oxígeno El dióxido de cloro y el oxígeno pueden estar presentes tanto como disueltos en el líquido y como burbujas de gas. Si se usa ácido sulfúrico la sal de metal alcalino es una sal sulfato. Se ha encontrado que es posible lograr un grado de conversión de clorato de metal alcalino a dióxido de cloro desde aproximadamente 75% a 100%, preferentemente desde aproximadamente 80 a 100%, más preferentemente desde aproximadamente 95 a 100%.

La temperatura en el reactor se mantiene adecuadamente por debajo del punto de ebullición de los reactivos y la corriente de producto a la presión existente, preferentemente desde aproximadamente 20 hasta aproximadamente 800 C., más preferentemente desde aproximadamente 30 hasta aproximadamente 60°C. La presión convenientemente mantenida dentro del reactor es ligeramente subatmosférica, de preferencia desde aproximadamente 30 hasta aproximadamente 100 kPa absoluto, mas preferentemente desde aproximadamente 65 hasta aproximadamente 95 kPa absoluto.

El reactor puede comprender uno o varios recipientes, por ejemplo dispuestos verticalmente, horizontalmente o inclinados Los reactivos pueden ser suministrados directamente al reactor o a través de un dispositivo de mezcla separado Adecuadamente, el reactor preferentemente es sustancialmente un recipiente o tubería tubular de flujo continuo más preferentemente que comprende medios para mezclar los reactivos de una manera sustancialmente uniforme Tales medios para el mezclado se describen en, por ejemplo, en US 6790427 y la publicación de la solicitud de patente. núm. 2004/0175322.

Los suministros, incluyendo el ácido, clorato de metal alcalino y el agente reductor, se suministran preferentemente cerca de un extremo del reactor y la corriente de producto se retira preferentemente en el otro extremo del reactor.

La longitud (en la dirección de flujo principal) del reactor usado es preferentemente desde aproximadamente 150 hasta aproximadamente 1500 mm, y con mayor preferencia de aproximadamente 300 a aproximadamente 900 mm. Se ha encontrado favorable usar un reactor sustancialmente tubular con un diámetro interior desde aproximadamente 25 hasta aproximadamente 300 mm, preferentemente desde aproximadamente 50 hasta aproximadamente 150 mm. Es particularmente favorable usar un reactor sustancialmente tubular que tiene una relación preferida de la longitud al diámetro interior desde aproximadamente 12:1 hasta aproximadamente 1:1, más preferentemente desde aproximadamente 8:1 hasta aproximadamente 4:1. Un tiempo promedio de residencia adecuado en el reactor es en la mayoría de los casos desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 60 segundos, preferentemente desde aproximadamente 3 hasta aproximadamente 20 segundos.

El proceso de la invención es particularmente adecuado para la producción de dióxido de cloro en pequeña escala, por ejemplo desde aproximadamente 0,5 hasta aproximadamente 200 kg/h, preferentemente desde aproximadamente 10 hasta aproximadamente 150 kg/h. Una unidad típica de producción a pequeña escala incluye normalmente sólo un reactor, aunque es posible disponer varios, por ejemplo hasta aproximadamente 15 o más reactores en paralelo, por ejemplo como un haz de tubos. Si se usa más de un reactor entonces es opcional si cada reactor está conectado a una torre de absorción independiente y un dispositivo separado creando una presión inferior a la atmosférica o si todos los reactores están conectados a una torre de absorción única y un dispositivo para crear una presión inferior a la atmosférica.

La invención se refiere además a una nueva solución acuosa que contiene dióxido de cloro que puede ser producido por el proceso como se describe anteriormente. La concentración de dióxido de cloro en la nueva solución acuosa es desde aproximadamente 4 hasta aproximadamente 12 g/litro, preferentemente desde aproximadamente 4 hasta

- aproximadamente 8 g/litro, más preferentemente desde aproximadamente 4 g/litro hasta aproximadamente 6 g/litro. El pH de la nueva solución acuosa de dióxido de cloro es desde aproximadamente 0,1 hasta aproximadamente 1, preferentemente desde aproximadamente 0,2 hasta aproximadamente 0,8. La concentración de sulfato en la solución acuosa es de aproximadamente 1,1 moles/mol de ClO_2 hasta aproximadamente 3,8 moles/mol de ClO_2 , preferentemente desde aproximadamente 1,1 moles/mol de ClO_2 hasta aproximadamente 3,2 moles/mol de ClO_2 . La concentración residual de clorato en la solución acuosa es adecuadamente por debajo de aproximadamente 0,33 moles/mol de ClO_2 , preferentemente por debajo de aproximadamente 0,11 moles/mol de ClO_2 , más preferentemente por debajo de aproximadamente 0,053 moles/mol de ClO_2 .
- 5
- 10 Se proporciona un aparato para producir dióxido de cloro de acuerdo con el proceso descrito anteriormente. El aparato comprende un reactor provisto de una o más líneas de suministro para clorato de metal alcalino, peróxido de hidrógeno y ácido, y el reactor está conectado a una torre de absorción. El aparato comprende además un dispositivo para crear una presión inferior a la atmosférica en el reactor y la torre de absorción. Tal dispositivo es preferentemente un eductor suministrado con agua motriz.
- 15 El proceso de la invención hace posible la producción de una solución acuosa con una alta concentración de dióxido de cloro, es decir, por encima de aproximadamente 3 g/litro, preferentemente por encima de aproximadamente 4 g/litro, con un equipo que es simple y fácil de operar.
- 20 Las realizaciones preferidas del aparato son evidentes a partir de la descripción anterior del proceso y la siguiente descripción haciendo referencia a los dibujos. La invención, sin embargo, no se limita a las realizaciones mostradas en los dibujos y abarca muchas otras variantes dentro del alcance de las reivindicaciones.
- Breve descripción de los dibujos
- 25 La figura muestra un diagrama esquemático del proceso para una modalidad de la presente invención.
- Descripción detallada del dibujo
- 30 Con referencia a la figura, preferentemente a un reactor 1 tubular sustancialmente de flujo continuo se suministra ácido sulfúrico a través de una línea de suministro 2 y una solución acuosa premezclada de clorato de sodio y peróxido de hidrógeno a través de una línea de suministro 3. En el reactor 1 las corrientes de suministros se mezclan y se hacen reaccionar para formar una corriente de producto líquido, espuma y gas que comprende dióxido de cloro, oxígeno, sulfato de sodio y algo de ácido sulfúrico y clorato de sodio restantes. La corriente de producto se lleva al extremo inferior de una torre de absorción 4 la cual es suministrada con agua en la parte superior 6. El dióxido de cloro se absorbe en el agua para formar una solución de producto que se retira de la torre de absorción desde la parte inferior 5.
- 35
- 40 Para crear una presión sub-atmosférica en el reactor 1 y la torre de absorción 4 se conecta un eductor 7 a la torre de absorción. El eductor 7 se suministra con agua motriz que se recircula a través de un tanque de almacenamiento 8 y luego se bombea a través del eductor por una bomba 9.
- El tanque de almacenamiento de agua motriz se ventila de forma que cualquier producto gaseoso no absorbido en la torre de absorción, tales como el oxígeno, se puede eliminar.

REIVINDICACIONES

- 5
1. Un proceso para la producción continua de dióxido de cloro que comprende las etapas de forma continua de: suministrar a un reactor un ácido, un agente reductor y un clorato de metal alcalino; reacción del clorato de metal alcalino con el ácido y el agente reductor para formar una corriente de producto que contiene dióxido de cloro y la sal del metal alcalino del ácido; y llevar dicha corriente de producto del reactor a una torre de absorción, donde entra en contacto con un flujo de agua para formar una solución acuosa que contiene dióxido de cloro.
- 10
2. Un proceso como el reivindicado en la reivindicación 1, en donde la solución acuosa que contiene dióxido de cloro tiene una concentración del mismo desde aproximadamente 4 hasta aproximadamente 12 g / l.
- 15
3. Un proceso como el reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en donde la concentración de ClO_2 en la solución acuosa se mantiene sustancialmente constante independientemente de la tasa de producción de dióxido de cloro mediante el ajuste del flujo de agua a la torre de absorción
- 20
4. Un proceso como el reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el gas no absorbido desde la torre de absorción se retira mediante un eductor, creando una presión sub-atmosférica en el reactor y la torre de absorción
- 25
5. Un proceso como el reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el reactor se opera a una presión desde aproximadamente 30 hasta aproximadamente 100 kPa.
6. Un proceso como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde el ácido es ácido sulfúrico.
- 30
7. Un proceso como el reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde el agente reductor es peróxido de hidrógeno.
8. Un proceso como el reivindicado en la reivindicación 7, en donde el clorato de metal alcalino y el peróxido de hidrógeno se suministran al reactor en forma de una solución acuosa premezclada.
- 35
9. Un proceso como el reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde el reactor es un recipiente de flujo continuo o una tubería.
- 40
10. Un proceso como el reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones 8 o 9, en donde el ácido, el clorato de metal alcalino y el agente reductor se suministran cerca de un extremo del reactor, mientras que la corriente de producto se retira en el otro extremo del reactor.
- 45
11. Un proceso como el reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en donde la corriente de producto del reactor que contiene dióxido de cloro comprende líquido, espuma y gas.
12. Una solución acuosa que comprende de aproximadamente 4 a aproximadamente 12 g/litro de dióxido de cloro y de aproximadamente 1,1 a aproximadamente 3,8 moles de sulfato por mol de ClO_2 , y en donde el pH de dicha solución acuosa es desde aproximadamente 0,1 hasta aproximadamente 1.

