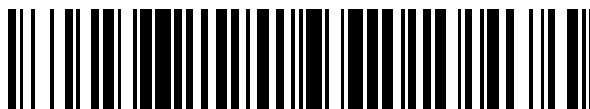


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 729 959**

51 Int. Cl.:

C01B 9/04 (2006.01)
C01D 3/10 (2006.01)
C01D 15/04 (2006.01)
C01F 5/36 (2006.01)
C01F 11/34 (2006.01)
B01J 19/24 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.11.2014 E 17166104 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.03.2019 EP 3228587**

54 Título: **Reactor de bucle para preparar bromuros**

30 Prioridad:

09.12.2013 US 201361963531 P
12.11.2014 US 201414538838

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente:
07.11.2019

73 Titular/es:

LANXESS SOLUTIONS US INC. (100.0%)
2 Armstrong Road
Shelton, CT 06484, US

72 Inventor/es:

RAY, THOMAS G;
BARTLEY, DAVID W;
BROADHURST, HUGH y
GOODWIN, NATE

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 729 959 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

Reactor de bucle para preparar bromuros

Se divulga un reactor de bucle utilizado en un procedimiento para preparar unos materiales bromados, p.ej. unas sales de bromuros metálicos, directamente a partir de bromo con una conversión casi estoica de todos los materiales en bruto. El procedimiento permite unos caudales de producción más altos en un equipo más pequeño, reduce los costos del material en bruto y de la energía y se lleva a cabo con facilidad como un procedimiento continuo.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Los bromuros metálicos tales como el bromuro de sodio, el bromuro de potasio, el bromuro de magnesio y el bromuro de calcio, etc. son unos importantes materiales comerciales. Unos nuevos usos para incluso el más antiguo de estos compuestos se están introduciendo y la demanda de ellos continúa creciendo. Por ejemplo, el uso de unas sales, tales como el bromuro de sodio y el bromuro de calcio en la eliminación de mercurio a partir del gas de chimenea de unas instalaciones energéticas que queman carbón está creciendo a un paso rápido. Mientras que la preparación de muchos compuestos que contienen bromo tales como unas sales metálicas es conceptualmente simple, se presentan unos importantes retos en el desarrollo de unos procedimientos industriales nuevos y más eficientes para su preparación, que usen menos energía, produzcan menos residuos, proporcionen unos productos más puros, reduzcan los costos, etc.

La preparación de bromuros metálicos por reacción de un compuesto de metal alcalino o alcalino-térreo (p.ej. un compuesto de sodio, potasio, calcio, y otros similares) con bromo en la presencia de un agente reductor (p.ej., urea, cianamida, carbonato de amonio, bicarbonato de amonio, formamida, carbamatos, cianuro de amonio y ácido fórmico, ácido oxálico y sus sales) se ha conocido desde hace mucho tiempo. Esencialmente, el procedimiento implica una rápida reacción entre el agente reductor y el HBr que produce bromo, que luego reacciona con el compuesto de metal alcalino o alcalino-térreo.

La memoria de patente británica nº 285,915 divulga la preparación de bromuro de calcio, haciendo reaccionar un compuesto de calcio "no ácido" (p.ej. óxido, hidróxido y/o carbonato de calcio) con bromo en la presencia de un agente reductor, que es convertido en un gas y/o agua. El agente reductor asegura que no se formen sustancialmente bromatos ni hipobromitos como productos secundarios. Esta patente describe varias secuencias de reacción, entre las cuales se encuentran la adición de la sal metálica a un medio de reacción que comprende un agente reductor, bromo y agua (Ejemplo I); la adición de una solución acuosa de una sal metálica y de un agente reductor a un medio de reacción que contiene bromo acuoso (Ejemplo II); y la adición de bromo a un medio de reacción que comprende la sal metálica, un agente reductor y agua (Ejemplo III).

Las patentes de los EE.UU. nºs 1,863,375 y 2,007,758 divulgan un procedimiento para preparar bromuros metálicos empleando amoníaco para retardar la formación de bromato y de hipobromito. La patente de los EE.UU. nº 1,863,375 divulga la recirculación de una solución de una sal metálica que contiene amoníaco acuoso a través de un dispositivo absorbedor de torre en el que ella es expuesta a un vapor de bromo. La patente de los EE.UU. nº 2,007,758, se refiere al mismo procedimiento general, pero concierne específicamente a unos medios para recuperar el amoníaco agotado desprendido desde la mezcla de reacción.

La patente de los EE.UU. nº 2,269,733 divulga la reacción de un compuesto de metal alcalino o alcalino-térreo con bromo en la presencia de un agente seleccionado entre una diversidad de agentes reductores. Se describen varias secuencias alternativas de reacción que incluyen la adición simultánea de bromo y de una sal metálica a unas aguas madres, empleándose preferiblemente un exceso de agente reductor. Alternativamente, se divulga un procedimiento de dos etapas en el que amoníaco y bromo se hacen reaccionar en primer lugar en la presencia de unas aguas madres para formar bromuro de amonio, siendo añadida después de esto la sal metálica conjuntamente con bromo adicional.

El documento de patente de los EE.UU. 4,083,942 divulga un procedimiento en el que se prepara en primer lugar una mezcla de una sal metálica y un agente reductor en agua y a esta mezcla se le añaden de una manera escalonada unas porciones alternadas de bromo y de la sal metálica. Se divulgan en la especialidad una amplia diversidad de agentes reductores que son útiles en el procedimiento general anterior, incluyendo p.ej. el documento US 4,248,850 que divulga el uso de amoníaco, sales de amonio, ácido fórmico, sales de formiato, formamida y formaldehído, y el documento US 4,514,374, que divulga el uso de alcoholes inferiores.

Unas variaciones del procedimiento general anterior, que incluyen la preparación de otros halogenuros, p.ej. cloruros, y el uso de otros metales, p.ej. zinc, se puede encontrar en, p.ej. los documentos US 6,117,408, US 6,036,937 y US 7,087,209.

El documento US 2,007,758 divulga un reactor de bucle para preparar bromuros.

Hay todavía una necesidad de un procedimiento mejorado de transferencia de bromuro que sea capaz de formar compuestos que contengan bromo y que use eficientemente los reactivos, cree menos residuos, use menos energía y proporcione un material de alta pureza.

5 SUMARIO DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a un reactor de bucle como se define en la reivindicación 1. Se proporciona un procedimiento mejorado para la preparación de compuestos que contienen bromo, tales como bromuros metálicos, p.ej. bromuro de calcio, bromuro de sodio y otros similares, cuyo procedimiento produce un producto de alta pureza más rápidamente con menos residuos que los procedimientos actualmente disponibles en la especialidad. Dicho de una manera general, el procedimiento del invento comprende dos etapas de bromación y con frecuencia una tercera etapa en la que la mezcla de productos brutos se puede ajustar para cumplir unos requisitos específicos de los productos. En la primera etapa de bromación, la mayor parte, pero no la totalidad, de un sustrato es bromada usando unas conocidas reacciones de bromación reductiva. El sustrato sin reaccionar remanente es convertido en un producto en la segunda etapa a través de otra reacción de bromación reductiva, aunque los reactivos específicos pueden ser diferentes, en donde se vigila cuidadosamente la adición de bromo y de un agente reductor.

En una forma de realización, el procedimiento es un procedimiento continuo en el que una o ambas de las etapas de bromación se lleva(n) a cabo en un reactor de bucle de acuerdo con la invención. En una forma particular de realización del invento, la bromación de la segunda etapa se lleva a cabo mediando un control automático en cascada doble en donde el caudal de alimentación de bromo se ajusta en relación con el pH de la mezcla de reacción y el caudal de alimentación del agente reductor se ajusta en relación a la mezcla de potenciales de oxidación/reducción (ORP). El control en cascada doble se usa si la bromación de la segunda etapa se lleva a cabo en un reactor de bucle o en un hervidor u otro reactor convencional.

Aunque se conocen las reacciones químicas genéricas que se usan en el procedimiento, el procedimiento en el que se manipulan las condiciones químicas proporciona una producción más rápida y más eficiente del producto deseado con alta pureza y reducida cantidad de residuos. El procedimiento utilizado en el reactor del invento permite que un operario diseñe con facilidad el tren de reacción y controle la alimentación del material en bruto para conseguir una conversión casi estoica en todos los materiales en bruto.

BREVE DESCRIPCION DE LOS DIBUJOS

La Figura 1 es un diagrama esquemático de un reactor de bucle que ilustra el control en cascada doble que es útil en el presente procedimiento, especialmente en la bromación de la etapa 2.

La Figura 2 es un esquema de un reactor de bucle doble útil en el invento que ilustra un reactor de bucle simplificado para la bromación de la etapa 1 y un reactor de bucle controlado en cascada doble para la bromación de la etapa 2.

40 DESCRIPCION DE LA INVENCION

En el procedimiento, un sustrato de fórmula general R_pX_m es convertido en un compuesto RBr_n , en donde R en cualquiera de las fórmulas es un grupo metálico, tal como un metal alcalino o alcalino-térreo, X es un grupo que es reemplazado por bromo y n, m y p son unos números que varían dependiendo de las valencias de R y X. Generalmente el procedimiento comprende:

I) una primera etapa en la que una mezcla que comprende un primer agente reductor y un sustrato de la fórmula R_pX_m , en donde:

50 R es un metal alcalino o alcalino-térreo, p.ej. Li, Na, K, Mg, Ca etc.,

m es número 1 ó 2;

p es un número 1 ó 2; y

55 X es átomo de oxígeno, carbonato, bicarbonato u OH;

se hace reaccionar con una cantidad de Br_2 menor que la requerida para una conversión de 100% de RX_m en RBr_n con el fin de proporcionar una mezcla intermedia que comprende el producto RBr_n y el sustrato residual RX_m , y

60 II) una segunda etapa en la que un segundo agente reductor, que puede ser el mismo que, o diferente de, el primer agente reductor y una cantidad de bromo que se necesita para proporcionar una conversión de 100% del sustrato RX_m residual, se añaden por separado a la mezcla intermedia formando una mezcla de productos de reacción, en donde la adición del segundo agente reductor y del bromo se controlan de una manera tal que se mantenga o restablezca continuamente el pH y/o el ORP de la mezcla de reacción dentro de unos márgenes predeterminados.

Típicamente, el procedimiento incluye una tercera etapa en la que se ajusta el pH o la concentración final. Se pueden emplear opcionalmente también unas etapas para aislar o purificar el producto.

El procedimiento se usa convenientemente para preparar unos bromuros inorgánicos tales como LiBr, NaBr, KBr, MgBr₂, CaBr₂ y otros similares a partir de unos correspondientes compuestos metálicos, tales como hidróxidos, óxidos, carbonatos metálicos, etc.

Por ejemplo, en unas formas selectas de realización, el R de las fórmulas RBr_n y R_pX_m se selecciona entre el conjunto que se compone de Li, Na, K, Mg y Ca, por ejemplo, R es Li, Na, K o Ca, y en muchas formas de realización, X en la fórmula R_pX_m es un átomo de oxígeno u OH, es decir, que el substrato de fórmula R_pX_m es un óxido o hidróxido metálico.

Las etapas primera y segunda del invento usan ambas unas reacciones de bromación reductiva en las que se genera in situ HBr por reducción de Br₂ mediante el agente reductor seleccionado, y el HBr generado de esta manera reacciona con el substrato para transferir bromuro. Se pueden usar, pero generalmente no se emplean, más de dos etapas de bromación, que incluyen el uso de unas condiciones químicas de bromación alternada.

Típicamente, en la etapa 1, el Br₂ es añadido a una mezcla de un primer agente reductor y de un substrato de fórmula R_pX_m. La cantidad de agente reductor que se usa en la etapa 1 es aproximadamente igual a la requerida para reducir al bromo añadido para formar HBr o ligeramente menos. Estando dada la naturaleza exotérmica de la reacción del Br₂ y del agente reductor para formar HBr, el bromo es añadido con la máxima frecuencia en un caudal que producirá y mantendrá la deseada temperatura de reacción, que generalmente está por encima de la temperatura ambiente, es decir 35°C o más alta, 40°C o más alta, 45°C o más alta, 50°C o más alta, 55°C o más alta y en algunas formas de realización la temperatura de reacción puede exceder de 60°C. Debido a la naturaleza volátil de algunos de los reaccionantes, p.ej. el Br₂, la reacción en la etapa 1, que se lleva a cabo a más altas temperaturas, p.ej. más altas que 55°C, se puede llevar a cabo bajo una presión aumentada, es decir unas presiones situadas por encima de la presión atmosférica normal, con el fin de mantener a los reaccionantes en un estado condensado.

Con la máxima frecuencia, un vehículo o disolvente estará presente durante las etapas primera y/o segunda del procedimiento así como en muchas de las etapas opcionales que se pueden emplear. En muchos casos se usa convenientemente agua como vehículo o disolvente.

Se conocen diversos agentes reductores que son útiles para formar HBr a partir de Br₂, que incluyen, pero no están limitados a amoníaco, sales de amonio, formamida, formaldehído, urea, cianamida, carbamatos, hidrazina y derivados de hidrazina, ácido fórmico, ácido oxálico y sus sales, etc. Cualesquiera de estos y muchos otros agentes reductores conocidos se pueden usar en el presente procedimiento. El amoníaco, las sales de amonio, la formamida, el formaldehído, la urea, la cianamida, los carbamatos, la hidrazina y los derivados de hidrazina son bien idóneos para el procedimiento. El amoníaco, las sales de amonio, la hidrazina y sus derivados se usan convenientemente en el procedimiento, especialmente cuando se usa agua como un vehículo o disolvente, o como una porción del vehículo o disolvente. En agua, desde luego, el amoníaco puede existir en forma de una mezcla de amoníaco e hidróxido de amonio. El amoníaco y sus derivados son manipulados también con facilidad en una instalación química, y son baratos.

En la etapa 1, menos de un equivalente del bromo necesario para una plena conversión del substrato en el deseado producto bromado se añade a una mezcla del substrato y del agente reductor. Típicamente, una cantidad de Br₂ necesaria para bromar a la mayor parte del substrato se añade en la etapa 1, p.ej. más de 50%, p.ej. desde aproximadamente 70% hasta aproximadamente 98%, pero una porción del substrato no es convertida en bromuro hasta la segunda etapa. Cualquier cantidad de Br₂ no reducido, que quede en la mezcla de reacción al final de la etapa 1, es reducida durante la etapa 2.

Por lo tanto, la mayor parte pero no la totalidad del substrato es bromada en la primera etapa, p.ej. un 70%, 80%, 85%, 90% o más y hasta aproximadamente 99%, o 98% del substrato se broma en la primera etapa. Cuando se usan dos o más agentes reductores, tales como amoníaco e hidrazina, las condiciones económicas del procedimiento pueden ser mejoradas usando un material relativamente barato, p.ej. amoníaco, como el primer agente reductor en donde la mayor parte del substrato es bromada y usando hidrazina como el segundo agente reductor, cuando se requiere menos cantidad de reaccionantes. Otras razones para usar diferentes agentes reductores en las etapas 1 y 2 se demuestran en algunas de las formas de realización específicas que se mencionan más abajo.

En la segunda etapa, el segundo agente reductor y el resto del Br₂ requerido para una plena conversión del substrato se añaden por separado de una manera controlada usando unos medios para asegurar que se mantengan o se restablezcan continuamente unas condiciones específicas mediante la restante reacción.

El concepto de "añadidos por separado" significa que estos dos reaccionantes se añaden a través de diferentes alimentaciones. Ellos se pueden añadir simultáneamente o una dosis de uno de ellos se puede añadir a solas y luego se podría añadir una dosis del otro de una manera alternante hasta que realice la reacción.

Añadiendo los reaccionantes de una "de una manera controlada usando unos medios para asegurar que se mantengan o se restablezcan continuamente unas condiciones específicas mediante la restante reacción" significa que los caudales y las cantidades añadidas son ajustables y se pueden hacer variar de manera tal que las condiciones específicas dentro de la mezcla de reacción permanezcan compatibles con las identificadas como beneficiosas para la reacción deseada. Se obtienen excelentes resultados en la etapa 2 del procedimiento cuando el pH y el potencial de oxidación/reducción, es decir, el ORP de la mezcla de reacción, permanezcan o se restablezcan continuamente dentro de unos márgenes definidos de acuerdo con la invención. La etapa 2 es controlada vigilando continuamente el pH y el ORP de la reacción y ajustando los caudales de adición para el agente reductor y/o el bromo, con el fin de mantener a estas variables dentro de un margen bien definido.

Como se debate con más detalle seguidamente, un control cuidadoso de la bromación en la etapa 2 proporciona varios resultados deseables. Por ejemplo, se puede formar en la etapa 1 una cantidad limitada de productos secundarios indeseados, cuyos productos secundarios pueden ser convertidos en especies más deseables a un bajo pH en muchas formas de realización, el pH de la reacción en la etapa 2 es mantenido como un pH de menos que 2 o menos que 1. También, la reducción del Br_2 no se producirá fuera de márgenes específicos del ORP conduciendo a productos secundarios adicionales. Un control cuidadoso de estos dos factores limitará la cantidad de productos secundarios producidos en la etapa dos, reducirá a los productos secundarios que ya se han formado en la etapa 1 y impedirá el uso de materiales en bruto en exceso.

Dichos controles se pueden usar también durante la etapa 1, pero el pH de la etapa 1 no necesita ser movido al bajo pH usado en la etapa 2 y con frecuencia se consigue un control suficiente de la reacción en la etapa 1 añadiendo la correcta masa de reaccionantes en un caudal que proporciona la deseada temperatura de reacción. Con frecuencia es prudente, sin embargo, vigilar el ORP de la reacción en la etapa 1 para asegurar una rápida reacción del Br_2 para formar el HBr.

Una o ambas de las alimentaciones de Br_2 y del agente reductor se pueden controlar de esta manera, típicamente se pueden controlar ambas. Por ejemplo, la alimentación de Br_2 se puede ajustar dependiendo de los datos de pH y/o del ORP mientras que el caudal de adición del agente reductor permanece constante o es determinado basándose en otros factores; la alimentación del agente reductor se puede ajustar dependiendo de los datos de pH y/o del ORP mientras que el caudal de adición de Br_2 permanece constante o es determinado basándose en otros factores; o la alimentación de Br_2 y la alimentación del agente reductor se controlan cada una de ellas mediante los datos de pH y/o del ORP.

En una forma de realización, por lo tanto, cuando el pH y/o el ORP de la mezcla de reacción están fuera de unos márgenes predeterminados, la adición de Br_2 se aumenta, suspende o decelera hasta que restablezcan los márgenes de pH y/o de ORP predeterminados. Por ejemplo, cuando el pH de la reacción está fuera de un margen predeterminado, la adición de Br_2 se aumenta, suspende o decelera hasta que restablezca el margen de pH predeterminado.

En otra forma de realización, cuando el pH y/o el ORP de la mezcla de reacción están fuera de los márgenes predeterminados, la adición del segundo agente reductor se aumenta, suspende o decelera hasta que se restablezcan los márgenes de pH y/o ORP predeterminados. Por ejemplo, cuando el ORP de la mezcla de reacción está fuera de un margen predeterminado, la adición del segundo agente reductor se aumenta, suspende o decelera hasta que se restablezca el margen de ORP predeterminado.

Un medio excelente para controlar las adiciones de reaccionantes de la etapa 2 de una manera tal que asegure una fácil conversión de esencialmente todos los componentes de la reacción con limitadas cantidades de productos secundarios indeseados consiste en control en cascada doble del bromo y del agente reductor basándose en unas mediciones del pH y del ORP. Este método puede ser automatizado, por ejemplo, como se muestra para un reactor de bucle continuo en la Figura 1. En esta forma de realización particular, el caudal de alimentación de bromo se ajusta continuamente basándose en la diferencia entre el deseado valor del pH y el pH medido de la mezcla de reacción; mientras que el caudal de alimentación del agente reductor se ajusta continuamente basándose en la diferencia entre el deseado valor del ORP y el ORP medido de la mezcla de reacción. Esto se hace convenientemente usando un sistema automático diseñado para calcular los necesarios ajustes de los caudales de alimentación mediante un bucle de retroalimentación continua usando los valores de pH y de ORP medidos, los valores de pH y de ORP deseados y el punto de ajuste del caudal de alimentación existente, y luego se reajusta automáticamente el caudal de alimentación.

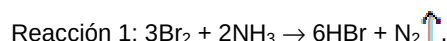
Después de haberse completado la etapa 2, el pH de la mezcla de productos es muy ácido y típicamente necesita ser ajustado. Esto se puede realizar de muchas maneras clásicas, incluyendo añadir a la mezcla de productos una suspensión de cal o un material generado a partir de la etapa 1 puesto que la mezcla de la etapa 1 tiene un pH más alto. La concentración de la mezcla de productos puede ser también ajustada, p.ej. si el CaBr_2 está destinado a la venta o al uso como una solución en agua, la concentración del producto puede ser controlada por cuidadosa selección de las cantidades de agua en función del sustrato de partida que se usa en el procedimiento. Otros

medios clásicos de ajustar la concentración, desde luego, se encuentran bien dentro del alcance de la destreza de los profesionales practicantes.

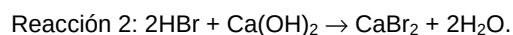
Similarmente, se pueden emplear, cuando se desee, un aislamiento clásico y otras técnicas de purificación.

Ciertos aspectos del invento se ilustran adicionalmente mediante una forma particular de realización del invento que está relacionada con la conversión de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, es decir cal hidratada, en bromuro de calcio usando amoníaco como el agente reductor en la etapa 1 y un diferente agente reductor, esto es hidrazina, en la etapa 2. Esta reacción se lleva a cabo convenientemente en agua, comenzando con una suspensión acuosa inicial de cal a la que se le añade una cantidad específica de amoníaco gaseoso, típicamente en forma de amoníaco puro, para generar una mezcla de un sustrato y de un agente reductor a la que se añade el bromo.

En la etapa 1, se forman rápidamente HBr y N_2 se forman rápidamente por reacción de Br_2 con amoníaco. Se puede formar también bromuro de amonio en esta reacción pero esto puede ser controlado o invertido por un entorno de pH más alto. La secuencia de reacciones para la generación de CaBr_2 es por lo tanto:

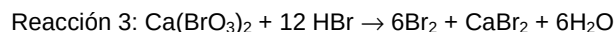


seguida por



La etapa 1 se lleva a cabo típicamente a una presión elevada que permite usar unas temperaturas más altas sin que se produzca evaporación del bromo. Tal como se ha sugerido más arriba, la temperatura está relacionada con el caudal de adición de Br_2 y con la exotermia de la generación de HBr. Unas temperaturas más altas aceleran la cinética de la reacción y reducen la viscosidad de la mezcla de reacción.

Juntamente con CaBr_2 , g, probablemente se forman algunos productos secundarios en la etapa 1. Por ejemplo, es conocido que el Br_2 puede reaccionar con cal hidratada directamente para formar unos indeseables productos secundarios tales como bromato de calcio e hipobromito de calcio. Sin embargo, el bromato de calcio, por ejemplo, puede ser convertido en CaBr_2 a un bajo pH, es decir un $\text{pH} < 1$, de acuerdo con la reacción:



Llevando a cabo la etapa 2 del procedimiento a un bajo valor del pH, p.ej. más bajo que un pH de 2, típicamente un pH de 1 o más bajo, cualesquiera sales de bromato indeseadas generadas en la etapa 1 se pueden convertir en Br_2 y CaBr_2 , y el Br_2 regenerado puede volver a entrar en las reacciones de las Reacciones 1 y 2, para hacer el máximo uso del bromo reaccionante. El pH puede ser disminuido añadiendo HBr, sin embargo, es mucho más deseable generar el HBr por reducción de bromo, como más arriba. Desafortunadamente, mientras que unas condiciones de un bajo valor de pH, p.ej. unas condiciones con HBr en exceso, reducirán la cantidad de $\text{Ca}(\text{BrO}_3)_2$, esto aumentará la formación de bromuro de amonio, que puede causar unos eventos de tratamiento. También, si la concentración de HBr con relación al agente reductor es demasiado alta, el potencial de oxidación/reducción de la reacción ya no estará en el margen deseado, suprimiendo la reducción de Br_2 para formar HBr y conduciendo a la formación de bromatos por intermedio de una reacción entre cal y Br_2 . Se debe de tener cuidado, por lo tanto, de controlar cuidadosamente la cantidad de HBr presente en relación tanto con el $\text{Ca}(\text{OH})_2$ como con el agente reductor.

Además, la etapa 2 representa las etapas finales de la reacción en donde las pequeñas cantidades finales del $\text{Ca}(\text{OH})_2$ de partida están siendo convertidas en el producto deseado y cuando las concentraciones de los reaccionantes se vuelven menores, los caudales de reacción se deceleran, una mezcladura adecuada puede resultar más difícil, etc. Dichas condiciones, si ellas interfiriesen con la reducción del bromo, pueden dar como resultado la adición de reaccionantes en exceso, un uso ineficaz de materiales de partida, unas cantidades más altas de productos secundarios y una más baja calidad de los productos. Esto resulta especialmente problemático en reacciones a gran escala puesto que se tiene que encontrar una manera ambientalmente compatible para evacuar los residuos y, desde luego, la mejor manera de hacer esto no es generar cualquier material que requiera un uso eficiente y una alta conversión de todos los materiales de partida.

La invención proporciona unas soluciones tanto químicas como de procedimiento para los problemas previstos en la etapa 2. Por ejemplo, estando dada la necesidad de unas reacciones rápidas, nítidas y eficientes en la última porción del procedimiento, puede ser deseable un cambio en el agente reductor durante la etapa 2. En esta forma de realización particular, el agente reductor de la etapa 2 es la hidrazina, que es un reactivo altamente eficiente y limpio para la reducción de bromo. También, la vigilancia continua del pH y del ORP permite mantener el entorno correcto para una nítida formación de productos.

Por lo tanto, en la etapa 2 se añaden Br_2 e hidrazina a la mezcla de reacción que se ha preparado durante la etapa 1. La hidrazina reaccionará tanto con el Br_2 añadido de nuevas y con cualquier cantidad de Br_2 sin reaccionar que haya

quedado procedente de la etapa 1. Se genera rápidamente HBr, que reaccionará para producir bromuro de calcio, y reducir el valor del pH de la mezcla para inducir la descomposición de bromatos indeseados, etc., de acuerdo, p.ej., con la Reacción 3 anterior.

La etapa 2 se lleva a cabo a un pH de menos que 2, típicamente a un pH de menos que 1, y se ha encontrado que el recurso de mantener el pH de la etapa 2 cerca de 0 funciona bien en el presente procedimiento. En la mayor parte de los casos, el pH de la etapa 2 será significativamente más bajo que el de la etapa 1. Si el pH aumentase por encima del valor deseado, la adición de Br_2 puede ser aumentada para generar más cantidad de HBr. Por lo tanto, el caudal de alimentación de Br_2 en la etapa 2 puede ser controlado mediante la vigilancia del pH.

Sin embargo, en la reacción acuosa que convierte a la cal hidratada en CaBr_2 , cuando el ORP sube por encima de, p.ej., ~ 715 mV, el bromo ya no puede reaccionar con la hidrazina para formar HBr.

Por lo tanto se puede vincular la adición de una alimentación de Br_2 a unas mediciones del ORP y detener o decelerar la adición de Br_2 en este punto hasta que se vuelvan a crear unas apropiadas condiciones de reacción. Sin embargo, las mediciones del ORP se vinculan más típicamente con la adición de hidrazina. Por ejemplo, en este caso, la alimentación de hidrazina es controlada para mantener, por ejemplo, un OPR de aproximadamente +640 mV.

De acuerdo con la invención, unos controles adicionales del procedimiento se ilustran mediante unas formas de realización específicas que usan uno más o reactores de bucle. Por ejemplo, cuando se usa el reactor de bucle continuo de la figura 1 para la bromación en la etapa 2, el volumen real de material que está siendo sometido a la adición de bromo e hidrazina es limitado por el volumen del reactor, que está diseñado para una mezcladura y un control de la temperatura altamente eficientes, haciendo máxima la conversión y haciendo mínimo el período de tiempo de la reacción, y en que donde la retroalimentación automática de los bucles con control en cascada controla rigurosamente la adición de reaccionantes y las condiciones de reacción.

Un sistema de reactores que comprende el reactor de bucle de la figura 1 de acuerdo con la invención, en la que el control en cascada de la alimentación de bromo está vinculado con el pH medido de la reacción y del control en cascada de la alimentación del agente reductor, por ejemplo, hidrazina, está vinculado con el ORP medido de la reacción. Se consiguen unos excelentes resultados cuando se emplean a la vez las cascadas de pH y de ORP.

Otra forma de realización se relaciona con un sistema de reactores que comprende el reactor de bucle de la figura 1 para la bromación de la etapa 2 y un reactor de bucle separado para la etapa 1, como se ilustra, p.ej., en la figura 2.

La invención se relaciona con cualquier disposición de reactores que comprenda uno o ambos de los controles en cascada que se muestran en la figura 1. Haciendo funcionar estos controles, p.ej., para la conversión de cal en CaBr_2 los puntos de ajuste para el caudal de bromo inicial y el pH seleccionado se establecen al comienzo de la reacción, igual que lo son los puntos de ajuste para el caudal y el ORP de hidrazina iniciales. Puesto que el producto procedente de la etapa 1 se alimenta dentro del bucle y se hace reaccionar con la hidrazina y el bromo, el sistema mide el pH, y si el pH real no es compatible con el punto de ajuste del pH, el caudal es ajustado para armonizar al sistema. Similarmente, el ORP es medido y la alimentación de hidrazina es ajustada si fuese necesario. Una forma de realización particular se relaciona con la disposición de reactores de bucle en donde estas mediciones y estos ajustes en los caudales de alimentación se producen dentro de un ciclo continuo de retroalimentación automática.

Por ejemplo, una forma particular de realización es un procedimiento continuo que utiliza un reactor de bucle doble en la etapa 1 y en la etapa 2, p.ej., como se muestra en la figura 2. Por ejemplo, se prepara una suspensión de cal (con 37.6% de materiales sólidos en agua) y se carga en el depósito de almacenamiento de una suspensión de cal y se mantiene agitada para impedir que ella se sedimente. La suspensión de cal, el bromo y el amoníaco gaseoso se alimentan continuamente con la apropiada estequiometría para asegurar una conversión de la cal de 90% dentro del reactor de bucle de la etapa 1 que comprende una bomba de recirculación, un mezclador estático, un intercambiador de calor y un recipiente de sumidero. El calor de reacción es importante y es retirado por el intercambiador de calor con agua de una torre de refrigeración por el lado de la envoltura. Se libera nitrógeno en la reacción y se separa en el recipiente de sumidero y se descarga en el dispositivo depurador del procedimiento con hidróxido de sodio. Unas formas alternativas de reacción pueden usar un reactor agitado para la etapa 1.

La mezcla de reacción procedente de la etapa 1 es alimentada al reactor de la etapa 2. La alimentación al flujo de la etapa 2 puede realizarse mediante rebose por efecto de la gravedad o mediante control del nivel en el depósito de sumidero con una conducción de retirada y una válvula para la bomba de recirculación. El ORP se vigila en línea para asegurar que las relaciones de alimentación sean estequiométricas y el pH se mide intermitentemente con una sonda fuera de línea.

La etapa 2 se lleva a cabo en un segundo reactor de núcleo con una bomba de recirculación, un mezclador estático, un intercambiador de calor y un recipiente de sumidero. Se carga la hidrazina (en forma de una solución al 35%) basándose en mantener el ORP objetivo y se carga el bromo para mantener el pH objetivo. El recipiente de

sumidero se descarga al dispositivo depurador del procedimiento. Unas formas de realización alternativas pueden usar un reactor encamisado y agitado para la etapa 2.

La etapa 3 consiste en un recipiente agitado con una alimentación de la suspensión de cal con el fin de ajustar el pH final del producto a la especificación. El producto en bruto que procede de la etapa 3 tiene suspendidas unas impurezas sólidas que son filtradas con un filtro de tambor rotatorio en vacío (RVDF) que usa tierra de diatomeas como un revestimiento previo. El producto resultante es una solución transparente de bromuro de calcio. Si se usa una concentración más baja de la suspensión de cal, se puede usar un evaporador para concentrar el producto a la especificación objetivo.

Se han obtenido también excelentes resultados para preparar NaBr usando un procedimiento análogo al procedimiento continuo anterior y empleando un reactor de bucle en la etapa 1 y en la etapa 2.

Se consiguen una excelente pureza de los productos y una excelente utilización de los materiales de partida controlando la manera y las condiciones en las que los diversos reaccionantes, es decir el bromo y el agente reductor, se añaden al sustrato. El procedimiento puede ser un procedimiento continuo, semicontinuo o discontinuo, típicamente el mayor beneficio económico se obtiene del uso de un procedimiento continuo.

EJEMPLOS

Los ejemplos 1 y 2 no son de acuerdo con la invención. En los siguientes Ejemplos, se prepara offline (fuera de línea) una suspensión de cal (con 37.6% de materiales sólidos en agua) y se carga en un depósito para suspensión de cal que es mantenido en agitación para impedir la sedimentación.

Ejemplo 1: Procedimiento discontinuo para obtener CaBr_2 .

Etapas 1 – A 870 gramos, 11.4 moles, de cal hidratada en forma de una suspensión acuosa al 37.6% en un recipiente de reacción agitado se les añaden 408 gramos, 6.8 moles, de amoníaco en forma de una solución acuosa al 28.5%. El recipiente de reacción se sumerge en un baño de agua y se añaden 1,635 gramos, 10.23 moles, de bromo por debajo de la superficie de la mezcla de reacción, con un caudal necesario para mantener la temperatura de reacción por debajo de 70°C.

Etapas 2 – Aproximadamente 85% de la mezcla de reacción procedente de la etapa 1 (el resto es retenido para usarlo en el ajuste del pH del producto de reacción fina) se transfiere a la temperatura ambiente a un recipiente de reacción equipado con una sonda del pH y una sonda del ORP. La mezcla de reacción se agita y se añade HBr para disminuir el pH a 0.60. La cantidad de Br_2 necesaria para completar la conversión de cal en CaBr_2 se añade por debajo de la superficie de reacción a través de una alimentación bajo un control en cascada del pH (ajustado a -0.60), y una solución de hidrazina se añade hidrazina manualmente para mantener el valor del ORP por debajo de 600 mV.

Etapas de ajuste del producto – un material retenido procedente de la mezcla de reacción de la etapa 1 se añade a la mezcla de reacción de la etapa 2 por intermedio de una bomba para obtener un pH de 7.0. El producto bruto es enfriado a la temperatura ambiente y filtrado con Celatom FW-80 para proporcionar el producto final en forma de una solución transparente con una densidad objetivo mayor que 14.2 lbs/gal, una concentración de bromato de menos que 50 ppm y una concentración de amoníaco de menos que 1000 ppm.

Ejemplo 2 - Procedimiento continuo para obtener CaBr_2 – Disposición de reactores de bucle y agitados

Etapas 1 - En un reactor de bucle equipado con un mezclador estático inline (en línea) y un intercambiador de calor con agua de una torre de refrigeración por el lado de la envoltura se alimenta una suspensión de cal, 10.1 kg/h, amoníaco gaseoso, 1.35 kg/h, y bromo 19.05 kg/h. La alimentación de amoníaco se introduce dentro de la alimentación de la suspensión de cal lo que crea una mezcla de cal y amoníaco acuoso antes de la exposición de la cal al bromo. La reacción es calentada por la exotermia procedente de la reacción de Br_2 con NH_3 y se la deja superar el p.eb. del Br_2 debido a la presión aumentada que se ha creado en la descarga de la bomba de recirculación y en el lugar de adición de bromo. El nitrógeno liberado es descargado a un depurador del procedimiento con hidróxido de sodio después de haber pasado a través del separador de gas-líquido.

El ORP es vigilado online (en línea) para asegurar que las relaciones de alimentación sean estequiométricas. La alimentación de la mezcla de reacción al reactor de la etapa 2 es controlada mediante rebose bajo la acción de la gravedad desde el separador de gas-líquido de la etapa 1.

Etapas 2 – La mezcla de reacción procedente de la etapa 1 es agitada en un reactor encamisado y agitado que es enfriado por agua de torre y equipado con un bucle de recirculación para la medición online (en línea) del pH y del ORP. La hidrazina (solución al 35%) se carga usando un control en cascada para mantener un ORP de +640 mV; el bromo se carga usando un control en cascada para mantener un pH de -1.8. El nitrógeno se libera y se descarga al depurador con hidróxido de sodio. El caudal de la alimentación al reactor de la siguiente etapa se controla mediante

una bomba de diafragma que arrastra el material desde la etapa 2 por un tubo de inmersión dentro del reactor, ajustando el nivel la altura del tubo de inversión.

5 Etapa de ajuste del producto - El pH del producto se ajusta usando o bien una alimentación procedente de un depósito de suspensión de cal o una alimentación que trasfiere el producto procedente de la etapa 1, la medición del pH se hace mediante una sonda en un bucle de recirculación. La descarga y el rebose del producto en bruto son idénticas/os a la etapa 2, el producto se hace pasar a través de un filtro de tambor en vacío rotatorio (RVDF) usando tierra de diatomeas como un revestimiento previo para proporcionar una solución transparente de bromuro de calcio.

10 **Ejemplo 3** – Procedimiento continuo para la obtención de CaBr_2 - disposición de reactores de doble bucle

Etapa 1 – Se realiza siguiendo el proceso del Ejemplo 2.

15 Etapa 2 - La alimentación procedente de la etapa 1 se introduce en un reactor de bucle que está equipado con un mezclador estático inline (en línea), un intercambiador de calor y unos sistemas de control en cascada del pH y ORP mostrados esquemáticamente en la Figura 1. La hidrazina (solución al 35%) se carga a través del control en cascada para mantener un ORP de +640 mV; el bromo se carga por intermedio del control en cascada para mantener un pH de -1.8. Los caudales de alimentación iniciales prevén 1.29 kg/h de cal (procedente del producto de reacción de la etapa 1), 2.41 kg/h de bromo y 0.24 kg/h de hidrazina. El nitrógeno se libera y se descarga al depurador con hidróxido de sodio. El reactor de la etapa 2 se controla en cuanto al nivel con el reactor de la siguiente etapa por acción de la gravedad o mediante unas bombas usando unos típicos dispositivos de control del nivel.

20 Etapa de ajuste del producto – Realizada siguiendo el proceso del Ejemplo 2 para proporcionar una solución transparente de bromuro de calcio.

REIVINDICACIONES

1. Un reactor de bucle que comprende un mezclador estático en línea, intercambiador de calor y sistemas de control en cascada del pH y del potencial de oxidación/reducción (ORP);
 5 en el que el reactor comprende además una alimentación de bromo y una alimentación de agente reductor, y en el que
 10 el sistema de control en cascada del pH se configura para controlar el flujo de bromo dentro del reactor basándose en un pH medido en el reactor; y
 el sistema de control en cascada del ORP se configura para controlar el flujo de agente reductor dentro del reactor basándose en un ORP medido en el reactor.
- 15 2. El reactor de bucle de la reivindicación 1, en el que el reactor se configura para controlar el flujo de bromo y agente reductor dentro de un ciclo continuo de retroalimentación automática.
3. El reactor de bucle de la reivindicación 1 o 2, en el que el reactor comprende además una bomba de recirculación y un recipiente de sumidero.
 20 4. El reactor de bucle de cualquiera de las reivindicaciones 1-3, que comprende además una fuente de bromo, una fuente de un primer agente reductor, una fuente de un segundo agente reductor y una fuente de R_pX_m , en la que R es un metal del grupo 1 o un metal del grupo 2; m es un número 1 o 2; p es un número 1 o 2; y X es un átomo de oxígeno, carbonato, bicarbonato u OH;
 25 en el que el reactor se configura para mantener una primera parte del reactor a una temperatura interna de 50 °C o más alta y/o una presión superior a la atmosférica, y que se configura para permitir una reacción entre el primer agente reductor, R_pX_m y bromo tal que se forme una mezcla intermedia que comprende RBr_n y sustrato residual RX_m ; y
 30 en el que una segunda parte del reactor tiene un medio para añadir el segundo agente reductor y/o bromo al reactor tal que el pH y/o potencial de oxidación/reducción (ORP) de la mezcla de reacción se mantenga o se restablezca continuamente dentro de intervalos predeterminados;
- 35 en el que la segunda parte del reactor se configura para permitir la adición separada de (i) el segundo agente reductor y (ii) una cantidad de bromo suficiente para proporcionar 100 % de conversión de RX_m en RBr_n , en la que n es 1 o 2.
- 40 5. El reactor de bucle de la reivindicación 4, en el que R en las fórmulas RBr_n y R_pX_m se selecciona entre el conjunto que se compone de Li, Na, K, Mg y Ca.
6. El reactor de bucle de la reivindicación 5 en el que X es un átomo de oxígeno u OH.
- 45 7. El reactor de bucle de la reivindicación 4 en el que el primer agente reductor es amoníaco y el segundo agente reductor es hidrazina.

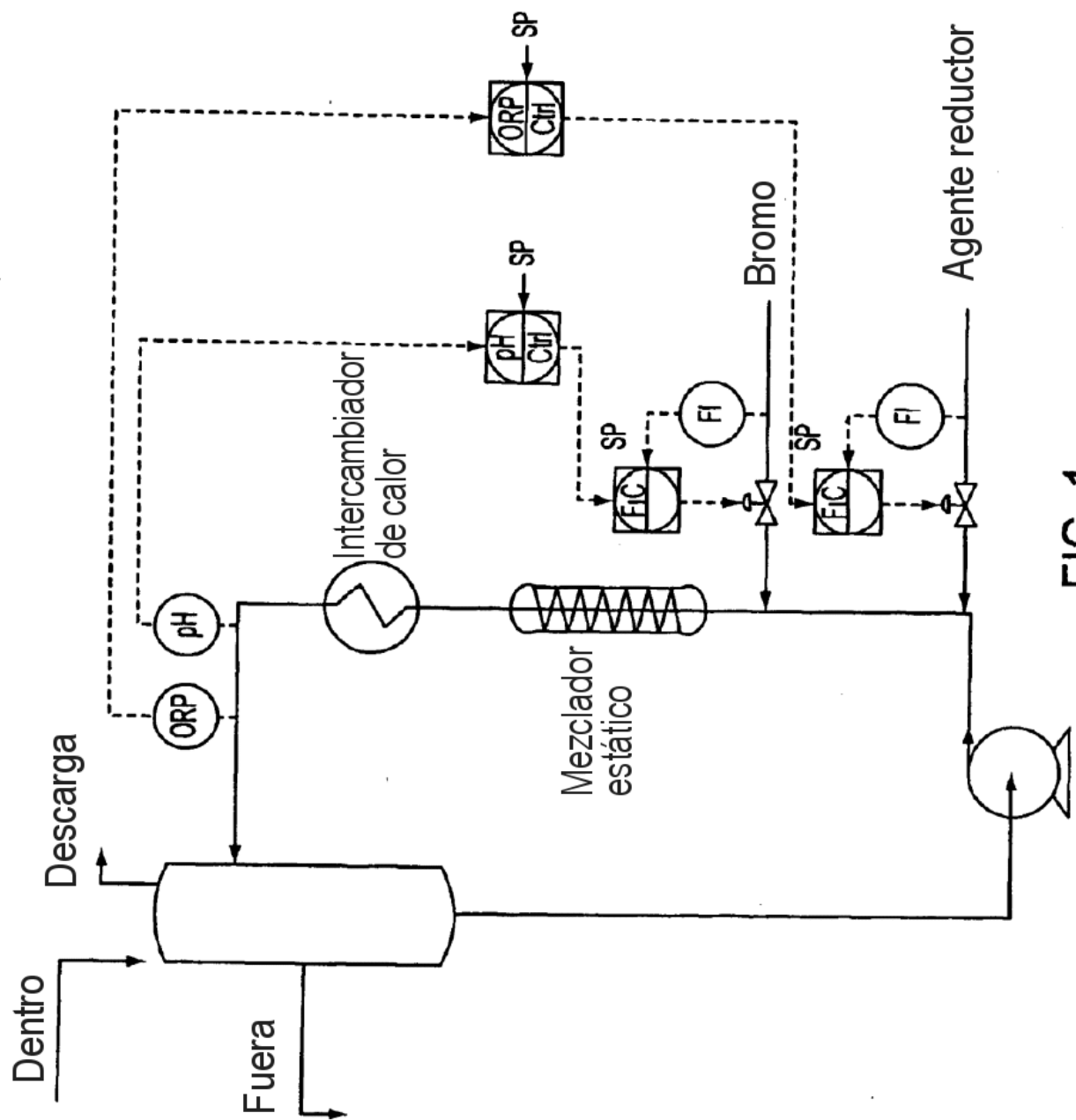


FIG. 1

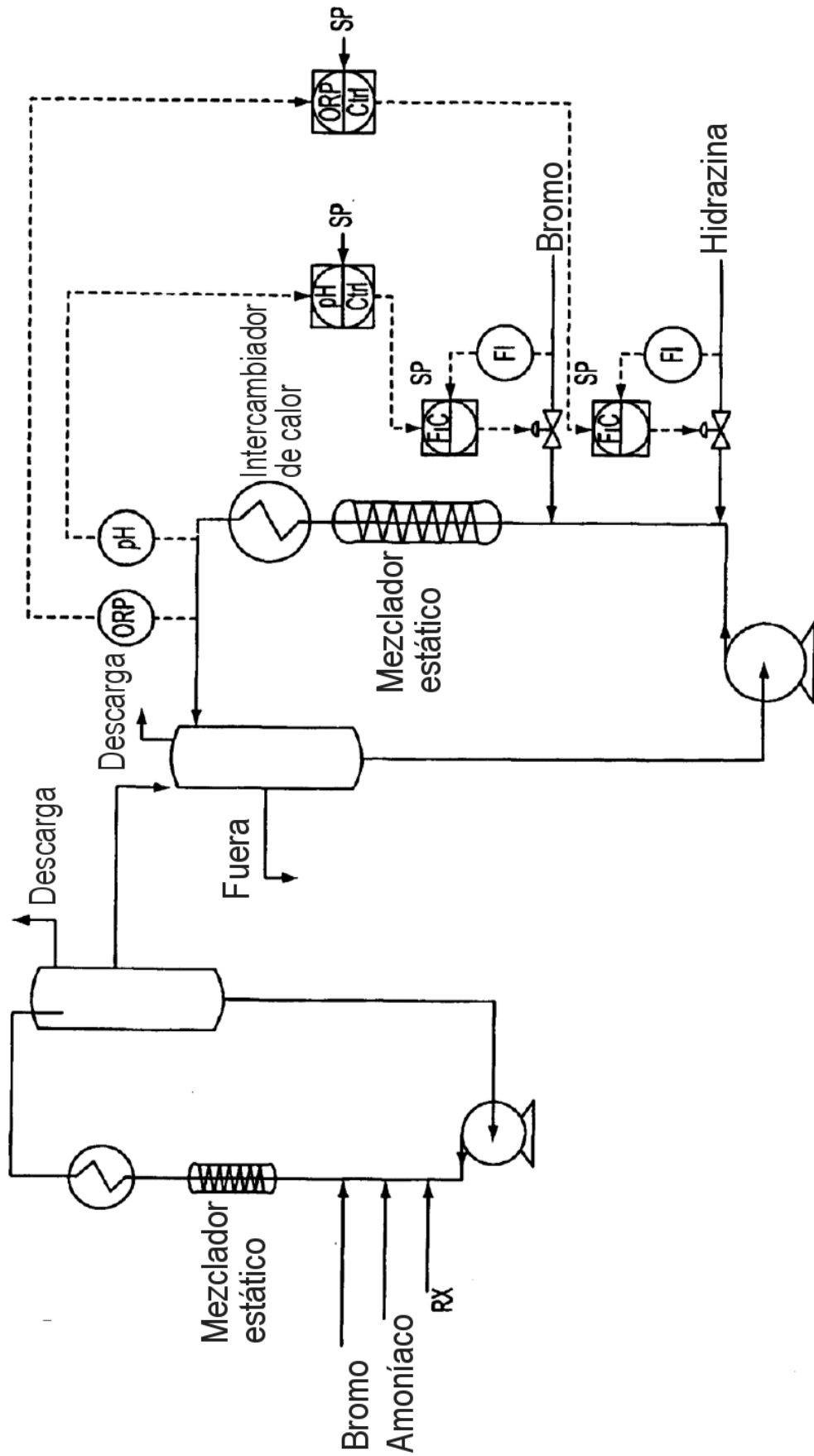


FIG. 2