

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 689 092**

51 Int. Cl.:

C25B 1/26 (2006.01)

C25B 3/06 (2006.01)

C02F 1/461 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.01.2008 PCT/US2008/000957**

87 Fecha y número de publicación internacional: **31.07.2008 WO08091678**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.01.2008 E 08713270 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.08.2018 EP 2106463**

54 Título: **Proceso y aparato para generar biocidas de haloamina**

30 Prioridad:

25.01.2007 US 698475

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
08.11.2018

73 Titular/es:

SOLENIS TECHNOLOGIES CAYMAN, L.P.
(100.0%)
Mühlentalstrasse 38
8200 Schaffhausen, CH

72 Inventor/es:

CHENG, HUAI, N.;
SHAROYAN, DAVID;
SINGLETON, FREDDIE, L. y
MAYER, MICHAEL, J.

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 689 092 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 y aparato para generar biocidas de haloamina

Esta invención se dirige a procesos (1) de múltiples pasos para la preparación de biocidas de haloamina en un aparato integrado en el que una especie donante de halógeno activo se genera de manera electroquímica y posteriormente se hace reaccionar con composiciones que contienen amina para formar un biocida de haloamina, (2) los biocidas de haloamina preparados de acuerdo con tales procesos, (3) aparatos integrados para la preparación de biocidas de haloamina de acuerdo con tales procesos, y (4) métodos de tratamiento de líquidos con biocida de haloamina preparado de acuerdo con dichos procesos para inhibir, reducir y/o controlar el crecimiento de microorganismos en el líquido tratado.

10 **Antecedentes**

La contaminación biológica del agua circulante en aplicaciones de papel y de pasta es un problema bien documentado. El crecimiento biológico en el agua circulante puede ensuciar las tuberías, acelerar la corrosión, atacar la madera, disminuir la transferencia de calor, bloquear los filtros, provocar imperfecciones en las hojas de papel, descomponer mezclas de apresto y provocar otras interferencias de proceso. Algas, hongos, bacterias y otros microorganismos que se encuentran en el agua circulante son la causa subyacente de tal contaminación. Varios factores contribuyen a la contaminación biológica y gobiernan su extensión. Estos factores incluyen la temperatura del agua, el pH del agua, las condiciones aeróbicas o anaeróbicas, la presencia o ausencia de luz, y la presencia o ausencia de nutrientes inorgánicos y orgánicos ya sea del aire aspirado en el sistema o de materiales de origen natural en el agua o se suministra de manera continua durante una operación de planta.

20 Con respecto a los procesos de purificación de agua, se puede hacer referencia a las Patentes US 2.882.210, US 2007/0007145, GB 2 368 838 y GB 532.242.

Las haloaminas son biocidas que reducen, inhiben y/o controlar de manera eficaz la proliferación de microorganismos causantes de la contaminación biológica en agua circulante muy conocidos. Los biocidas de haloaminas por lo general se generan por medio de la combinación de una solución de especie donante de halógeno activo (por ej., hipoclorito) con una composición que contiene amina (por ej., una solución de haluro de amonio). Por ejemplo, las Patentes de los Estados Unidos Núms. 5.976.386 y 6.132.628 de Barak describen la preparación de biocidas de haloamina a partir de hipoclorito y diversas sales de amonio para su uso en el tratamiento de líquidos para inhibir el crecimiento de microorganismos. En estas patentes, la solución de hipoclorito no se genera *in situ* en el aparato descrito, sino que se extrae de un depósito de la solución de preexistente. Estas especies donantes de halógeno activo, tales como hipohalitos, son oxidantes fuertes y corrosivos, lo que los hace difíciles y peligrosos de manejar, en especial en grandes cantidades. Además, estas especies se degradan, lo cual da como resultado soluciones de especie donante de halógeno activo que tienen potencia y eficacia disminuidas.

De acuerdo con la presente invención, los biocidas de haloamina para su uso en el tratamiento de líquidos para reducir, inhibir y/o controlar la proliferación de microorganismos se preparan por el uso de un aparato integrado que comprende una celda electroquímica y una cámara de mezcla en la que la especie donante de halógeno activo se genera de manera electroquímica bajo demanda en la celda electroquímica y, posteriormente, se mezcla con una composición que contiene amina en la cámara de mezcla. Por lo tanto, los problemas de degradación, manejo, transporte y seguridad se minimizan, ya que los depósitos de soluciones de especie donante de halógeno activo no tienen que ser llenados y mantenidos de acuerdo con la presente invención. Las ventajas adicionales de la presente invención incluyen la amplia gama de diversidad composicional posible, la flexibilidad del proceso, la mejora del control de proceso, y la generación y cierre de haloamina bajo demanda. Además, aquellos con experiencia en la técnica reconocerán que los procesos de la presente invención se pueden utilizar para el control microbiano en aplicaciones distintas de papel y pulpa, por ej., la desinfección de piscinas, el tratamiento de aguas municipales, el tratamiento de alimentos, y las aplicaciones farmacéuticas.

45 Las haloaminas se han generado de manera electroquímica en un solo paso en una celda electroquímica. Véase, por ej., C. Trembley *et al.*, *J. Chim. Phys.*; 90, 79 (1993) y Trembley *et al.*, *J. Chim. Phys.*, 91, 535 (1994). En "An Indirect method for the Electrosynthesis of Monochloroamine", B. V. Lyalin, *et al.*, *Russian Chem. Bull.*, 47, 1956 (1998), los intentos para generar de manera electroquímica monochloroamina (NH₂Cl) en un paso a partir de amoníaco en solución acuosa de sal de haluro resultaron en rendimientos no superiores a 0,1%. Lyalin también describe una preparación en dos pasos de NH₂Cl en sólo el 50% de rendimiento global. Una solución de NCl₃ en tetracloruro de carbono se genera de manera electroquímica de a partir de NH₄Cl en un aparato. Esta solución de NCl₃ se mezcla entonces con amoníaco en un segundo aparato para generar NH₂Cl. La Patente de los Estados Unidos. Núm. 3.776.825 de Jaroslav describe soluciones de monohaloamina acuosas generadas en una celda electroquímica cargada con una solución de sal de haluro y un compuesto que contiene amina para su uso en aplicaciones dentales. La especie donante de halógeno activo se genera de manera electroquímica y se convierte en hipohalito por medio de la introducción de hidróxido. El hipohalito reacciona *in situ* con el compuesto que contiene amina para formar monohaloamina. Ninguna de las referencias anteriores describe un proceso de preparación de biocida de haloamina por el uso de un aparato integrado que comprende una celda electroquímica y una cámara de mezcla en la que la especie donante de halógeno activo se generan de manera electroquímica bajo demanda.

Formas de realización de la invención

- La presente invención se refiere a un proceso para la preparación de biocida de haloamina en un aparato integrado que comprende una celda electroquímica y una cámara de mezcla, que comprende los pasos de (a) la carga de la celda electroquímica con una solución que comprende sal de haluro; (b) la generación electroquímica de por lo menos una especie donante de halógeno activo en la celda electroquímica; y (c) la combinación de la por lo menos una especie donante de halógeno activo con por lo menos una composición que contiene amina en dicha cámara de mezcla; en el que por lo menos una porción de la por lo menos una especie donante de halógeno activo reacciona con por lo menos una porción de la por lo menos una composición que contiene amina para formar un biocida de haloamina, de acuerdo con lo definido en la reivindicación 1.
- 5 Otra forma de realización es el proceso de la presente invención, en el que por lo menos una especie donante de halógeno activo comprende hipoclorito, ácido hipocloroso, o cualquier combinación de los mismos.
- Otra forma de realización es el proceso de la presente invención, en el que por lo menos una especie donante de halógeno activo comprende hipobromito, ácido hipobromoso, o cualquier combinación de los mismos.
- 10 Otra forma de realización es el proceso de la presente invención, en el que la por lo menos una composición que contiene amina comprende por lo menos una sal de amonio.
- Otra forma de realización es el proceso de la presente invención, en el que la por lo menos una composición que contiene amina se selecciona del grupo que consiste en amoníaco, hidróxido de amonio, sulfato de amonio, carbonato de amonio, fosfato de amonio, nitrato de amonio, haluro de amonio, o combinaciones de los mismos.
- 15 Otra forma de realización es el proceso de la presente invención, en el que la por lo menos una composición que contiene amina se selecciona del grupo que consiste en hidrazina, hidroxilamina, alquil hidrazina, alquil hidroxilamina, aril hidrazina, aril hidroxilamina, o combinaciones de los mismos.
- Otra forma de realización es el proceso de la presente invención, en el que la por lo menos una composición que contiene amina comprende por lo menos una amina orgánica.
- 20 Otra forma de realización es el proceso de la presente invención, en el que la por lo menos una amina orgánica se selecciona del grupo que consiste en dialquilhidantoína, ácido cianúrico, ácido isocianúrico, etilendiamina, etanolamina, dietilentriamina, piperidina, glucosamina, acetamida, formamida, metanosulfonamida, urea, succinimida, taurina, ácido sulfámico, β -alanina, glucuronamida, aminoácidos, y combinaciones de los mismos.
- Otra forma de realización es el proceso de la presente invención, en el que la por lo menos una composición que contiene amina comprende por lo menos una amina polimérica.
- 25 Otra forma de realización es el proceso de la presente invención, en el que la composición que contiene amina comprende una fuente de amina inorgánica y en el que por lo menos una especie donante de halógeno activo y la composición que contiene amina están presentes cada una en una concentración de aproximadamente 0,01 a 1,0% en peso.
- Otra forma de realización es el proceso de la presente invención, en el que la composición que contiene amina comprende una fuente de amina inorgánica y el pH está en el intervalo de aproximadamente 9,0 a aproximadamente 11,0.
- 30 Una forma de realización de referencia es el proceso en el que la celda electroquímica está dividida y comprende una cámara del ánodo y una cámara del cátodo, en el que la cámara del ánodo está separada de una cámara de mezcla a través de una partición que se puede abrir que comprende una membrana permeable a los aniones; y en el que el paso (c) se consigue por medio de (i) la apertura de la partición que se puede abrir durante un período de tiempo suficiente para permitir que la concentración de la por lo menos una especie donante de halógeno activo se equilibre entre la cámara del ánodo y la cámara de mezcla; (ii) el cierre de la partición que se puede abrir; y (iii) la transferencia de una composición que contiene amina a la cámara de mezcla.
- 35 Otra forma de realización de referencia es el proceso en el que la celda electroquímica está dividida y comprende una cámara del ánodo y una cámara del cátodo, en el que cada cámara está conectada a un primer y un segundo conducto, respectivamente, en el que el primer conducto actúa como una cámara de mezcla y en el que el paso (c) se consigue por medio de (i) la transferencia de la por lo menos una especie donante de halógeno activo desde la cámara del ánodo como una corriente a través del primer conducto; (ii) la transferencia del hidróxido generado de manera electroquímica a partir de la cámara del cátodo como una corriente a través del segundo conducto; (iii) la fusión de la corriente del punto (ii) con una corriente de por lo menos una composición que contiene amina; y (iv) la fusión de la corriente del punto (iii) con la corriente del punto (i).
- 40 Otra forma de realización de referencia es el proceso en el que la celda electroquímica está dividida y comprende una cámara del ánodo y una cámara del cátodo, en el que la cámara del ánodo está conectada a un conducto que actúa como una cámara de mezcla y en el que el paso (c) se consigue por medio de (i) la transferencia de la por lo

menos una especie donante de halógeno activo desde la cámara del ánodo como una corriente a través del conducto; y (ii) la fusión de la corriente del punto (i) con una corriente de por lo menos una composición que contiene amina.

5 Otra forma de realización es el proceso de la presente invención, en el que la por lo menos una composición que contiene amina es amoníaco a un pH de aproximadamente 2 o inferior y en el que el proceso además comprende un paso (d) adicional de la fusión de la corriente del punto (ii) con una corriente que comprende una solución de amoníaco a un pH de aproximadamente 7 o superior.

10 Otra forma de realización es el proceso de la presente invención, en el que la por lo menos una composición que contiene amina es amoníaco a un pH de aproximadamente 10,5 y en el que el proceso además comprende un paso (d) adicional de la fusión de la corriente del punto (ii) con una corriente que comprende una solución de haluro de sodio a un pH de aproximadamente 10,5.

15 Otra forma de realización es el proceso de la presente invención, en el que la por lo menos una composición que contiene amina es una amina orgánica en un pH de aproximadamente 10,5 y en el que el proceso además comprende un paso (d) adicional de la fusión de la corriente del punto (ii) con una corriente que comprende una solución de haluro de sodio a un pH de aproximadamente 10,5.

20 De acuerdo con el proceso de la presente invención, la celda electroquímica no está dividida y comprende un ánodo y un cátodo que se encuentran en la celda a una distancia el uno del otro suficiente para minimizar la degradación de la especie donante de halógeno activo, en el que un conducto que actúa como una cámara de mezcla se conecta a la celda en el punto próximo al ánodo, y en el que el paso (c) se consigue por medio de (i) la transferencia de la por lo menos una especie donante de halógeno activo desde la celda como una corriente a través del conducto; y (ii) la fusión de la corriente del punto (i) con una corriente de por lo menos una composición que contiene amina.

25 Incluso otra forma de realización de referencia es un aparato integrado para la preparación de biocida de haloamina que comprende (a) una celda electroquímica que comprende un ánodo y un cátodo, en el que dicha celda está dividida por una membrana semipermeable situada entre dicho ánodo y dicho cátodo para formar una cámara del ánodo y una cámara del cátodo, (b) una cámara de mezcla, y (c) una fuente de alimentación conectada a dicho ánodo y dicho cátodo.

Aún otra forma de realización de referencia es un método de tratamiento de un líquido que comprende el paso de la adición de un biocida de haloamina preparado de acuerdo con los procesos anteriores a dicho líquido en una cantidad efectiva para reducir, controlar y/o inhibir el crecimiento de microorganismos en el mismo.

30 **Breve descripción de las figuras**

Una comprensión más completa de la presente descripción se puede derivar con referencia a los diferentes ejemplos de forma de realización que se describen en conjunción con las figuras adjuntas, en las que los números iguales denotan elementos iguales, y en las que:

35 La Figura 1 representa un diagrama de bloques que ilustra una forma de realización de ejemplo de un aparato integrado para la preparación de biocida de haloamina como una forma de realización de referencia;

La Figura 2 representa un diagrama de bloques que ilustra una forma de realización de ejemplo de un aparato integrado para la preparación de biocida de haloamina como una forma de realización de referencia;

La Figura 3 representa un diagrama de bloques que ilustra una forma de realización de ejemplo de un aparato integrado para la preparación de biocida de haloamina como una forma de realización de referencia;

40 La Figura 4 representa un diagrama de bloques que ilustra una forma de realización de ejemplo de un aparato integrado para la preparación de biocida de haloamina como una forma de realización de referencia;

La Figura 5 representa un diagrama de bloques que ilustra una forma de realización de ejemplo de un aparato integrado para la preparación de biocida de haloamina de acuerdo con la presente invención;

45 La Figura 6 representa un diagrama de bloques que ilustra una forma de realización de ejemplo de un aparato integrado para la preparación de biocida de haloamina como una forma de realización de referencia.

Descripción

50 La presente invención se dirige a procesos de múltiples pasos para la preparación de biocidas de haloamina por el uso de un aparato integrado. De acuerdo con lo utilizado en la presente memoria y a menos que se indique lo contrario, (1) una "haloamina" es un compuesto químico que contiene uno o más enlaces "N-X", en los que X es cloro, bromo o yodo, y (2) un "biocida" es un agente añadido a un líquido para disminuir la actividad y el conteo de números de los microorganismos contenidos en el mismo. Por medio de la disminución de la actividad y el conteo de números de microorganismos en el líquido tratado, se logra la inhibición, la reducción, y/ el control del crecimiento de microorganismos en el líquido.

Los procesos de múltiples pasos de la presente invención para la preparación de biocidas de haloamina se llevan a cabo en un aparato integrado que comprende una celda electroquímica y una cámara de mezcla y comprende los pasos de (1) la carga de la celda electroquímica con una solución que comprende sal de haluro; (2) la generación electroquímica de por lo menos una especie donante de halógeno activo en la celda electroquímica; y (3) la combinación de la por lo menos una especie donante de halógeno activo con por lo menos una composición que contiene amina en la cámara de mezcla; en el que por lo menos una porción de la por lo menos una especie donante de halógeno activo reacciona con por lo menos una porción de la por lo menos una composición que contiene amina para formar un biocida de haloamina.

Cualquier sal de haluro o cualquier combinación de las mismas se puede utilizar en los procesos anteriores. De acuerdo con lo utilizado en la presente memoria y a menos que se indique lo contrario, una "sal de haluro" es una sal en la que el contraión negativo (es decir, anión) es cloruro, bromuro o yoduro. Con preferencia, la sal de haluro comprende una sal de haluro de metal alcalino, una sal de haluro de metal alcalinotérreo, o cualquier combinación de las mismas. Con mayor preferencia, la sal de haluro comprende haluro de litio, haluro de sodio, haluro de potasio, haluro de magnesio, haluro de calcio, o cualquier combinación de los mismos. Con mayor preferencia, la sal de haluro es cloruro de sodio, bromuro de sodio, o cualquier combinación de los mismos. Por otra parte, una fuente barata y abundante de la solución de sal de haluro que se puede utilizar en los procesos de la presente invención es agua de mar.

La especie donante de halógeno activo se genera de manera electroquímica cuando una corriente eléctrica pasa a través de la celda electroquímica después de haber sido cargada con una solución que comprende sal de haluro. A menos que se indique lo contrario en la presente memoria, los términos "especie donante de halógeno activo" y "donante de halógeno" se utilizan de manera intercambiable y tienen el mismo significado a lo largo de toda la memoria descriptiva. De acuerdo con lo utilizado en la presente memoria y a menos que se indique lo contrario, los términos "electroquímico" y "de manera electroquímica" se definen como el uso de la tensión y la corriente eléctrica para efectuar una transformación química. La siguiente reacción se puede producir cuando una solución que comprende una sal de haluro se somete a una corriente eléctrica en una celda electroquímica:



en el que X es Cl, Br o I. Una vez generado, X_2 puede reaccionar posteriormente de acuerdo con lo presentado a continuación:



Estas reacciones son ilustrativas y no limitan de ninguna manera la presente invención. Los donantes de halógeno de acuerdo con la presente invención incluyen, pero no se limitan a, X_2 , HOX y OX^{\ominus} ; en el que X es igual a Cl, Br, o I. Los parámetros que afectan a las reacciones exactas que tienen lugar en una celda electroquímica dada incluyen, pero no se limitan a, el diseño de la celda, el tipo de electrodo, la tensión, la corriente, la concentración del reactivo, la temperatura y el pH. El rendimiento de HOCl se mejora por el uso de electrodos de titanio recubiertos con dióxido de rutenio). El grado de la disociación de HOX a OX^{\ominus} y H^{\oplus} es dependiente del pH. Para la presente invención, la por lo menos una especie donante de halógeno activo con preferencia comprende por lo menos un hipohalito, por lo menos un ácido hipohaloso, o cualquier combinación de los mismos. Los ácidos hipohalosos pueden ser ácido hipocloroso, ácido hipobromoso, ácido hipoyodoso, o cualquier combinación de los mismos. Con mayor preferencia, la por lo menos una especie donante de halógeno activo comprende hipoclorito, ácido hipocloroso, hipobromito, ácido hipobromoso, o cualquier combinación de los mismos. Estos donantes de halógeno se pueden generar de manera electroquímica bajo demanda en un modo continuo (por ej., a través de una tubería o tubo de flujo), un modo por lotes o un modo por semilotes (por ej., de manera periódica a través de inyecciones en la fuente de amina).

Las composiciones que contienen amina de la presente invención comprenden por lo menos una fuente de amina inorgánica, por lo menos una fuente de amina orgánica, por lo menos una fuente de amina polimérica, o cualquier combinación de las mismas. De acuerdo con lo utilizado en la presente memoria y a menos que se indique lo contrario, se define una "fuente de amina" como cualquier compuesto que contiene por lo menos un grupo $-NH_2$ o $-NH-$. Con preferencia, las composiciones que contienen amina comprenden soluciones de por lo menos una fuente de amina inorgánica, por lo menos una fuente de amina orgánica, por lo menos una fuente de amina polimérica, o cualquier combinación de las mismas. Con mayor preferencia, las composiciones que contienen amina comprenden soluciones acuosas de por lo menos una fuente de amina inorgánica, por lo menos una fuente de amina orgánica, por lo menos una fuente de amina polimérica, o cualquier combinación de las mismas.

Las fuentes de amina inorgánica que se pueden utilizar en los procesos de la presente invención incluyen, pero no se limitan a, amoníaco; hidróxido de amonio; hidrazina; hidroxilamina; sales de amonio, tales como fluoruro de amonio, cloruro de amonio, bromuro de amonio, yoduro de amonio, carbonato de amonio, sulfato de amonio, fosfato de amonio, y nitrato de amonio; o cualquier combinación de los mismos. El amoníaco, bromuro de amonio, cloruro

de amonio y sulfato de amonio son fuentes de amina inorgánica preferidas.

Las fuentes de amina orgánica que se pueden utilizar en los procesos de la presente invención incluyen, pero no se limitan a, dialquilhidantoína, en las que los grupos alquilo son grupos alquilo de C₁ a C₁₀ de cadena lineal, ramificada o cíclica, con preferencia dimetilhidantoína; ácido cianúrico; ácido isocianúrico; etilendiamina; dietilentriamina; trietilentetramina; etanolamina; piperidina; glucosamina; acetamida; formamida; metanosulfonamida; urea; succinimida; taurina; ácido sulfámico; β-alanina; glucuronamida; alquil hidrazinas, en las que los grupos alquilo son grupos alquilo de C₁ a C₁₀ de cadena lineal, ramificada o cíclica; aril hidrazinas, con preferencia fenil hidrazina; alquil hidroxilaminas, en las que los grupos alquilo son grupos alquilo de C₁ a C₁₀ de cadena lineal, ramificada o cíclica; aril hidroxilaminas, con preferencia fenilhidroxilamina; y aminoácidos, con preferencia glicina, lisina, glutamina, asparagina e histidina; o cualquier combinación de los mismos.

Las fuentes de amina polimérica que se pueden utilizar en los procesos de la presente invención incluyen, pero no se limitan a, poliaminas, (poli)vinilamina, (poli)etilenimina, adipato de (poli)dietilentriamina, quitosano, y quitina; o cualquier combinación de los mismos. Las fuentes de amina polimérica pueden ser de cualquier peso molecular, siempre y cuando sean solubles en agua.

Una vez generada de manera electroquímica, la por lo menos una especie donante de halógeno activo se combina con por lo menos una composición que contiene amina en la cámara de mezcla de cualquier manera y por cualquier medio conocido para aquéllos con experiencia en la técnica que da como resultado por lo menos una porción de la especie donante de halógeno activo que reacciona con por lo menos una porción de la composición que contiene amina para formar un biocida de haloamina.

En un ejemplo de referencia, un aparato comprende una celda electroquímica dividida que comprende una cámara del ánodo y una cámara del cátodo, en el que la cámara del ánodo está separada de una cámara de mezcla a través de una partición que se puede abrir que comprende con preferencia una membrana permeable de aniones. En este aparato, la cámara de mezcla se carga con la misma solución de sal de haluro que se utiliza para cargar la celda electroquímica. La composición que contiene donante de halógeno y amina se combinan por medio de (1) la apertura de la partición que se puede abrir durante un período de tiempo suficiente para permitir que la concentración del donante de halógeno se equilibre entre la cámara del ánodo y la cámara de mezcla, (2) el cierre de la partición que se puede abrir; y (3) la transferencia de una composición que contiene amina a la cámara de mezcla, con lo cual por lo menos una porción del donante de halógeno reacciona con por lo menos una porción de la composición que contiene amina para formar un biocida de haloamina.

De manera opcional en el ejemplo anterior, la cámara de mezcla se puede cargar con una solución de por lo menos una composición que contiene amina a un pH básico en lugar de la misma solución de sal de haluro que se utiliza para cargar la celda electroquímica. Una vez que se alcanza la concentración deseada de hipohalito generado de manera electroquímica, se abre la partición que se puede abrir, mientras que se deja la membrana permeable a los aniones en su lugar entre el ánodo y las cámaras de mezcla. Al ser anicónico, por lo menos una porción del hipohalito migrará a través de la membrana a la cámara de mezcla y reaccionará con por lo menos una porción de la composición que contiene amina por lo menos un biocida para producir haloamina. El biocida de haloamina es eléctricamente neutro y permanecerá en la cámara de mezcla, mientras que la partición está abierta. Una vez que la reacción está completa, la partición se cierra y el biocida de haloamina se elimina como una corriente a través de un conducto conectado a la cámara de mezcla.

En otro ejemplo de referencia, se utiliza un aparato que comprende una celda electroquímica dividida que comprende una cámara del ánodo y una cámara del cátodo, en el que la cámara del ánodo está conectada a un conducto para la eliminación de la solución de donante de halógeno, la cámara del cátodo está conectada a un conducto para la eliminación de la solución de hidróxido generado de manera electroquímica y el conducto de la cámara del ánodo también actúa como una cámara de mezcla. El donante de halógeno y la composición que contiene amina se combinan por medio de (1) la transferencia de la solución de donante de halógeno como una corriente desde la cámara del ánodo a través del conducto conectado, (2) la transferencia de la solución de hidróxido como una corriente desde la cámara del cátodo a través del conducto conectado, (3) la fusión de la corriente de solución de hidróxido con una corriente de por lo menos una composición que contiene amina para formar una corriente de por lo menos una composición que contiene amina a un pH elevado, y (4) la fusión de la corriente del punto (3) con la corriente del punto (1), tras lo cual por lo menos una porción del donante de halógeno reacciona con por lo menos una porción de la composición que contiene amina para formar un biocida de haloamina.

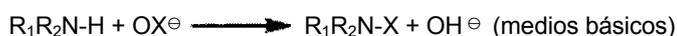
En otro ejemplo de referencia, se utiliza un aparato que comprende una celda electroquímica dividida que comprende una cámara del ánodo y una cámara del cátodo, en el que la cámara del ánodo está conectada a un conducto para la eliminación de la solución de donante de halógeno y en el que el conducto también actúa como una cámara de mezcla. El donante de halógeno y la composición que contiene amina se combinan por medio de (1) la transferencia de la solución de donante de halógeno como una corriente de la cámara del ánodo a través del conducto conectado y (2) la fusión de la corriente de donante de halógeno con una corriente de por lo menos una composición que contiene amina, después de lo cual por lo menos una porción del donante de halógeno reacciona con por lo menos una porción de la composición que contiene amina para formar un biocida de haloamina.

De manera opcional, este ejemplo puede comprender además el paso adicional de la fusión de la corriente resultante de biocida de haloamina con una corriente que comprende una segunda composición que contiene amina o una solución que comprende sal de haluro. Por ejemplo, para generar cloramina, una corriente de solución de donante de cloro se combina con una corriente de solución que comprende amoníaco a un pH de aproximadamente 2 o inferior. La corriente resultante de la solución de tricloramina se combina posteriormente con una corriente que comprende una solución de amoníaco a un pH de aproximadamente 7 o más alto para generar monocloroamina. Como otro ejemplo, una corriente de solución de donante de halógeno se combina con una corriente de una composición que contiene amina que comprende amoníaco o una amina orgánica en un pH de aproximadamente 10,5, seguido por la fusión de la corriente resultante de biocida de haloamina con una corriente que comprende una solución de haluro de sodio a un pH de aproximadamente 10,5. El haluro de sodio con preferencia es bromuro de sodio o yoduro de sodio.

De acuerdo con la invención, se utiliza un aparato que comprende una celda electroquímica no dividida que comprende un ánodo y un cátodo que se encuentran en la celda a una distancia el uno del otro suficiente para minimizar la degradación del donante de halógeno, en el que un conducto para la eliminación de la solución de donante de halógeno se conecta a la celda en el punto próximo al ánodo y en el que el conducto también actúa como una cámara de mezcla. El donante de halógeno y la composición que contiene amina se combinan por medio de (1) la transferencia de la solución de donante de halógeno como una corriente de la celda a través del conducto conectado (2) la fusión de la corriente de solución de donante de halógeno con una corriente de composición que contiene amina, con lo cual por lo menos una porción del donante de halógeno reacciona con por lo menos una porción de la composición que contiene amina para formar un biocida de haloamina. Esta forma de realización es en especial ventajosa para el uso de agua de mar como la solución de sal de haluro. El pH de la solución de hipoclorito se debe ajustar antes de la mezcla con la composición que contiene amina.

En todos los procesos anteriores, el flujo de solución desde la celda electroquímica, la cámara del ánodo y la cámara del cátodo puede ser periódico o continuo.

La reacción de hipohalito con un componente que contiene amina para formar un biocida de haloamina se puede ilustrar de acuerdo con lo presentado a continuación:



en las que

X = Cl, Br, o I

R¹ = X, H o un resto orgánico

R² = X, H o un resto orgánico

De acuerdo con los procesos de la presente invención, los donantes de halógeno se utilizan en concentraciones de solución de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 10,0, con preferencia de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 1,0% en peso como halógeno activo (es decir, halógeno molecular, ácido hipohaloso, o hipohalito) con base en el peso total de toda la solución que se somete a electrólisis en la celda electroquímica. Del mismo modo, las composiciones que contienen por lo menos una amina se utilizan en concentraciones de solución de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 10,0, con preferencia de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 1,0%, aproximadamente en peso de fuente de amina, con base en el peso total de la composición que contiene amina. Las concentraciones de solución de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 1,0%, tanto para el donante de halógeno como para la composición que contiene amina se prefieren cuando la composición que contiene amina comprende una fuente de amina inorgánica. Las concentraciones de solución de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 10,0%, tanto para el donante de halógeno como para la composición que contiene amina se prefieren cuando la composición que contiene amina comprende una fuente de amina orgánica.

Las concentraciones del biocida de haloamina generado serán diferentes dependiendo de su tipo y también de la temperatura y el pH de la solución resultante. Por ejemplo, la cloramina es estable a concentraciones de hasta aproximadamente 1000 ppm a un pH de aproximadamente 10 a aproximadamente 11. En concentraciones más altas o pH inferior, la cloramina se descompone de manera parcial. La cloramina de manera típica se utiliza a una concentración en el intervalo de 1 a 1000 ppm, con preferencia de 1 a 20 ppm para el tratamiento de líquidos. Otros biocidas de haloamina, tales como los preparados a partir de una fuente de amina orgánica, por lo general son más estables tanto a un pH ácido como básico y se pueden preparar a niveles de concentración de 10000 ppm o superior.

El biocida de haloamina preparado a partir de una fuente de amina inorgánica con preferencia se prepara y se mantiene a un pH en el intervalo de aproximadamente 7,0 a aproximadamente 11,0, con mayor preferencia a un pH en el intervalo de aproximadamente 9,0 a aproximadamente 11,0, y con la mayor de las preferencias a un pH en el intervalo de aproximadamente 10,5 a aproximadamente 11,0, antes de ser añadido al líquido a tratar. El biocida de

haloamina preparado a partir de una fuente de amina orgánica con preferencia se prepara y se mantiene a un pH en el intervalo de aproximadamente 2,0 a aproximadamente 11,0, con mayor preferencia a un pH en el intervalo de aproximadamente 5,0 a aproximadamente 9,0, y con la mayor de las preferencias a un pH en el intervalo de aproximadamente 6,0 a aproximadamente 7,0, antes de ser añadido al líquido a tratar.

- 5 Las temperaturas más altas aceleran la descomposición de los biocidas de haloamina. Por lo tanto, se recomienda que los donantes de halógeno se generen de manera electroquímica a temperaturas de aproximadamente 0 °C a aproximadamente 25 °C. El enfriamiento de la celda electroquímica se puede lograr por cualquier medio conocido por aquéllos con experiencia en la técnica, tales como baños de hielo para las celdas a pequeña escala e intercambiadores de calor para celdas a mayor escala.
- 10 Otro aspecto se dirige a biocidas de haloamina preparados de acuerdo con el proceso de la presente invención. Cuando el halógeno es cloro, el biocida de haloamina se describe de manera adecuada como un biocida de cloramina. Cuando el halógeno es bromo, el biocida de haloamina se describe de manera adecuada como un biocida de bromamina. Cuando el halógeno es yodo, el biocida de haloamina se describe de manera adecuada como un biocida de yodamina.
- 15 Los biocidas de haloamina preparados de acuerdo con el proceso de la presente invención pueden ser biocidas de haloamina polimérica o no polimérica que por lo general tienen una estructura de la fórmula (I):



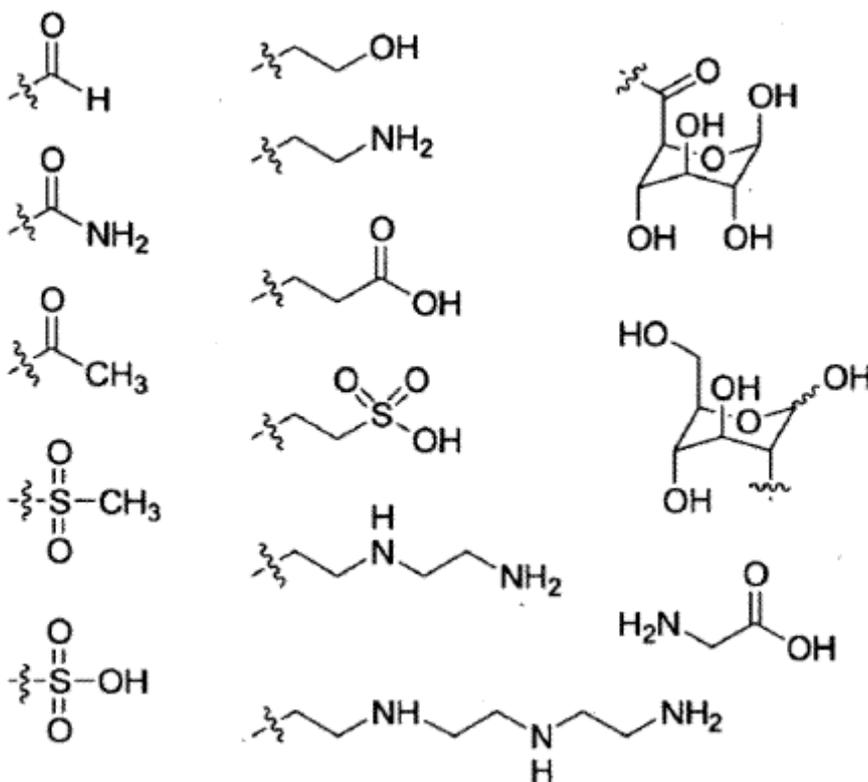
en la que

X = Cl, Br, o I

- 20 R¹ = X, H o un resto orgánico

R², = X, H o un resto orgánico.

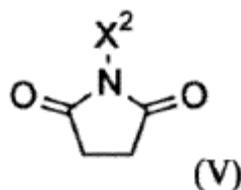
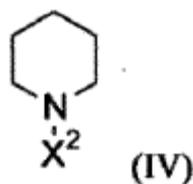
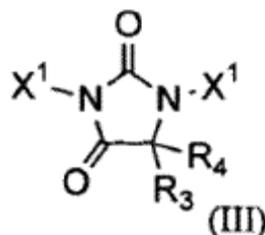
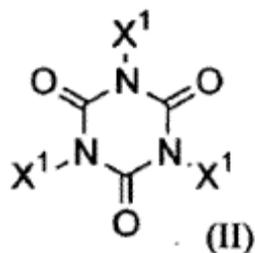
Los ejemplos de restos orgánicos incluyen, pero no se limitan a, los siguientes:



- 25 De manera opcional, cuando R₁ es -CH₂CH₂NH₂, R₂ puede ser -CH₂CH₂NH₂ o -CH₂CH₂NHCH₂CH₂NH₂ además de X o H. Además, el radical nitrógeno de los biocidas de haloamina preparados de acuerdo con el proceso de la presente invención de manera opcional puede ser parte de un anillo heterocíclico que comprende un total de cinco o

más radicales.

Los ejemplos de biocidas de haloamina cíclicos incluyen, pero no se limitan a, las estructuras de las fórmulas (II), (III), (IV) y (V):



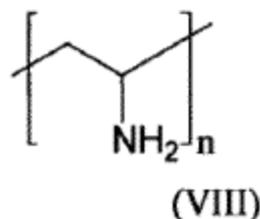
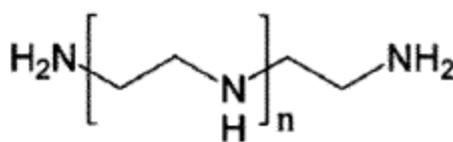
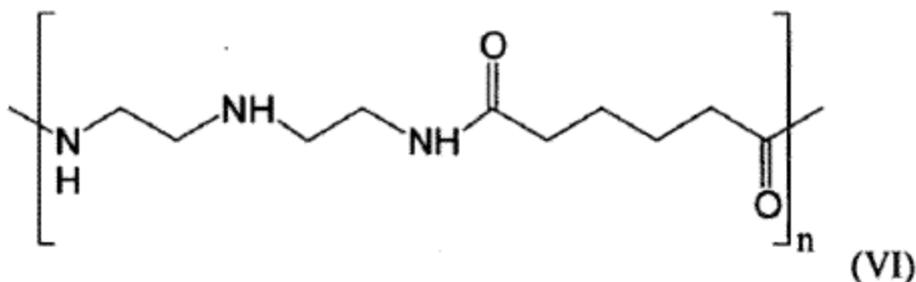
5 en las que

X¹ = Cl, Br, I, o H

X² = Cl, Br, o I

R₃ y R₄ = grupo alquilo C₁ a C₁₀

10 Los ejemplos de biocidas de haloamina polimérica incluyen, pero no se limitan a, las estructuras de las fórmulas (VI), (VII) y (VIII):



en las que n es igual a 10 a 400 para las estructuras de las fórmulas (VI) y 10 a 2000 para las estructuras de las fórmulas (VII) y (VIII).

15 Otro aspecto se dirige a aparatos para la preparación de biocidas de haloamina de acuerdo con los procesos de la presente invención. Tales aparatos comprenden (1) una celda electroquímica para la generación electroquímica de una solución de especie donante de halógeno activo conectada a (2) una cámara de mezcla para el mezclado de la solución de las especies de donante de halógeno activo generadas de manera electroquímica con una composición que contiene amina para generar una solución de biocida de haloamina.

20 Las celdas electroquímicas contienen un ánodo y un cátodo y se pueden construir a partir de materiales tales como vidrio y polímeros tales como polietileno, polipropileno, cloruro de (poli)vinilo, fluoruro de (poli)vinilideno, tetrafluoro de (poli)etileno y otros. Las celdas de acuerdo con la invención no están divididas. Una celda dividida tiene una separación hecha de una membrana semipermeable situada entre el ánodo y el cátodo que divide el interior de la celda en una cámara del ánodo y una cámara del cátodo. Las membranas semipermeables hechas de Nafion se

utilizan para obtener un donante de halógeno en rendimientos más altos y en mayor rendimiento de la corriente. En una celda electroquímica no dividida, el ánodo y el cátodo están situados a una distancia el uno del otro suficiente para minimizar la degradación del donante de halógeno.

5 De manera opcional, un intercambiador de calor puede estar unido a la celda electroquímica para enfriar la solución en el mismo. Esto es porque el calor generado por la electrólisis puede elevar la temperatura de la solución de donante de halógeno, lo que da como resultado alguna descomposición de la especie donante de halógeno activo.

Los ánodos se pueden construir a partir de titanio recubierto con dióxido de rutenio, carbono vítreo reticulado, grafito, platino u otros metales nobles. Los ánodos rutenio recubierto con dióxido de titanio se prefieren desde un punto de vista de la eficiencia y químico.

10 Los cátodos se pueden construir a partir de platino, acero inoxidable, níquel, y otros metales o aleaciones. Aquéllos con experiencia en la técnica reconocerán que los electrodos, en particular los ánodos, que tienen una mayor área de superficie, así como también la mezcla eficaz de la solución, mejorarán la eficiencia y el rendimiento de la generación electroquímica de los donantes de halógeno. Las celdas electroquímicas de manera opcional además comprenden dispositivos para el control del pH y la temperatura y para el mezclado, así como también para la
15 medición de la cantidad de biocida de haloamina presente. Los ánodos y los cátodos están conectados a una fuente de alimentación por medio de cables hechos de cualquier material que conduce una corriente eléctrica.

En las aplicaciones de proceso por lotes y semilotes, la cámara de mezcla puede (1) ser una cámara separada conectada a la celda electroquímica o la cámara del ánodo de la celda electroquímica a través de un conducto conectado en un extremo de la celda o la cámara del ánodo de la celda y en el otro extremo a la cámara de mezcla
20 o (2) estar unida directamente a la celda electroquímica o la cámara del ánodo de la celda electroquímica y separada por una partición que se puede abrir. En el modo por lotes y semilotes, la solución de donante de halógeno se transfiere desde la celda electroquímica o la cámara del ánodo de la celda electroquímica a través del conducto de conexión o por medio de la apertura de la partición que se puede abrir en la cámara de mezcla para el mezclado con la composición que contiene amina para generar el biocida de haloamina. Una vez generada, la solución de
25 biocida de haloamina se transfiere a través de un conducto hacia el líquido a tratar.

En aplicaciones de flujo continuo, un conducto unido a la celda o la cámara del ánodo de la celda para la transferencia de la solución de donante de halógeno también funciona como la cámara de mezcla. En el modo continuo, la solución de donante de halógeno se transfiere desde la celda electroquímica en el conducto, donde se mezcla con la composición que contiene amina para generar una corriente de solución de biocida de haloamina.
30 Esta corriente de solución de biocida de haloamina se transfiere a través del conducto hacia el líquido a tratar.

La composición que contiene amina se inyecta en la cámara de mezcla de uno o más depósitos conectados a la cámara de mezcla a través de uno o más conductos. La tasa de flujo de corriente de la composición que contiene amina se puede controlar por medio de una válvula adjunta al conducto. En las aplicaciones de modo discontinuo o semidiscontinuo, la composición que contiene amina se puede inyectar en la cámara de mezcla antes, después, o
35 de manera simultánea con la transferencia del donante de halógeno en la cámara de mezcla. En la aplicación de modo continuo, la composición que contiene amina se inyecta en el conducto mientras que una corriente de solución de donante de halógeno está pasando a través del conducto.

Las cámaras de mezcla anteriores además pueden comprender dispositivos para el control del pH, la temperatura y el mezclado, así como también para la medición de la concentración del biocida de haloamina.

40 Las bombas pueden estar conectadas a los conductos para transferir la solución de donante de halógeno desde la celda en el conducto. De manera opcional, un intercambiador de calor puede estar unido al conducto en un punto corriente abajo de la bomba para enfriar la corriente de solución. Una bomba de este tipo también se puede utilizar para controlar la tasa de flujo de corriente a través del conducto. Sin embargo, una válvula de manera opcional puede estar unida al conducto para controlar la tasa de flujo de corriente a través del conducto.

45 La FIG. 5 es un diagrama de bloques que ilustra una forma de realización del aparato para su uso en la generación del biocida de haloamina de acuerdo con los procesos de la presente invención. La FIG. 1, la FIG. 2, la FIG. 3, la FIG. 4 y la FIG. 6 son diagramas de bloques que ilustran formas de realización del aparato de referencia para su uso en la generación del biocida de haloamina. Estas Figuras no están destinadas a limitar los aparatos de la presente invención de ninguna manera.

50 Los aparatos **10**, **10A**, **10B**, **10C**, **10D**, y **10E** que se ilustran en la FIG. 1, la FIG. 2, la FIG. 3, la FIG. 4, la FIG. 5 y la FIG. 6, respectivamente, son para el propósito de tratar una masa de líquido (indicada de manera esquemática con el número **12** en cada Figura), tal como agua que se utiliza en aplicaciones de pulpa y papel, para reducir, controlar y/o inhibir el crecimiento de microorganismos en la misma. Esto se consigue por medio de la adición al líquido en la ubicación **12** en cada Figura de un biocida de haloamina preparado por medio del mezclado *in situ* de dos
55 soluciones: (1) una solución de especie donante de halógeno activo generada de manera electroquímica en la celda electroquímica **14** en cada Figura, y (2) una solución de por lo menos una composición que contiene amina contenida en el depósito **16** en cada Figura.

En la FIG. 1, la celda electroquímica **14** se carga con una solución que comprende sal de haluro. La celda electroquímica **14** está dividida por una membrana semipermeable **18** en una cámara del ánodo **20A**, que contiene un ánodo **22A**, y una cámara del cátodo **20B**, que contiene un cátodo **22B**. El ánodo **22A** y el cátodo **22B** están conectados a la fuente de alimentación **24** por medio de cables **26A** y **26B**, respectivamente. Una vez que la celda electroquímica **14** se carga con la solución de sal de haluro, una solución de donante de halógeno se genera de manera electroquímica por medio de la activación de la fuente de alimentación **24** de manera tal que una corriente eléctrica pase a través de la celda electroquímica **14**.

Una vez generada, la solución de donante de halógeno se transfiere como una corriente desde la cámara del ánodo **20A** hacia el conducto **28**, al que está unida la bomba **30**. Una composición que contiene amina se transfiere desde el depósito **16** a través del conducto **32** hacia el conducto **28**. La tasa de flujo de corriente de la solución de composición que contiene amina es controlada por la válvula **34**. Una vez mezclado en el conducto **28**, el donante de halógeno reacciona con la composición que contiene amina para formar una corriente de solución de biocida de haloamina. Esta corriente se transfiere a la ubicación **12** a través del conducto **28** para tratar el líquido en la misma.

En el aparato **10A** de la FIG. 2, una solución de donante de halógeno se genera de manera electroquímica en la celda electroquímica **14** de la misma manera llevada a cabo en el aparato **10** de la FIG. 1. La cámara del ánodo **20A** de la celda electroquímica **14** está conectada a una cámara de mezcla **36**. La cámara del ánodo **20A** y la cámara de mezcla **36** están separadas la una de la otra por una partición que se puede abrir **38** que de manera opcional además comprende una membrana semipermeable. Esta partición que se puede abrir **38** está abierta cuando la celda electroquímica **14** se carga con una solución de sal de haluro, de manera tal que la cámara de mezcla **36** también se cargue con una solución de sal de haluro. La partición que se puede abrir **38** a continuación se cierra, antes de la generación electroquímica del donante de halógeno en la cámara del ánodo **20A**. Una vez que la generación electroquímica de donante de halógeno se completa, la partición que se puede abrir **38** se abre durante un período de tiempo suficiente para permitir que la concentración del donante de halógeno se equilibre entre la cámara del ánodo **20A** y la cámara de mezcla **36**.

Una vez que la concentración del donante de halógeno se ha equilibrado, el biocida de haloamina generado en la cámara de mezcla **36** por medio del cierre de la partición que se puede abrir **36** y la transferencia de la composición que contiene amina desde el depósito **16** hacia la cámara de mezcla **36** a través del conducto **32**. La tasa de flujo de corriente de la composición que contiene amina está controlada por la válvula **34** en el conducto **32**. Tras la mezcla, el donante de halógeno reacciona con la composición que contiene amina para formar una solución de biocida de haloamina. Esta solución se transfiere como una corriente desde la cámara de mezcla **36** hacia el conducto **28**, al que está unida la bomba **30**. La corriente de solución de biocida de haloamina se transfiere a la ubicación **12** a través del conducto **28** para tratar el líquido en la misma.

En el aparato **10B** de la FIG. 3, una solución de donante de halógeno se genera de manera electroquímica en la celda electroquímica **14** y se transfiere al conducto **28A** de la misma manera llevada a cabo en el aparato **10** de la FIG. 1. Una solución que comprende hidróxido generado de manera electroquímica se transfiere desde la cámara del cátodo **20B** a través del conducto **28B**, al que está unida la bomba **30B**. La fusión de las corrientes de solución de los conductos **28A** y **28B** en un único conducto **40** da como resultado una solución de donante de halógeno a un pH elevado.

El biocida de haloamina se genera en el conducto **40** por medio de la transferencia de la composición que contiene amina desde el depósito **16** hacia el conducto **40** a través del conducto **32**. La tasa de flujo de corriente de la composición que contiene amina es controlada por una válvula **34** en el conducto **32**. Tras la mezcla, el donante de halógeno reacciona con la composición que contiene amina para formar una corriente de solución de biocida de haloamina. Esta corriente de solución de biocida de haloamina se transfiere a la ubicación **12** a través del conducto **40** para tratar el líquido en la misma.

En el aparato **10C** de la FIG. 4, una solución de donante de halógeno se genera de manera electroquímica en la celda electroquímica **14** y se transfiere al conducto **28** de la misma manera llevada a cabo en el aparato **10** de la FIG. 1. La tasa de flujo de corriente en el conducto **28** puede ser controlada por la válvula **42**. Un primer biocida de haloamina se genera por medio de la transferencia de una primera composición que contiene amina a un pH ácido desde el depósito **16A** hacia el conducto **28** a través del conducto **32A**. La tasa de flujo de corriente de la primera composición que contiene amina es controlada por la válvula **34A** en el conducto **32A**. Tras la mezcla, el donante de halógeno reacciona con la primera composición que contiene amina para formar una corriente de primera solución de biocida de haloamina. La corriente de la primera solución de biocida de haloamina se transfiere entonces corriente abajo a través del conducto **28**. Una segunda solución de biocida de haloamina se genera entonces por medio de la transferencia de una segunda composición que contiene amina a un pH básico desde el depósito **16B** hacia el conducto **28** a través del conducto **32B**. La tasa de flujo de corriente de la segunda composición que contiene amina es controlada por la válvula **34B** en el conducto **32B**. Tras la mezcla, el primer biocida de haloamina reacciona con la segunda composición que contiene amina para formar una corriente de segunda solución de biocida de haloamina. Esta corriente de solución de biocida de haloamina se transfiere a la ubicación **12** a través del conducto **28** para tratar el líquido en la misma.

En el aparato **10D** de la FIG. 5, la celda electroquímica **14** se carga con una solución que comprende sal de haluro.

La celda electroquímica **14** no está dividida y el ánodo **22A** y el cátodo **22B** están situados a una distancia el uno del otro suficiente para minimizar la degradación del donante de halógeno generado de manera electroquímica en el cátodo. El ánodo **22A** y el cátodo **22B** están conectados a la fuente de alimentación **24** por medio de cables **26A** y **26B**, respectivamente. Una vez que la celda electroquímica **14** está cargada con una solución que comprende sal de haluro, una solución de donante de halógeno se genera de manera electroquímica por medio de la activación de la fuente de alimentación **24**, de manera tal que una corriente eléctrica pase a través de la celda electroquímica **14**.

Una vez generada, la solución de donante de halógeno se transfiere como una corriente hacia el conducto **28**, que está conectado a la celda electroquímica **14** en un punto próximo al ánodo **22A**. Una bomba **30** está unida al conducto **28**. La solución de biocida de haloamina se genera por medio de la transferencia de la composición que contiene amina desde el depósito **16** hacia el conducto **28** a través del conducto **32**. La tasa de flujo de corriente de la composición que contiene amina está controlada por la válvula **34** en el conducto **32**. Tras la mezcla, el donante de halógeno reacciona con la composición que contiene amina para formar una corriente de solución de biocida de haloamina, la corriente de solución de biocida de haloamina se transfiere a la ubicación **12** a través del conducto **28** para tratar el líquido en la misma. De manera opcional, un conducto **40** conectado en un extremo a la celda electroquímica **14** en un punto próximo al cátodo **22B** se puede utilizar para transferir la solución que comprende el hidróxido generado de manera electroquímica en el cátodo **22B** en el conducto **28**, donde, al mezclarse con la solución de donante de halógeno, eleva el pH de la solución.

El aparato **10E** de la FIG. 6 se puede utilizar para preparar el biocida de haloamina por medio de dos procesos diferentes. En el primer proceso, la solución de donante de halógeno se genera de manera electroquímica en la celda electroquímica **14** y se transfiere hacia el conducto **42A** de la misma manera llevada a cabo en el aparato **10** de la FIG. 1. La corriente de solución de donante de halógeno desde la cámara del ánodo **20A** se transfiere a través del conducto **42A**, al que está unida una bomba **44A** y el intercambiador de calor **46A**, hacia el depósito **48A**, que está equipado con un agitador **50A** para mezclar la solución y un medidor del pH **52A** para controlar el pH. La tasa de flujo de corriente en el conducto **42A** está controlada por la válvula **54A**. La solución de donante de halógeno en el depósito **48A** se recicla de nuevo en la cámara del ánodo **20A** a través del conducto **56A** hasta que se alcanza la concentración deseada del donante de halógeno.

Una vez que se alcanza la concentración deseada del donante de halógeno, la solución de donante de halógeno en el depósito **48A** se transfiere como una corriente hacia el conducto **28A**, al que está unida la bomba **30A**. La tasa de flujo de corriente del depósito **48A** es controlada por la válvula **58A**. El biocida de haloamina se genera por medio de la transferencia de una corriente de composición que contiene amina desde el depósito **16A** hacia el conducto **28A** a través del conducto **32A**. La tasa de flujo de corriente desde el depósito **16A** es controlada por la válvula **34A**. Tras la mezcla, el donante de halógeno reacciona con la composición que contiene amina para formar una corriente de solución de biocida de haloamina. Esta corriente de solución de biocida de haloamina se transfiere a través del conducto **28A** al depósito **60**, que está equipado con un agitador **50C** para mezclar la solución y un medidor de pH **52C** para controlar el pH, donde se mantiene hasta su uso. La solución de biocida de haloamina en el depósito **60** se transfiere a la ubicación **12** a través del conducto **62** para tratar el líquido en la misma.

En el segundo proceso, la solución de donante de halógeno se prepara de acuerdo con lo descrito en el primer proceso anterior, sino que se transfiere desde el depósito **48A** como una corriente a través del conducto **28A** al depósito **60**, que actúa en este proceso como una cámara de mezcla. Una solución que comprende hidróxido se genera de manera electroquímica en la cámara del cátodo **20B** al mismo tiempo que el donante de halógeno está siendo generado de manera electroquímica en la cámara del ánodo **20A**. La solución que comprende hidróxido se transfiere desde la cámara del cátodo **20B** a través del conducto **42B**, al que está unida una bomba **44B** y el intercambiador de calor **46B**, hacia el depósito **48B**, que está equipado con un agitador **50B** para mezclar la solución y un medidor de pH **52B** para controlar el pH. La tasa de flujo de corriente en el conducto **42B** está controlada por la válvula **54B**. La solución que comprende hidróxido en el depósito **48B** se recicla de vuelta a la cámara del cátodo **20B** a través del conducto **56B** hasta que se alcanza la concentración deseada de hidróxido.

Una vez que se alcanza la concentración deseada de hidróxido, la solución que comprende hidróxido en el depósito **48B** se transfiere como una corriente al conducto **28B**, a la que está unida la bomba **30B**. La tasa de flujo de corriente desde el depósito **48B** está controlada por la válvula **58B**. La composición que contiene amina a un pH elevado se genera por medio de la transferencia de una corriente de composición que contiene amina desde el depósito **16B** hacia el conducto **28B** a través del conducto **32B**. La tasa de flujo de corriente desde el depósito **16B** está controlada por la válvula **34B**. Esta corriente de composición que contiene amina a un pH elevado se transfiere a través del conducto **28B** al depósito **60**. El donante de halógeno en el depósito **60** reacciona con la composición que contiene amina a un pH elevado para formar una solución de biocida de haloamina, donde se mantiene hasta su uso. La solución de biocida de haloamina en el depósito **60** se transfiere a la ubicación **12** a través del conducto **62** para tratar el líquido en la misma.

Otro aspecto se dirige a un método de tratamiento de líquidos con biocidas de haloamina preparados de acuerdo con los procesos de la presente invención con el fin de reducir, controlar y/o inhibir el crecimiento de microorganismos presentes en el líquido. Este método de tratamiento comprende el paso de adición de biocida de haloamina preparado de acuerdo con los procesos anteriores a los líquidos en una cantidad efectiva para reducir, controlar y/o inhibir el crecimiento de microorganismos en el mismo. De acuerdo con lo utilizado en la presente

- memoria y a menos que se indique lo contrario, tal "tratamiento" abarca la reducción, el control y/o la inhibición del crecimiento de microorganismos; el control y/o la prevención de la contaminación biológica; la limpieza; la desinfección; la purificación; y/o la esterilización. De este modo, las aplicaciones específicas del presente método de tratamiento incluyen: el control y/o la prevención de la contaminación biológica de las aguas circulantes; la limpieza y/o la desinfección de aguas recreativas, tales como piscinas; y la purificación y la esterilización de aguas municipales. Con preferencia, la concentración de la dosis del biocida de haloamina utilizado en el tratamiento de aguas blancas de una fábrica de papel es de aproximadamente 0,1 ppm a aproximadamente 10 ppm. Con mayor preferencia, la concentración de la dosis de biocida de haloamina para el tratamiento de aguas blancas de una fábrica de papel es de aproximadamente 0,5 ppm a aproximadamente 2 ppm.
- Los microorganismos cuyo crecimiento se puede reducir, controlar y/o inhibir por medio de este método de tratamiento incluyen, pero no se limitan a, algas, hongos, bacterias y otras formas simples de vida. Muchos géneros y especies de bacterias se pueden encontrar en aguas blancas de una fábrica de papel. La composición de la comunidad bacteriana en un sistema de aguas blancas de una fábrica de papel depende de muchos factores, tales como la fuente del agua utilizada para procesar el papel, la temperatura, el pH, y los aditivos utilizados para hacer el papel. Los ejemplos de bacterias que se encuentran comúnmente en las aguas blancas de una fábrica de papel cuyo crecimiento se puede reducir, controlar y/o inhibir por medio del presente método de tratamiento incluyen, pero no se limitan a, *Klebsiella pneumonia*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Curtobacterium flaccumfaciens*, *Burkholderia cepacia*, *Bacillus maroccanus* y *Pseudomonas glathei*.
- Se cree que aquéllos con experiencia en la técnica pueden utilizar la presente invención en mayor medida sin elaboración adicional más allá de la divulgación de la descripción precedente. Por lo tanto, los siguientes ejemplos de referencia se deben interpretar meramente como ilustrativos.

Ejemplos

La generación electroquímica de especies donantes de halógeno activo se lleva a cabo por el uso de un equipo de BAS Analytical, que incluye BAS Epsilon, un reforzador de potencia PWR-3 y una celda electrolítica con 100 ml de volumen. A menos que se indique lo contrario, se utilizan electrodos de titanio con recubrimiento especial de dióxido de rutenio (RuO_2/Ti) como el ánodo para la generación electroquímica de especies donantes de cloro activo. A menos que se indique lo contrario, se utilizan electrodos de gasa de platino como el ánodo para la generación electroquímica de especies donantes de bromo activo. Se utiliza una bobina de platino como el cátodo en todos los ejemplos. Una barrera especialmente diseñada hecha de membrana Nafion se coloca entre los electrodos en las celdas electroquímicas divididas.

La generación electroquímica de especies donantes de cloro activo se lleva a cabo a un potencial de 2,0 V (relativo al electrodo de referencia Ag/AgCl donde $E_{\text{Ag}/\text{AgCl}} = 0,196$ V), de acuerdo con lo determinado a partir de experimentos de voltametría cíclica. La generación electroquímica de especies donantes de bromo activo se lleva a cabo a un potencial de 1,5 V, de acuerdo con lo determinado a partir de experimentos de voltametría cíclica. Se utiliza una corriente máxima de 1,0 A para la mayoría de las ejecuciones de generación electroquímica de las especies donantes de halógeno activo.

La generación electroquímica de todas las especies de donante de halógeno activo se lleva a cabo en un baño de hielo/agua a 0 °C. A menos que se indique lo contrario, las partes alícuotas de la solución de cámara del ánodo se eliminan cada 30 minutos durante 2 horas y después cada 60 minutos durante 2 horas adicionales para determinar la concentración de las especies de donante de halógeno activo y el pH. Las concentraciones de haloamina se determinan por el uso de un kit de prueba de Hach. Los rendimientos se calculan a partir de las lecturas de Hach. En algunos Ejemplos, las concentraciones de las especies de haloamina se confirman por medio de espectroscopía UV-VIS y titulación yodométrica.

Ejemplo 1

Se prepara monocloramina en un modo por lotes en un aparato integrado que comprende (1) una celda electroquímica dividida conectada a una fuente de alimentación, (2) una cámara de mezcla cargada con 40 ml de una solución acuosa de amoníaco 200 mmol/L a un pH de 12,7, y (3) un conducto que conecta la cámara del ánodo de la celda electroquímica con la cámara de mezcla. La celda electroquímica se carga con 100 ml de una solución acuosa de NaCl 1,0 M. Se generan 100 ml de una solución acuosa 150 mmol/L de especie donante de cloro activo a un pH de 3,8 de manera electroquímica por medio del paso de una corriente eléctrica a través de la celda. 40 ml de la solución de especie donante de cloro activo, se combina a granel con la solución acuosa de amoníaco para formar monocloramina por medio del paso de la cámara del ánodo a la cámara de mezcla a través del conducto. La monocloramina se produce en aproximadamente 40% de rendimiento y a una concentración de solución de aproximadamente 2.150 ppm (30 mmol/L). El pH de la solución de monocloramina resultante es de 10,0. Se observa algo de burbujeo durante la reacción, lo que indica una descomposición parcial. Esto es probablemente debido a la solubilidad limitada de la cloramina en medios acuosos. Como resultado, se diluyen las soluciones de HOCl de los Ejemplos 2 y 3.

Ejemplo 2

Se prepara monoclóramina en un modo por lotes de la misma manera que en el Ejemplo 1. La solución de especie donante de cloro activo generada de manera electroquímica se diluye a aproximadamente 1.950 ppm (27,5 mmol/L) para formar aproximadamente 100 ml de una solución diluida. Esta solución diluida se combina a granel con 100 ml de una solución acuosa de amoníaco 50 mmol/L a un pH de 12,70 por medio del paso de la cámara del ánodo a la cámara de mezcla a través del conducto. Se generan 200 ml de una solución de monoclóramina 12,8 mmol/L en un rendimiento del 93%. El pH de la solución de monoclóramina resultante es de 12,6.

Ejemplo 3

Se prepara monoclóramina en un modo continuo por el uso del aparato de la Figura 1. Se generan 100 ml de una solución acuosa de especie donante de cloro activo 22,8 mmol/L de la misma manera que en el Ejemplo 2. El pH de esta solución diluida es de 3,25. La solución diluida se transfiere desde la cámara del ánodo a través del conducto conectado como una corriente a una presión de corriente de 25 ml/min y se mezcla con una corriente de 100 ml de una solución acuosa de amoníaco 50 mmol/L a un pH de 12,70 a una presión de corriente de 25 ml/min. A este ritmo, la mezcla de las dos corrientes demora aproximadamente 4 minutos para completarse. Se genera monoclóramina como una solución acuosa 9,5 mmol/L en un rendimiento del 83%. El pH de la mezcla resultante cambia de 12,15 a 12,65 durante la mezcla.

Ejemplo 4

Se prepara N-cloroetilendiamina en un modo por lotes por el uso del aparato del Ejemplo 1. La celda electroquímica dividida se carga con 100 ml de una solución acuosa de NaCl 1.0M. Se generan 100 ml de una solución acuosa de especie donante de cloro activo de aproximadamente 130 mmol/L (13.000 ppm) a un pH de 3,8 de manera electroquímica por medio del paso de una corriente eléctrica a través de la celda durante una hora. La solución de especie donante de cloro activo se transfiere desde la cámara del ánodo a través del conducto conectado y se combina a granel con un volumen igual de solución de etilendiamina 0,5 M contenida en la cámara de mezcla conectada, para producir un aproximadamente 77 mmol/L (5.500 ppm) de una solución acuosa de N-cloroetilendiamina en un rendimiento del 85%. El espectro de UV-VIS de una muestra contiene una banda a 250 nm para las especies de etilendiamina cloradas.

Ejemplo 5

Se prepara monoclóramina en un modo por lotes en un aparato integrado que comprende (1) una celda electroquímica dividida conectada a una fuente de alimentación, (2) una cámara de mezcla, (3) un conducto que conecta la cámara del ánodo de la celda electroquímica a la cámara de mezcla, y (4) un conducto que conecta la cámara del cátodo de la celda electroquímica a la cámara de mezcla. La celda electroquímica dividida se carga con 100 ml de una solución acuosa de NaCl 1,0 M. Se generan 100 ml de una solución acuosa de especie donante de cloro activo 150 mmol/L a un pH 3,8 de manera electroquímica en la cámara del ánodo y 3 ml de una solución de NaOH acuosa concentrada a un pH mayor que 13 de manera electroquímica en la cámara del cátodo por medio del paso de una corriente eléctrica a través de la celda. Las soluciones respectivas se transfieren desde las cámaras del ánodo y el cátodo a través de los conductos conectados a la cámara de mezcla, donde se mezclan para producir aproximadamente 103 ml de una solución acuosa de NaOCl a un pH de 12,45. Esta solución se diluye luego a una concentración de aproximadamente 25 mmol/L. La solución de NaOCl se combina a granel con un volumen igual de una solución acuosa de amoníaco 50 mmol/L a un pH de 10,80, para producir una solución acuosa de monoclóramina de aproximadamente 12,5 mmol/L en un rendimiento casi cuantitativo. El pH de la solución de monoclóramina acuosa es 12,10. Los espectros UV-VIS de una muestra contienen una banda a 245 nm para la monoclóramina.

Ejemplo 6

El proceso del Ejemplo 5 se lleva a cabo en un modo continuo por el uso del aparato de la Figura 3. Se generan 100 ml de una solución acuosa de especie donante de cloro activo 25 mmol/L de la misma manera que en el Ejemplo 5. Se retira la solución de especie donante de cloro activo de la cámara del ánodo a través del conducto conectado como una corriente a una presión de corriente de 25 ml/min y se mezcla con una corriente de 100 ml de una solución acuosa de amoníaco 50 mmol/L a una presión de corriente de 25 ml/min. A este ritmo, la mezcla de las dos corrientes demora aproximadamente 4 minutos para completarse. El pH de la mezcla cambia de 12,17 a 12,37. Se producen 200 ml de monoclóramina como una solución acuosa 11,4 mmol/L por este proceso en un rendimiento del 90%. El pH de la solución de monoclóramina acuosa es 12,35. El espectro UV-VIS de una muestra contiene una banda a 245 nm para la monoclóramina.

Ejemplo 7

El proceso del Ejemplo 5 se lleva a cabo por el uso de solución acuosa de NaBr como la fuente de haluro. La celda electroquímica dividida se carga con 100 ml de una solución acuosa de NaBr 0,5 M. En el transcurso de 1 hora, se generan 100 ml de una solución acuosa de especie donante de bromo activo 110 mmol/L a un pH de 8,0 de manera electroquímica en la cámara del ánodo y se generan aproximadamente 3 ml de una solución acuosa de NaOH a un pH 11,0 de manera electroquímica en la cámara del cátodo, por medio del paso de una corriente eléctrica a través de la celda. Las soluciones respectivas se transfieren desde las cámaras del ánodo y el cátodo a través de los

conductos conectados y se mezclan para producir una solución acuosa de predominantemente NaOBr a un pH de 10,7. 100 ml de esta solución NaOBr acuosa se combina a granel con 100 ml de una solución acuosa de amoníaco 100 mmol/L a un pH de 12,60 contenida en la cámara de mezcla. Se generan 200 ml de una solución de monobromamina 1 mmol/L acuosa en un rendimiento del 7%.

5 *Ejemplo 8*

El Ejemplo 7 se repite por el uso de una solución de NaOBr diluido. 100 ml de una solución de NaOBr 25 mmol/L, se combina a granel con un exceso de 20 veces de amoníaco (100 ml, 500 mmol/L, pH 12,6) para producir monobromamina en un rendimiento del 15%. El espectro UV-VIS contiene una banda a 278 nm de monobromamina, NH₂Br.

10 *Ejemplo 9*

Se prepara monocloraamina en un modo continuo por el uso del aparato de la Figura 4. La celda electroquímica dividida se carga con 100 ml de una solución acuosa de NaCl 1,0 M. Se generan 100 ml de una solución acuosa de especie donante de cloro activo 170 mmol/L que tiene un pH de 4,00 de manera electroquímica por medio del paso de una corriente eléctrica a través de la celda. 80 ml de esta solución se transfieren desde la cámara del ánodo a través del conducto conectado como una corriente a una presión de corriente de 25 ml/min y se mezcla con una corriente de 100 ml de una solución acuosa acidificada de NH₄Cl 200 mmol/L a un pH de 1,85 a una presión de corriente de 25 ml/min para producir una solución acuosa de NCl₃ 14 mmol/L a un pH de 1,65 con un rendimiento aproximado del 50%. Esta corriente de NCl₃ se mezcla posteriormente en un punto más abajo en el conducto con una corriente de 200 ml de una solución acuosa de NH₃ 100 mmol/L a un pH de 12,80, para producir una solución acuosa de dicloroamina y monocloraamina. Se genera monocloraamina en un rendimiento del 25% a una concentración de 8,5 mmol/L. El pH de la solución final es de 10,50. Los rendimientos son significativamente más bajos sin estricto control del pH de las condiciones de reacción (es decir, la solución de NH₄Cl se mantiene y se añade a un pH bajo y una solución de NH₃ se mantiene y se añade a un pH alto). Los espectros UV-VIS de las muestras tomados después de la adición de la solución de NH₄Cl contienen bandas a 220 y 340 nm, lo que confirma la presencia de NCl₃. Los espectros UV-VIS de las muestras tomados después de la adición de la solución de NH₃ contienen bandas a 245 nm, lo que confirma la presencia de monocloraamina.

Ejemplo 10

Se produce monocloraamina en una concentración de 17 mmol/L de la misma manera de acuerdo con lo descrito en el Ejemplo 2 en un rendimiento casi cuantitativo, que después se somete a seis tratamientos separados de una solución de yoduro de potasio (adición de 0, 0,03, 0,09, 0,15, 0,50 y 1,00 equivalentes molares de yoduro con relación a la monocloraamina). En todas las adiciones, excepto la primera, se observa el color amarillo del ion yodo molecular. Los espectros UV-VIS demuestran la existencia tanto de yodo molecular como de monocloraamina en las muestras donde se añade poco yoduro (0,03 y 0,09 equivalentes), mientras que las muestras con cantidades mayores de yoduro (0,5 y 1,0 equivalentes) predominantemente contienen yodo molecular (con bandas UV a 288, 350 y 460 nm). La actividad biocida de las mezclas es menor que la de la monocloraamina pura.

Ejemplo 11

Se repite el Ejemplo 10, excepto que se añade bromuro de sodio. Se produce monocloraamina en una concentración de 17 mmol/L de la misma manera de acuerdo con lo descrito en el Ejemplo 2 en un rendimiento casi cuantitativo, que después se somete a cinco tratamientos separados de una solución de bromuro de sodio (adición de 0, 0,10, 0,25, 0,50 y 1,00 equivalentes molares de bromuro de sodio). Una banda UV-VIS a 245 nm indica que la monocloraamina sigue siendo el principal componente activo en la mezcla. Sin embargo, una banda a 323 nm indica que una porción se convierte en hipobromito y, en la última muestra que se vuelve amarilla, se convierte en bromo molecular (banda a 390 nm) y tribromuro (banda a 262 nm). La actividad biocida de las mezclas con bromuro es inferior a la de la cloraamina pura.

45

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la preparación de biocida de haloamina en un aparato integrado que comprende una celda electroquímica y una cámara de mezcla; en el que la celda electroquímica no está dividida y comprende un ánodo y un cátodo que se encuentran en la celda a una distancia el uno del otro suficiente para minimizar la degradación de la especie donante de halógeno activo, en el que un conducto (28) que actúa como la cámara de mezcla se conecta a la celda en el punto próximo al ánodo; el proceso comprende los pasos de:
- 5 (a) la carga de la celda electroquímica con una solución que comprende sal de haluro;
- (b) la generación electroquímica de por lo menos una especie donante de halógeno activo en la celda electroquímica;
- 10 (c) la transferencia de una solución que comprende hidróxido generado de manera electroquímica en el cátodo a través del conducto (40) que está conectado en un extremo de la celda electroquímica en un punto próximo al cátodo en dicho conducto (28), donde, tras la mezcla con la solución de donante de halógeno, se eleva el pH de la solución;
- 15 (d) la combinación de la por lo menos una especie donante de halógeno activo con por lo menos una composición que contiene amina en dicha cámara de mezcla; en el que por lo menos una porción de la por lo menos una especie donante de halógeno activo reacciona con por lo menos una porción de la por lo menos una composición que contiene amina para formar un biocida de haloamina; en el que el paso (d) se consigue por medio de:
- 20 (i) la transferencia de la por lo menos una especie donante de halógeno activo desde la celda como una corriente a través del conducto (28); y
- (ii) la fusión de la corriente del punto (i) con una corriente de por lo menos una composición que contiene amina.
2. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que por lo menos una especie donante de halógeno activo comprende hipoclorito, ácido hipocloroso, o cualquier combinación de los mismos.
- 25 3. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que por lo menos una especie donante de halógeno activo comprende hipobromito, ácido hipobromoso, o cualquier combinación de los mismos.
4. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la por lo menos una composición que contiene amina comprende por lo menos una sal de amonio.
5. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la por lo menos una composición que contiene amina se selecciona del grupo que consiste en amoníaco, hidróxido de amonio, sulfato de amonio, carbonato de amonio, fosfato de amonio, nitrato de amonio, haluro de amonio, o combinaciones de los mismos.
- 30 6. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la por lo menos una composición que contiene amina se selecciona del grupo que consiste en hidrazina, hidroxilamina, alquil hidrazina, alquil hidroxilamina, aril hidrazina, aril hidroxilamina, o combinaciones de los mismos.
- 35 7. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la por lo menos una composición que contiene amina comprende por lo menos una amina orgánica.
8. El proceso de acuerdo con la reivindicación 7, en el que la por lo menos una amina orgánica se selecciona del grupo que consiste en dialquilhidantoína, ácido cianúrico, ácido isocianúrico, etilendiamina, etanolamina, dietilentriamina, piperidina, glucosamina, acetamida, formamida, metanosulfonamida, urea, succinimida, taurina, ácido sulfámico, [beta]-alanina, glucuronamida, aminoácidos, y combinaciones de los mismos.
- 40 9. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la por lo menos una composición que contiene amina comprende por lo menos una amina polimérica.
10. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la composición que contiene amina comprende una fuente de amina inorgánica y en el que por lo menos una especie donante de halógeno activo y la composición que contiene amina están presentes cada una en una concentración de aproximadamente 0,01 a 1,0% en peso.
- 45 11. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la composición que contiene amina comprende una fuente de amina inorgánica y el pH está en el intervalo de aproximadamente 9,0 a aproximadamente 11,0.

Fig. 1

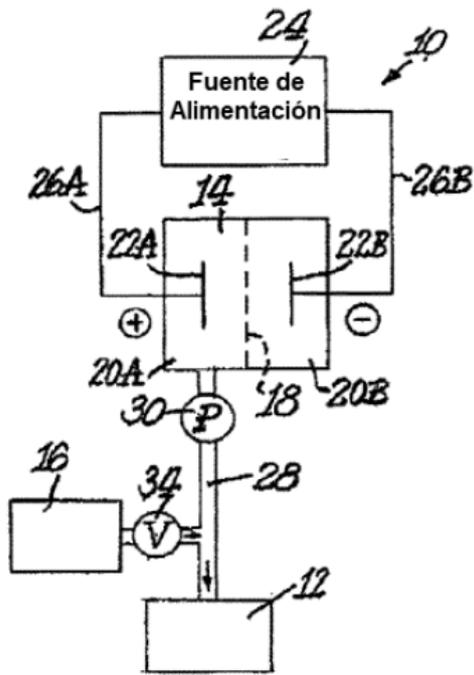


Fig. 2

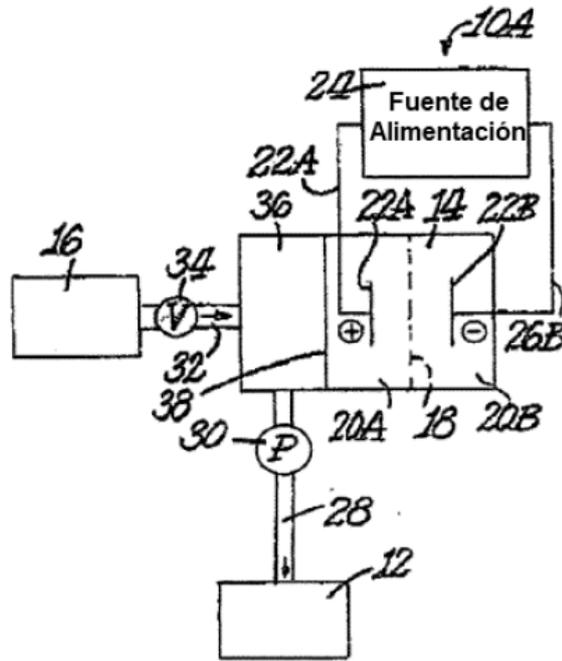


Fig. 5

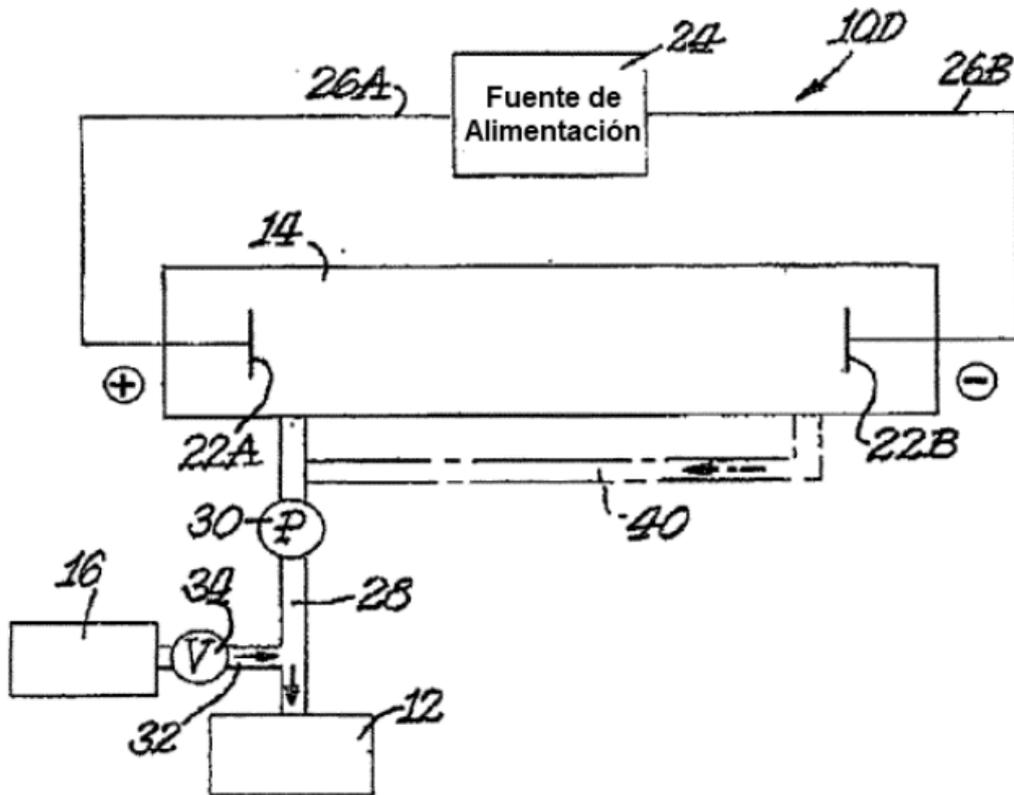


Fig. 3

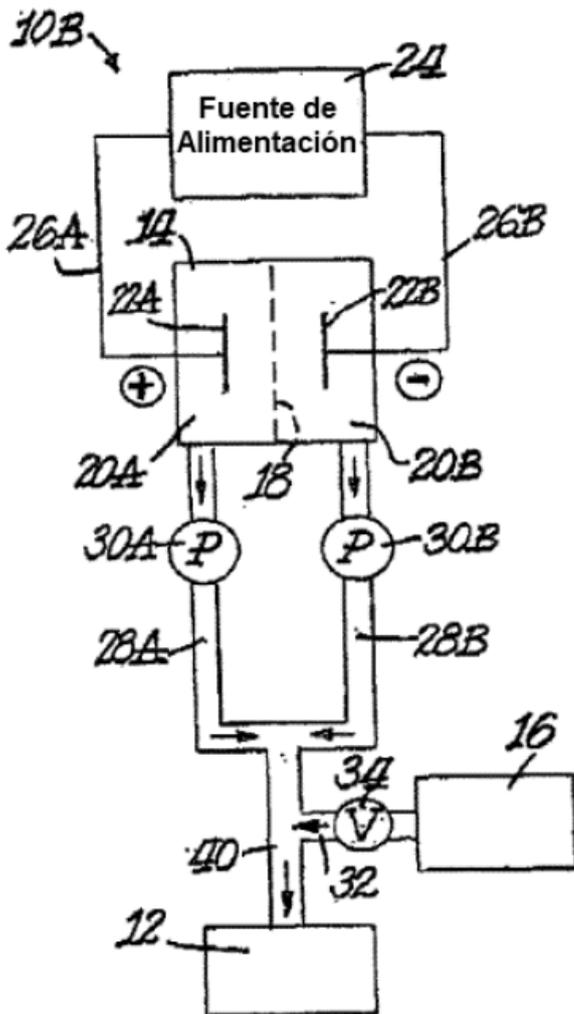


Fig. 4

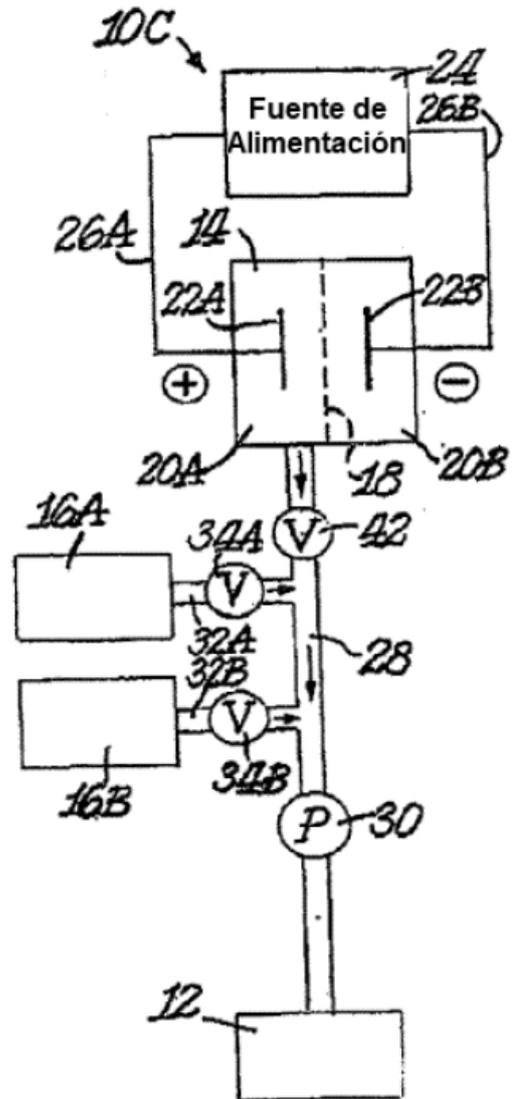


Fig. 6

