



Clarke, Modet & Co

COLOMBIA

E-MAIL: clarkemodet@clarkemodet.com

SANTAFÉ DE BOGOTÁ, A.A. 92

9270
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

Radicación: 00097186

Fecha: 2001-02-27 15:59:33

Trámite: 002 PATENTES D 1 REGISTRO/ 3.9

Dependencia: 2069 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

SEÑORES
DIVISION DE NUEVAS CREACIONES
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
E S D

COD 01

REF SOLICITUD N° 00097186 ✓
FECHA SOLICITUD DICIEMBRE 21, 2000-
PATENTE PROCESO DE ENTREGA DE PEROXIÁCIDO
SOLICITANTE WARKWICK INTERNATIONAL GROUP LIMITED ✓

ASUNTO PRESENTACIÓN DE PRIORIDAD

DILIA RODRIGUEZ D ALEMAN, en mi condición de apoderada de la sociedad solicitante, en esta oportunidad por el presente escrito me permito presentar

- Copia certificada de la prioridad de Gran Bretaña reivindicada N° GB 9930175 6 ✓
- Traducción al Español de la mencionada prioridad

Esta prioridad está siendo presentada dentro del término de 3 meses que exige el Convenio de París, toda vez que la solicitud fue radicada el 21 de Diciembre de 2000

Ruego a usted continuar con el presente trámite

Señor Jefe,

DILIA RODRIGUEZ D ALEMAN

LCD/sr

P- 392

21 2A
2

Proceso de entrega de peroxiacido

La presente invención se relaciona con los procesos de entrega del peroxiacido, y específicamente con los procesos en que el peroxiacido se forma mediante la reacción de una
5 solución de peróxido de hidrógeno con un activador de blanqueado. En este documento el término "peroxiacido" incluye el amon, y las cantidades relativas de las dos especies dependen del pH. El peroxiacido sirve para blanquear pulpa, bien sea de madera o no de madera, en condiciones de alcalinidad.

La invención también abarca la formación y entrega de una solución blanqueadora que contiene
10 una mezcla de peroxiacido y peróxido de hidrogeno mediante la reacción, en condiciones alcalinas, de una tetraacetiletenodiamina, normalmente conocido como TAED, en forma de aglomerado o de cristales, con un excedente de peróxido de hidrogeno. La solución blanqueadora sirve para blanquear pulpa, bien sea de madera o no de madera, en condiciones alcalinas.

Se utiliza el blanqueado a base de oxígeno debido a sus beneficios ambientales y su poder de
15 oxidación. El peróxido de hidrógeno se está empleando cada vez mas en el blanqueado de pulpa a base de oxígeno. Se ha propuesto el uso del peroxiacido, y en especial el del ácido peracético, como blanqueador o desinfectante. Tanto la generación in situ del ácido peracético a partir de ácido carboxílico y peroxido de hidrógeno como la distribución de ácido peracético destilado o en equilibrio, presentan riesgos que son inaceptables para muchos usuarios potenciales.

20 Se ha propuesto resolver este problema haciendo reaccionar el peroxido de hidrógeno con un activador de blanqueado, con el fin de generar una especie de blanqueador con oxígeno a base de peroxiacido in situ para facilitar el blanqueado y la delignificación de la pulpa.

En los procesos de entrega del peroxiacido que utilizan activadores de blanqueado por lo general se ha formado el peroxiacido en presencia del sustrato que se va a blanquear o desinfectar.

25 La "reacción previa" de un activador de blanqueado con peróxido de hidrógeno para la formación del peroxiacido se reivindica en la solicitud conjunta PCT/GB/9903178, pendiente de aprobación. A cada tanda de activador de blanqueado de TAED se le hace reaccionar inicialmente con peróxido de hidrógeno, ajustado a un pH alcalino adecuado y luego se le bombea hasta el punto de uso. Las reacciones por tandas requieren de equipos voluminosos, en especial cuando se trata
30 de operaciones de trabajo mas pesado. Más aun, la creación de un lote grande de peroxiacido puede ocasionar desperdicios si se presenta algun problema que evite su utilizacion en el blanqueado en el curso de unas pocas horas.

22 of 25
17

La TAED es un polvo cristalino fino de color blanco. No es aconsejable utilizar la TAED en polvo en una reacción preliminar con peróxido de hidrógeno para formar una solución de blanqueado que se vaya a utilizar en un proceso de blanqueado, por muchas razones. En primer lugar, no contaría con las propiedades requeridas de circulación libre para su dosificación efectiva desde una tolva. En segundo término, requeriría un equipo especial para controlar los niveles de polvo. Como tercera medida, no se mezclaría bien con la solución de peróxido de hidrógeno y tendría características deficientes de disolución por dispersión. Estos problemas se pueden resolver utilizando un producto en forma de aglomerado.

La TAED en polvo se puede aglomerar empleando uno o más aglutinantes específicamente destinados a este efecto. Uno de los más comunes es la carboximetilcelulosa de sodio (CMC). Se puede también tener una función aglutinante en una composición de blanqueado con TAED incorporando un componente adicional para otros fines, o mediante un tratamiento adecuado, tal como la extrusión, en el cual no esté presente ningún aglutinante específico. Para los usos referentes a la presente invención, un producto aglomerado preferido contiene como mínimo 50% de TAED, y típicamente entre cerca del 80 y el 90% de TAED, en cuyo caso el resto lo constituye cualquier otro aglutinante o sistema de aglutinantes, además de aditivos opcionales para la desintegración y dispersión, junto con otros componentes menores tales como pigmentos, colorantes y secuestrantes. Cuando no se agrega ningún aglutinante específico para este efecto, en el aglomerado puede estar presente más de un 90% de TAED.

El empleo de aglomerados de activadores de blanqueado que contengan un aglutinante de carboximetilcelulosa de sodio o cualquier otro aglutinante convencional para reacciones a gran escala, presenta problemas. Como primera medida, tal como ocurre en el caso de la carboximetilcelulosa de sodio, el aglutinante puede ser insoluble en las condiciones de pH y temperatura en las que los aglomerados pueden necesitar una reacción preliminar con la solución de peróxido de hidrógeno. En segundo lugar, el aglutinante puede reaccionar con la soda cáustica que se le agregue para ajustar la alcalinidad de la mezcla de la reacción previa y/o la pulpa. De igual manera, la suspensión de aglomerados en el peróxido puede formar natas, que son inaceptables en procesos tales como el blanqueado de pulpa, en el que se debe evitar todo residuo de material sólido. Los aglutinantes convencionales pueden dar lugar a un blanqueado deficiente e incluso formar especies coloreadas en los puntos extremos de uno o más casos de temperatura, presión y tiempo de residencia a los que se someten algunos procesos. También se ha descubierto que los aglomerados de los sistemas de aglutinado convencionales no se dispersan con la suficiente rapidez ni se humedecen lo bastante rápido en el medio iónico bajo del proceso de reacción preliminar.

Sería aconsejable contar con un proceso seguro y continuo para la generación in situ de peroxiácido, con costos de capital bajos y tiempos de residencia cortos

La presente invención ofrece un proceso de entrega de peroxiácido para la generación continua de peroxiácido a partir de una solución de peróxido de hidrógeno y un activador de blanqueado, caracterizado por el hecho de que el pH de una mezcla de solución de peróxido de hidrógeno y activador de blanqueado se ajusta mediante la adición o inyección de un material alcalino seleccionado de entre el grupo compuesto por hidróxido de sodio, hidróxido de potasio y óxido de magnesio en las condiciones de mezclado vigorosas que ofrece un mezclador en línea, en el cual el número Froude es de 1 como mínimo, o utilizando cualquier otro mezclador o combinación de mezcladores que proporcionen una velocidad equivalente y un mezclado uniforme. Cuando se menciona el óxido de magnesio, esto abarca el producto hidratado, independientemente de si se le define como óxido de magnesio o hidróxido de magnesio.

Una definición del número Froude densiométrico sin dimensiones está dada por

$$\text{Numero Froude} = \frac{v^2}{g L}$$

donde

- v = Velocidad de circulación (m/s)
 g = aceleración gravitacional (m/s²)
 L = dimensión característica del sistema (m)
= $(\Delta\rho/\rho) d_h s^2$
 $\Delta\rho$ = diferencia de densidad entre los componentes que se están mezclando
 ρ = densidad promedio de los componentes que se están mezclando
 d_h = diámetro hidráulico del mezclador (m)
 ε = vacío relativo del mezclador

Los mezcladores en línea pueden facilitar la inyección de material alcalino en una parte esencialmente cerrada del sistema, en condiciones de circulación continua entre el suministro del peróxido de hidrógeno mezclado y el activador y una salida de suministro continuo del producto que contiene el peroxiácido. Son de uso particular y preferido los mezcladores estáticos en línea que contengan elementos que produzcan la mezcla turbulenta del material alcalino y el peróxido de hidrógeno y el activador mezclados para conseguir un número Froude superior a 4, preferiblemente mayor de 10 y, más preferiblemente, superior a 20.

Sin embargo, la invención abarca el uso de otros tipos de mezcladores en línea y de otros mezcladores que se puedan insertar entre el suministro de peróxido de hidrógeno y activador

mezclados y una salida de suministro continuo del producto que contenga el peroxiacido, incluidos los mezcladores de tipo tanque. Si es necesario, se puede utilizar un solo mezclador que produzca un número Froude inferior o equivalente junto con uno o más mezcladores, por ejemplo, mezcladores o agitadores suplementarios, cinéticos o dinámicos, que proporcionen la velocidad requerida y la uniformidad de la mezcla. No obstante, en el momento actual se prefiere un solo mezclador

En una realizacion preferida, el material alcalino es hidróxido de sodio. La adición de una solución de hidróxido de sodio sin una mezcla lo suficientemente vigorosa, causa el escape de los gases de peróxido de hidrógeno y la pérdida de rendimiento del peroxiacido. El ajuste del pH a entre alrededor de 8 y 9,5, por ejemplo, mediante el uso de una cantidad suficiente hidróxido de sodio, se recomienda para un rendimiento superior al 90% con base en TAED

Es ventajoso utilizar un excedente de hidróxido de sodio, que sea por lo menos igual a 1 parte de hidróxido de sodio por peso con 4 partes de TAED por peso. Esto da un pH superior a 8 y produce un rendimiento mayor del amon del peracetato, basado en TAED, que en el caso en que se utilice una menor cantidad de hidróxido de sodio. También se pueden utilizar excedentes mayores de hidróxido de sodio de hasta 1 parte y más de hidróxido de sodio por peso con 3 partes de TAED, o incluso 1 parte de hidróxido de sodio con 2 partes de TAED. El rendimiento ideal de la producción de aniones de peracetato es preferiblemente una conversión >85% a TAED y, más preferiblemente, una conversión >90% a TAED (con base en dos grupos acetyl liberados por la TAED)

La mezcla reactiva se bombea preferiblemente a lo largo de un tubo de reacción corriente abajo del(los) mezclador(es) de mezcla vigorosa con un tiempo de residencia de entre 4 y 25 minutos

La mezcla previa del activador de blanqueado y la solución de peróxido de hidrógeno se puede realizar en cualquier operación adecuada, continua o de semitandas. La aglomeración del activador facilita una dosificación precisa y también permite una recuperación fácil de escapes accidentales. El activador de blanqueado puede ser una sola o más mezclas de un donante de acetilo. El proceso se presta especialmente para el uso de TAED en forma de aglomerado

Los activadores que producen perácidos diferentes al ácido peracético se pueden utilizar, pero no son los preferidos. Los activadores específicos, disponibles para su uso en la invención, son la tetraacetil etilenediamina (TAED), la pentaacetyl glucosa (PAG), la tetraacetyl glicolouril (TAGU), el N-acetyl caprolactam, el N-benzoyl caprolactam y la triacetyl etanolamina. De estos, se prefiere la TAED, debido a que ésta produce la liberación más eficaz en función de los costos de los grupos de acetyl, dado que libera dos de estos grupos por molecula

Se pueden seleccionar aglutinantes y sistemas de dispersión de aglomerado de TAED que sirvan para el proceso. Entre los aglomerados preferidos se encuentran los siguientes: TAED, un aglutinante o sistema aglutinante soluble en agua, preferiblemente alcohol de polivinilo (PVOH), un sistema de dispersión que comprenda un agente humectante bajo en formación de espuma y que no se descolore al exponerse a temperaturas de hasta 120°C y, opcionalmente, una sal, preferiblemente acetato de sodio, que sea muy soluble en peróxido de hidrógeno. El aglutinante o sistema en aglutinantes preferiblemente comprende menos del 1,2% de CMC, preferiblemente menos de 0,5% de éste y, más preferiblemente aun, ningún CMC.

El aglomerado comprende preferiblemente: un aglomerado de TAED con un tamaño de partículas entre 5 y 2000 micras en promedio, que tenga un aglutinante o sistema aglutinante compuesto por menos de 1,2% de CMC, preferiblemente menos de 0,5% y, mas preferiblemente aun, ningún CMC, y de 2 a 8% de surfactante aniónico que se puede secar hasta solidificarse y otros ingredientes que no se precipiten en un rango de pH entre 5 y 10, siendo el aglutinante o sistema de aglutinantes completamente compatible con el proceso de blanqueado de la pulpa y preferiblemente de fácil biodegradación. Para efectos del procesamiento el aglomerado puede comprender hasta 1,2% por peso de un coaglutinante, preferiblemente de 0,1 a 0,5%, con base en el aglomerado seco, tal como la carboximetilcelulosa de sodio (CMC). Sin embargo, se prefieren los aglomerantes sin ningún contenido de CMC.

El surfactante aniónico se incorpora preferiblemente a un nivel del 1 al 6% por peso con base en el aglomerado seco y, más preferiblemente, alrededor del 2,5%.

Otros aditivos tales como los coadyuvantes de la circulación, secuestrantes, componentes para ajustar el pH, diluyentes y similares, también se pueden incluir en el aglomerado, según se requiera. La inclusión de uno o más secuestrantes es especialmente ventajosa, debido a que éstos permiten el que cualquier metal de transición en el agua y álcalis que se utilicen para ajustar el pH, se tornen no catalíticos para la descomposición del peróxido de hidrógeno. Si no se agregan como parte del aglomerado también se les puede agregar separadamente o también al peróxido de hidrógeno.

Los aglomerados se pueden fabricar utilizando cualquier proceso conocido por los calificados en la técnica, por ejemplo, mezclando TAED en polvo en una solución de surfactante para formar aglomerados y luego secar los aglomerados así formados.

La concentración de peróxido de hidrógeno en la mezcla de la reacción preliminar (anterior al ajuste del pH) ocurre normalmente en el rango entre 0,1 y 60%, preferiblemente entre 0,2 y 30% p/v. Un nivel típico es el del 3%. La cantidad de activador de blanqueado que se utiliza en la

26
7 28

mezcla de la reacción preliminar se debe encontrar en el rango entre 0,001 y 20 g/l, con base en la dosis teórica necesaria para secar la pulpa. Hemos encontrado que, cuando se utiliza la TAED como activador de blanqueado, el uso de grandes concentraciones de ésta producen una reacción exotérmica no aconsejable y que la máxima concentración que se debería utilizar es del 10%, preferiblemente del 5% y, más preferiblemente, del 2%.

Se utiliza un excedente de peróxido de hidrógeno, de los grupos acetil liberados por el activador de blanqueado. La proporción molar entre el peróxido y los grupos de acetil liberables es preferiblemente mayor de 2:1, mas preferiblemente de un mínimo de 3:1, y la más preferible, de por lo menos 3,35:1. Puede ser de 10:1 o más, pero preferiblemente no superior a 5:1 y, más preferiblemente, no superior a 4:1.

Debido a que la liberación de amoníaco de peracético entre la TAED y la solución de peróxido de hidrógeno tarda por lo menos 4 minutos en liberar >90% del amoníaco peracético luego de agregar el hidróxido de sodio (material alcalino), la solución de blanqueado se proporciona con un tiempo de residencia de 4 minutos como mínimo, preferiblemente pasándolo a través de un tubo de reacción u otro conducto. En este último caso, el tiempo de residencia se ajusta adecuadamente para adaptarse a la velocidad de circulación, agregando o disminuyendo porciones de tubería. El tiempo de residencia en el tubo de reacción es preferiblemente no superior a unos 25 minutos.

El proceso se puede adaptar a cualquier ubicación y la longitud de la tubería de reacción se puede adaptar de acuerdo con la distancia desde el punto de dosificación, seleccionando en forma conjunta la abertura y la longitud del tubo de reacción así como la velocidad de circulación, para proporcionar el tiempo de retención correcto.

La velocidad de alimentación de entrada del activador se puede controlar por medio de un circuito de reacción del flujo al sistema de alimentación, por ejemplo, un alimentador volumétrico. El punto de control o punto de medición puede estar ubicado cerca de la salida del tubo de reacción. Se puede utilizar una sonda de pH cercana a la salida del tubo de reacción con el fin de controlar la velocidad de entrada del material alcalino, por ejemplo, una solución concentrada de hidróxido de sodio, por ejemplo, una que tenga una concentración por peso de más de 3, preferiblemente de más de 5, más preferiblemente superior a 10, aún más preferiblemente mayor de 20 y, más preferiblemente, superior a 40 de porcentaje de peso (pero preferiblemente no mayor de 50 por peso), o una suspensión de óxido de magnesio.

Aunque se puede utilizar un tanque para proporcionar por lo menos una parte de la capacidad de reacción corriente abajo del mezclador de mezcla vigorosa o en línea, si se desea, puede ser más provechoso utilizar un tubo de reacción que un tanque. En el caso de utilizar un mezclador en línea, debido a que el sistema es cerrado, se reduce la exposición del operario a la solución del

anión peracético. Más aún, convirtiendo el tubo de reacción en un serpentín y aplicándole refrigeración al mismo, se puede disipar el calor. De la misma manera, con un tubo de reacción se obtiene un mayor control del tiempo de residencia que el que se obtendría con un tanque, lo cual permite un mayor control de la concentración de la solución de blanqueado en la salida del tubo de reacción y, por lo tanto, del punto de entrega al proceso de blanqueado.

La adición de agua no tratada a la solución de blanqueado introduce iones de metales de transición. Estos pueden catalizar la descomposición del peróxido de hidrógeno. Es necesario darle un tratamiento al agua para eliminar los iones o para volverlos inactivos. Un tratamiento preferido consiste en utilizar un secuestrante. Se puede emplear cualquier secuestrante, incluidos el EDTA, el DTPA (ácido pentaacético dietilenetriamina) y otros secuestrantes que no contienen fósforo, pero se prefiere un estabilizador de fosfonato. Los secuestrantes preferidos se seleccionan de entre el grupo que comprende el ácido fosfónico pentametileno y el ácido fosfónico pentametileno dietilenetriamina. La proporción entre el secuestrante y el agua se encuentra en el rango entre 1:100 y 1:10000 partes por peso.

Una ventaja que ofrece un sistema de generación de peroxiacido continuo es que elimina la necesidad de la etapa de adición de un ácido específico que requieren los sistemas de tandas anteriores para disminuir el pH de la solución del tanque de tandas. Sin embargo, si llegare a presentarse la necesidad de hacerlo, es posible agregarle ácido al tanque de blanqueado de la pulpa.

Una ventaja adicional que proporciona la generación de peroxiacido en forma continua es que puede ser controlado fácilmente, debido a que funciona como una reacción en estado estacionario.

Otra ventaja del proceso continuo es que puede ser llevado fácilmente a una escala superior, sin utilizar tanques de mezcla correspondientemente más grandes que pueden ocupar demasiado espacio, para permitir agregar equipos a la instalación manufacturera existente.

Otras características y ventajas de la invención se verán claramente leyendo las reivindicaciones anexas que se le presentan al lector y la siguiente descripción hecha en referencia con los dibujos y ejemplos que la acompañan, en los cuales

La Figure 1 es un esquema de un sistema continuo de generación de peroxiacido.

La Figura 1 muestra un modelo de tanque 1 para mezcla por tandas. Al tanque se le alimenta agua por el tubo de entrega 2. El secuestrante se dosifica desde el tanque 3 por el tubo de suministro de secuestrante 4. El peroxiacido de hidrógeno se dosifica desde el tanque 5 por el tubo de suministro de peroxiacido 6. Las válvulas 7, 8 y 9 controlan los suministros de agua,

secuestrante y peróxido, respectivamente. El TAED en aglomerado se mantiene en una tolva 10 y se le alimenta al tanque 1 a través de un alimentador de tornillo 11. El contenido del tanque 1 se mantiene en suspensión y se mezcla utilizando un agitador 12. La salida del tanque 1 se alimenta con una bomba 13 a un mezclador en línea 14. Al mezclador en línea se le alimenta también a través de la bomba 15 con solución de soda cáustica desde el tanque 16. Una unidad de control 17 controla las válvulas 7, 8 y 9, el alimentador de tornillo 11 y las bombas 13 y 15. El producto del mezclador en línea 14 entra en un tubo de reacción 18 que puede estar compuesto por una serie de tubos, algunos de los cuales se pueden enrollados en serpentín, lo cual permite colocarlos en un segundo recipiente 19, que puede estar provisto de un sistema refrigerante 20. El tubo de reacción 18 se conecta al proceso de blanqueado en su extremo 21.

El proceso continuo funciona de la siguiente manera. la unidad de control 17 abre la válvula 7 para dejar entrar aproximadamente 100 kg de agua en el tanque modelo de tandas 1 por el tubo de suministro 2. Al mismo tiempo se dosifica 0,2 kg de secuestrante por el tubo 4, abriendo la válvula 8, y la TAED en aglomerado también entra en el tanque 1 desde la tolva 10 accionando el alimentador de tornillo 11. Esto tarda aproximadamente 1 minuto. Durante el ciclo de relleno el agitador 12 se encuentra en funcionamiento continuo. Hacia el final del ciclo el peroxiacido de hidrógeno se dosifica por la línea 6 cuando el controlador 17 abre la válvula 9. Al final de este ciclo de relleno, el nivel del tanque 1 se encuentra al tope. La bomba 13 está vaciando el tanque 1 continuamente, y al llegar a un nivel de líquido inferior definido en el tanque 1, o en un periodo de tiempo determinado, el ciclo de relleno se inicia de nuevo. En una de las modificaciones alternativas, unas bombas reguladoras entregan todos los componentes en forma continua. En un proceso más automatizado de velocidades de circulación variables, la velocidad de circulación se detecta, por ejemplo cerca de la salida 21, y se utiliza para controlar las bombas reguladoras continuas.

La mezcla o suspensión homogénea de TAED, peroxiacido de hidrógeno, agua y secuestrante se dosifica continuamente mediante una bomba 13 a través del mezclador en línea 14, donde también se dosifica el hidróxido de sodio en forma continua a través de la bomba 15 en cantidades suficientes para obtener el pH requerido al final de la reacción, por ejemplo, en el extremo 21 del tubo 18 o cerca de éste. Una vez que se haya determinado cuál es la relación empíricamente, el controlador 17 controla la entrega del hidróxido de sodio controlando la bomba 15 según la configuración de la bomba 13 que, a su vez, es fijada por el requisito general de la circulación. En un proceso alterno, el pH se determina, por ejemplo, en el extremo 21 del tubo 18 o cerca de éste, y se utiliza para controlar la bomba 15.

La reacción requiere como mínimo 4 minutos después del mezclador en línea para lograr la conversión de más del 85% de TAED en amones de peracetato. Este tiempo de reacción se logra bombeando la mezcla a través del tubo de reacción 18. La longitud del tubo de reacción 18 depende de la velocidad de circulación y del volumen del tubo (según su calibre) así como del tiempo de retención requerido.

El mezclador en línea 14 crea una circulación turbulenta, que ocasiona una mezcla íntima de la mezcla de hidróxido de sodio y TAED/peróxido que hace que la reacción tenga lugar rápidamente, sin que ningún sólido sea visible inmediatamente corriente abajo del mezclador en línea. Esto contrasta marcadamente con la acumulación de sólidos que ocurre en la zona si el elemento de mezclado se retira del mezclador en línea 14.

Ejemplos 1 a 11 En estos Ejemplos la adición de hidróxido de sodio fue controlada de acuerdo con la cantidad de TAED utilizada. Los ejemplos 1 a 6 debían evaluar cuál era la relación óptima entre hidróxido de sodio y TAED. En estos ejemplos se utilizó un tubo de reacción de 200 metros de longitud, con un diámetro apropiado para lograr el tiempo de retención requerido. El Ejemplo Comparativo 7 se llevó a cabo con el fin de comprobar la efectividad del mezclador en línea en el sistema y fue una repetición del Ejemplo 6, pero quitando el elemento de mezclado del mezclador en línea, de manera que el hidróxido de sodio se agregó directamente a la suspensión sin ninguna clase de mezcla. A lo largo de todo el proceso se pudo observar la ineficacia del sistema debido a que se estaba presentando una rápida desgasificación durante la reacción y a que los cristales de TAED se podían ver en las muestras. El Ejemplo Comparativo 7 produjo una liberación baja de amones de peracetato. Para investigar esto un poco más se calculó que el número Froude densiométrico adimensional del Ejemplo 6 era de 6,6, lo cual contrastó con el número Froude comparativo mucho más bajo, de 0,64, que se calculó en el Ejemplo Comparativo 7.

Los Ejemplos Comparativos 10 y 11 fueron una repetición del Ejemplo 1, a diferencia de que el Ejemplo Comparativo 10 utilizó TAED en polvo sin recubrimiento y el Ejemplo Comparativo 11 empleó un aglomerado de TAED unido a un CMC, el tradicionalmente utilizado en las formulaciones de detergentes. El Ejemplo Comparativo 10 produjo una cantidad muy deficiente de amones de peracetato, dado que el TAED no se podía arrastrar sin una alta agitación tangencial. Cuando se aplicó esta agitación, se presentó una gran cantidad de espuma en el tanque de reemplazo. El ejemplo comparativo 11 no produjo ningún amón de peracetato porque el aglomerado produjo espuma durante el mezclado y no fue arrastrado dentro del tanque de tandas.

En la Tabla 1 se ofrecen los ejemplos 1 a 11 PAR es la sigla (en inglés) correspondiente a la liberación de aniones de peracético, y se mide en comparación con la liberación teórica que se basa en la cantidad de TAED utilizada Los resultados muestran que se requiere una proporción entre TAED e hidróxido de sodio menor o igual a aproximadamente 4 a 1 para lograr una generación superior al 85% del amón de peracetato

Ejemplos 12 a 15 Para asegurarse de que el numero Froude tuviera un efecto significativo en la liberación de aniones de peracético, se realizaron más ejemplos con el mezclador en línea (ILM, por sus siglas en inglés) y sin éste, a diferentes velocidades de circulación Los resultados aparecen en la Tabla 2 Todos estos ejemplos se llevaron a cabo con un tubo de reacción de 200 metros

La liberación de perácido en numeros Froude inferiores no son tan buenos como los de los numeros Froude más altos La utilización del mezclador estático en línea con un elemento diseñado para proporcionar un mezclado radial aumenta el número Froude para una determinada velocidad de circulación (tiempo de retención)

Tabla 1

Ejemplo	Partes de NaOH	Partes de TAED	Retention (en minutos)	ILM	Temp °C	PH Prom.	PAR% Prom
1	1	4	10	□	17	8,69	90
2	1	5	10	□	17	8,39	81
3	1	3	10	□	17	9,06	92
4	1	4	12	□	17	8,61	92
5	1	4	8	□	17	8,46	91
6	1	4	8	□	22	8,43	90
C7	1	4	10	X	17	8,82	77
8	1	24	6	□	22	8,87	91
9	1	24	4	□	17	8,93	87
C10	1	24	10	□	17	9,58	69
C11	1	24	10	□	17	-	0

31/34
PC

Table 2

Ejemplo	Retención (en minutos)	ILM	Número Froude	PAR% Prom
12	19	□	1	66,1
13	19	X	0,18	51,9
14	6	□	10,2	91,1
15	6	X	1,8	76,8

REIVINDICACIONES

- 1 Un proceso de entrega de peroxiácido para la generación continua de peroxiácido a partir de una solución de peróxido de hidrógeno y un activador de blanqueado, caracterizado por que el pH de una mezcla de solución de peróxido de hidrógeno y activador de blanqueado se ajusta mediante la adición o inyección de un material alcalino seleccionado de entre un grupo compuesto por hidróxido de sodio, hidróxido de potasio y óxido de magnesio en condiciones de mezclado vigoroso, proporcionadas por un mezclador en línea en el cual el número Froude es de 1 como mínimo, o por otro mezclador o combinación de mezcladores que proporcionan una velocidad y una uniformidad de mezclado equivalentes
- 5 2 Un proceso de entrega de peroxiácido conforme con la reivindicación 1, en el cual el citado número Froude es mayor de 4, preferiblemente mayor de 10 y, más preferiblemente, mayor de 20
- 10 3 Un proceso de entrega de peroxiácido conforme con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el cual la reacción del activador de blanqueado y el peroxiácido de hidrógeno tienen lugar en presencia de un secuestrante, preferiblemente un estabilizador de fosfonato (ácido fosfónico)
- 15 4 Un proceso de entrega de peroxiácido conforme con cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el cual, después de la citada adición o inyección de material alcalino, la mezcla de la reacción es bombeada por un tubo con un tiempo de residencia de entre 4 y 25 minutos.
- 20 5 Un proceso de entrega de peroxiácido conforme con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual el activador de blanqueado es TAED
- 25 6 Un proceso de entrega de peroxiácido conforme con la reivindicación 5, en el cual se agrega TAED como un aglomerado que contiene por lo menos 50 % de TAED por peso
- 30 7 Un proceso de entrega de peroxiácido conforme con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual el material alcalino es hidróxido de sodio
- 8 Un proceso de entrega de peroxiácido conforme con la reivindicación 5 y la reivindicación 7, o con la reivindicación 6 y la reivindicación 7, en el cual la proporción del peso entre el hidróxido de sodio y la TAED es de 1 a 4, como mínimo

- 9 Un proceso de entrega de peroxiácido conforme con la reivindicación 7 o la reivindicación 8, en el cual el hidróxido de sodio tiene una concentración de por lo menos 3 por ciento por peso
- 5 10 Un proceso de entrega de peroxiácido conforme con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual el peroxiácido de hidrógeno esta presente en exceso por sobre el activador de blanqueado en la mezcla citada de los mismos
- 10 11 Un proceso de entrega de peroxiácido conforme con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el cual la mezcla de peroxiácido de hidrógeno y activador de blanqueado se forma a partir de por lo menos dos veces la cantidad de peroxido de hidrógeno que reaccionará con el activador de blanqueado
- 12 Un proceso de entrega de peroxiácido conforme con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual se utiliza un solo mezclador en línea
- 15 13 Un proceso para la formación continua de una solución de blanqueado que contiene anion de peracético y peroxiácido de hidrógeno mediante la reacción de TAED en aglomerado con un excedente de peroxiácido de hidrógeno y el uso de dicha solución blanqueadora para blanquear pulpa, bien sea de madera o no de madera

RESUMEN

En un proceso de entrega de peroxiácido para la generación continua de peroxiácido a partir de una solución de peróxido de hidrógeno 5 y un activador de blanqueado 10 mezclada conjuntamente en un tanque 1, el pH de la mezcla se ajusta mediante la adición o inyección de un material alcalino 16 seleccionado de entre un grupo compuesto por hidróxido de sodio, hidróxido de potasio y óxido de magnesio, en condiciones de mezclado vigorosas tales como las provistas por el mezclador en línea 14 en el cual el número Froude es de 1 como mínimo. Preferiblemente la salida del mezclador 14 se alimenta a través del tubo 18, que se puede enrollar en un tanque de enfriamiento 19 para la disipación de calor, con el fin proporcionar un tiempo de residencia de 4 a 25 minutos con el fin de completar la reacción sin degradación del producto, que se puede utilizar para el blanqueado de pulpa. Preferiblemente está presente un excedente de peróxido de hidrógeno, y un secuestrante 3 se incorpora en la mezcla peróxido-activador

35 38
+6

TRADUCCION OFICIAL No 01/051 de un documento escrito en inglés, el cual para su identificación se sella con el sello del traductor al tiempo con la presente. Esta traducción ha sido preparada por Juan Pablo Piedrahita Aguilera, Traductor e Intérprete Oficial debidamente reconocido de conformidad con el Certificado de Idoneidad Profesional No 0045 expedido por la Universidad Nacional de Colombia.

(Se traduce el formulano de solicitud de Patente escrita en inglés a favor de la compañía WARWICK INTERNATIONAL GROUP LIMITED, y el Certificado de la Oficina de Patentes de Inglaterra)

(Sello Pre-impreso) LA OFICINA DE PATENTES

Invierte en la Gente

LA OFICINA DE PATENTES
CONCEPT HOUSE
CARDIFF ROAD
NEW PORT
SOUTH WALES
NP10 8QQ

Yo, el suscrito, funcionario debidamente autorizado de acuerdo con la Secciones 74(1) y (4) de La Ley de Desregulación y Contratación de 1994, para firmar y expedir certificados a nombre del Contralor General, por el presente certifico que adjunta se encuentra una copia fiel de los documentos originalmente presentados en relación con la solicitud de patente identificada en ellos.

De acuerdo con las Normas de Patentes (Re-registro de Compañías) 1982, si una compañía nombrada en este certificado y en los documentos anexos se ha re-

0 1 / 0 5 1
TRADUCCION OFICIAL No. 01/051
JUAN PABLO PIEDRAHITA AGUILERA
TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
C. IDONEIDAD 045
UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

36 39
X

registrado bajo la Ley de Compañías 1980 con el mismo nombre con el que fue registrada inmediatamente antes de el re-registro excepto para la sustitución o inclusión como, la ultima parte del nombre de las palabras "compañia publica limitada" o sus equivalentes en Gálico, las referencias al nombre de la compañía en este certificado y a los documentos anexos se deberán tratar como referencias al nombre con el cual está así re-registrada

De acuerdo con las reglas, las palabras "compañia publica limitada" se pueden reemplazar por c.p l , cpl, C P L , ó CPL (p l c., plc, P L C, o PLC)

El Re-registro bajo la Ley de Compañías no constituye un nuevo ente legal pero solamente obliga a la compañía para con ciertas reglas de ley adicionales para compañías

Firmado, R Mahoney

Fecha Octubre 19 de 2000

(SELLO DE OBLEA EN RELIEVE Y CON CINTA DE LA OFICINA DE PATENTES)

Una Agencia Ejecutiva del Departamento de Comercio e Industria

LA OFICINA DE PATENTES

Formulario de Patentes 1/77

1/77

(Sello a Tinta La Oficina de Patentes A, Diciembre 22, 1999, NEWPORT)

22DEC99 E501025-1 D03047

P01/7700 0 00-9930175 6

3 Ilcitud de otorgamiento de una patente

La Oficina de Patentes

01/051
PABLO PIEDRAHITA AGUILERA
DUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
C IDONEIDAD 045
REPUBLICA NACIONAL DE COLOMBIA

37-AD
10

Cardiff Road, New Port
Gwent NP9 1RH

1 Su Referencia PC9904 Diciembre 22, 1999

2 Numero de Solicitud de la Patente 9930175.6

3 Nombre Completo, dirección y código postal de del solicitante

Warwick International Group Limited
Mostyn
Holyell
Flintshire
CH8 9HE

Numero ADP de las Patentes 611820202

País/estado de constitución

Reino Unido

4 Nombre de la invención Proceso de Entrega de Peroxiácido

5 Nombre de su Agente S R Bnstow

Dirección para Notificación

(manuscrito) formulano 51/77 12 1200

~~Warwick International Group Limited~~

Hamson Goddard (ilegible)

~~Mostyn~~

Orlando House

~~Holyell~~

11C Campstall Road

~~Flintshire~~

Marple Bridge

~~CH8 9HE~~

Stockport SKO 5HH

Numero ADP de las Patentes (si lo sabe) 06118202002

TRADUCCION OFICIAL No. 31705
JAN PABLO PIEDRAHITA JULERA
TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL

C. IDONEIDAD 045
VERSIÓN NACIONAL DE COLOMBIA

38 AT
19

6 Solicitud de Priondad

País. (en blanco)

Numero de Solicitud de la Priondad (en blanco)

Fecha de Presentación (en blanco)

Formulario de Patentes 1/77

Formulario de Patentes 1/77

Página 1 de 2

7 Solicitud Matnz (por ejemplo Divisional)

Numero de Solicitud Anterior (en blanco)

Fecha de Presentación (en blanco)

8 Es necesaria la declaración del inventor? SI

9 Numero de páginas de cualquiera de los siguientes asuntos (No cuente las copias del mismo documento)

Hojas a continuación de este formulano

Descnpcción 11

Reivindicaciones 1

Resumen 0

Dibujo(s) 1

10 Numero de documentos adjuntos

Documentos de priondad (ninguno)

Traducciones de documentos de priondad (ninguno)

P 7/77) (ninguno)

39 A2
20

P 9/77) (ninguno)

P 10/77) (ninguno)

Otros documentos Carta de Presentación

11 Yo/nosotros solicito (amos) el otorgamiento de la patente con base en esta solicitud

(Firmado) S R Bristow, 21 Diciembre, 1999

12 Nombre y numero telefónico de la persona a contactar durante el día en el

Reino Unido Sr Stephen R Bristow

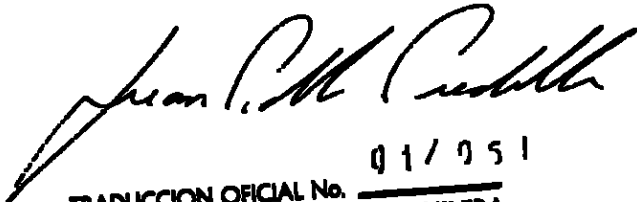
Tel 01745 560651

Fax 01745 561583

Forma de Patentes 1/77

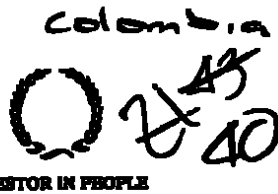
ES TRADUCCION FIEL Y COMPLETA de la cual se deja copia en los archivos de esta oficina para su confrontación y a la cual me remito

Bogotá, Febrero 15, 2001


01/051
TRADUCCION OFICIAL No. 01/051
JUAN PABLO PIEDRAHITA AGUILERA
TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
C. IDONEIDAD 045
UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA



P 392



The Patent Office
Concept House
Cardiff Road
Newport
South Wales
NP10 8QQ

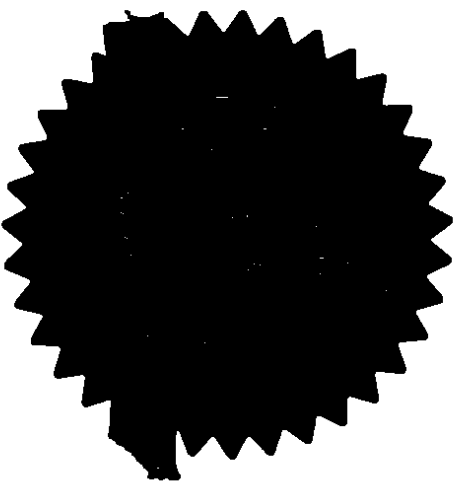
I, the undersigned, being an officer duly authorised in accordance with Section 74(1) and (4) of the Deregulation & Contracting Out Act 1994, to sign and issue certificates on behalf of the Comptroller-General, hereby certify that annexed hereto is a true copy of the documents as originally filed in connection with the patent application identified therein

I also certify that the attached copy of the request for grant of a Patent (Form 1/77) bears an amendment, effected by this office, following a request by the applicant and agreed to by the Comptroller-General

In accordance with the Patents (Companies Re-registration) Rules 1982, if a company named in this certificate and any accompanying documents has re-registered under the Companies Act 1980 with the same name as that with which it was registered immediately before re-registration save for the substitution as, or inclusion as, the last part of the name of the words "public limited company" or their equivalents in Welsh, references to the name of the company in this certificate and any accompanying documents shall be treated as references to the name with which it is so re-registered

In accordance with the rules, the words "public limited company" may be replaced by p l c , plc, P L C or PLC

Re-registration under the Companies Act does not constitute a new legal entity but merely subjects the company to certain additional company law rules



Signed *P. Mahoney*
Dated 12 December 2000

TRADUCCION OFICIAL No. **01/051**
JUAN PABLO PIEDRAHITA AGUILERA
TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
C. IDONEIDAD 045
UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

41 44
22

22 DEC 1999

Patents Form 1/77

**The
Patent
Office**

22 DEC 1999 ESO 125 1 003047
POL/7700 0 44 9930175.6

Request for grant of a patent

The Patent Office
Cardiff Road
Newport
Gwent NP9 1RH

1	Your ref	PC9904	9930175.6 ✓		22 DEC 1999
2	Patent application number				
3	Full name, address and postcode of the applicant	Warwick International Group Limited Mostyn Holywell Flintshire CH8 9HE			
	Patents ADP number	6118202002			
	State of incorporation	United Kingdom			
4	Title of the invention	Peroxyacid Delivery Process			
5	Name of agent	S R Bristow			
	Address for service	Warwick International Group Limited Mostyn Holywell Flintshire CH8 9HE			
	Patents ADP number	06118202002			
6	Priority application	Country	Priority App No	Date of Filing	

Patents Form 1/77
Page 1 of 2

TRADUCCION OFICIAL No 01/051
JUAN PABLO PIEDRAHITA AGUILERA
TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
C. IDONEIDAD 045
UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

form 51/77 12.12.99
Warrison Golderland Fede
O-leads House
11c Campbell Road
Marple Bridge
Stockport
S16 5HH

7 Parent application Earlier Application No Date of Filing
(eg Divisional)

8 Statement of Inventorship
Needed? Yes

9 Number of sheets for any of the following
(not counting copies of same document)

Continuation sheets of this form

Description

11

Claims

1

Abstract

0

Drawings

1

10 Number of other documents attached

Priority documents

None

Translations of priority documents

None

P7/77

None

P9/77

None

P10/77

None

Other documents

Covering letter

11 I/We request the grant of a patent on the basis of this application

Signature

S. R. Bristow

21 December, 1999

S R Bristow

12 Name and daytime telephone number of
Person to contact in the United Kingdom

Stephen R Bristow

Tel 01745 560651

Fax 01745 ~~560651~~ 561583

01/051
TRADUCCION OFICIAL No. 01/051
JUAN PABLO PIEDRAHITA AGUILERA
TRADUCCION E INTERPRETE OFICIAL
C IDONEIDAD 045
UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

Patents Form 1/77

PEROXYACID DELIVERY PROCESS

5

This invention relates to peroxyacid delivery processes, in particular to processes in which a peroxyacid is formed by the reaction of hydrogen peroxide solution with a bleach activator

10

The invention also relates to the formation and delivery of a bleaching solution that contains a mixture of peroxyacid, or peroxyacid anion depending on the pH, and hydrogen peroxide by the reacting under alkaline conditions an agglomerate of crystalline tetraacetylenediamine, commonly known as TAED, with excess hydrogen peroxide. The bleaching solution is useful for the bleaching of wood or non-wood pulp under

15

alkaline conditions

Oxygen based bleaching is used because of its environmental benefits and oxidising power. Hydrogen peroxide is increasingly being used in oxygen based pulp bleaching. It has been proposed to use peroxyacid, especially peracetic acid as a bleach or disinfectant.

20

Both the on site generation of Peracetic acid from carboxylic acid and hydrogen peroxide and the distribution of distilled or equilibrium peracetic acid present risks which many potential users find unacceptable.

25

It has been proposed to solve this problem by reacting hydrogen peroxide with a bleach activator, to generate a peroxyacid based oxygen bleaching species *in situ* to facilitate pulp bleaching and delignification.

30

Peroxyacid delivery processes using bleach activators have generally formed the peroxyacid in the presence of the substrate to be bleached or disinfected.

The "pre-reaction" of a bleach activator with hydrogen peroxide for the formation of peroxyacid is claimed in copending application PCT/GB/9903178. The TAED bleach activator is pre-reacted batchwise with hydrogen peroxide, adjusted to a suitable alkaline

pH and then pumped to the point of use. Batch reactions require bulky equipment, especially for larger duty operations. Furthermore the creation of a large batch of peroxyacid may result in wastage if a problem prevents it being used for bleaching within a few hours.

5

TAED is a fine white crystalline powder. Use of TAED powder in a pre-reaction with hydrogen peroxide to form a bleaching solution for use in a bleaching process is undesirable for a number of reasons. Firstly it would not have the required free flow properties to be dosed effectively from a hopper. Secondly it would require special equipment to control dust levels. Thirdly it would not mix well with hydrogen peroxide solution and would have poor dispersing and dissolution characteristics. These problems can be overcome by use of an agglomerated product.

10

TAED powder may be agglomerated using one or more binders. A commonly used binder is Sodium Carboxymethylcellulose. The agglomerated product typically contains from about 80 to about 90% TAED and the remainder is made up of the binder system and optional disintegration and dispersion aids, together with other minor components, such as pigments, colorants and sequestrants. Use of bleach activator agglomerates containing Sodium Carboxymethylcellulose for large-scale reactions leads to problems. Firstly the binder is insoluble under the pH and temperature conditions under which agglomerates may need to be pre-reacted with the hydrogen peroxide solution. Secondly, many binders react with the caustic soda added to adjust the alkalinity of the pre-reaction mixture and/or the pulp. Additionally, suspension of agglomerates in peroxide can form a scum, which is unacceptable for processes, such as pulp bleaching, where residual solid matter must be avoided. The binders may give rise to poor bleaching and may even form coloured species under the extremes of one or more of temperature, pressure and residence time encountered in some processes. Agglomerates with conventional binder systems do not disperse fast enough or wet fast enough in the low ionic medium of a pre-reaction process.

20

25

It would be desirable to have a safe, continuous process for on site generation of peroxyacid with low capital cost and short residence time.

30

According to the present invention there is provided a peroxyacid delivery process for the continuous generation of peroxyacid from hydrogen peroxide solution and bleach activator characterised in that sodium hydroxide is injected into the mixture of hydrogen peroxide solution and bleach activator via an in-line mixer and the Froude number within the in-line mixer is at least 1

Of particular use are static in-line mixers containing elements to result in turbulent mixing of the sodium hydroxide and the mixture to give a Froude number of more than 4, preferably more than 10 and most preferably more than 20 Use of mixers giving lower Froude numbers may require the use of supplementary kinetic or dynamic mixers or agitators

Addition of the sodium hydroxide solution without use of this type of in line mixing causes gassing off of hydrogen peroxide and loss of yield of the peroxyacid Use of sufficient Sodium Hydroxide to give a pH of about 8 to about 9.5 is recommended for greater than 90% yield based on TAED

Advantageously an excess of Sodium Hydroxide, which equates to at least to 1 part by weight Sodium Hydroxide to 4 parts by weight TAED is used This gives a pH of greater than 8 and gives better Peracetate anion yield, based on TAED, than is the case if less Sodium Hydroxide is used Greater Sodium Hydroxide excesses up to and greater than 1 part by weight Sodium Hydroxide to 3 parts TAED or even 1 part Sodium Hydroxide to 2 parts TAED can also be used The ideal yield for the Peracetate anion production is most preferably >90% TAED conversion preferably >85% TAED conversion

The reaction mixture is preferably pumped along a reaction pipe downstream of the in-line mixer with a residence time of between 4 and 25 min

The premixing of the bleach activator and the hydrogen peroxide solution can be done in any suitable continuous or semi-batch operation Agglomeration of the activator facilitates accurate dosing and also allows for easy recovery from accidental spillage The process is

particularly suitable for use with agglomerated TAED. The bleach activator may be any one or mixtures of more than one acetyl donor.

Activators generating peracids other than peracetic acid are not preferred. Specific activators, which are available for use in the invention, are Tetraacetythylenediamine (TAED), pentaacetyl glucose (PAG), tetraacetyl glycoluril (TAGU), N-acetyl caprolactam, N-benzoyl caprolactam and triacetyl ethanolamine. Of these TAED is preferred because it gives the most cost-effective release of acetyl groups: it releases two such groups per molecule.

Binders and dispersing systems for the TAED agglomerate may be selected to suit the process. Preferred agglomerates comprise TAED, a water soluble binder, preferably polyvinyl alcohol (PVOH), a dispersing system comprising a wetting agent which is a low foaming and does not discolour on exposure to temperatures of up to 120°C and optionally a salt, preferably sodium acetate, which is highly soluble in hydrogen peroxide.

The agglomerate preferably comprises a TAED agglomerate with average particle size in the range 5 to 2000 micron having a binder system comprising less than 1%, preferably less than 0.5% CMC, most preferably none at all, and 2-8% of anionic surfactant which can be dried to a solid and other ingredients which are non precipitating over a pH range of 5-10, the binder system further being completely compatible with the pulp bleaching process and preferably readily biodegradable. For processing reasons the agglomerate may comprise up to 1% preferably 0.1 to 0.5% by weight based on the dry agglomeration of a co-binder, such as Sodium Carboxymethylcellulose. However, agglomerates without any CMC are preferred.

Preferably the anionic surfactant is incorporated at a level of 1 to 6% by weight based on the dry agglomerate, most preferably about 2.5%.

Other additives such as flow aids, sequestrants, pH adjusting components, diluents and the like may also be included in the agglomerate if required. The inclusion of one or more sequestrants is particularly advantageous, as these enable any transition metals in the water

and alkali used to adjust the pH to be rendered non-catalytic for the decomposition of the hydrogen peroxide. If they are not added as part of the agglomerate they may be added separately.

- 5 The agglomerates may be manufactured using any process known to those skilled in the art e.g. mixing TAED powder and a solution of surfactant to form agglomerates and drying the agglomerates so formed.

- 10 The concentration of hydrogen peroxide in the pre-reaction mixture is normally in the range 0.1 to 60%, preferably 0.2 to 30% w/v. A typical level will be 3%. The amount of bleach activator used in the pre-reaction mixture should be in the range 0.001 to 20 g/l based on the theoretical dose to dry pulp. When TAED is used as the bleach activator we have found that use of large concentrations of TAED leads to an undesirable exothermic reaction and the maximum concentration that should be used is 10%, preferably 5% and
- 15 most preferably less than 2%.

Typically a 3:1 molar excess of hydrogen peroxide, over the acetyl groups that are released from the bleach activator, is used.

- 20 As the per-acetic anion release reaction between TAED and hydrogen peroxide solution takes at least 4 minutes to release >90% per-acetic anion after addition of the Sodium Hydroxide the bleaching solution is passed through a reaction pipe or other vessel with a residence time of at least 4 minutes. The residence time is conveniently adjusted to suit the flow rate by adding or subtracting lengths of pipe. The maximum residence time for the
- 25 reaction pipe is about 25 minutes.

The process is adaptable to any location and the reaction pipe length can be adapted according to the distance from the dosing point. The bore of the reaction pipe being selected to give the correct retention time.

30

The activator input feed rate may be controlled via a flow meter feedback loop to the feed system, e.g. volumetric feeder. The control point may be located near to the outlet of the

reaction pipe A pH probe near to the outlet of the reaction pipe may be used to control the Sodium Hydroxide solution input rate

5 Although a tank may be used to provide at least part of the reaction capacity downstream of the in line mixer if desired, the use of a reaction pipe may have advantages over a tank Because the system is then enclosed, exposure of an operator to per-acetic anion solution is reduced Also making the reaction pipe into a coil and applying cooling to it can dissipate heat The use of a reaction pipe gives more control over residence time than would be obtained from a tank This gives greater control over the bleach solution concentration at
10 the exit from the reaction pipe and therefore the point of delivery to the bleaching process

The addition of untreated water to the bleaching solution will introduce transition metal ions These are able to catalyse the decomposition of hydrogen peroxide Treating the water to remove the ions or to render them inactive is necessary A preferred treatment is
15 to use a sequestrant Any sequestrant may be used, including EDTA and other sequestrants that do not contain phosphorous Preferred sequestrants are selected from the group comprising penta methylene phosphonic acid and diethylene triamine penta (methylene phosphonic acid) or DTPA The ratio of sequestrant to water is in the range 1 100 to 1 10000 parts by weight
20

An advantage of the continuous peroxyacid generating system is that it eliminates the need for a specific acid addition step that previous batch systems have required to lower the pH of the solution in the batch tank

25 A further advantage of generating the peroxyacid continuously is that it may easily be controlled because it is operating as a steady state reaction

Another advantage of the continuous process is that it can easily be scaled up without using correspondingly larger mixing tanks, that may take up too much space to enable the
30 equipment to be added into an existing manufacturing facility

The invention will now be further described with reference to the accompanying drawing and examples in which

Figure 1 is a schematic of a continuous peroxyacid generating system

5

Figure 1 shows a batch make-up tank 1. The tank is fed with water along delivery pipe 2. Sequestrant is dosed from tank 3 along sequestrant supply pipe 4. Hydrogen Peroxide is dosed from tank 5 along peroxide supply pipe 6. Valves 7, 8 and 9 control the water, sequestrant and peroxide supplies respectively. Agglomerated TAED is held in a hopper 10 and fed to the tank 1 via a screw feeder 11. The contents of tank 1 are kept in suspension and mixed using agitator 12. The outlet from tank 1 is fed by pump 13 to in line mixer 14. The In line mixer is also fed through pump 15 with caustic soda solution from tank 16. A control unit 17 controls valves 7, 8 and 9, screw feeder 11, and pumps 13 and 15. The output from the in-line mixer 14 enters a reaction pipe 18 which may be made up of a series of pipes, some of which may be coiled to allow for them to be put into a secondary container 19 which may have a cooling system 20. The reaction pipe 18 is connected into the bleaching process at its end 21.

The continuous process operates as follows: the control unit 17 opens valve 7 to allow approximately 100 kg of water to enter the batch make-up tank 1 along supply pipe 2. At the same time 0.2 kg of sequestrant is dosed along pipe 4 by opening valve 8 and agglomerated TAED also enters tank 1 from hopper 10 by operation of the screw feeder 11. This takes about 1 minute. Throughout the fill cycle the agitator 12 is in continuous operation. Towards the end of the cycle the hydrogen peroxide is dosed along line 6 when the controller 17 opens valve 9. At the end of this fill cycle the level in tank 1 is at its maximum. Pump 13 empties tank 1 continuously and at a defined lower level of liquid in tank 1, or a defined period of time, the fill cycle starts again. Alternatively in a modification of this continuous metering pumps deliver all the components on a continuous basis.

30

The homogeneous mixture of TAED, hydrogen peroxide, water and sequestrant is dosed by pump 13 through the in-line mixer 14 where Sodium Hydroxide is also dosed.

continuously via pump 15 in sufficient quantity to give the required pH at the end of the reaction. Once an empirical relationship has been determined the controller 17 controls the Sodium hydroxide delivery by controlling pump 15 according to the setting of pump 13 which in turn is set by the overall flow requirement.

5

The reaction requires at least 4 minutes after the in-line mixer to achieve greater than 85% TAED to Peracetate anion conversion. This reaction time is achieved by pumping the mixture through reaction pipe 18. The length of the reaction pipe 18 is dependant on flow rate and pipe volume and the required retention time.

10

The in-line mixer 14 creates turbulent flow, causing intimate mixing of the Sodium Hydroxide and the TAED/Peroxide mixture which leads to the reaction progressing rapidly, no solids being visible immediately down stream of the In-line mixer. This contrasts sharply with the build up of solids that occurs in that area if the mixing element of the In line mixer 14 is removed.

15

For Examples 1 to 11 Sodium Hydroxide addition was controlled according to the amount of TAED being used. Examples 1 to 6 were to assess the optimum ratio of Sodium Hydroxide to TAED. These examples used a 200m reaction pipe of suitable diameter to give the required retention time. Comparative Example 7 was carried out to test the effectiveness of the In-Line mixer in the system and was a repeat of Example 6 with the mixing element removed from the in line mixer so that the Sodium Hydroxide was added directly to the slurry with no mixing at all. Throughout, it could be seen that the system was not effective because rapid de-gassing was occurring during the reaction and TAED crystals could be seen in the samples. Comparative example 7 gave a low Peracetate anion release. To investigate this further the dimensionless desiometric Froude number was calculated for Example 6 and Comparative example 7 using the equation

20

25

30

$$\text{Froude Number} = \frac{v^2}{g L}$$

where

v = Flow velocity (m/s)

46 49
97

- 9 -

- g = gravitational acceleration (m/s²)
 L = characteristic dimension of the system (m)
 $= (\Delta\rho / \rho) d_h \epsilon^2$
 $\Delta\rho$ = difference in density between components being mixed
 ρ = mean density of the components being mixed
 d_h = hydraulic diameter of the mixing unit (m)
 ϵ = void fraction of mixing unit

The Froude number for Example 6 was calculated to be 6.6 this contrasted with the much lower Froude number of 0.64 calculated for Comparative Example 7

10

Comparative Examples 10 and 11 were a repeat of Example 1 except that Comparative Example 10 used powdered uncoated TAED and Comparative Example 11 used a CMC bound TAED agglomerate traditionally used in detergent formulations. Comparative Example 10 was a very poor producer of Peracetate anion because the TAED could not be entrained without high shear agitation. When this agitation was applied, severe foaming occurred in the make-up tank. Comparative Example 11 did not produce any Peracetate anion because the agglomerate foamed during mixing and did not become entrained in the batch tank.

20 The results of Examples 1 to 11 are given in Table 1. PAR is peracetic anion release, measured against the theoretical release based on the amount of TAED used. The results show that a TAED to Sodium Hydroxide ratio of less than or equal to about 4 to 1 is required to achieve greater than 85% Peracetate anion generation.

Table 1

Example	NaOH parts	TAED parts	Retention Mins	ILM	Temp °C	pH Ave.	PAR% Ave
1	1	4	10	✓	17	8 69	90
2	1	5	10	✓	17	8 39	81
3	1	3	10	✓	17	9 06	92
4	1	4	12	✓	17	8 61	92
5	1	4	8	✓	17	8 46	91
6	1	4	8	✓	22	8 43	90
C7	1	4	10	X	17	8 82	77
8	1	24	6	✓	22	8 87	91
9	1	24	4	✓	17	8 93	87
C10	1	24	10	✓	17	9 58	69
C11	1	24	10	✓	17	-	0

5

Examples 12-15

To ensure that the Froude number had a significant effect on peracetic anion release more Examples with and without the In-line mixer (ILM) at different flow rates were carried out

10 The results are shown in Table 2 All these examples were carried out using a 200m reaction pipe

Table 2

Example	Retention Mins	ILM	Froude Number	PAR% Ave
12	19	✓	1	66 1
13	19	x	0 18	51 9
14	6	✓	10 2	91 1
15	6	x	1 8	76 8

(,

The Peracid release at lower Froude numbers is less good than at higher Froude numbers
Using the in line static mixer with an element designed to provide radial mixing increases
the Froude number for a given flow rate (retention time)

CLAIMS

- 1 A peroxyacid delivery process for the continuous generation of peroxyacid from
hydrogen peroxide solution and bleach activator characterised in that sodium
5 hydroxide is injected into the mixture of hydrogen peroxide solution and bleach
activator via an in-line mixer and the Froude number within the in-line mixer is at
least 1
- 2 A peroxyacid delivery process according to claim 1 in which the Froude number
within the in-line mixer is greater than 4, preferably greater than 10 and most
10 preferably greater than 20
- 3 A peroxyacid delivery process according to claim 1 or claim 2 in which the bleach
activator is TAED
- 4 A peroxyacid delivery process according to claim 3 in which the TAED is added as
an agglomerate which contains from 50 to 90% by weight TAED
- 15 5 A peroxyacid delivery process according to claim 3 or 4 in which the reaction of the
bleach activator and the hydrogen peroxide takes place in the presence of a
sequestant, preferably a phosphonate stabiliser
- 6 A peroxyacid delivery process according to any one of claims 3 to 5 in which after
the in line mixer the reaction mixture is pumped along a pipe with a residence time
20 of between 4 and 25 min
- 7 A peroxyacid delivery process according to any one of claims 3 to 6 in which the
weight ratio of Sodium Hydroxide to TAED is at least 1 to 4
- 8 A process for the continuous formation of a bleaching solution which contains
peracetic anion and hydrogen peroxide by the reaction of agglomerated TAED, with
25 excess hydrogen peroxide and the use of that bleaching solution to bleach wood or
non-wood pulp

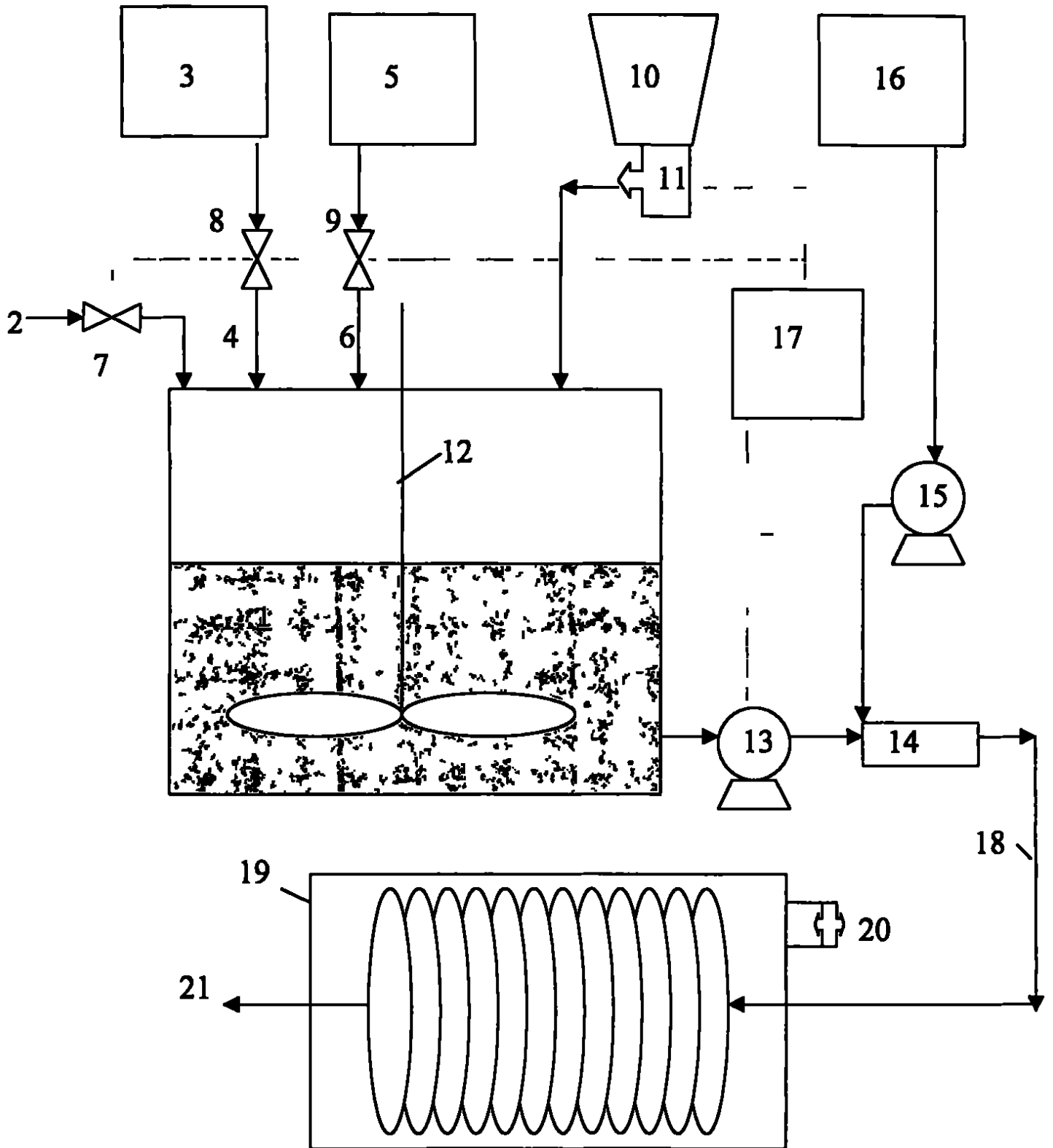


Fig 1