

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

Delegatura de Propiedad Industrial
División de Nuevas Creaciones

PCT
SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

05-88316

21. EXPEDIENTE No. _____

54. TITULO _____ PROCESO PARA PRODUCIR DIOXIDO DE CLORO

51. CLASIFICACION INTERNACIONAL _____

71. SOLICITANTE _____ AKZO NOBEL N.V.

DOMICILIO _____ Arnhem, Holanda.

74. APODERADO _____ EMILIO FERRERO

C.C. 438.019 de Usaquén.

22. BOGOTA, D.C., _____



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

PETITORIO

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO
Radicación : 05048316 00000000 Folios: 46 in
Fecha (MD): 2005-09-02 16:41:51
Trámite : 011 PCT-PATENT 379 FASE NACI 411 PRESENTAC
Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

FORMULARIO UNICO DE SOLICITUD DE PATENTE
PCT
ENTRADA EN FASE NACIONAL

SOLICITUD DE:**1**

☒ Patente de Invención.
☐ Capítulo I.

☐ Patente de Modelo de Utilidad.
☒ Capítulo II.

2

SOLICITANTE
(71)

Nombre: **AKZO NOBEL N.V.**
sociedad constituida y existente bajo las
leyes de Holanda

Dirección: P.O. Box 9300,
NL-6800 SB Arnhem,
Holanda

Domicilio: Arnhem, Holanda

IDENTIFICACIÓN

C.C. ☐ NIT ☐
C.E. ☐ Otro ☐
Cual _____
Número _____

3

REPRESENTANTE
O APODERADO

Nombre: **EMILIO FERRERO**
Dirección: Carrera 4ª. No. 72-35
Teléfono: 347 36 11
Fax: 211 86 50
E-mail: clientes@camyp.com.
Domicilio: Bogotá, Colombia.

IDENTIFICACIÓN

C.C. ☒ NIT ☐
C.E. ☐ Otro ☐
Cual _____
Número 438.019 T.P 31.929

4

INVENTOR (ES)
(72)

1. **Thomas WOODRUFF**
425 Williams Drive, Apt. # 123,
Marietta, Georgia GA 30066,
Estados Unidos de América

2. **James JEFFERSON**
15 Hunters Pass,
Dallas, Georgia 30157,
Estados Unidos de América

5**PCT (86)**

Solicitud Internacional No. PCT/SE2004/000282

Fecha: 2 de Marzo de 2004

Publicación Internacional No. WO 2004/078648 A1

Fecha: 16 de Septiembre de 2004

6**Título (54)**

PROCESO PARA PRODUCIR DIÓXIDO DE CLORO

7

Clasificación Internacional (51) C01B 11/02

8**Prioridad**

SI ☒ NO ☐

(33) País de Origen

US

(32) Fecha

3 de Marzo de 2003

(31) Número de Solicitud

10/376.261

9

Comprobante de pago No.: 05 – 63.059

Fecha: 22 de agosto de 2005

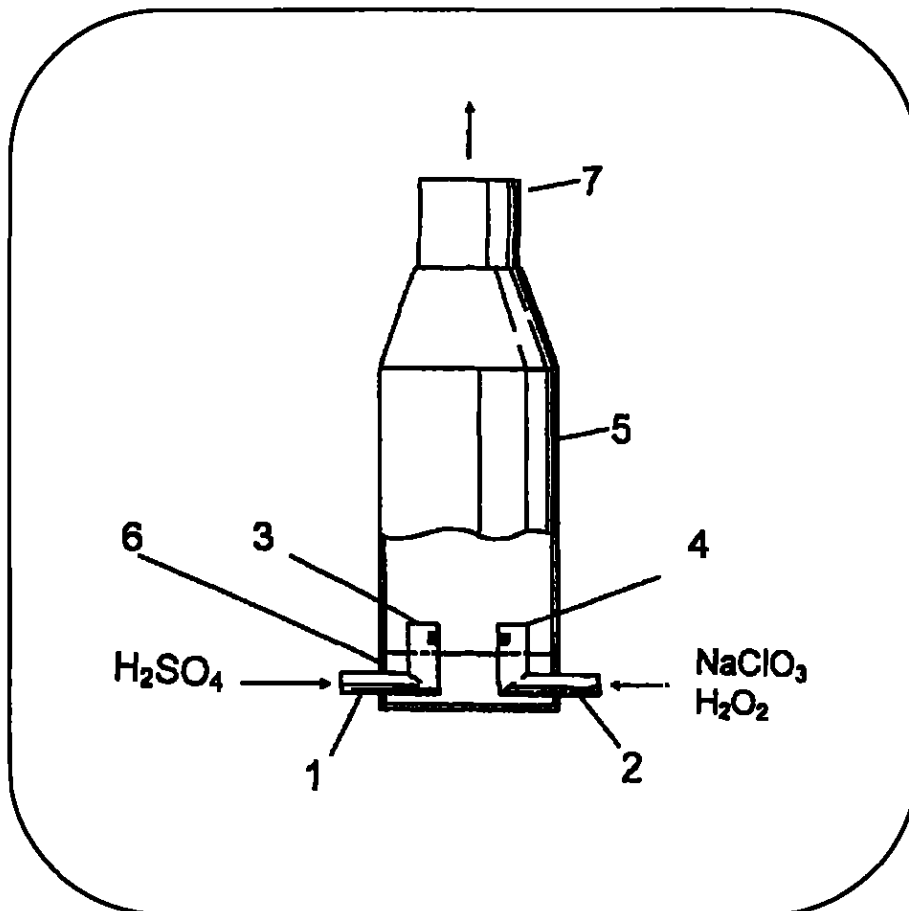
10

Anexos:

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud por \$ 443.000.00.
- ☐ Comprobante de pago por reivindicación de prioridad.
- ☒ Documento que acredita la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica.
- ☒ Poderes, si fuere el caso.
- ☐ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante.
- ☐ Declaraciones.
- ☒ Copia de la solicitud internacional. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☒ Traducción de la solicitud internacional al castellano. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☒ Copia del examen preliminar efectuado por la IPEA.
- ☒ Traducción del examen preliminar efectuado por la IPEA.
- ☐ De ser el caso, copia del contrato de acceso.
- ☐ De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas.
- ☐ De ser el caso, certificado de depósito del material biológico.
- ☒ Arte final 12x12
- ☐ De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionadas parcial o totalmente con la invención de esta solicitud.
- ☒ Otros: VER HOJA DE DOCUMENTOS ANEXOS

11

FIGURA CARACTERÍSTICA



12

Solicito la concesión de la patente,

NOMBRE: EMILIO FERREROFIRMA: Emilio Ferrero

C.C. 438.019 de Usaquén T.P. 31.929

PRP

APOSTILLE

(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1. Country : Sweden

This public document

2. has been signed by Anne-Marie Bonde

3. acting in the capacity of Notary Public

4. bears the seal/stamp of

Notary Public in Stockholm

Certified

5. at Stockholm

6. the 14.4.2005

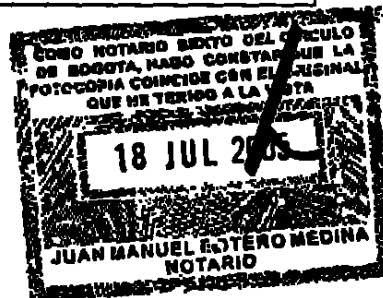
7. by Björn Sandin

Notary Public

8. No 707

9. Seal/stamp:

10. Signature:



2123 CO 4

CAVELIER
ABOGADOS
EDIFICIO SISKI
CARRERA 4a N° 72-35
BOGOTÁ, 8 - COLOMBIA

179

Representación y Poder con autenticación notarial y Apostille para patentes, modelos de utilidad, diseños industriales, marcas de fábrica, nombres comerciales, enseñas, nombres de dominio, lemas comerciales, licencias.

Representation and Power-of-Attorney with notarial authentication and Apostille for patents, utility models, industrial designs, trademarks, commercial names, trade emblems, domain names, slogans, licenses.

REPRESENTACION Y PODER

REPRESENTATION AND POWER OF ATTORNEY

Yo (nosotros), abajo firmado (s)/I (we), the undersigned

AKZO NOBEL N.V.

domiciliado (s) en/of

P.O. Box 9300, NL-6800 SB Arnhem, The Netherlands

11214
7099

por el presente nombramos a EMILIO FERRERO, tpa. 31929; GONZALO PERDOMO, tpa. 831; LUZ CLEMENCIA DE PAEZ, tpa. 23555 y GERMAN CAVELIER, tpa. 832, domiciliados en la Carrera 4a N° 72-35, Bogotá, Colombia, en obediencia a lo dispuesto en el parágrafo 1o del Artículo 543 del Código de Comercio, el primero como principal y los demás como suplentes, en su orden, como mis (nuestros) representantes en todos los asuntos de propiedad industrial con facultad para recibir notificaciones y nombrar apoderados judiciales o extrajudiciales. El primer representante suplente reemplazará al principal en caso de ausencia o impedimento temporal o definitivo de aquél. La misma regla se aplicará cuando el segundo representante suplente haya de reemplazar al primero, o el tercero al segundo. En tales casos, el representante principal, o el primero, o segundo suplente, en su caso, o ambos, declararán su intención de no ejercer la representación mediante declaración autenticada por Notario Público en Colombia, o por Notario u otro Funcionario Público, o Cónsul de Colombia, en el extranjero; y si se tratare de impedimento, con el certificado respectivo. Si alguno de los nombrados faltare definitivamente, el siguiente tomará su lugar. Cuando cesare la ausencia o impedimento del representante principal, o de su primero o segundo suplentes, en su caso, podrán ejercer la representación, en su orden, uno u otros según el caso, asumiéndola por el solo hecho de ejercerla, cesando en ese momento el ejercicio de la representación por el primero, segundo o tercer suplente en su caso.

Además, confiero (conferimos) poder a los abogados arriba nombrados, para obtener la protección de mi (nuestra) propiedad industrial y contra la competencia desleal, a cuyo efecto autorizo (amos) a los dichos apoderados para que me (nos) representen ante cualesquiera entidades o personas, ejerzan o no jurisdicción, especialmente ante las del orden administrativo, contencioso-administrativo y judicial, así como los tribunales de arbitramento, en

in due compliance with the terms of paragraph 1st. of article 543 of the Commercial Code, do hereby appoint EMILIO FERRERO, tpa. 31929; GONZALO PERDOMO, tpa. 831; LUZ CLEMENCIA DE PAEZ, tpa. 23555 and GERMAN CAVELIER, tpa. 832, domiciled at Carrera 4a N° 72-35, Bogotá, Colombia, the first as principal and the others as alternates, in the order of their appointment; as our representatives for all industrial property matters with faculty to receive notifications and to appoint attorneys in and out of Court. The first alternate shall replace the principal in case of his absence or of temporal or definitive impediment. The same rule will apply when the second alternate representative is to replace the first one, or when the third is to replace the first or second alternates in their turn, or both of them, second. In such cases, the principal representative, or the first or second alternates in their turn, or both of them, shall state their intention not to act as representatives through a declaration given before a Notary Public in Colombia, or before a Notary or another Public Official in Colombia, or before a Consul in the foreign country, and in case of impediment, the appropriate certificate shall suffice. If any of the appointees were to be definitely absent, the following alternate shall take his place. When the absence or impediment of the principal representative, or of the first or second alternate in their turn ceases, the representation can be taken again in their sequence, by the principal, the first or second alternate depending on case, and the mere fact or its exercise will suffice. The exercise of the representation by the first, second or third alternates in their turn shall end at such time.

In addition, we grant a Power of Attorney in favor of the above named attorneys at law so that they may obtain the protection of my (our) industrial property and against the unfair competition, for which purpose I (we) authorize the said attorneys to represent me (us) before any authorities or persons, with or without jurisdiction, specially those administrative, administrative contentious and judicial, as well as before Arbitration Court, in all

lo concerniente a los siguientes asuntos: a) Obtención de patentes de invención, modelos de utilidad y diseños industriales; el registro de marcas de fábrica, colectivas, defensivas, de servicio, marcas comerciales, nombres comerciales, enseñas, nombres de dominio, variedades vegetales y denominaciones de origen; su renovación, traspaso, cambio de nombre o domicilio, cancelación voluntaria; y el registro de licencias de uso de esos derechos; b) Las acciones de competencia desleal, protección del consumidor, oposiciones u observaciones, cancelación administrativa y judicial, nulidad, medidas cautelares, concesión de licencias, la tutela, la protección de secretos industriales, y en general los juicios civiles, penales, administrativos o contencioso-administrativos relacionados con estos derechos; acciones y procesos que promovamos o se nos promuevan. Y para que en todos los asuntos arriba determinados, puedan sustituir este mandato, transigir, conciliar, admitir los hechos del proceso, desistir, cancelar, recibir, renunciar, y ratificar los actos de agentes oficiosos.

matters concerning the following: a) Obtainment of patents, utility models and industrial designs; the registration of trademarks, collective, defensive and service marks, slogans, commercial names, trade emblems, domain names, vegetal varieties and denominations of origin; its renewal, assignment, change of name or domicile, voluntary cancellation; and the registration of licenses of use of the above rights; b) Actions of unfair competition, protection to the consumer, oppositions or observations, administrative or Court cancellation, nullity, infringement, granting of licenses, the action for writ mandamus, the protection of trade secrets, and in general the civil, penal, and administrative suits relating to those rights; actions and suits instituted by me (us) or against me (us). And that in all the above matters they may substitute this Power of Attorney, compromise, conciliate, admit the facts of the case, desist, cancel, receive, resign, and ratify acts done by representatives without a power of attorney.

Dado y firmado hoy/Given and signed this

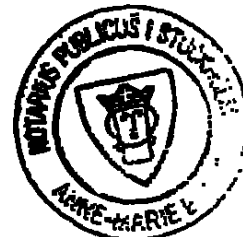
Stockholm, 14th April 2005

por/by

AKZO NOBEL N.V.

Firma/Signature

Johan NYANDER,
Authorized Signing Officer



CERTIFICACION NOTARIAL (SOCIEDAD)

El suscrito Notario Certifica: Que la firma que antecede

es auténtica; que el signatario desempeña actualmente el cargo de

la compañía

que actualmente existe y está organizada de acuerdo a las leyes de

que la dirección de dicha compañía es

y que el signatario tiene facultad para otorgar este documento.

Todos los hechos anteriores le constan por haber examinado los documentos respectivos y de todo ello da fe.

Hecho y firmado en

Ciudad

País

Hoy del mes de de 200

NOTARIAL CERTIFICATION (COMPANY)

The undersigned Notary certifies: That the preceding signature of

Johan Nyander

is authentic, that the signatory currently acts in the position of

Authorized Signing Officer

of the company AKZO NOBEL N.V.

a company currently existing and organized under the laws of

The Netherlands

that the address is

P.O. Box 9300, NL-6800 SB Arnhem

The Netherlands

and that the signatory has the power to grant this document.

The Notary Public is aware and attests to the above facts upon examination of the corresponding documents.

Given and signed in

City Stockholm

Country Sweden

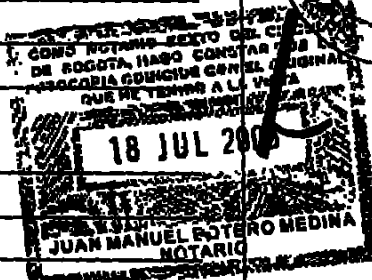
This 14 day of April 2005

APOSTILLE

Anne-Marie Bonde

(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1. Country: _____
This public document
2. has been signed by: _____
3. acting in the capacity of: _____
4. bears the seal/stamp of: _____
5. at: _____ 6. the _____
7. by _____
8. No. _____
9. Seal/stamp _____ 10. Signature _____



7

TRADUCCIÓN OFICIAL No. 06.02/05b realizada por Diego Vargas, Traductor Oficial, Resolución No. 0001 de 1999 del Ministerio de Justicia y registrado ante el Ministerio de Relaciones Exteriores de Colombia.

A continuación se traducen los sellos y legalizaciones de un documento mediante el cual AKZO NOBEL N.V. domiciliad en P.O. Box 9300, NL-6800 SB Arnhem, Países Bajos, otorga derechos de representación y poder a los doctores EMILIO FERRERO, tpa. 23.929; GONZALO PERDOMO tpa. 831; LUZ CLEMENCIA DE PÁEZ, tpa. 23555 y GERMÁN CAVELIER, tpa. 832 domiciliados en la Carrera 4 No. 73-35, Bogotá D.C., Colombia.

Dado y firmado en Estocolmo el 14 de abril de 2005.

Firma

Firma Ilegible

Johan NYANDER,
Funcionario Signatario Autorizado

AUTENTICACIÓN NOTARIAL (SOCIEDAD) por medio de la cual se certifica la firma del señor Johan Nyander en representación de AKZO NOBEL N.V. y adicionalmente se certifica que la antes mencionada compañía actualmente existente y organizada de conformidad con las leyes de Países Bajos, que la dirección de dicha compañía es P.O. Box 9300, NL-6800 SB Arnhem, Países Bajos y que el signatario tiene poder para otorgar este documento.

Dado y firmado en Estocolmo, Suecia el 14 de abril de 2005.

Firma Ilegible
Anne-Marie Bonde



APOSTILLA

(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1. País: Suecia

Este documento público

2. ha sido firmado por Anne-Marie Bonde

3. actuando en capacidad de Notario Público

4. lleva el sello/estampilla de Notario Público de Estocolmo

Certificado

5. en Estocolmo

6. el 14.4.2005

7. por Björn Sandin

Notario Público

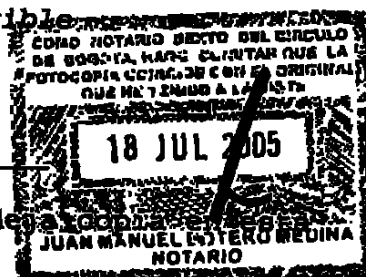
8. No. 707

9. Sello/estampilla

10. Firma:



Firma Ilegible



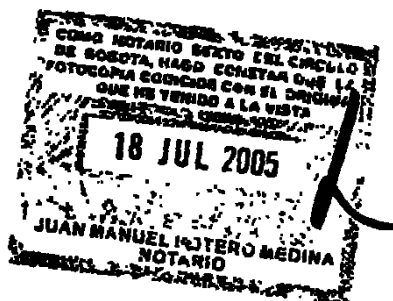
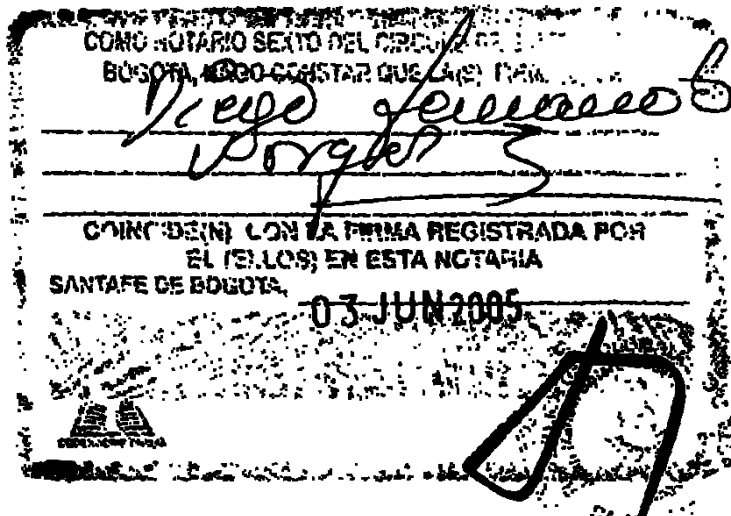
Es traducción fiel y completa de la cual se deposita copia en la oficina para su confrontación.

DVZ/ID-6772/WPCL002G/COLO 11214-841-031-2

Diego F. Vargas Z.
DIEGO F. VARGAS Z.
TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
ESPAÑOL - INGLÉS - INGLÉS - ESPAÑOL
RES. 0001 DE ENERO 4 DE 1999
MINISTERIO DE JUSTICIA

NO SE ASUME
RESPONSABILIDAD DEL TEXTO
2005 3 2 11
JEFE DE LEGALIZACIONES
BOGOTÁ D.C.

MINISTERIO DE
RELACIONES EXTERIORES
373584
Diego Vargas
YA FIRMÓ AFERENTE EN EL
DOCUMENTO DE SEMPENA
Y SUS FUNCIONES INDICADAS



(19) World Intellectual Property
Organization
International Bureau



1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35 36 37 38 39 40 41 42 43 44 45 46 47 48 49 50 51 52 53 54 55 56 57 58 59 60 61 62 63 64 65 66 67 68 69 70 71 72 73 74 75 76 77 78 79 80 81 82 83 84 85 86 87 88 89 90 91 92 93 94 95 96 97 98 99 100

(43) International Publication Date
16 September 2004 (16.09.2004)

PCT

(10) International Publication Number
WO 2004/078648 A1

(51) International Patent Classification⁷: C01B 11/02.
B01J 14/00, 4/00, 19/24

(21) International Application Number:
PCT/SE2004/000282

(22) International Filing Date: 2 March 2004 (02.03.2004)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
10/376,261 3 March 2003 (03.03.2003) US

(71) Applicant (for all designated States except US): AKZA
NOBEL N.V. [NL/NL]; P.O. Box 9300, NL-6800 SB Am-
hem (NL).

(71) Applicant (for SE only): EKA CHEMICALS AB
[SE/SE]; S-445 80 Bohus (SE).

(72) Inventors and

(75) Inventors/Applicants (for US only): WOODRUFF,
Thomas [US/US]; 425 Williams Drive, Apt. # 123,
Marietta, Georgia GA 30066 (US); JEFFERSON, James
[US/US]; 15 Hunters Pass, Dallas, GA 30157 (US).

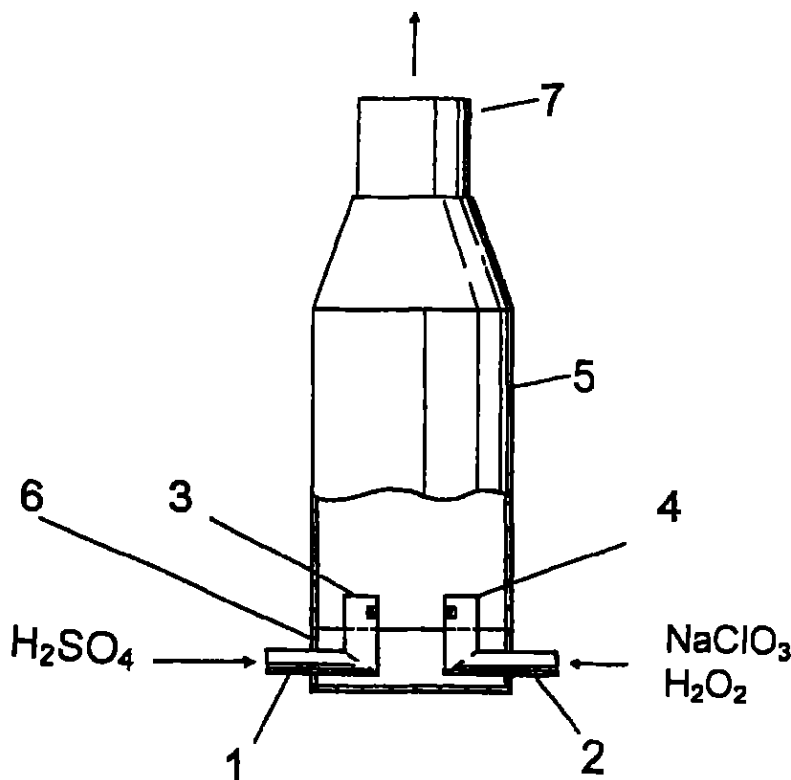
(74) Agent: JÖNSSON, Christer; Eka Chemicals AB, Patent
Department, P.O. Box 11556, S-100 61 Stockholm (SE).

(81) Designated States (unless otherwise indicated, for every
kind of national protection available): AE, AG, AL, AM,
AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN,
CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,
ZW.

(84) Designated States (unless otherwise indicated, for every
kind of regional protection available): ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW).

[Continued on next page]

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING CHLORINE DIOXIDE



(57) Abstract: The invention relates to a process for continuously producing chlorine dioxide comprising the steps of: diluting sulfuric acid of an initial concentration exceeding about 90 wt % with water; bringing the diluted sulfuric acid to a temperature below about 100 °C; feeding to a reactor the diluted sulfuric acid having a temperature below about 100 °C through a first feeding nozzle; feeding to said reactor (5) an aqueous solution comprising alkali metal chlorate and hydrogen peroxide through a second feeding nozzle, wherein said first and second feeding nozzles (1, 2) are opposite to and directed against each other, reacting the alkali metal chlorate with the mineral acid and the hydrogen peroxide to form a product stream containing chlorine dioxide; and, withdrawing the product stream from the reactor. The invention further relates to an apparatus for producing chlorine dioxide.



Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

Published:

— with international search report

PROCESS FOR PRODUCING CHLORINE DIOXIDE

Field of the invention

The present invention relates to a process and an apparatus for producing chlorine dioxide from a mineral acid, alkali metal chlorate and hydrogen peroxide.

5

Background of the invention

Chlorine dioxide is used in various applications such as pulp bleaching, fat bleaching, water purification and removal of organic materials from industrial wastes. Since chlorine dioxide is not storage stable, it must be produced on-site.

Chlorine dioxide can be produced by reacting alkali metal chlorate and a mineral acid, preferably sulfuric acid, with a reducing agent in an aqueous reaction medium. For production in small-scale units, such as for water purification applications or small bleaching plants, it is favourable not to separate chlorine dioxide gas from the reaction medium but to recover a chlorine dioxide containing solution directly from the reactor, optionally after dilution with water. Such processes are described in US patents 2833624, 4534952, 5895638, WO 00/76916, and WO 03/000586. A similar process is described in US Patent Application Pub. No. 2003/0031621, teaching that the reactants should be injected into a spherical reaction chamber.

Experience from commercial operation has shown that the way of feeding and mixing the chemicals affects the efficiency of the process. It has until now been believed that the optimal way of operating the process is to use a substantially vertical reactor in which a disk or the like provided with apertures is arranged, wherein a premixed solution of alkali metal chlorate and hydrogen peroxide is fed above the disk, while sulfuric acid is fed below the disk and brought to flow through the apertures and then mix with the alkali metal chlorate and the hydrogen peroxide. Such an arrangement is described in WO 03/000586.

It is desirable to use sulfuric acid of high concentration, preferably above about 90 wt%, since this sulfuric acid is both less corrosive and more readily available on the market than more diluted grades. However, unless the chlorine dioxide production is very low, it has been found that if sulfuric acid of high concentration is used it is difficult to achieve stable operation without frequent decomposition of chlorine dioxide.

Summary of the invention

It is an object of the invention to provide a process for the production of chlorine dioxide that can be operated without substantial decomposition of chlorine dioxide.

It is another object of the invention to provide a process for the production of chlorine dioxide in which sulfuric acid of high concentration can be used.

It is still another object of the invention to provide an apparatus useful for the above purposes.

Brief description of the invention

It has surprisingly been found possible to meet these objects by providing a process for continuously producing chlorine dioxide comprising the steps of:
diluting sulfuric acid of an initial concentration exceeding about 90 wt% with water,
5 preferably to a concentration from about 60 to about 90 wt%, most preferably from about 65 to about 88 wt%;
bringing the diluted sulfuric acid to a temperature below about 100°C, preferably to a temperature from about 5 to about 95°C, most preferably from about 30 to about 65°C;
feeding to a reactor the diluted sulfuric acid having a temperature below about 100°C,
10 preferably from about 5 to about 95°C, most preferably from about 30 to about 85°C, through a first feeding nozzle;
feeding to said reactor an aqueous solution comprising alkali metal chlorate and hydrogen peroxide through a second feeding nozzle, wherein said first and second feeding nozzles are opposite to and directed against each other,
15 reacting the alkali metal chlorate with the mineral acid and the hydrogen peroxide to form a product stream containing chlorine dioxide; and,
withdrawing the product stream from the reactor.

Preferably the product stream withdrawn from the reactor is brought to an eductor connected to an outlet of the reactor, creating a suction force bringing the product
20 stream, including any liquid, foam and gas therein, to flow into the eductor and mix with motive water to form a diluted solution containing chlorine dioxide. Any suitable type of eductor can be used, such as those described in WO 03/000586.

The dilution of the sulfuric acid can be achieved by any means where it is blended with water, of which a static mixer is particularly preferred. If the temperature of
25 the sulfuric acid after dilution exceeds about 100°C, cooling is necessary, which can be achieved in any conventional manner for removing thermal energy. It has been found particularly advantageous to use a heat exchanger in which a slip stream of motive water for the eductor serves as a cooling medium. Preferably from about 1 to about 6 kg H₂SO₄, most preferably from about 2 to about 4 kg H₂SO₄ is fed per kg ClO₂ produced.

30 A preferred reactor is a preferably substantially tubular through-flow vessel or pipe. The first and second feeding nozzles are then suitably situated close to one end of the reactor while the product stream is withdrawn at the other end. Preferably the first and second feeding nozzles are situated at opposite sides of and directed towards the centre line along the reactor, i.e. towards the centre of the cross-section of the reactor. Although
35 not necessary, it is possible to use further feeding nozzles for sulfuric acid and a solution of alkali metal chlorate and hydrogen peroxide. The reactor may also be provided with nozzles for flushing and draining during maintenance. Most preferably the reactor is arranged substantially vertically with the first and second feeding nozzles preferably

situated close to the bottom thereof, so the main flow direction through the reactor is upwards and the product stream is withdrawn at the top thereof.

The length (in the main flow direction) of the reactor used is preferably from about 50 to about 800 mm, most preferably from about 200 to about 650 mm. It has been found favourable to use a substantially tubular reactor with an inner diameter from about 25 to about 300 mm, preferably from about 70 to about 200 mm. It is particularly favourable to use a substantially tubular reactor having a preferred ratio of the length to the inner diameter from about 12:1 to about 1:1, most preferably from about 8:1 to about 4:1. A suitable average residence time in the reactor is in most cases from about 1 to about 1000 seconds, preferably from about 2 to about 40 seconds.

The aqueous solution comprising alkali metal chlorate and hydrogen peroxide fed through the second feeding nozzle may have a composition as described in WO 00/76916, which hereby is incorporated by reference. Such a composition may be an aqueous solution comprising from about 1 to about 6.5 moles/liter, preferably from about 3 to about 6 moles/liter of alkali metal chlorate, from about 1 to about 7 moles/liter, preferably from about 3 to about 5 moles/liter of hydrogen peroxide and at least one of a protective colloid, a radical scavenger or a phosphonic acid based complexing agent, wherein the pH of the aqueous solution suitably is from about 0.5 to about 4, preferably from about 1 to about 3.5, most preferably from about 1.5 to about 3. Preferably, at least one phosphonic acid based complexing agent is present, preferably in an amount from about 0.1 to about 5 mmoles/liter, most preferably from about 0.5 to about 3 mmoles/liter. If a protective colloid is present, its concentration is preferably from about 0.001 to about 0.5 moles/liter, most preferably from about 0.02 to about 0.05 moles/liter. If a radical scavenger is present, its concentration is preferably from about 0.01 to about 1 moles/liter, most preferably from about 0.02 to about 0.2 moles/liter. Particularly preferred compositions comprise at least one phosphonic acid based complexing agent selected from the group consisting of 1-hydroxyethylidene-1,1-diphosphonic acid, 1-aminoethane-1,1-diphosphonic acid, aminotri (methylenephosphonic acid), ethylene diamine tetra (methylenephosphonic acid), hexamethylene diamine tetra (methylenephosphonic acid), diethylenetriamine penta (methylenephosphonic acid), diethylenetriamine hexa (methylenephosphonic acid), 1-aminoalkane-1,1-diphosphonic acids (such as morpholinomethane diphosphonic acid, N,N-dimethyl aminodimethyl diphosphonic acid, aminomethyl diphosphonic acid), reaction products and salts thereof, preferably sodium salts. Useful protective colloids include tin compounds, such as alkali metal stannate, particularly sodium stannate ($\text{Na}_2(\text{Sn}(\text{OH})_6)$). Useful radical scavengers include pyridine carboxylic acids, such as 2,6-pyridine dicarboxylic acid. Suitably the amount of chloride ions is below about 300 mmoles/liter, preferably below about 50 mmoles/liter, more preferably below about 5 mmoles/liter, most preferably below about 0.5 mmoles/liter.

The reaction of alkali metal chlorate, mineral acid and hydrogen peroxide results in formation of a product stream in the reactor, normally comprising both liquid and foam and containing chlorine dioxide, oxygen, alkali metal salt of the mineral acid and, in most cases, some remaining unreacted species from the feed chemicals such as alkali metal chlorate and mineral acid. Chlorine dioxide and oxygen may be present both as dissolved
5 in the liquid and as gas bubbles. It has been found possible to achieve a conversion degree of chlorate to chlorine dioxide from about 75% to 100%, preferably from about 80 to 100%, most preferably from about 95 to 100%.

The temperature in the reactor is suitably maintained below the boiling point of
10 the reactants and the product stream at the prevailing pressure, preferably from about 20 to about 80°C, most preferably from about 30 to about 60°C. The pressure maintained within the reactor is suitably slightly subatmospheric, preferably from about 30 to about 100 kPa absolute, most preferably from about 65 to about 95 kPa absolute.

The invention further relates to an apparatus suitable for producing chlorine
15 dioxide according to the above described process. The apparatus comprises means for diluting sulfuric acid, preferably a static mixer, means for cooling the diluted sulfuric acid, preferably a heat exchanger, a reactor in which is arranged a first feeding nozzle for a mineral acid and a second feeding nozzle for an aqueous solution comprising alkali metal chlorate and hydrogen peroxide, wherein said first and second feeding nozzles are
20 opposite to and directed against each other and the reactor further is provided with an outlet for a product stream containing chlorine dioxide.

Preferred embodiments of the apparatus are apparent from the above description of the process and the following description referring to the schematic drawings. The invention is, however, not limited to the embodiments shown in the
25 drawings and encompasses many other variants within the scope of the claims.

Brief description of the drawings

Fig. 1 is a schematic flow sheet of a preferred process of the invention, Fig. 2 schematically shows a side section of a chlorine dioxide reactor of the invention, Fig. 3 schematically shows a top section of the feeding nozzles for the reactor, while Fig. 4
30 schematically show a chlorine dioxide reactor of the prior art.

Detailed description of the drawings

Referring to Fig. 1, sulfuric acid of high concentration, e.g. above 90 wt%, and moderate temperature, e.g. from about 0 to about 50°C, is diluted with water in a static mixer 10 to yield a sulfuric acid stream 11 with a concentration from 65 to 88 wt%, and,
35 due to the heat produced by the dilution, generally a temperature from about 95 to about 115°C. The diluted sulfuric acid stream 11 is brought to a heat exchanger 12, in which it preferably is cooled to a temperature below about 95°C, most preferably from about 30 to about 65°C. The cooled sulfuric acid stream 1 is then fed to a vertical through-flow tubular reactor 5, to which also a pre-mixed aqueous solution of sodium chlorate and

hydrogen peroxide is fed through feed line 2. In the reactor 5 the feed streams are mixed and reacted to form a product stream of liquid, foam and gas comprising chlorine dioxide, oxygen, sodium sulfate and some remaining sulfuric acid and sodium chlorate. An eductor 14 is supplied with motive water through feed line 15 and generates a subatmospheric pressure forcing the product stream out from the reactor 5 and into the eductor 14 where it is mixed with the motive water to form a diluted aqueous product solution. This diluted solution contains chlorine dioxide and the other component from the reactor 5 and is withdrawn as a final product. A slip stream 16 of the motive water 15 is used as cooling medium for the sulfuric acid in the heat exchanger 12. A practical way to provide sufficient driving force for the return 17 of the cooling water is to create a pressure drop, e.g. by the means of an orifice plate (not shown), in the motive water stream 15 between the lines 16 and 17.

Referring to Figs. 2 and 3, an insert 6 is arranged close to the bottom of the reactor 5 and provided with a first feeding nozzle 3 connected to the feed line 1 for sulfuric acid and a second feeding nozzle 4 connected to the feed line 2 for the sodium chlorate / hydrogen peroxide solution. The first and second feeding nozzles 3, 4 are arranged opposite to each other at substantially equal distance from the centre of the cross section of the reactor 5. Each nozzle 3, 4 preferably has a spray pattern from about 20 to about 180 degrees, most preferably from about 60 to about 135 degrees. Preferably the nozzles do not atomize the liquid into individual droplets. The sulfuric acid and the sodium chlorate / hydrogen peroxide solution are sprayed at each other towards the centre of the cross section of the reactor 5. Upon mixture, the reaction generating chlorine dioxide starts and creates a product stream of liquid, foam and gas, which stream is withdrawn through the outlet 7 at the top of the reactor 5 and then brought to the eductor 14 (Fig. 1).

The process equipment, including the reactor 5 and the eductor 14, is suitably made from materials resistant to hydrogen peroxide, sodium chlorate, sulfuric acid and chlorine dioxide. Such materials include, for example, glass, tantalum, titanium, fibreglass reinforced plastic, fluoro plastics like PVDF (polyvinylidene fluoride) CPVC (chlorinated polyvinyl chloride), PTFE (polytetrafluoro ethylene), PFA (perfluoro alkoxy polymer), ECTFE (ethylene chlorotrifluoro ethylene) or FEP (fluorinated ethylene propylene). Alternatively, such materials may be used as a liner material to a structural material like steel or stainless steel. Suitable fluoro plastics are sold under the trademarks Kynar®, Teflon® or Halar®.

Fig. 4 shows an arrangement of the prior art. The reactor 5 as such is identical to the one of Fig. 2, but the means for feeding the chemicals are different. Thus, instead of feeding nozzles opposite to each other, a distribution disk 21 provided with apertures is arranged in the lower part of the reactor 5, but above the inlet from the feed line 1 for sulfuric acid. The feed line 2 for the pre-mixed sodium chlorate and hydrogen peroxide

solution ends in a distribution nozzle 20 arranged in the centre of the cross section of the reactor just above the distribution disk. The sodium chlorate and hydrogen peroxide solution is then sprayed over the cross section within the reactor 5, while the sulfuric acid flows upwards through the apertures in the distribution disk 21 and is mixed with the sodium chlorate and hydrogen peroxide above the distribution disk 21. Upon mixture, the reaction generating chlorine dioxide starts and creates a product stream of liquid, foam and gas, which stream is withdrawn through the outlet 7 at the top of the reactor 5. However, this kind of arrangement has been found to give less stable operation than the arrangement of the invention.

The invention is further illustrated through the following example. Unless otherwise stated, all parts and percentages refer to parts and percent by weight.

Example: A process of the invention set up as described in Figs. 1-3 was operated with 93 wt% sulfuric acid and an aqueous solution of 40 wt% sodium chlorate and 10 wt% hydrogen peroxide stabilized with a phosphonic acid based complexing agent (marketed as Purate[®], Eka Chemicals Inc.). The 93 wt% sulfuric acid was diluted in the static mixer 10 to 78 wt% and cooled in the heat exchanger 12 to 30°C before feeding into the reactor 5. The opposing feeding nozzles 3, 4 had a spray pattern of 120 degrees and the tubular reactor 5 had a length of 610 mm and a diameter of 76 mm. The reactor 5 was maintained at a temperature of 50°C and a pressure of 50 kPa. Experiments were also made without cooling the diluted sulfuric acid, which then had a temperature of about 104°C when fed into the reactor 5. As a comparison, the process was also run with the same kind of reactor, but provided with feeding means for the sulfuric acid and the sodium chlorate / hydrogen peroxide solution as shown in Fig. 4, i.e. a distribution disk 21 and a distribution nozzle 20. The results appear in the table below:

Feeding means	Cooling (C) / Dilution (D)	ClO ₂ Production (lb/hr)	Stable Runs Without ClO ₂ Decompositions
Opposing Nozzles	C / D	35 (15.9 kg/hr)	Yes
Opposing Nozzles	C / D	8 (3.6 kg/hr)	Yes
Opposing Nozzles	D	35 (15.9 kg/hr)	No
Opposing Nozzles	D	8 (3.6 kg/hr)	No
Distribution disk	C / D	35 (15.9 kg/hr)	No
Distribution disk	C / D	8 (3.6 kg/hr)	No
Distribution disk	D	35 (15.9 kg/hr)	No
Distribution disk	D	8 (3.6 kg/hr)	No

CLAIMS

1. A process for continuously producing chlorine dioxide comprising the steps of:
diluting sulfuric acid of an initial concentration exceeding about 90 wt% with water;
5 bringing the diluted sulfuric acid to a temperature below about 100°C;
feeding to a reactor (5) the diluted sulfuric acid having a temperature below about 100°C through a first feeding nozzle (3);
feeding to said reactor (5) an aqueous solution comprising alkali metal chlorate and hydrogen peroxide through a second first feeding nozzle (4), wherein said first and
10 second first feeding nozzle (4)s are opposite to and directed against each other,
reacting the alkali metal chlorate with the mineral acid and the hydrogen peroxide to form a product stream containing chlorine dioxide; and,
withdrawing the product stream from the reactor (5).
2. A process as claimed in claim 1, wherein the product stream withdrawn from
15 the reactor (5) is brought to an eductor (14) in which it is diluted with motive water to form an aqueous solution containing chlorine dioxide.
3. A process as claimed in any one of claims 1-2, wherein the sulfuric acid is diluted to a concentration from about 60 to about 90 wt%.
4. A process as claimed in any one of claims 1-3, wherein the diluted sulfuric
20 acid is brought to a temperature from about 5 to about 95°C.
5. A process as claimed in any one of claims 1-4, wherein the sulfuric acid is diluted with water by means of a static mixer (10).
6. A process as claimed in any one of claims 2-5, wherein the diluted sulfuric acid is cooled in a heat exchanger (12) with a slipstream of motive water for the eductor
25 (14) as cooling medium.
7. Process as claimed in any one of claims 1-6, wherein the reactor (5) is a through-flow vessel or pipe.
8. A process as claimed in claim 7, wherein the reactor (5) is substantially tubular.
- 30 9. A process as claimed any one of claims 7-8, wherein first and second feeding nozzles (4, 5) are situated close to one end of the reactor (5) while the product stream is withdrawn at the other end of the reactor (5).
10. A process as claimed in any one of claims 7-9, wherein the reactor (5) is arranged substantially vertically.
- 35 11. A process as claimed in claim 10, wherein the first and second feeding nozzles (4, 5) are situated close to the bottom of the reactor (5) so the main flow direction through the reactor (5) is upwards and the product stream is withdrawn at the top of the reactor (5).

12. A process as claimed in any one of claims 7-11, wherein the first and second feeding nozzles (4, 5) are situated at opposite sides of and directed towards the centre line along the reactor (5).

13. Apparatus useful for continuously producing chlorine dioxide comprising
5 means (10) for diluting sulfuric acid, means (12) for cooling the diluted sulfuric acid, a reactor (5) in which is arranged a first feeding nozzle (3) for a mineral acid and a second first feeding nozzle (4) for an aqueous solution comprising alkali metal chlorate and hydrogen peroxide, wherein said first and second feeding nozzles (4, 5) are opposite to
10 and directed against each other and the reactor (5) further is provided with an outlet for a product stream containing chlorine dioxide.

Fig. 1

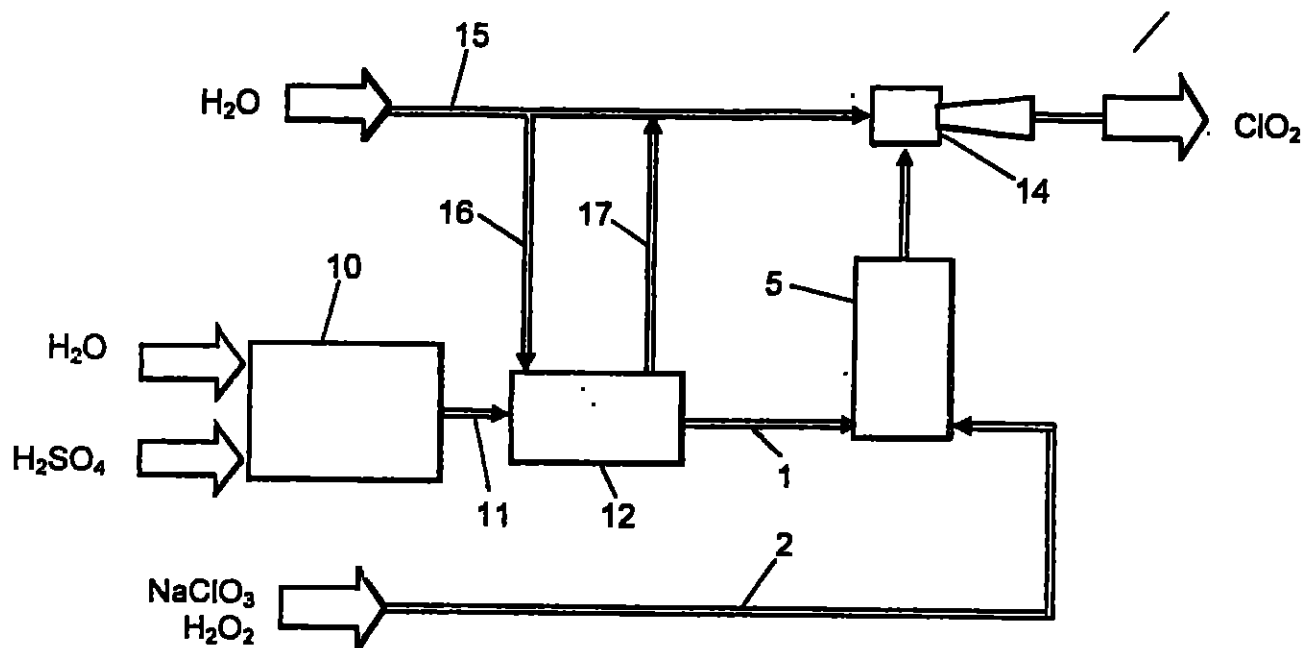


Fig. 2

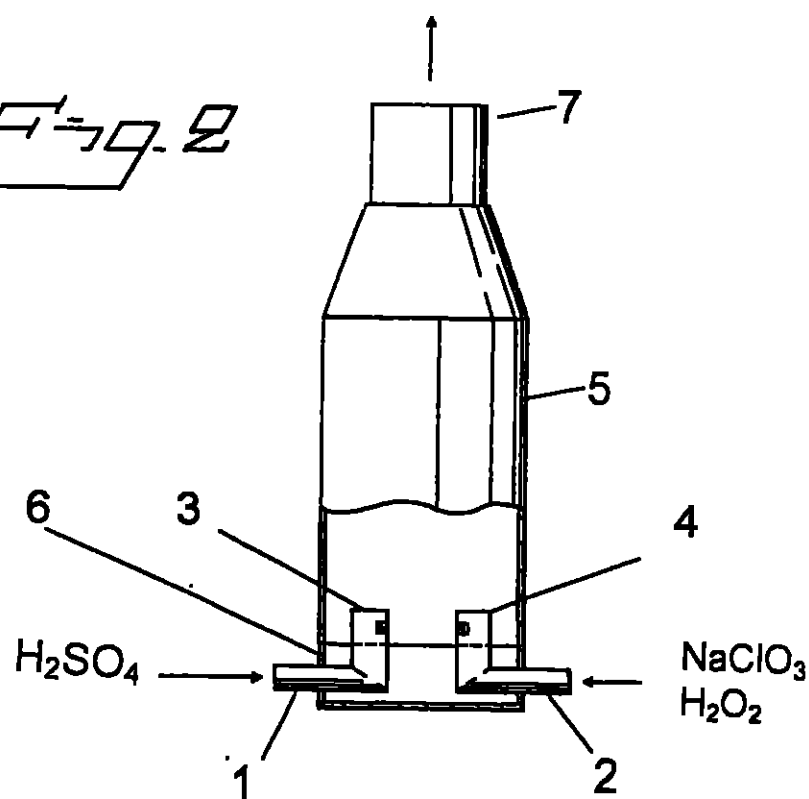


Fig. 3

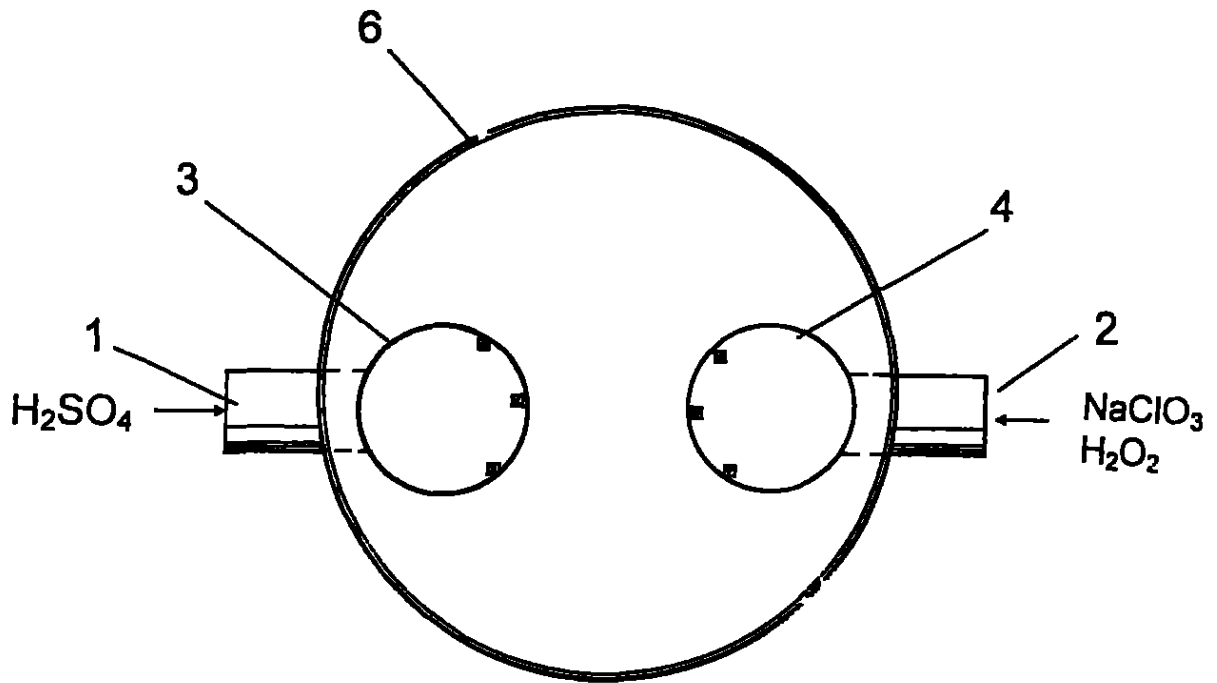
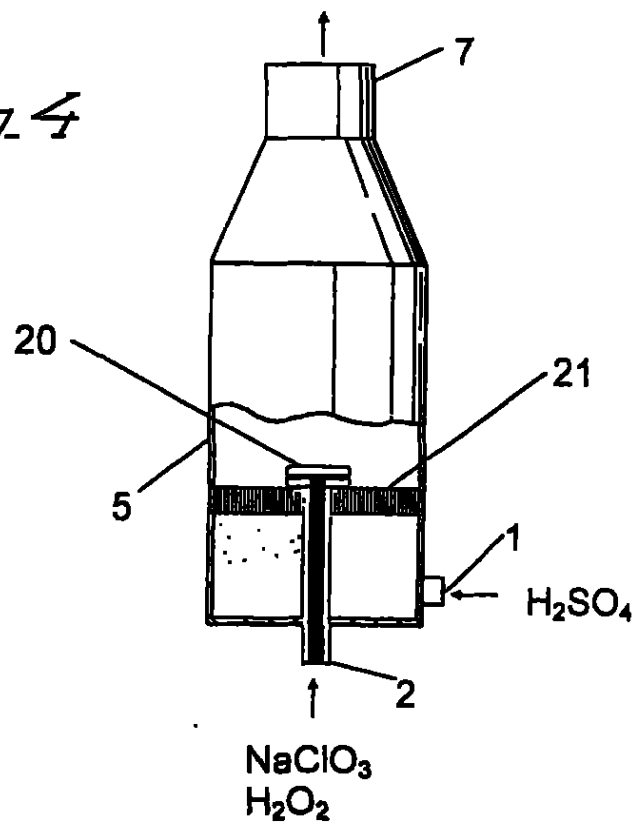


Fig. 4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No.
PC/1/SE2004/000282

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C01B11/02 B01J14/00 B01J4/00 B01J19/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C01B B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, CHEM ABS Data, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2003/031621 A1 (GRAVITT ALAN ET AL) 13 February 2003 (2003-02-13) cited in the application the whole document	1-7.13
X	FR 775 211 A (M.; EDOUARD ET AL.) 21 December 1934 (1934-12-21) the whole document	13
A	US 5 376 350 A (TENNEY JOEL D ET AL) 27 December 1994 (1994-12-27) column 5, line 28 - line 37; claims; figure 1	1,13
A	WO 03/000586 A (AKZO NOBEL) 3 January 2003 (2003-01-03) cited in the application the whole document	1,13

-/--

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document relating to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 May 2004

Date of mailing of the international search report

01/06/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.O. 5516 Patentamt 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax. (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Van der Poel, W

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/SE2004/000282

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	J. TENNY ET AL.: "Froth reactor for small-scale generation of chlorine dioxide" AICHE JOURNAL, vol. 43, no. 8, August 1997 (1997-08), pages 2148-2152, XP008030904 USNEW YORK, NY the whole document	1,13
A	WD 02/053277 A (ALPHACHEM ; ATOFINA (FR); CHOUPEAUX JOEL (FR); DELASSUS JEAN-MICHEL (F) 11 July 2002 (2002-07-11) page 9, line 29 - page 10, line 24 figure 2	1,13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/SE2004/000282

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2003031621	A1	13-02-2003	NONE
FR 775211	A	21-12-1934	NONE
US 5376350	A	27-12-1994	NONE
WO 03000586	A	03-01-2003	US 2003007899 A1 09-01-2003 EP 1399383 A1 24-03-2004 WO 03000586 A1 03-01-2003
WO 02053277	A	11-07-2002	FR 2818922 A1 05-07-2002 CA 2432818 A1 11-07-2002 EP 1347827 A1 01-10-2003 WO 02053277 A1 11-07-2002 US 2004081610 A1 29-04-2004

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY REPORT ON PATENTABILITY
(Chapter II of the Patent Cooperation Treaty)

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference Case 1513	FOR FURTHER ACTION See Form PCT/IPEA/416																									
International application No. PCT/SE 2004/000282	International filing date (day/month/year) 02.03.2004	Priority date (day/month/year) 03.03.2003																								
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C01B 11/02, B01J 14/00, B01J 4/00, B01J 19/24																										
Applicant Akzo Nobel N.V. et al																										
1. This report is the international preliminary examination report, established by this International Preliminary Examining Authority under Article 35 and transmitted to the applicant according to Article 36. 2. This REPORT consists of a total of <u>4</u> sheets, including this cover sheet. 3. This report is also accompanied by ANNEXES, comprising: a. ☒ (sent to the applicant and to the International Bureau) a total of <u>2</u> sheets, as follows: ☒ sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis of this report and/or sheets containing rectifications authorized by this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions). ☐ sheets which supersede earlier sheets, but which this Authority considers contain an amendment that goes beyond the disclosure in the international application as filed, as indicated in item 4 of Box No. I and the Supplemental Box. b. ☐ (sent to the International Bureau only) a total of (indicate type and number of electronic carrier(s)) _____, containing a sequence listing and/or tables related thereto, in computer readable form only, as indicated in the Supplemental Box Relating to Sequence Listing (see Section 802 of the Administrative Instructions).																										
4. This report contains indications relating to the following items: <table><tr><td>☒</td><td>Box No. I</td><td>Basis of the report</td></tr><tr><td>☐</td><td>Box No. II</td><td>Priority</td></tr><tr><td>☐</td><td>Box No. III</td><td>Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability</td></tr><tr><td>☐</td><td>Box No. IV</td><td>Lack of unity of invention</td></tr><tr><td>☒</td><td>Box No. V</td><td>Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement</td></tr><tr><td>☐</td><td>Box No. VI</td><td>Certain documents cited</td></tr><tr><td>☐</td><td>Box No. VII</td><td>Certain defects in the international application</td></tr><tr><td>☐</td><td>Box No. VIII</td><td>Certain observations on the international application</td></tr></table>			☒	Box No. I	Basis of the report	☐	Box No. II	Priority	☐	Box No. III	Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability	☐	Box No. IV	Lack of unity of invention	☒	Box No. V	Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement	☐	Box No. VI	Certain documents cited	☐	Box No. VII	Certain defects in the international application	☐	Box No. VIII	Certain observations on the international application
☒	Box No. I	Basis of the report																								
☐	Box No. II	Priority																								
☐	Box No. III	Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability																								
☐	Box No. IV	Lack of unity of invention																								
☒	Box No. V	Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement																								
☐	Box No. VI	Certain documents cited																								
☐	Box No. VII	Certain defects in the international application																								
☐	Box No. VIII	Certain observations on the international application																								
Date of submission of the demand 28.06.2004	Date of completion of this report 11.06.2005																									
Name and mailing address of the IPEA/SE Patent- och registreringsverket Box 5053 S-102 42 STOCKHOLM Facsimile No. +46 8 667 72 88	Authorized officer Lars Wallentin/ELY Telephone No. +46 8 782 25 00																									

Form PCT/IPEA/409 (cover sheet) (January 2004)

CORRECTED

INTERNATIONAL PRELIMINARY REPORT ON PATENTABILITY

International application No.

PCT/SE 2004/000282

Box No. I Basis of the report

1. With regard to the language, this report is based on the international application in the language in which it was filed, unless otherwise indicated under this item.

- ☐ This report is based on a translation from the original language into the following language _____, which is the language of a translation furnished for the purposes of:
- ☐ international search (under Rules 12.3 and 23.1(b))
- ☐ publication of the international application (under Rule 12.4)
- ☐ international preliminary examination (under Rules 55.2 and/or 55.3)

2. With regard to the elements of the international application, this report is based on (replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report):

- ☐ the international application as originally filed/furnished
- ☒ the description:
- pages 1-6 as originally filed/furnished
- pages* _____ received by this Authority on _____
- pages* _____ received by this Authority on _____
- ☒ the claims:
- pages _____ as originally filed/furnished
- pages* _____ as amended (together with any statement) under Article 19
- pages* 7-8 received by this Authority on 17-01-2005
- pages* _____ received by this Authority on _____
- ☒ the drawings:
- pages 1-2 as originally filed/furnished
- pages* _____ received by this Authority on _____
- pages* _____ received by this Authority on _____
- ☐ a sequence listing and/or any related table(s) - see Supplemental Box Relating to Sequence Listing.

3. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/figs _____
- ☐ the sequence listing (specify): _____
- ☐ any table(s) related to the sequence listing (specify): _____

4. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments annexed to this report and listed below had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/figs _____
- ☐ the sequence listing (specify): _____
- ☐ any table(s) related to the sequence listing (specify): _____

* If item 4 applies, some or all of those sheets may be marked "superseded."

INTERNATIONAL PRELIMINARY REPORT ON PATENTABILITY

International application No.
PCT/SE 2004/000282

Box No. V Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims	<u>1-12</u>	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	<u>1-12</u>	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	<u>1-12</u>	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations (Rule 70.7)

The invention relates to a process and apparatus for the production of chlorine dioxide from alkali metal chlorate, hydrogen peroxide and sulphuric acid. By diluting the sulphuric acid and bringing it to a temperature below 100°C the decomposition of chlorine dioxide can be reduced.

Most relevant documents cited:

D1: US20030031621A

D2: FR775211A

Document D1 is considered to represent the closest prior art.

Document D1 discloses a process for the production of chlorine dioxide from alkali metal chlorate, sulphuric acid and hydrogen peroxide (see the figures and paragraphs 0025, 0026, 0033 and 0039). A solution of alkali metal chlorate and hydrogen peroxide and concentrated sulphuric acid are introduced through nozzles in a spherical reaction chamber. From the figure, the nozzles for acid and chlorate seem to be on opposite sides of the reaction chamber. The reaction products are removed by using a motive water stream. It is mentioned that dilution of the 93 wt.% sulphuric acid is not necessary.

The invention according to claim 1 differs from D1 in that the sulphuric acid is diluted and brought to a temperature below about 100°C.

The subject matter of claim 1 is therefore novel (Article 33(2) PCT).

.../...

Supplemental Box

In case the space in any of the preceding boxes is not sufficient.
Continuation of BOX V

Due to these features the decomposition of ClO_2 is reduced (according to description and example).

The problem to be solved by the present invention may therefore be regarded as how to reduce ClO_2 decomposition.

A solution to this problem is not disclosed in the cited documents. Instead, D1 recommends that 93% sulphuric acid can be used without dilution. Further, cooling is not suggested. A person skilled in the art would not without inventive skill contemplate going against the recommendations of D1 by introducing further process steps and equipment.

Therefore, the invention according to claim 1 is considered to involve an inventive step.

Claims 2-11 are dependent on claim 1 and as such also meet the requirements of the PCT with respect to novelty and inventive step.

For the same reasons, the apparatus according to claim 12 involves an inventive step.

The invention according to claims 1-12 is also industrially applicable.

The invention according to claims 1-12 is also considered to involve an inventive step in view of document D2. This document discloses a process and an apparatus for accelerating physical or chemical phenomena by using the kinetic energy of two or more fluid streams hitting each others. This is exemplified in figure 2 showing a part of a diesel engine where two or more streams of combustible oils are sprayed against each other and are thereby divided into fine droplets.

Accordingly, this document discloses an apparatus for use in a completely different technical field. Further, this document lacks the dilution and cooling means. Nothing stated in this document would lead a person skilled in the art to the claimed invention.

CLAIMS

1. A process for continuously producing chlorine dioxide comprising the steps of:
diluting sulfuric acid of an initial concentration exceeding about 90 wt% with water to a
5 concentration from about 60 to about 90 wt%;
bringing the diluted sulfuric acid to a temperature below about 100°C;
feeding to a reactor (5) the diluted sulfuric acid having a temperature below about 100°C
through a first feeding nozzle (3);
feeding to said reactor (5) an aqueous solution comprising alkali metal chlorate and
10 hydrogen peroxide through a second feeding nozzle (4), wherein said first and second
feeding nozzle (4)s are opposite to and directed against each other;
reacting the alkali metal chlorate with the mineral acid and the hydrogen peroxide to form
a product stream containing chlorine dioxide; and,
withdrawing the product stream from the reactor (5).
15 2. A process as claimed in claim 1, wherein the product stream withdrawn from
the reactor (5) is brought to an eductor (14) in which it is diluted with motive water to form
an aqueous solution containing chlorine dioxide.
3. A process as claimed in any one of claims 1-2, wherein the diluted sulfuric
acid is brought to a temperature from about 5 to about 95°C.
20 4. A process as claimed in any one of claims 1-3, wherein the sulfuric acid is
diluted with water by means of a static mixer (10).
5. A process as claimed in any one of claims 2-4, wherein the diluted sulfuric
acid is cooled in a heat exchanger (12) with a slipstream of motive water for the eductor
(14) as cooling medium.
25 6. Process as claimed in any one of claims 1-5, wherein the reactor (5) is a
through-flow vessel or pipe.
7. A process as claimed in claim 6, wherein the reactor (5) is substantially
tubular.
8. A process as claimed any one of claims 6-7, wherein first and second
30 feeding nozzles (4, 5) are situated close to one end of the reactor (5) while the product
stream is withdrawn at the other end of the reactor (5).
9. A process as claimed in any one of claims 6-8, wherein the reactor (5) is
arranged substantially vertically.
10. A process as claimed in claim 9, wherein the first and second feeding
35 nozzles (4, 5) are situated close to the bottom of the reactor (5) so the main flow direction
through the reactor (5) is upwards and the product stream is withdrawn at the top of the
reactor (5).
11. A process as claimed in any one of claims 6-10, wherein the first and
second feeding nozzles (4, 5) are situated at opposite sides of and directed towards the
40 centre line along the reactor (5).

AMENDED SHEET

8

12. Apparatus useful for continuously producing chlorine dioxide comprising means (10) for diluting sulfuric acid, means (12) for cooling the diluted sulfuric acid, a reactor (5) in which is arranged a first feeding nozzle (3) for a mineral acid and a second feeding nozzle (4) for an aqueous solution comprising alkali metal chlorate and hydrogen peroxide, wherein said first and second feeding nozzles (4, 5) are opposite to and directed against each other and the reactor (5) further is provided with an outlet for a product stream containing chlorine dioxide.

AMENDED SHEET

Traducción

TRATADO DE COOPERACIÓN DE PATENTES
PCTINFORME DE EXAMEN PRELIMINAR INTERNACIONAL DE PATENTABILIDAD
(Artículo 36 y Regla 70 del PCT)

24

Referencia del expediente del agente o solicitante CASE 1513	PARA ACTUACIONES ADICIONALES Ver Formato PCT/IPEA416	
Solicitud Internacional No. PCT/SE2004/00282	Fecha de presentación internacional (día/mes/año) 02.03.2004	Fecha de prioridad (día/mes/año) 03.03.2003
Clasificación Internacional de Patentes (IPC) o clasificación nacional e IPC C01B 11/02, B01J 14/00, B01J 4/00, B01J 19/24		
Solicitante Akzo Nobel N.V. et al		

- Este informe de examen preliminar internacional ha sido preparado por esta Administración encargada del Examen Preliminar Internacional bajo el Artículo 35 y se envía al solicitante en concordancia con el artículo 36.
- Este INFORME consta de una total de 4 hojas, incluyendo la portada
 - ☒ (enviado al solicitante y a la oficina internacional) un total de 2 hojas, como sigue:
 - ☒ Hojas de la descripción, reivindicaciones y/o dibujos los cuales han sido modificados y son la base de este reporte y/o hojas que contienen rectificaciones autorizadas por esta Autoridad (ver Regla 70.16 y Sección 607 de las Instrucciones Administrativas).
 - ☐ hojas que sobrepasan las anteriores hojas, pero que esta autoridad considera que contienen una modificación que va mas allá de lo divulgado en la solicitud internacional como fue presentada, como se indica en el cuadro No. 1 y en el cuadro suplementario.
 - ☐ (enviado solamente a la oficina internacional) un total (indique el tipo y número de envío(s) electrónico(s)) _____ que contienen listados de secuencias y/o tablas relacionadas allí, en formato de lectura en computador únicamente, como se indica en el cuadro suplementario relacionado con el listado de secuencias (Ver Sección 802 de las Instrucciones Administrativas).
- Este informe contiene indicaciones relativas a los siguientes aspectos:

☒	Cuadro No. I	Bases del Informe
☐	Cuadro No. II	Prioridad
☐	Cuadro No. III	No se establece concepto relativo a la novedad, nivel inventivo y aplicación industrial
☐	Cuadro No. IV	Carencia de unidad de la invención
☒	Cuadro No. V	Declaración razonada según el artículo 35(2), en relación con la novedad, nivel inventivo o aplicación industrial; citas y explicaciones que soportan dicha declaración
☐	Cuadro No. VI	Ciertos documentos citados
☐	Cuadro No. VII	Ciertos defectos de la solicitud internacional
☐	Cuadro No. VIII	Ciertas observaciones respecto a la solicitud internacional

Fecha de presentación de la demanda 28.06.2004	Fecha de terminación de este reporte 11.06.2005
Nombre y dirección de correo de la autoridad encargada del examen preliminar Patent-och registreringsverket Box 5055 S-102 42 Stockholm	Funcionario Autorizado Lars Wallentin/ELY Teléfono No.

Formato PCT/IPEA/408 (portada) (Enero 2004)

Cuadro No. I. Base del Informe

1. Respecto al lenguaje, todos los elementos marcados anteriormente estuvieron disponibles o fueron enviados a la Administración en el lenguaje en que se presentó la solicitud Internacional, a menos que se indique otra cosa en este punto.

Estos elementos estuvieron disponibles o fueron enviados a esta Administración en el siguiente lenguaje _____ el cual es:

- ☐ el lenguaje de la traducción enviada para propósitos de la búsqueda internacional (bajo Regla 23.1 (b)).
☐ el lenguaje de la publicación de la solicitud Internacional (bajo Regla 48.3(b)).
☐ el lenguaje de la traducción entregada con propósitos del examen preliminar Internacional (bajo Regla 55.2 y/o 55.3).

2. Respecto a los elementos de la solicitud Internacional (*Las hojas de reemplazo que han sido entregadas a la Oficina receptora en respuesta a la invitación bajo el Artículo 14 se refieren en este informe como "originalmente presentadas" y no se anexan a este informe*):

- ☐ La solicitud Internacional como se presentó originalmente

☒ La descripción:

páginas 1-6, como se presentaron originalmente

páginas* _____, presentadas con la solicitud de examen

páginas* _____, presentadas junto con la carta del _____.

- ☒ Las reivindicaciones:

páginas _____, como se presentaron originalmente

páginas* _____, como se modificaron (junto con cualquier declaración bajo el artículo 19)

páginas* 7-8, presentadas junto con la carta del 17.01.2005.

páginas* _____, presentadas junto con la carta del _____.

- ☒ Los dibujos:

páginas 1-2, como se presentaron originalmente

páginas* _____, presentadas con la solicitud de examen

páginas* _____, presentadas junto con la carta del _____.

- ☐ Un listado de secuencias y/o cualquier tabla(s) relacionada – Ver Cuadro Suplementario Relacionado con el Listado de Secuencias

3. ☐ Las modificaciones han dado como resultado la cancelación de:

☐ la descripción, páginas _____.

☐ las reivindicaciones, Nos. _____.

☐ los dibujos, página _____.

☐ el listado de secuencias (*especificar*) _____.

☐ cualquier tabla(s) relacionada con el listado de secuencias (*especificar*) _____.

4. ☐ Este reporte ha sido establecido como si (parte de) las modificaciones no se hubieran realizado, ya que éstas han sido consideradas como una ampliación de lo inicialmente divulgado como se indica en la Casilla Suplementaria (Regla 70.2(c)).

☐ la descripción, páginas _____.

☐ las reivindicaciones, Nos. _____.

☐ los dibujos, página _____.

☐ el listado de secuencias (*especificar*) _____.

☐ cualquier tabla(s) relacionada con el listado de secuencias (*especificar*) _____.

* Si el ítem 4 aplica, algunas o todas esas hojas deben marcarse como "sobrepasadas"

Cuadro No. V. Declaración motivada según el Artículo 35(2) en cuanto a la novedad, el nivel inventivo y la aplicación Industrial; citas y explicaciones que apoyan esta declaración.

1. Declaración
- | | | | |
|----------------------------|------------------|------|----|
| Novedad (N) | Reivindicaciones | 1-12 | SI |
| | Reivindicaciones | | NO |
| Nivel Inventivo (NI) | Reivindicaciones | 1-12 | SI |
| | Reivindicaciones | | NO |
| Aplicación industrial (AI) | Reivindicaciones | 1-12 | SI |
| | Reivindicaciones | | NO |
2. Citas y explicaciones (Regla 70.7)

La invención se relaciona con un proceso y aparato para la producción de dióxido de cloro a partir de un clorato de metal alcalino, peróxido de hidrógeno y ácido sulfúrico. A través de la dilución de ácido sulfúrico y llevándolo a temperatura menor de 100°C hasta la descomposición de dióxido de cloro que puede ser reducido.

Los documentos citados más relevantes son:

D1: US20030031621A

D2: FR775211A

Se considera que el documento D1 es el arte previo más cercano.

El documento D1 revela un proceso para la producción de dióxido de cloro a partir de un clorato de metal alcalino, ácido sulfúrico y peróxido de hidrógeno (ver las figuras y párrafos 0025, 0026, 0033 y 0039). Una solución del clorato de metal alcalino y peróxido de hidrógeno y de ácido sulfúrico concentrado son introducidos a través de mangueras en una cámara de reacción esférica. A partir de la figura, las mangueras para el ácido y el clorato parecen estar en lados opuestos de la cámara de reacción. Los productos de reacción son removidos por la utilización de una corriente de agua en movimiento. Se menciona que la disolución en 93% en peso de ácido sulfúrico no es necesaria.

La invención de acuerdo con la reivindicación 1 difiere de la de D1 en que el ácido sulfúrico está diluido y se lleva a temperaturas menores de alrededor 100°C.

El objeto de la invención de la reivindicación 1 es entonces novedosa (Artículo 33(2) PCT).

Debido a que estas características de descomposición de ClO_2 es reducido (de acuerdo con la descripción y el ejemplo).

El problema a resolver por la presente solicitud puede entonces ser considerado como el cómo reducir ClO_2 a descomposición.

La solución a este problema no esta revelada en los documentos citados. En su lugar, D1 recomienda que el el ácido sulfúrico al 93% puede ser usado sin diluirse. Además, el enfriamiento no se sugiere. Una persona versada en la materia no hubiera, sin ejercitar una actividad inventiva, contemplar seguir recomendaciones contrarias a las de D1 al adicionar más pasos y equipos en el proceso.

Por lo tanto, la invención de acuerdo con la reivindicación 1 se considera como alcanza el nivel inventivo.

Las reivindicaciones 2-11 son dependientes de la reivindicación 1 y como tal también alcanzan los requerimientos del PCT con respecto a la novedad y el nivel inventivo.

Por las mismas razones, el aparato de acuerdo con la reivindicación 12 alcanza el nivel inventivo.

La invención de acuerdo con las reivindicaciones 1-12 también es aplicable industrialmente.

La invención de acuerdo con las reivindicaciones 1-12 también es considerada como que alcanza el nivel inventivo en vista del documento D2. Este documento revela un proceso y un aparato para acelerar el fenómeno físico y químico al utilizar energía cinética de dos o más corrientes fluidas golpeándose entre ellas. Esto se ejemplifica en la figura 2 que muestra parte de un motor diesel en donde dos o más corrientes de aceites combustibles son rociados en contra de ellos mismos y son entonces divididos en finas gotas.

De esta forma, este documento revela un aparato para el uso en campo técnico completamente diferente. Además, este documento no contiene medios para la dilución y el enfriamiento. Nada mencionado en este documento llevaría a una persona versada en la materia a llegar a la presente invención.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para producir continuamente dióxido de cloro que comprende los pasos de:

Diluir ácido sulfúrico de una concentración inicial que excede el 90% en peso con agua.

Llevar el ácido sulfúrico diluido a una temperatura por debajo de los 100 °C.

Alimentar a un reactor (5) el ácido sulfúrico diluido que tiene una temperatura por debajo de los 100 °C , a través de una primera boquilla de alimentación (3).

Alimentar al reactor mencionado (5) una solución acuosa que incluye un clorato de metal alcalino y peróxido de hidrógeno a través de una segunda boquilla de alimentación (4), donde las mencionadas primera y segunda boquilla de alimentación (4) son opuestas entre si y dirigidas de manera enfrentada.

Hacer reaccionar el clorato de metal alcalino con el ácido mineral y el peróxido de hidrógeno para formar una corriente de producto que contiene dióxido de cloro; y

Extraer la corriente de producto del reactor (5).

2. Un proceso como el que se reivindica en la reivindicación 1, donde la corriente de producto extraída del reactor (5) es llevada a un eductor (14) en la cual es diluida con agua motor para formar una solución acuosa que contiene el dióxido de cloro.

3. Un proceso como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1-2, donde el ácido sulfúrico diluido es llevado a una temperatura de cerca de 5 a cerca de 95 °C.

HOJA MODIFICADA

4. Un proceso como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1-3, donde el ácido sulfúrico es diluido con agua por medio de una mezcladora estática(10).
5. Un proceso como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 2-4, donde el ácido sulfúrico diluido es enfriado en un intercambiador de calor (12) con una corriente deslizante de agua motor para el eductor (14) como medio de enfriamiento.
6. Un proceso como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1-5, donde el reactor (5) es un tubo o un tanque de flujo a través.
7. Un proceso como se reivindica en la reivindicación 6, donde el reactor (5) es sustancialmente tubular.
8. Un proceso como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 6-7, donde la primera y segunda boquillas de alimentación (4,5) son situadas cerca de uno de los extremos del reactor (5) mientras que la corriente de producto es extraída por el otro extremo del reactor (5).
9. Un proceso como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 6-8, donde el reactor (5) es dispuesto sustancialmente verticalmente.
10. Un proceso como se reivindica en la reivindicación 9, donde la primera y segunda boquilla de alimentación (4,5) son situadas cerca al fondo del reactor (5) tal que la

HOJA MODIFICADA

principal dirección de flujo a través del reactor (5) es hacia arriba y la corriente de producto es extraída por la parte superior del reactor (5).

11. Un proceso como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 6-10, donde la primera y segunda boquillas de alimentación (4,5) son situadas en lados opuestos de una dirección hacia la línea central del reactor.

12. Un aparato útil para producir continuamente dióxido de cloro que comprende medios (10) para diluir el ácido sulfúrico, medios (12) para enfriar el ácido sulfúrico diluido, un reactor (5) en el cual es dispuesta una primera boquilla de alimentación para un ácido mineral y una segunda boquilla de alimentación (4) para una solución acuosa que contiene clorato de un metal alcalino y peróxido de hidrógeno, donde las mencionadas primera y segunda boquillas (4,5) son opuestas y dirigidas una contra la otra y el reactor (5) además es proveído con una salida para una corriente de producto que contiene el dióxido de cloro.

COLO 11214-841-034-6
PRP/WPC11214/ID-000452

HOJA MODIFICADA

PROCESO PARA PRODUCIR DIOXIDO DE CLORO

Campo de la Invención

El presente invento se relaciona con una proceso y un aparato para producir dióxido de cloro de un ácido mineral, clorato de metal alcalino y peróxido de hidrógeno.

Antecedentes de la Invención

El dióxido de cloro es usado en varias aplicaciones tales como blanqueamiento de pulpa, blanqueamiento de grasa, purificación de agua y remoción de materiales orgánicos de desechos industriales. Debido a que el dióxido de cloro no es estable al almacenarse, el debe ser producido en el momento.

El dióxido de cloro puede ser producido mediante la reacción de clorato de metal alcalino y un ácido mineral, preferiblemente ácido sulfúrico, con un agente reductor en una solución acuosa como medio de reacción. Para producción en unidades a pequeña escala, tal como las aplicaciones para purificación de agua o pequeñas plantas blanqueadoras, es favorable no separar el gas de dióxido de cloro del medio reacción sino recuperar la solución que contiene el dióxido de cloro directamente del reactor, opcionalmente después de dilución en agua. Tales procesos son descritos en las patentes US 2833624, 4534952, 5895638, WO 00/76916 y WO 03/000586. Un proceso similar es descrito en la Aplicación de Patente Pub. No. 2003/0031621, enseñando que los reactivos deben ser inyectados dentro de una cámara de reacción esférica.

La experiencia en operaciones comerciales ha mostrado que la manera de suministrar y mezclar los químicos afecta la eficiencia del proceso. Ha sido hasta ahora creído que la manera optima de operar el proceso es usar un reactor sustancialmente vertical en el cual un disco o similar proveído con aberturas es dispuesto, donde una solución premezclada de clorato de metal alcalino y peróxido de hidrógeno es alimentada sobre el disco, mientras el ácido sulfúrico es alimentado debajo del disco y puesto a fluir a

través de las aberturas y luego mezclado con el clorato de metal alcalino y el peróxido de cloro. Tal arreglo es descrito en WO 03/000586.

Es deseable usar ácido sulfúrico de alta concentración, preferiblemente sobre el 90% en peso, ya que este ácido sulfúrico es ambos menos corrosivo y mas fácilmente disponible en el mercado que otros grados mas diluidos. Sin embargo, a menos que la producción de dióxido de cloro sea muy baja, se ha encontrado que si el ácido sulfúrico de alta concentración es usado es difícil alcanzar una operación estable sin una frecuente descomposición del dióxido de cloro.

Resumen de la Invención

Es un objetivo de la invención el proveer un proceso para la producción de dióxido de cloro que puede ser operado sin una descomposición sustancial del dióxido de cloro.

Es otro objetivo de la invención el proveer un proceso para la producción de dióxido de cloro en la cual el ácido sulfúrico de alta concentración puede ser usado.

Es todavía otro objeto de invención el proveer un aparato útil para los propósitos anteriores.

Breve Descripción de la Invención

Sorprendentemente se ha encontrado posible alcanzar estos objetivos proveyendo un proceso para producir dióxido de cloro continuamente que comprende los pasos de:

Diluir ácido sulfúrico de una concentración inicial que excede el 90% en peso con agua, preferiblemente a una concentración de cerca de 60 a cerca de 90% en peso, preferiblemente de cerca de 65% a cerca de 88%;

llevar el ácido sulfúrico diluido a una temperatura por debajo de los 100 °C, preferiblemente a una temperatura de cerca de 5 a cerca de 95 °C, mas preferiblemente de cerca de 30 a cerca de 65 °C; alimentar a un reactor el ácido sulfúrico diluido que tiene una temperatura por debajo de los 100 °C, preferiblemente a una temperatura de

cerca de 5 a cerca de 95 °C, mas preferiblemente de cerca de 30 a cerca de 65 °C, a través de una primera boquilla de alimentación;

alimentar al reactor mencionado una solución acuosa que incluye un clorato de metal alcalino y peroxido de hidrógeno a través de una segunda boquilla de alimentación, donde las mencionadas primera y segunda boquilla de alimentación son opuestas entre si y dirigidas de manera enfrentada;

reaccionar el clorato de metal alcalino con el ácido mineral y el peroxido de hidrógeno para formar una corriente de producto que contiene dióxido de cloro; y
extraer la corriente de producto del reactor.

Preferiblemente la corriente de producto extraída del reactor es llevada a un eductor conectado a una salida del reactor, creando una fuerza de succión que atrae la corriente de producto, incluyendo cualquier líquido, espuma y gas que este allí, para fluir dentro del eductor y mezclarse con el agua motor para formar una solución diluida que contiene el dióxido de cloro. Cualquier tipo adecuado de eductor puede ser usado, tales como los descritos en WO 03/000586.

La dilución del ácido sulfúrico puede ser lograda por cualquier medio donde sea mezclado con agua, de los cuales una mezcladora estática es particularmente preferida. Si la temperatura del ácido sulfúrico después de la dilución excede los 100 °C, es necesario enfriamiento, el cual puede ser alcanzado por cualquier forma convencional para remover energía térmica. Se ha encontrado particularmente ventajoso usar un intercambiador de calor en el cual una corriente deslizante de agua motor para el eductor sirve como medio de enfriamiento. Preferiblemente de 1 a cerca de 6 kg de H_2SO_4 , mas preferiblemente de 2 a cerca de 4 kg de H_2SO_4 es alimentado por kg de ClO_2 producido.

Un reactor preferido es preferiblemente y sustancialmente un tubo o tanque de flujo a través tubular. La primera y segunda boquillas de alimentación son luego

adecuadamente localizadas cercanas a un extremo del reactor mientras que la corriente producto es extraída por el otro extremo. Preferiblemente la primera y segunda boquillas de alimentación están situadas a lados opuestos de y dirigidas hacia la línea central a lo largo del reactor, es decir, hacia el centro de la sección transversal del reactor. Aunque no es necesario, es posible usar boquillas de alimentación adicionales para ácido sulfúrico y una solución de clorato de metal alcalino y peróxido de hidrógeno. El reactor puede ser también proveído con boquillas para lavado y drenaje durante mantenimiento. Mas preferiblemente el reactor es dispuesto sustancialmente verticalmente con la primera y segunda boquillas de alimentación preferiblemente situadas cerca al fondo de él, así que la dirección principal de flujo a través del reactor es hacia arriba y la corriente producto es extraída en la parte de superior de él.

La longitud (en la dirección principal de flujo) del reactor usada es preferiblemente de 50 a cerca de 800 mm, mas preferiblemente de 200 a cerca de 650 mm. Se ha encontrado favorable usar un reactor sustancialmente tubular con un diámetro interno de cerca de 25 a cerca de 300 mm, preferiblemente de 70 a cerca de 200 mm. Es particularmente favorable usar un reactor sustancialmente tubular que tenga una razón preferida de longitud a diámetro interno de cerca de 12:1 a cerca de 1:1, mas preferiblemente de cerca de 8:1 a cerca de 4:1. Un tiempo adecuado de permanencia en el reactor es en la mayoría de los casos de cerca de 1 a cerca de 1000 segundos, preferiblemente de cerca de 2 a cerca de 40 segundos.

La solución acuosa que contiene el clorato de metal alcalino y peróxido de hidrógeno alimentada a través de la segunda boquilla de alimentación puede tener una composición como se describe en WO 00/76916, la cual es incorporada aquí por referencia. Tal composición puede ser una solución acuosa que incluye cerca de 1 a 6.5 moles /litro, preferiblemente de cerca de 3 a cerca de 6 moles/litro de clorato de metal alcalino, de cerca de 1 a cerca de 7 moles/litro, preferiblemente de cerca de 3 a cerca de 5 moles/litro de peróxido de hidrógeno y al menos uno de un coloide protector, un

depurador (scavenger) de radicales o un agente complejante basado en ácido fosfónico, donde el pH de la solución acuosa adecuadamente es de cerca de 0.5 a cerca de 4, preferiblemente de cerca de 1 a cerca de 3.5, mas preferiblemente de cerca de 0.5 a cerca de 3 moles/litro. Si un coloide protector esta presente, su concentración es preferiblemente de cerca de 0.001 acerca de 0.5 moles/litro, mas preferiblemente de cerca de 0.02 a cerca de 0.2 moles/litro. Las composiciones particularmente preferidas comprenden al menos un agente complejante basado en ácido fosfónico seleccionado de un grupo consistente de: 1-hidroxietilideno-1, ácido 1-difosfónico, 1-aminoetano-1, ácido 1-difosfónico, aminotri (ácido metilenofosfónico), tetra diamina etileno (ácido metilenofosfónico), tetra diamina hexametileno (ácido metilenofosfónico), penta dietilenotriamina (ácido metilenofosfónico), hexa dietilenotriamina (ácido metilenofosfónico), 1-aminoalkano-1, ácido 1-difosfónico (tal como ácido difosfónico morfolinometano), productos de reacción y sales de ellos, preferiblemente sales de sodio. Coloides protectores útiles incluyen compuestos de estaño, tales como estanato de metal alcalino, particularmente estanato de sodio ($\text{Na}_2(\text{Sn}(\text{OH})_6)$). Los depuradores (scanvenger) de radicales útiles incluyen ácidos carboxílico de piridina, tales como ácido dicarboxílico de 2,6-piridina. Adecuadamente la cantidad de iones de cloruro esta por debajo de 300 mmoles/litro, preferiblemente cerca de 50 mmoles/litro, mas preferiblemente debajo de 5 mmoles /litro, mas preferiblemente debajo de 0.5 mmoles/litro.

La reacción de clorato de metal alcalino, ácido mineral y peroxido de hidrógeno resulta en la formación de una corriente producto en el reactor, que normalmente incluye ambos líquido y espuma que contienen dióxido de cloro, oxígeno, sales de metal alcalino de los ácidos minerales y, en la mayoría de los casos, algunas especies remanentes no reaccionadas de los químicos alimentados tales como clorato de metal alcalino y ácido mineral. El dióxido de cloro y el oxígeno pueden estar presentes ambos como disueltos en el líquido y como burbujas de gas. Se ha encontrado posible alcanzar

un grado de conversión de clorato a dióxido de cloro de cerca de 75% a 100%, preferiblemente de cerca de 80% a 100%, mas preferiblemente de cerca de 96 a 100%. La temperatura en el reactor es adecuadamente mantenida debajo del punto de ebullición de los reactivos y la corriente de producto a la presión prevalente, preferiblemente de cerca de 20 a cerca de 80 °C, mas preferiblemente de cerca de 30 a cerca de 60 °C. La presión mantenida dentro del reactor es adecuadamente ligeramente subatmosférica, preferiblemente de cerca de 30 a cerca de 100 kPa absoluta, mas preferiblemente de cerca de 65 a cerca de 95 kPa absoluta.

La invención se relaciona además con un aparato adecuado para producir dióxido de cloro de acuerdo al proceso descrito anteriormente. El aparato comprende medios para diluir el ácido sulfúrico, preferiblemente una mezcladora estática, medios para enfriar el ácido sulfúrico diluido, preferiblemente un intercambiador de calor, un reactor en el cual es dispuesta una primera boquilla de alimentación para un ácido mineral y una segunda boquilla de alimentación para una solución acuosa que incluye clorato de metal alcalino y peróxido de hidrógeno, donde las mencionadas primera y segunda boquillas están opuestas entre si y dirigidas de manera enfrentada y el reactor es además proveído con una salida para una corriente producto que contiene dióxido de cloro.

Las incorporaciones preferidas del aparato son aparentes de la descripción anterior del proceso y la siguiente descripción referida a los dibujos esquemáticos. La invención no esta, sin embargo, limitada a las incorporaciones mostradas en los dibujos y encompasa muchas otras variantes dentro del alcance de las reivindicaciones.

Breve Descripción de los Dibujos

La Figura 1 es una hoja de flujo esquemática del proceso preferido de la invención, La Figura 2 muestra esquemáticamente una sección lateral del reactor de dióxido de cloro de la invención, la Figura 3 muestra esquemáticamente la sección superior de las

boquillas de alimentación del reactor, mientras que la Figura 4 muestra esquemáticamente un reactor de dióxido de cloro del arte previo.

Descripción Detallada de los Dibujos

En referencia a la Figura 1, ácido sulfúrico de alta concentración, es decir, por encima del 90% en peso y a moderada temperatura, es decir de cerca de 0 a cerca de 50 °C,, es diluido con agua en una mezcladora estática 10 para obtener una corriente de ácido sulfúrico 11 con una concentración de cerca de 65 a 88 % en peso, y, debido al calor producido por la dilución, generalmente una temperatura de cerca de 95 a cerca de 115 °C. La corriente de ácido sulfúrico diluido 11 es llevada a un intercambiador de calor 12, en el cual es preferiblemente enfriada a una temperatura por debajo de los 95 °C, preferiblemente de cerca de 30 a cerca de 65 °C. La corriente de ácido sulfúrico enfriada 1 es luego alimentada a un reactor tubular de flujo a través vertical 5, al cual también una solución acuosa premezclada de clorato de sodio y peróxido de hidrógeno es alimentada a través de la línea de alimentación 2. En el reactor 5 las corrientes de alimentación son mezcladas y reaccionadas para formar una corriente producto de líquido, espuma y gas que contiene dióxido de cloro, oxígeno, sulfato de sodio y algún remanente de ácido sulfúrico y clorato de sodio. Un eductor 14 es proveído con agua motor a través de la línea de alimentación 15 y genera una presión subatmosférica que fuerza la corriente producto fuera del reactor 5 y dentro del eductor 14 donde es mezclada con el agua motor para formar una solución acuosa diluida de producto. Esta solución diluida contiene dióxido de cloro y los otros componentes del reactor 5 y es extraída como un producto final. Una corriente deslizante 16 del agua motor 15 es usada como medio de enfriamiento para el ácido sulfúrico en el intercambiador de calor 12. Una manera práctica de proveer una fuerza suficiente para el retorno 17 del agua de enfriamiento es generar una caída de presión, por ejemplo, por medio de un plato orificio (no mostrado), en la corriente de agua motor 15 entre las líneas 16 y 17.

Refiriéndose a las Figuras 2 y 3, un inserto 6 es dispuesto en el fondo del reactor 5, y provee una primera boquilla de alimentación 3 conectada a la línea de alimentación 1 para ácido sulfúrico y una segunda boquilla de alimentación 4 conectada a la línea de alimentación 2 para la solución clorato de sodio/peroxido de hidrógeno. La primera y segunda boquillas de alimentación 3, 4 son dispuestas opuestamente una a la otra a una distancia sustancialmente igual del centro de la sección transversal del reactor 5. Cada boquilla 3,4 preferiblemente tiene un patrón de rocío de cerca de 20 a 180 grados, mas preferiblemente de cerca de 60 a cerca de 135 grados, Preferiblemente las boquillas no atomizan el liquido en gotitas individuales. El ácido sulfúrico y la solución de clorato de sodio/peroxido de hidrógeno son rociadas una contra la otra hacia el centro de la sección transversal del reactor 5. Una vez mezclados, la reacción que genera dióxido de cloro empinas y crea una corriente de producto de líquido, espuma y gas, la cual es extraída a través de una salida 7 en la parte superior del reactor 5 y luego traída al eductor 14 (Figura 1).

El equipo de proceso, incluyendo el reactor 5 y el eductor 14, es adecuadamente fabricado de materiales resistentes al peroxido de hidrógeno, clorato de sodio, ácido sulfúrico y dióxido de cloro. Tales materiales incluyen, por ejemplo, vidrio, tántalo, titanio, fibra de vidrio, plástico reforzado , fluoro plásticos como PVDF (fluoruro de polivinilideno) CPVC (cloruro de polivinil clorinado), PTFE (etileno politetrafluoro), PFA (polímero alkoxi de perfluor) ECTFE (etileno de clorotrifluor de etileno) o FEP (propileno de etileno fluorinado). Alternativamente, tales materiales pueden ser usados como un material de recubrimiento a un material estructural como acero o acero inoxidable. Fluor plásticos adecuados son vendidos bajo las marcas registradas Kynar®, Teflon® o Halar®.

La Figura 4 muestra un arreglo del arte previo. El reactor 5 como tal es idéntico al de la figura 2, pero los medios para alimentar los químicos son diferentes. Asi, en vez de boquillas de alimentación opuestas entre sí, un disco de distribución 21 proveido con

aperturas es dispuesto en la parte inferior del reactor 5, pero sobre la entrada de la línea de alimentación 1 para el ácido sulfúrico. La línea de alimentación 2 para la solución de clorato de sodio de peróxido de hidrógeno premezclada termina en una boquilla de distribución 20 dispuesta en el centro de la sección transversal del reactor justo por encima del disco de distribución. La solución de clorato de sodio y peróxido de hidrógeno es luego rociada sobre la sección transversal dentro del reactor 5, mientras que el ácido sulfúrico fluye hacia arriba a través de las aperturas del disco de distribución 21 y es mezclado con el clorato de sodio y el peróxido de hidrógeno sobre el disco de distribución 21. Una vez mezclados, la reacción que genera el dióxido de cloro empieza y crea una corriente de producto de líquido, espuma y gas, esa corriente es extraída a través de la salida 7 en la parte superior del reactor 5. Sin embargo, esta clase de arreglo se ha encontrado que da lugar a una operación menos estable que el arreglo de la invención.

La invención es además ilustrada a través del siguiente ejemplo. A menos que se establezca de otra manera, todas las partes y porcentajes se refieren a partes y porcentajes por peso.

Ejemplo. Un proceso de la invención montado como se describe en la s Figura 1-3 fue operado con ácido sulfúrico al 93 % en peso y una solución acuosa del 40% en peso de clorato de sodio y 10 % en peso de peróxido de hidrógeno estabilizada con un agente complejante basado en ácido fosfónico (mercadeado como Purate®, Eka chemicals Inc). El ácido sulfúrico al 93 % en peso fue diluido en una mezcladora estática 10 al 78% en peso y enfriado en un intercambiador de calor 12 a 30 °C antes de alimentarlo en el reactor 5. Las boquillas de alimentación opuestas 3,4 tenían un patrón de rociado de 120 grados y el reactor tubular tenía una longitud de 610 mm y un diámetro de 76 mm. El reactor 5 fue mantenido a una temperatura de 50 °C y una presión de 50 kPa. Se hicieron también experimentos sin enfriar el ácido sulfúrico diluido, el cual luego tenía una temperatura de cerca de 104 °C cuando se alimentó al reactor 5. Como

comparación, el proceso fue también realizado con la misma clase de reactor, pero proveído con medios de alimentación para el ácido sulfúrico y la solución de clorato de sodio/ peroxido de hidrógeno como se muestra en la Figura 4, es decir, un disco de distribución 21 y una boquilla de distribución 20, los resultados se muestran en la tabla siguiente:

Medio de Alimentación	Enfriamiento(C) /Dilución (D)	Producción de ClO ₂ (lb/hr)	Corrida Estable sin descomposición de ClO ₂
Boquillas opuestas	C / D	35(15.9 kg/hr)	Si
Boquillas opuestas	C / D	8(3.6 kg/hr)	Si
Boquillas opuestas	D	35(15.9 kg/hr)	No
Boquillas opuestas	D	8(3.6 kg/hr)	No
Disco de Distribución	C / D	35(15.9 kg/hr)	No
Disco de Distribución	C / D	8(3.6 kg/hr)	No
Disco de Distribución	D	35(15.9 kg/hr)	No
Disco de Distribución	D	8(3.6 kg/hr)	No

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para producir continuamente dióxido de cloro que comprende los pasos de :

Diluir ácido sulfúrico de una concentración inicial que excede el 90% en peso con agua. Llevar el ácido sulfúrico diluido a una temperatura por debajo de los 100 °C.

Alimentar a un reactor (5) el ácido sulfúrico diluido que tiene una temperatura por debajo de los 100 °C , a través de una primera boquilla de alimentación (3).

Alimentar al reactor mencionado (5) una solución acuosa que incluye un clorato de metal alcalino y peroxido de hidrógeno a través de una segunda boquilla de alimentación (4), donde las mencionadas primera y segunda boquilla de alimentación (4) son opuestas entre si y dirigidas de manera enfrentada.

Reaccionar el clorato de metal alcalino con el ácido mineral y el peroxido de hidrógeno para formar una corriente de producto que contiene dióxido de cloro; y

Extraer la corriente de producto del reactor (5).

2. Un proceso como el que se reivindica en la reivindicación 1, donde la corriente de producto extraída del reactor (5) es llevada a un eductor (14) en la cual es diluida con agua motor para formar una solución acuosa que contiene el dióxido de cloro.

3. Un proceso como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1-2, donde el ácido sulfúrico es diluido a una concentración de cerca de 60 a cerca de 90% en peso.

4. Un proceso como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1-3, donde el ácido sulfúrico es llevado a una temperatura de cerca de 5 a cerca de 95 °C (10)

5. Un proceso como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1-4, donde el ácido sulfúrico es diluido con agua por medio de una mezcladora estática (10)

6. Un proceso como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 2-5, donde el ácido sulfúrico diluido es enfriado en un intercambiador de calor (12) con una corriente deslizante de agua motor para el eductor (14) como medio de enfriamiento.
7. Un proceso como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1-6, donde el reactor (5) es un tubo o un tanque de flujo a través.
8. Un proceso como se reivindica en la reivindicación 7, donde el reactor (5) es sustancialmente tubular.
9. Un proceso como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 7-8, donde la primera y segunda boquillas de alimentación (4,5) son situadas cerca de uno de los extremos del reactor (5) mientras que la corriente de producto es extraída por el otro extremo del reactor (5).
10. Un proceso como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 7-9, donde el reactor (5) es dispuesto sustancialmente verticalmente.
11. Un proceso como se reivindica en la reivindicación 10, donde la primera y segunda boquilla de alimentación (4,5) son situadas cerca al fondo del reactor (5) tal que la principal dirección de flujo a través del reactor (5) es hacia arriba y la corriente de producto es extraída por la parte superior del reactor (5).
12. Un proceso como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 7-11, donde la primera y segunda boquillas de alimentación (4,5) son situadas en lados opuestos de una dirección hacia la línea central del reactor.
13. Un aparato útil para producir continuamente dióxido de cloro que comprende medios (10) para diluir el ácido sulfúrico, medios (12) para enfriar el ácido sulfúrico diluido, un reactor (5) en el cual es dispuesta una primera boquilla de alimentación para un

ácido mineral y una segunda boquilla de alimentación (4) para una solución acuosa que contiene clorato de un metal alcalino y peróxido de hidrógeno, donde las mencionadas primera y segunda boquillas (4,5) son opuestas y dirigidas una contra la otra y el reactor (5) además es proveído con una salida para una corriente de producto que contiene el dióxido de cloro.

Traducido por: Guillermo Angel Reyes

FORMATO DE DIGITALIZACION
RELACION DE ANEXOS



Royri
Technologies S.A.
Software Development & Support

44

Expediente No		05088316	No de Follo
Item		No de unidades	
1	CD		
2	DVD		
3	REVISTA		
4	LIBRO		
5	PERIODICO		
6	DISQUETES		
7	SOBRE DE MANILA		
8	SOBRE BLANCO TAMAÑO CARTA X	1	/
9	SOBRE BLANCO TAMAÑO OFICIO		
10	OTROS:		

Observaciones:

CONTIENE ARCHIVO FINAL

76
15

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO
Radicacion : 05000316 00000000 Folios: 46
Fecha (VMD): 2005-09-02 16:41:51
Tramite : 011 PCT-PATENT 379 FASE NDCI 411 PRESENTAC
Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 03 - 63,059
FECHA : AGOSTO 22 DE 2005

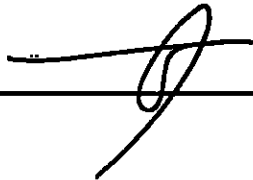
***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
CAVELIER ABOGADOS	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	36494403	22/08/2005	19,878,780.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	443,000.00
		TOTAL :	\$ 443,000.00

SON: CUATROCIENTOS CUARENTA Y TRES MIL PESOS

RESPONSABLE : 

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

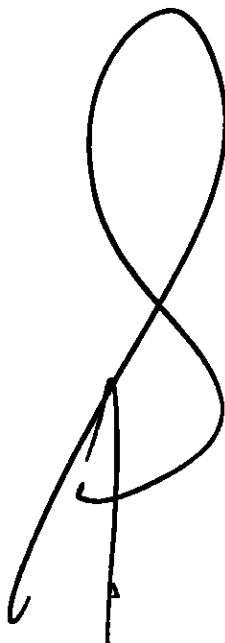
Colo 11214-841-034-6

REQUISITOS NECESARIOS PARA PRESENTACION Y AGILIZACION DEL TRAMITE

		USUARIO	RADICADOR
PATENTE DE INVENCION f	MODELO DE UTILIDAD	()	()
- Indicación de que se solicita la concesión de una patente.		()	(X)
- Datos de identificación del solicitante o de la persona que se presenta la solicitud.		()	(X)
- Descripción de la invención.		()	(X)
- Dibujos de ser estos pertinentes.		()	(X)
- Comprobante de Pago de las tasas establecidas.			
COMPLETA f	INCOMPLETA	()	()
DISEÑO INDUSTRIAL ()			
- Indicación de que se solicita el registro de Diseño Industrial		()	()
- Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud.		()	()
- Representación gráfica o fotográfica del Diseño Industrial o muestra del Material que incorpora el diseño.		()	()
- Comprobante de pago de las tasas establecidas		()	()
COMPLETA ()	INCOMPLETA	()	()
ESQUEMA DE TRAZADO ()			
- Indicación de que solicita el registro de un Esquema de trazado.		()	()
- Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta La solicitud.		()	()
- Representación gráfica del esquema de trazado		()	()
- Comprobante de pago de las tasas establecidas.		()	()
COMPLETA ()	INCOMPLETA	()	()

Firma Responsable:

Fecha:



248
47

REPUBLICA DE COLOMBIA
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

Bogotá,
2020

Doctor(a)
FERRERO EMILIO
Apoderado(a) y/o Representante de
AKZO NOBEL N.V

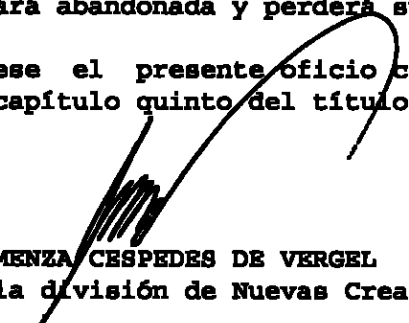
REFERENCIA	Radicación No.	5 88316
	Solicitud internacional	SE2004/000282
	Fecha inicio fase nacional	03/10/2005
	Trámite	11
	Evento	379
	Actuación	430
	Oficio No.	..B , 8481

Como resultado del examen de forma, realizado con fundamento en el artículo 38 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, artículo 27 del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes (PCT), regla 51 bis del Reglamento y Circular Única de la Superintendencia de Industria y Comercio, se le comunica que:

1. La solicitud no contiene la copia del documento en que consta la cesión del derecho a la patente del inventor al solicitante o a su causante. (Art. 26-k) Decisión 486.

En cumplimiento de lo dispuesto por el artículo 39 de la Decisión 486, se le requiere para que dentro del término de dos meses siguientes a la fecha de notificación del presente oficio, complete los requisitos anteriormente enunciados. En caso de no dar cumplimiento al presente requerimiento, la solicitud se considerará abandonada y perderá su prelación.

Notifíquese el presente oficio conforme a lo dispuesto en el numeral 5.2, literal e), del capítulo quinto del título primero de la Circular Unica No.10 de 2001.


ALIX CARMENZA CESPEDES DE VERGEL
Jefe de la división de Nuevas Creaciones

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de
fecha _____
adpall 16 SET. 2005