

HUMBERTO RUBIO & CIA.

ABOGADOS

Cra. 7a # 74 – 64 Oficina 506
Tel: (571) 3132408 – 3132423 - 3132410 - 3131759
Fax: (571) 3131647 - 3132367
E-mail: mail@rubiolawyers.com
Apartado Aéreo 21848
Bogota, D.C. -Colombia

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 07-055076- -00009-0000

Fecha: 2012-09-03 14:59:04
Tra. 11 PATENTEIYII
Act. 523 RESPUESTA

Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Eve: 378 FASENACIONALI
Folios: 32

Doctor

José Luis SALAZAR LOPEZ

Jefe de la División de Nuevas Creaciones

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMI

E. S. D.

REF. Expediente No.: 07-055076
Patente de Invención: "PROCESO Y APARATO PARA LA PRODUCCIÓN CONTINUA DE UNA SOLUCIÓN ACUOSA DE DIÓXIDO DE CLORO"
PCT: PCT/SE2005/001703
Solicitante: AKZO NOBEL N.V.

RESPUESTA A REQUERIMIENTO OFICIO NO. 06712 NOTIFICADO POR FIJACION EN LISTA DE 25 DE ABRIL DE 2012.

Humberto RUBIO CAMACHO, mayor de edad, domiciliado en Bogotá, identificado con la Cédula de Ciudadanía No.17'192.062 de Bogotá, Abogado en Ejercicio, portador de la Tarjeta Profesional No. 50.007 expedida por el Consejo Superior de la Judicatura, actuando en carácter de apoderado de la Sociedad **AKZO NOBEL N.V.** domiciliada en Velperg 76, P.O. Box 9300, 6800 SB Arnhem, (Holanda), Países Bajos; conforme al poder que para todos los efectos relacionadas con la Propiedad Industrial me fue conferido por la citada compañía, debidamente reconocido por su Despacho; encontrándome dentro del término legal para dar contestación al auto proferido por su Despacho mediante Oficio No.06712, notificado por Estado de 25 de abril de 2012, y cuya prorroga de termino fue radicada ante esa entidad el 6 de Julio de 2012, me permito:

I. Manifestar:

1.- En el informe emitido sobre la presente solicitud, se han planteado las objeciones que a continuación resumimos:

a. De la Solicitud de Patente:

-Título:

- El examinador objeta que el título no se corresponde con el objeto de la solicitud, ya que es muy general y no describe la materia que se desea proteger. Además, el título no corresponde con el encabezado de las reivindicaciones presentadas, por lo que se sugiere al solicitante cambiarlo por: "Proceso y aparato para la producción continua de una solución acuosa de dióxido de carbono con recicló".

-Descripción:

- Según el examinador la descripción no es clara porque no revela de manera concreta la modalidad preferida por la invención, ni determina la forma de llevar a la práctica la invención por medio de ejemplos explicativos donde se determinen parámetros tales como las proporciones de las corrientes de reactivos que se alimentan al sistema, la cantidad de agua alimentada en la tobera utilizada para la obtención de la corriente diluida, las condiciones generales necesarias en el proceso para la eliminación de oxígeno, la cantidad de agua adicionada a la tobera en la etapa de recirculación, las temperaturas y condiciones generales necesarias para la obtención de altas concentraciones de las soluciones de dióxido de cloro de alta concentración.

-Reivindicaciones:

- Se objeta la claridad de la reivindicación 1, ya que según el examinador la expresión "la cual mediante un motor es alimentada" no es correcta ya que un "motor", se define como una máquina utilizada para producir movimiento a partir de la conversión de energía eléctrica en energía mecánica. Por tanto se sugiere al solicitante hacer el cambio de este equipo por una "bomba" que se define como una unidad de trasiego utilizada en ingeniería para la movilización de sustancias químicas a través de un cabezal hidráulico producido por una diferencia de presiones entre las zonas de trasiego.

- También se objetan las frases y términos "suficiente baja, cantidad, tiempo requerido, al menos, o más, medios", utilizados en las reivindicaciones 2, 3, 4 y 12 para definir características esenciales de las reivindicaciones, ya que se consideran frases generales que por sí solas sugieren de forma imprecisa los intervalos y posibles variaciones, de manera que las mismas no son claras ni precisas y por tanto no permiten establecer una comparación de las mismas con el estado de la técnica.

- Según el examinador, las reivindicaciones 1 y 12 deben definirse de forma que muestren de manera correcta su preámbulo, de forma tal que coincida con el título de la invención. Así mismo deben contener los elementos y/o características conocidas en el estado de la técnica, y en la parte caracterizadora presentar los elementos y/o características técnicas esenciales estructurales novedosas que las hacen diferentes del estado de la técnica.

- La reivindicación 8 es un resultado a obtener ya que define una característica final obtenida por un método de caracterización la cual relaciona o determina la composición final de la corriente de dióxido de cloro en el producto final diluido. Se aclara al solicitante que las reivindicaciones deben caracterizar un producto por la forma o constitución del mismo, de las partes que la componen y todo lo que permita establecer como se llegó a tal resultado. Por tanto no son aceptadas reivindicaciones que se encuentran caracterizadas por sus resultados, usos, ventajas o efectos.

b. Determinación del Estado de la técnica.

Se encontraron los siguientes documentos que anticipan el objeto de esta solicitud.

El documento D1 divulga un procedimiento y un aparato que comprende la producción continua de dióxido de cloro, que comprende las etapas de alimentar un sistema con iones clorados en presencia de un ácido y peróxido de hidrógeno en una

solución acuosa dentro de un reactor, una etapa de reducción de los iones clorato a dióxido de cloro para producir un producto intermedio el cual es llevado a una tobera con una alimentación de agua haciendo pasar tal flujo por un canal espiralado para la dilución de la composición que contiene dióxido de cloro obtenido en una tobera eyectora.

El documento D2 divulga un proceso para la estabilización y modificación de una solución acuosa por medio de la adición de peróxido de hidrógeno y un ácido fuerte utilizado como regulador del pH. Las sales utilizadas son metales de tierras alcalinas que se descomponen por acción del ácido en presencia de peróxido de hidrógeno. La mezcla obtenida presenta una larga durabilidad y oxidación para aplicaciones en procesos de biodesinfección.

c. Análisis de los requisitos de patentabilidad:

- Nivel inventivo

La reivindicación 1 consiste en un proceso para la producción de una solución acuosa que comprende dióxido de cloro, dicho proceso comprende las etapas de:

- Alimentar a un reactor un ácido, peróxido de hidrógeno y clorato de un metal alcalino.
- Hacer reaccionar un clorato del metal alcalino con el ácido y el peróxido de hidrógeno para formar una corriente de producto que contiene dióxido de cloro, oxígeno y sal del metal alcalino del ácido.
- Llevar la corriente del producto desde el reactor a una tobera eyectora, la cual mediante un motor es alimentada con agua para así formar una corriente de producto diluido.
- Remover el oxígeno de la corriente del producto diluido.
- Retirar parte de la corriente de producto diluido, antes, durante y después de la etapa de remoción del oxígeno.
- Agregar agua a la parte no retirada de la corriente de producto diluido para formar una corriente de reciclaje.
- Llevar la corriente de reciclaje a la tobera eyectora y alimentada con agua.

Los documentos D1 y D2 se consideran el estado de la técnica más cercano a la invención definida en la reivindicación 1 porque divulgan procedimientos para mejorar la obtención de dióxido de cloro a partir de la reacción de sales alcalinas de cloratos, un metal ácido y peróxido de hidrógeno, para obtener una composición acuosa con alto contenido de dióxido de cloro.

La diferencia entre la invención, definida en la reivindicación 1 y el procedimiento de D1 consiste en la eliminación de la corriente de oxígeno producido por la reacción de las sales alcalinas de cloratos en presencia de un ácido fuerte y de un material de aporte electrónico como el peróxido de hidrógeno.

La diferencia entre la invención, definida en la reivindicación 1 y el procedimiento de D2 consiste en las etapas de llevar la corriente producida a una tobera alimentada con agua para producir una corriente diluida, el retiro de la corriente obtenida posterior a la etapa de extracción de oxígeno y el reciclaje de la corriente producida de dióxido de cloro en una tobera alimentada con agua.

El efecto que logra el incluir una corriente diluida de dióxido de cloro sin presencia de oxígeno (atmósferas inertes) es que aumenta la concentración de la fracción residual acuosa de dióxido de cloro por lo cual es más eficiente.

Por lo tanto, el problema técnico objetivo que pretende resolver esta invención se puede formular así como modificar el procedimiento conocido en D1 para aumentar la concentración de la fracción residual acuosa del dióxido de cloro para hacerlo más eficiente.

Sin embargo, la eliminación del oxígeno en la corriente producida por la reacción entre el ácido, las sales alcalinas del cloruro y el peróxido de hidrógeno para aumentar las concentraciones del dióxido de cloro, ya está divulgado en el documento D2 que se refiere a un procedimiento para la obtención de una corriente rica en dióxido de cloro, a través de la eliminación de una corriente de oxígeno con la inyección de un gas promotor de atmósferas inertes. Debe tenerse en cuenta que la eliminación del oxígeno permite el desplazamiento del equilibrio químico de la reacción hacia la derecha lo que determina una mayor concentración del dióxido de cloro.

En consecuencia, la persona del oficio normalmente versada en la materia, incluiría una etapa de extracción de D2 en el procedimiento de D1 para llegar así al objetivo de la reivindicación 1 de la solicitud. Por lo cual se considera obvia.

Como conclusión el examinador indica que la reivindicación 1 cumple con el requisito de novedad, pero no cumple con el requisito de nivel inventivo.

Respecto a las reivindicaciones dependientes 2-11, el documento D1 determina:

- Una temperatura de operación comprendida entre 20 y 60° C, donde el proceso es sustancialmente adiabático.
- El proceso determina una solución que contiene entre 1,5 y 3,5 g/l de dióxido de cloro en la composición.
- El ácido alimentado al reactor es ácido sulfúrico.

En consecuencia, las reivindicaciones 2-11 cumplen con el requisito de novedad, pero no cumplen con el requisito de nivel inventivo.

La reivindicación 12 consiste en una unidad de producción de una solución que comprende dióxido de cloro, dicha unidad comprende:

- Un reactor suministrado con una o más entradas de alimentación para ácido, peróxido de hidrógeno y metal alcalino.
- Una tobera eyectora conectada al reactor y provista con una entrada para alimentar agua y medios para mezclar una corriente del producto desde el reactor con el agua para obtener una corriente de producto diluido.
- Medios para remover el oxígeno de la corriente de producto diluido obtenido en la tobera eyectora.
- Medios para retirar parte de la corriente de producto diluido.
- Medios para agregar agua de la parte no retirada de la corriente de producto diluido para obtener una corriente de reciclaje.
- Medios para alimentar la corriente de reciclaje como agua a la tobera eyectora.

Los documentos D1 y D2 se consideran el estado de la técnica más cercanos a la invención definida en la reivindicación 12 porque divulgan unidades de procesamiento para la obtención de una corriente diluida de dióxido de cloro en un reactor, producto de la reacción entre un material ácido, un peróxido y un clorato de metal alcalino, para formar una corriente de dióxido de cloro diluido para ser mezclado con agua en una unidad o tobera que permite la dilución de los productos obtenidos por la reacción en el reactor y el mantenimiento del gas en la corriente.

La diferencia entre la invención, definida en la reivindicación 12 y la unidad de procesamiento de D1 consiste en una unidad de eliminación de la fracción de oxígeno formada en la corriente producida en el reactor.

La diferencia entre la invención, definida en la reivindicación 1 y la unidad de procesamiento de D3 consiste en la adición de una segunda unidad de tobera que permite la generación de una corriente de reciclaje que permite alimentar a una tobera eyectora para elevar la conversión de dióxido de cloro en la corriente obtenida.

El efecto que logra el incluir una unidad para eliminación de oxígeno es que aumenta la conversión de dióxido de cloro producida por la reacción del ácido, el clorato del metal alcalino y el peróxido para hacerlo más eficiente.

Por lo tanto, el Problema Técnico Objetivo que pretende resolver esta invención se puede formular cómo modificar la unidad de procesamiento conocido en D1 para aumentar la conversión del dióxido de cloro producido por la reacción del ácido, el clorato del metal alcalino y el peróxido para hacerlo más eficiente.

Sin embargo, la utilización de una etapa de eliminación de oxígeno en la corriente para aumentar la eficiencia en la producción de dióxido de cloro y reducir la explosividad de la composición de dióxido de cloro obtenida, ya está divulgada en el documento D3 que se refiere a un sistema tradicional de producción de dióxido de cloro que comprende

las etapas de mezclar en un reactor una corriente ácido con una corriente de clorato de un metal alcalino (sodio), una etapa de eliminación de oxígeno por la adición de una corriente de gas inerte, para formar una corriente enriquecida de dióxido de cloro, la cual se diluye en una unidad o tobera eyectora.

En consecuencia, la persona del oficio normalmente versada en la materia, incluiría una corriente de reducción o eliminación de oxígeno para producir un efecto en el cambio de la concentración de dióxido de cloro obtenido por la reacción entre el ácido, el peróxido y el clorato de metal alcalino de D3 en la unidad de procesamiento de D1 para llegar así al objetivo de la reivindicación 12 de la solicitud. Por lo cual se considera obvia.

Como conclusión el examinador considera que la reivindicación 12 cumple el requisito de novedad, pero no cumple con el requisito de nivel inventivo.

2.- En contestación a las observaciones anteriores, manifestamos lo siguiente:

a.- De la solicitud de patente:

- Sobre el Título

En relación a la objeción sobre el título de la invención, el cual se plantea que es muy general y no se corresponde con el preámbulo de las reivindicaciones, se hace el cambio del mismo por el siguiente:

“PROCESO Y APARATO PARA LA PRODUCCIÓN CONTINUA DE UNA SOLUCIÓN ACUOSA DE DIÓXIDO DE CLORO”

- Sobre la Descripción

En cuanto a la objeción del examinador de que la descripción no es clara ya que no divulga de manera concreta la modalidad preferida por la invención, ni determina la forma de llevar a la práctica la invención a través de ejemplos explicativos donde se determinen parámetros particulares del proceso objeto de la invención tales como las proporciones de las corrientes de reactivos que se alimentan al sistema, la cantidad de agua alimentada en la tobera utilizada para la obtención de la corriente diluida, las condiciones generales necesarias en el proceso para la eliminación de oxígeno, etc., discrepamos respetuosamente de la misma, ya que la descripción de la presente solicitud se describe claramente estos parámetros, de manera que es posible determinar cómo se hace y como se usa la invención, incluyendo modalidades preferidas y un ejemplo de realización sobre como se produce el dióxido de cloro a partir del ácido sulfúrico y una mezcla de clorato de sodio y peróxido de hidrógeno en una planta, tal como se describen en la figura y la descripción.

Por otra parte, referencias a aspectos convencionales incluidos en la presente invención, también se hacen para documentos del estado de la técnica que incluyen estas características, y los cuales se incorporan en la presente descripción en su totalidad mediante referencia.

En consecuencia, entendemos que con la información que se proporciona en la solicitud relativa al proceso reivindicado para la producción continua de una solución acuosa de dióxido de cloro, así como con las referencias que se citan, la invención queda claramente escrita, de manera que cualquier persona con conocimientos medios en el campo técnico en cuestión puede reproducirla sin ningún tipo de dificultad. Por lo tanto no entendemos esta objeción de falta de claridad planteada por el examinador.

Como prueba de la afirmación anterior debe considerarse que las patentes análogas correspondientes a esta solicitud ya han sido concedidas para los territorios de Estados Unidos de América (US 7,682,592 B2) y Europa (EP 1819635 B1) (véanse los documentos adjuntos), así como para otros territorios tales como Australia, Canadá, China y Japón (véase listado de familia de patentes adjunto también).

Sobre las reivindicaciones:

- Acompañamos a esta respuesta un nuevo capítulo reivindicatorio (1-12), en el cual todas las reivindicaciones se encuentran sustentadas en el contenido de la solicitud internacional originalmente presentada.

- En las nuevas reivindicaciones, además de rectificarse algunas expresiones traducidas de forma no precisa, se han superado las siguientes objeciones mencionadas en el examen de patentabilidad:

- En la reivindicación 1 se remplace el término “motor” por “bomba”, según lo sugerido por el examinador.
- En las reivindicaciones 2, 3 y 4 las frases objetadas en el examen de patentabilidad también se han eliminado.
- Sin embargo discrepamos respetuosamente de la objeción contra la reivindicación 12, en la cual se han formulado elementos estructurales de la unidad de producción de una solución que comprende dióxido de cloro en términos de medios más función, una forma de describir comúnmente este tipo de dispositivos. En este tipo de redacción para definir las características técnicas de dicha unidad, en lugar de mencionar una estructura por su nombre, se hace referencia a un dispositivo que cumple con la función correspondiente. Esta forma de reivindicar, hasta donde conocemos, no está explícitamente prohibida por las regulaciones nacionales, y permiten al solicitante poder abarcar un alcance un poco más amplio con su reivindicación que si definiera el mencionado elemento a través una única estructura particular.
- Para superar las objeciones del examen de patentabilidad en cuanto a las reivindicaciones 1 y 12, en el nuevo capítulo reivindicatorio éstas se definen

incluyendo en su preámbulo el objeto de invención que abarcan y que se corresponden con los definidos en el título de la invención, según se ha enmendado.

- En cuanto a separar las reivindicaciones en dos partes, incluyendo en el preámbulo los aspectos conocidos del estado de la técnica, entendemos que este tipo de redacción no procede en este caso pues haría las reivindicaciones de proceso y aparato más complicados y difíciles de comprender. No obstante a lo anterior, el formato de dos partes de las reivindicaciones se ha seguido correctamente.
- En relación a la objeción del examinador contra la reivindicación 8, y su argumentación de las reivindicaciones deben caracterizar un producto por la forma o constitución del mismo, de las partes que la componen y todo lo que permita establecer como se llegó a tal resultado, le aclaramos al examinador que estamos en presencia de una reivindicación perteneciente a la categoría de método o proceso, no de producto, por lo tanto este tipo de reivindicaciones son reivindicaciones que definen una secuencia de pasos o etapas que completan una tarea o logran un resultado, tal como se ha hecho en el presente caso con la reivindicación dependiente 8.

d. Análisis de los Requisitos de Patentabilidad:

Determinación del Estado de la Técnica:

La presente invención se refiere a un proceso para la producción de dióxido de cloro que comprende las etapas de:

- a) alimentar a un reactor un ácido, peróxido de hidrógeno y un clorato de metal alcalino;
- b) hacer reaccionar el clorato de metal alcalino con el ácido y el peróxido de hidrógeno para formar una corriente de producto que contiene dióxido de cloro, oxígeno y sal de metal alcalino del ácido;
- c) llevar la corriente del producto desde el reactor a una tobera eyectora y mezclando esta mediante una bomba con agua motriz, alimentar la tobera eyectora, formándose así una corriente de producto diluido;
- d) eliminar el oxígeno de la corriente del producto diluido;
- e) retirar parte de la corriente del producto diluido, antes, durante, o después de la etapa de eliminación de oxígeno;
- f) agregar agua a la parte no retirada de la corriente del producto diluido para formar una corriente de reciclaje; y
- g) llevar la corriente de reciclaje a la tobera eyectora y alimentarla como agua motriz.

Mediante la eliminación del oxígeno de la corriente del producto diluido, la adición de agua a la parte no retirada de la corriente del producto diluido para formar una corriente de reciclaje y llevar la corriente de reciclaje a la tobera eyectora,

alimentándola como agua motriz, se ha encontrado que es posible producir dióxido de cloro acuoso de alta concentración en un proceso que se puede realizar en el equipamiento del proceso relativamente simple.

Análisis de las Reivindicaciones 1-11

El examinador ha rechazado las reivindicaciones 1-11 como obvias a partir de los documentos 2003/0007899 (D1) y US 4,574,084 (D2). Sin embargo, discrepamos de esta conclusión por las siguientes razones:

D1 describe un procedimiento que comprende la alimentación de iones clorato, ácido y peróxido de hidrógeno a un reactor, la reducción de los iones clorato en el reactor a dióxido de cloro, formando de ese modo una corriente del producto en el reactor que contiene dióxido de cloro, la alimentación del agua motriz a una tobera eyectora, llevando el agua motriz a fluir desde ahí, transfiriendo la corriente del producto desde el reactor a la tobera eyectora, y mezclándola con el agua motriz, formándose de este modo una solución acuosa diluida que contiene dióxido de cloro, y, retirando la solución acuosa diluida que contiene dióxido de cloro a partir de la tobera eyectora. Sin embargo, en este documento no hay ninguna descripción que refiera la eliminación de oxígeno de una corriente del producto diluido o la adición de agua a una parte no retirada de una corriente del producto diluido y la recirculación de ésta a la tobera eyectora como agua motriz.

El examinador ha determinado que D1 es el documento de la técnica anterior más cercano a la invención. Aunque D1 divulga la producción de dióxido de cloro en un reactor que lleva una corriente del producto desde el reactor a una tobera eyectora, en la cual esta se diluye con agua motriz, las reivindicaciones de la presente solicitud se distinguen de dicho documento en lo que respecta a las etapas de eliminar el oxígeno de la corriente del producto diluido, la adición de agua a una parte de la corriente de producto diluido para formar una corriente de reciclaje que luego se lleva a la tobera eyectora y la alimenta como agua motriz.

El examinador ha alegado que la reivindicación 1 de D1 describe "llevar la corriente de reciclaje de la solución acuosa de dióxido de cloro a través de una tobera eyectora". Sin embargo esta apreciación del examinador no es correcta, ya que D1 no se refiere a una corriente de reciclaje a la tobera eyectora.

Más aún, el examinador no explica cómo D1 podría motivar a una persona experta en la técnica para modificar el proceso descrito en D1 mediante la eliminación de oxígeno de la corriente del producto diluido y la adición de agua a una parte de la corriente del producto diluido para formar una corriente de reciclaje que luego es llevada a la tobera eyectora y alimentarla como agua motriz.

Por otra parte, D2 describe un método para producir una solución acuosa de clorito estabilizada y modificada con un cierto contenido de compuesto de peróxido, una solución acuosa débilmente ácida de un compuesto de peróxido muy estable que se proporciona, y una solución acuosa de clorito que se añade a dicha solución, siempre y cuando un valor de pH de 7 no se exceda durante la formación de una

solución verdosa. D2 no divulga un proceso basado en clorato, sólo un proceso basado en clorito.

Sin embargo, incluso una combinación de las descripciones de D1 y D2 no conduciría a la invención reivindicada en la presente solicitud. En primer lugar, ni D1 ni D2 divulgan la eliminación del oxígeno o la adición de agua a al menos una porción de una corriente del producto diluido. En segundo lugar, una persona experta en la técnica, intentando modificar D1 basándose en las enseñanzas de D2, habría recirculado la corriente del producto proveniente del reactor de vuelta al reactor. D2 no indica ni da motivación alguna para diluir primero una corriente del producto proveniente de un reactor y luego recircular parte de la corriente del producto diluido a una tobera eyectora, y menos aún para alimentar la tobera eyectora como agua motriz.

El examinador se ha referido a la col. 6, líneas 46 a 79 (aunque la página sólo comprende 68 líneas) de D2, donde se afirma:

"Primeramente se hace hincapié en que en los fenómenos explosivos mencionados aquí anteriormente en relación con los procesos conocidos, se eliminan cuando se utiliza la solución de clorito de acuerdo con la invención. Incluso mezclándose con ácido sulfúrico concentrado, no puede ocurrir una explosión. Su idoneidad particular para el tratamiento o acondicionamiento del agua de piscinas se ha demostrado mediante un estudio especializado del Gelsenkirchen Institute of Hygienen. En relación con una prueba de equivalencia, se encontró que la solución de acuerdo con la invención se comporta de manera muy diferente a las soluciones de clorito comerciales o soluciones estabilizadas de alguna otra manera."

El examinador también se ha referido a la reivindicación 6 de D2, la cual no se relaciona en lo absoluto a la extracción de oxígeno.

En consecuencia, ninguna de las referencias citadas por el examinador, recomiendan la eliminación de oxígeno de la corriente del producto diluido.

Por lo tanto, ni D1 ni D2, ni separados ni combinados entre sí, sugieren las características técnicas de las reivindicaciones 1-11, por lo tanto las mismas no son obvias para una persona experta en la técnica, y por tanto satisfacen el requisito de nivel inventivo.

Reivindicación 12

Como se argumentó anteriormente, D1 no describe medios para eliminar el oxígeno de la corriente del producto diluido, ni para añadir agua a una parte de la corriente del producto diluido para formar una corriente de reciclaje, ni medios para llevar la corriente de reciclaje a la tobera eyectora. Puesto que ni D2 ni D3 divulgan tampoco ninguna de estas características técnicas del aparato de la invención, los documentos D1, D2 y D3, ni considerados separadamente ni en cualquier combinación entre ellos, hacen obvia para una persona experta en la técnica la reivindicación 12 de la presente invención, por lo tanto dicha reivindicación también es inventiva.

En resumen, hemos demostrado que la invención reivindicada no es evidente para una persona experta en la materia a partir de las referencias citadas en el examen

HUMBERTO RUBIO & CIA.

ABOGADOS

Página 11 de 11

Expediente No. 07-055076

de patentabilidad, por lo tanto la misma satisface plenamente el requisito de nivel inventivo

Por lo anteriormente expuesto, las reivindicaciones definen la materia que se desea proteger siendo claras, concisas y debidamente sustentadas en la descripción y no está comprendida en el estado de la técnica, conforme lo establece el Art. 14, 16 y 30 de la Decisión 486; de manera atenta solicito a su Despacho, tener en cuenta todos y cada una de las consideraciones expuestas anteriormente, al momento de estudiar el presente caso, y se continúe con el estudio concediéndose la presente solicitud de invención.

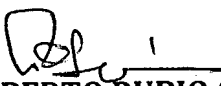
II. Anexo:

- 2.1. Nuevo capítulo reivindicatorio.
- 2.2. Copia de la Patente Análoga a esta solicitud concedida en los Estados Unidos de America (US 7,682,592 B2);
- 2.3. Copia de la Patente Análoga a esta solicitud concedida en Europa (EP 1819635 B1); y
- 2.4. Lista de la familia de patentes de la misma, como evidencia de la patentabilidad de la presente invención.

III. Petición:

Conforme a lo anterior, una vez atendidos los requerimientos y exigencias del examinador y al tener en cuenta el nuevo capítulo reivindicatorio presentado, solicito muy amablemente a su Despacho, llevar a cabo un nuevo estudio de patentabilidad teniendo en cuenta los nuevos capítulos descriptivos y reivindicatorios, y en caso contrario se hagan las correspondientes observaciones con el ánimo de hacer lo pertinente dentro del presente trámite.

Atentamente,


HUMBERTO RUBIO CAMACHO
C.C. 17'192.062 de Bogotá
T.P. 50.007 de Consejo Superior
de la Judicatura.
COD. 4134

REIVINDICACIONES

1. Un proceso continuo para la producción de una solución acuosa que comprende dióxido de cloro, dicho proceso comprende las etapas de:

a) alimentar a un reactor un ácido, peróxido de hidrógeno y un clorato de metal

5 alcalino;

b) hacer reaccionar el clorato de metal alcalino con el ácido y el peróxido de hidrógeno para formar una corriente de producto que contiene dióxido de cloro, oxígeno y sal de metal alcalino del ácido;

c) llevar la corriente del producto desde el reactor a una tobera eyectora y
10 mezclando esta mediante una bomba con agua motriz, alimentar la tobera eyectora, formándose así una corriente de producto diluido;

d) eliminar el oxígeno de la corriente del producto diluido;

e) retirar parte de la corriente del producto diluido, antes, durante, o después de la etapa de eliminación de oxígeno;

f) agregar agua a la parte no retirada de la corriente del producto diluido para
15 formar una corriente de reciclaje; y

g) llevar la corriente de reciclaje a la tobera eyectora y alimentarla como agua motriz.

2. Un proceso según la reivindicación 1, en donde el agua agregada para
20 formar la corriente de reciclaje tiene una temperatura que provoca una temperatura de la corriente de reciclaje por debajo de 20°C.

3. Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1-2, en donde el agua agregada para formar la corriente de reciclaje se agrega en una cantidad que provoca que
25 se obtenga una concentración de dióxido de cloro en la corriente de reciclaje desde 2 gramos/litro a 12 gramos/litro.

4. Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en donde la corriente de producto diluido se lleva a un tanque de ventilación donde este se mantiene hasta que parte del oxígeno se elimina.
5. Un proceso según la reivindicación 4, en donde la parte de la corriente del producto diluida retirada de la etapa (e) se retira del tanque de ventilación.
6. Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones 4 - 5, en donde la temperatura en el tanque de ventilación se mantiene entre 1 a 20°C.
7. Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 - 6, en donde desde 10 a 90% de la corriente de producto diluido se retira de la etapa (e).
- 10 8. Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 - 7 en donde la corriente de producto diluido contiene más de 4 gramos/litro de dióxido de cloro.
9. Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 - 8, en donde el ácido es ácido sulfúrico.
- 10 10. Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 - 9, en donde el reactor es un reactor tubular de flujo vertical.
11. Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 - 10, en donde el ácido, el clorato de metal alcalino y el peróxido de hidrógeno se alimentan por un extremo del reactor mientras que la corriente del producto se retira por el otro extremo del reactor.
- 20 12. Un aparato para la producción de una solución que comprende dióxido de cloro, dicha unidad que comprende:
 - a) un reactor suministrado con una o más entradas de alimentación para ácido, peróxido de hidrógeno y clorato de metal alcalino;
 - b) una tobera eyectora conectada al reactor y provista con una entrada para alimentar el agua motriz y medios para mezclar una corriente del producto desde el reactor con el agua motriz para obtener una corriente de producto diluida;
 - c) medios para eliminar el oxígeno de la corriente de producto diluido obtenida de la tobera eyectora;

d) medios para retirar parte de la corriente de producto diluida;

e) medios para agregar agua a la parte no retirada de la corriente de producto diluida para obtener una corriente de reciclaje; y

f) medios para alimentar la corriente de reciclaje como agua motriz a la tobera

5 eyectora.



US007682592B2

(12) **United States Patent**
Charles et al.

(10) **Patent No.:** **US 7,682,592 B2**
(45) **Date of Patent:** **Mar. 23, 2010**

(54) **CHEMICAL PROCESS AND PRODUCTION UNIT**

(75) Inventors: **Gary Charles**, Marietta, GA (US);
Daniel D. Olson, Woodstock, GA (US);
Patrick S. Bryant, Woodstock, GA (US)

(73) Assignee: **AKZO Nobel N.V.**, Arnhem (NL)

(*) Notice: Subject to any disclaimer, the term of this patent is extended or adjusted under 35 U.S.C. 154(b) by 179 days.

(21) Appl. No.: **11/281,890**

(22) Filed: **Nov. 18, 2005**

(65) **Prior Publication Data**
US 2006/0133983 A1 Jun. 22, 2006

Related U.S. Application Data
(60) Provisional application No. 60/633,130, filed on Dec. 6, 2004.

(30) **Foreign Application Priority Data**
Jan. 12, 2005 (EP) 05100143

(51) **Int. Cl.**
C01B 11/02 (2006.01)
(52) **U.S. Cl.** 423/478; 423/477
(58) **Field of Classification Search** 423/478,
423/477
See application file for complete search history.

(56) **References Cited**
U.S. PATENT DOCUMENTS
2,833,624 A 5/1958 Sprauer
3,784,367 A * 1/1974 Moore 71/36
3,816,077 A * 6/1974 Fuller et al. 422/189
4,101,636 A * 7/1978 Larson et al. 423/305
4,534,952 A 8/1985 Rapson et al.

4,574,084 A * 3/1986 Berger 424/601
4,744,956 A 5/1988 Yant et al.
5,091,166 A 2/1992 Engstrom et al.
5,091,167 A 2/1992 Engstrom et al.
5,376,350 A 12/1994 Tenny et al.
5,895,638 A 4/1999 Tenny

(Continued)

FOREIGN PATENT DOCUMENTS

CL 0258-1994 2/1993

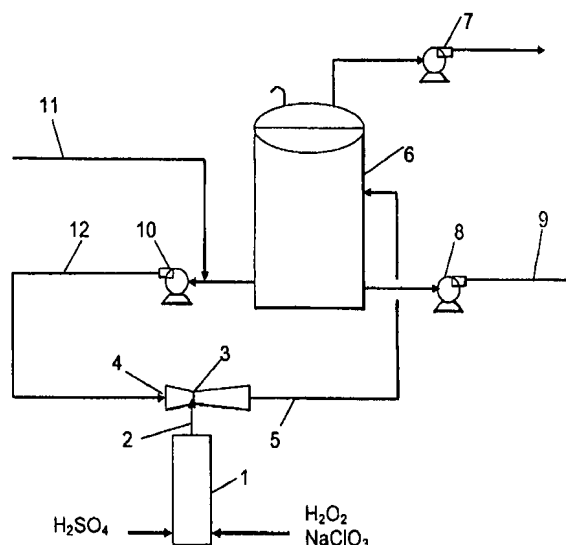
(Continued)

Primary Examiner—Ngoc-Yen M Nguyen
(74) *Attorney, Agent, or Firm*—Robert C. Morriss; David J. Serbin

(57) **ABSTRACT**

The invention relates to a continuous process for producing chlorine dioxide comprising the steps of continuously:
a) feeding to a reactor (1) an acid, hydrogen peroxide and alkali metal chlorate;
b) reacting the alkali metal chlorate with the acid and the hydrogen peroxide to form a product stream (2) containing chlorine dioxide, oxygen and alkali metal salt of the acid,
c) bringing the product stream from the reactor to an eductor (3) and mixing it with motive water fed to the eductor and thereby forming a diluted product stream;
d) removing oxygen from the diluted product stream;
e) withdrawing part of the diluted product stream (9), before, during or after the step of removing oxygen;
f) adding water (11) to the non-withdrawn part of the diluted product stream to form a recycle stream (12); and,
g) bringing the recycle stream (12) to the eductor and feeding it thereto as motive water (4).
The invention further relates to a production unit for the production of an aqueous solution comprising chlorine dioxide.

19 Claims, 1 Drawing Sheet



US 7,682,592 B2

Page 2

U.S. PATENT DOCUMENTS

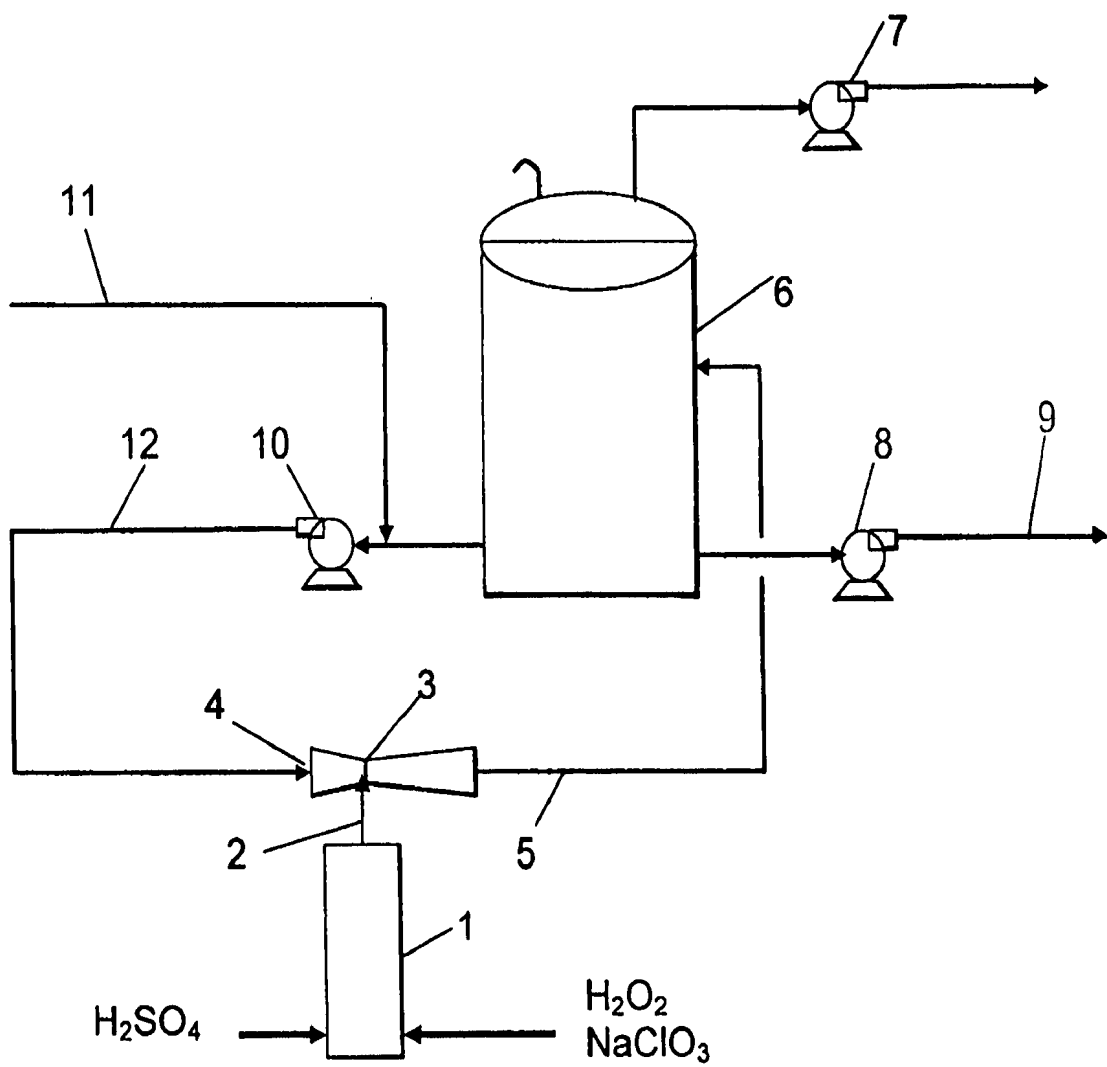
6,387,344 B1	5/2002	Tenny et al.	
6,790,427 B2	9/2004	Charles et al.	
2003/0007899 A1 *	1/2003	Charles et al.	422/129
2003/0031621 A1	2/2003	Gravitt et al.	
2004/0101438 A1 *	5/2004	Nelson et al.	422/31
2004/0175322 A1	9/2004	Woodruff et al.	
2004/0231977 A1 *	11/2004	Roselle et al.	204/242

2005/0186131 A1 8/2005 Charles

FOREIGN PATENT DOCUMENTS

CL	3164-2005	12/2004
EP	0612 686 B1	8/1994
EP	0612686 A2	8/1994
WO	WO 2006/062455 A1	6/2006

* cited by examiner



CHEMICAL PROCESS AND PRODUCTION UNIT

This application claims priority from U.S. Provisional Application No. 60/633,130, filed on Dec. 6, 2004, and European Patent Application No. 05100143.6, filed on Jan. 12, 2005, the subject matter of which is incorporated herein by reference.

The present invention relates to a process and a production unit for the production of an aqueous solution comprising chlorine dioxide.

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 is generally produced on-site.

In large scale processes chlorine dioxide is usually produced by reacting alkali metal chlorate with a reducing agent in an aqueous reaction medium. Chlorine dioxide may be withdrawn from the reaction medium as a gas, as in the processes described in e.g. U.S. Pat. Nos. 5,091,166, 5,091,167 and EP patent 612686. Normally, the chlorine dioxide gas is then absorbed into water to form an aqueous solution thereof. These large-scale processes are very efficient but require extensive process equipment and instrumentation.

For the production of chlorine dioxide in small-scale units, such as for water purification applications or small bleaching plants, it is favourable not to separate chlorine dioxide from the reaction medium but to withdraw a chlorine dioxide containing solution directly from the reactor, optionally after dilution with water. Such processes have in recent years become commercial and are described in e.g. U.S. Pat. Nos. 2,833,624, 4,534,952, 5,895,638, 6,387,344, 6,790,427 and in US patent applications Publ. No. 2004/0175322 and Publ. No. 2003/0031621. The required process equipment and instrumentation are considerably less extensive than in the large-scale processes described above. However, there is still a need for further improvements.

In the processes based on alkali metal chlorate where a chlorine dioxide containing solution is withdrawn directly from the reactor, it has been difficult to obtain solutions with such a high concentration of chlorine dioxide as desired for many applications, like recycle paper bleaching, bagasse bleaching, or small-scale pulp bleaching.

It is an object of the invention to provide a simple process enabling direct production of chlorine dioxide in an aqueous solution of high concentrations.

It is another object of the invention to provide a production unit for performing the process.

It has surprisingly been found possible to meet these objects by providing a continuous process for producing chlorine dioxide comprising the steps of continuously:

- a) feeding to a reactor an acid, hydrogen peroxide and alkali metal chlorate;
- b) reacting the alkali metal chlorate with the acid and the hydrogen peroxide to form a product stream containing chlorine dioxide, oxygen and alkali metal salt of the acid,
- c) bringing the product stream from the reactor to an eductor and mixing it with motive water fed to the eductor and thereby forming a diluted product stream;
- d) removing oxygen from the diluted product stream;
- e) withdrawing part of the diluted product stream, before, during or after the step of removing oxygen;
- f) adding water to the non-withdrawn part of the diluted product stream to form a recycle stream; and,
- g) bringing the recycle stream to the eductor and feeding it thereto as motive water.

The reactor and the eductor can be operated as described in the earlier mentioned documents U.S. Pat. Nos. 2,833,624, 4,534,952, 5,895,638, 6,387,344, 6,790,427 and US patent application Publ. No. 2004/0175322 and Publ. No. 2003/0031621, which hereby are incorporated as references.

The alkali metal chlorate is suitably fed to the reactor as an aqueous solution. The alkali metal may, for example, be sodium, potassium or mixtures thereof, of which sodium is most preferred. The acid is preferably a mineral acid such as sulfuric acid, hydrochloric acid, nitric acid, perchloric acid or mixtures thereof, of which sulfuric acid is most preferred. The molar ratio H_2O_2 to ClO_3^- fed to the reactor is suitably from about 0.2:1 to about 2:1, preferably from about 0.5:1 to about 1.5:1, most preferably from about 0.5:1 to about 1:1. Alkali metal chlorate always contains some chloride as an impurity, but it is fully possible also to feed more chloride to the reactor, such as metal chloride or hydrochloric acid. However, in order to minimize the formation of chlorine it is preferred to keep the amount of chloride ions fed to the reactor low, suitably below about 1 mole %, preferably below about 0.1 mole %, more preferably less than about 0.05 mole %, most preferably less than about 0.02 mole % Cl^- of the ClO_3^- (including chloride as an impurity in the chlorate and optionally extra added chloride).

In the case sulfuric acid is used as a feed to the reactor, it preferably has a concentration from about 60 to about 98 wt %, most preferably from about 70 to about 85 wt % and preferably a temperature from about 0 to about 80° C., most preferably from about 20 to about 60° C. Preferably from about 2 to about 7 kg H_2SO_4 , most preferably from about 3 to about 5 kg H_2SO_4 is fed per kg ClO_2 produced. In order to use sulphuric acid of high concentration, a dilution and cooling scheme as described in US patent application Publ. No. 2004/0175322 is preferably applied.

In a particularly preferred embodiment alkali metal chlorate and hydrogen peroxide is fed to the reactor in the form of a premixed aqueous solution, for example a composition as described in U.S. Pat. No. 6,387,344. Such a composition may be an aqueous solution comprising from about 1 to about 6.5 moles/litre, preferably from about 3 to about 6 moles/litre of alkali metal chlorate, from about 1 to about 7 moles/litre, preferably from about 3 to about 5 moles/litre 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 mmol/litre, most preferably from about 0.5 to about 3 mmol/litre. If a protective colloid is present, its concentration is preferably from about 0.001 to about 0.5 moles/litre, most preferably from about 0.02 to about 0.05 moles/litre. If a radical scavenger is present, its concentration is preferably from about 0.01 to about 1 moles/litre, most preferably from about 0.02 to about 0.2 moles/litre. 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 prod-

3

ucts 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 mmol/litre, preferably below about 50 mmol/litre, more preferably below about 5 mmol/litre, most preferably below about 0.5 mmol/litre.

The temperature in the reactor is suitably maintained below the boiling point of 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 reactor may comprise one or several vessels, for example arranged vertically, horizontally or inclined. The reactants may be fed directly to the reactor or via a separate mixing device. Suitably the reactor is a preferably substantially tubular through-flow vessel or pipe, most preferably comprising means for mixing the reactants in a substantially uniform manner. Such means for mixing are described in e.g. U.S. Pat. No. 6,790,427 and US patent application Publ. No. 2004/0175322.

The length (in the main flow direction) of the reactor used is preferably from about 150 to about 1500 mm, most preferably from about 300 to about 900 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 50 to about 150 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 60 seconds, preferably from about 3 to about 20 seconds.

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

The feed chemicals, including acid, alkali metal chlorate and reducing agent, are preferably fed close to one end of the reactor and the product stream is preferably withdrawn at the other end of the reactor.

The product stream withdrawn from the reactor, including any liquid, foam and gas therein, is brought to the eductor, preferably by a suction force created by the eductor. The product stream is then mixed with motive water fed to the eductor to form a diluted product stream. Any kind of eductor may be used, although it is particularly preferred to use an eductor where the motive water is brought to flow in an at least partially spiral or helical manner as described in U.S. Pat. No. 6,79,0427.

The diluted product stream obtained from the eductor still comprises chlorine dioxide, oxygen and alkali metal salt of the acid. At least some of the oxygen should be removed by any suitable means, for example a cyclone separator with an air vent, a large diameter pipe with an air vent valve, a separator with a level control and an automatic vent valve or any

4

other existing means for separating inert gasses like air from liquid streams. In a preferred embodiment the diluted product stream is brought to a vented tank where it is held at a time sufficient for at least some of the oxygen to disengage from the liquid. In order to minimise the loss of chlorine dioxide the temperature in the tank is preferably maintained from about 1 to about 20° C., most preferably from about 4 to about 10° C.

Part of the diluted product stream, preferably from about 10 to about 90%, most preferably from about 20 to about 80%, particularly most preferably from about 30 to about 70%, is withdrawn and constitutes the actual product from the process, i.e. an aqueous solution comprising chlorine dioxide, preferably in a concentration above 4 grams/litre. This may be done before, during or after the removal of oxygen. If oxygen is removed in a vented tank, it is preferred to withdraw from the same tank the part of the diluted product stream that should constitute the actual product.

Water is added to the non-withdrawn part of the diluted product stream to form a recycle stream, preferably in an amount to give a concentration of chlorine dioxide in the recycle stream from about 2 to about 12 grams/litre, most preferably from about 3 to about 6 grams/litre. The added water preferably has a temperature sufficiently low to give a temperature of the recycle stream below about 20° C., preferably below about 15° C., most preferably below about 10° C., particularly most preferably below about 5° C. It is also possible to use other cooling means such as heat exchangers or the like. There is no lower temperature limit as long as it does not go below the freezing point. The recycle stream is then fed to the eductor as motive water and mixed therein with the product stream from the reactor.

The process of the invention is particularly suitable for production of chlorine dioxide in small-scale, for example from about 0.5 to about 250 kg ClO_2 /hr, preferably from about 10 to about 150 kg ClO_2 /hr. Unlike other chlorate based processes operated without a separate absorption tower the process of the invention enables production of chlorine dioxide solutions of high concentration, for example from about 4 to about 10 grams/litre or more.

A typical small-scale production unit of the invention normally includes only one reactor, although it is possible to arrange several, for example up to about 15 or more reactors in parallel, for example as a bundle of tubes.

The invention further concerns a production unit for the production of an aqueous solution comprising chlorine dioxide, said unit comprising:

- a reactor provided with one or more feed inlets for acid, hydrogen peroxide and alkali metal chlorate;
- an eductor connected to the reactor and provided with an inlet for motive water and means for mixing a product stream from the reactor with motive water to obtain a diluted product stream;
- means for removing oxygen from a diluted product stream obtained from the eductor;
- means for withdrawing part of the diluted product stream;
- means for adding water to the non-withdrawn part of the diluted product stream to obtain a recycle stream; and,
- means for feeding the recycle stream as motive water to the eductor.

Regarding preferred features of the production unit the above description of the process is referred to.

An embodiment of the invention will now be described with reference to the enclosed drawing. The scope of the invention is, however, not limited to this embodiment.

5

The FIGURE schematically shows a process scheme of the invention.

Referring to the FIGURE, sulfuric acid and a pre-mixed aqueous solution of sodium chlorate and hydrogen peroxide are fed to a vertical through-flow tubular reactor 1 and reacted therein to form a product stream 2 of liquid and foam comprising chlorine dioxide, oxygen, sodium sulfate and some remaining sulfuric acid and sodium chlorate. An eductor 3 is supplied with motive water 4 and generates a slightly subatmospheric pressure bringing the product stream out from the reactor 1 into the eductor 3 where it is mixed with the motive water to form a diluted product stream 5, which is brought to a tank 6. A part of the diluted product stream is withdrawn from the tank by a pump 8 as a final product 9, i.e. an aqueous solution comprising chlorine dioxide. The tank 6 is provided with a fan 7 venting out oxygen that goes off from the diluted product stream therein. The non-withdrawn part of the diluted product solution is brought out from the tank 6 by the pump 10 and mixed with cold water 11, e.g. having a temperature from about 1 to about 20° C., preferably from about 4 to about 10° C., to form a recycle stream 12. The gas vented out from the tank 6 may also contain some chlorine dioxide and to minimize the losses thereof it is possible to scrub the gas with water to absorb most of the chlorine dioxide (not shown in the FIGURE) and return it to the diluted product stream or the recycle stream. The recycle stream 12 is returned to the eductor and fed thereto as motive water 4. In a process producing a 6 grams ClO₂/litre product solution 9 it may be suitable to add enough water to obtain a recycle stream 12 comprising from about 3 to about 4.5 grams ClO₂ per litre, depending on how efficient the eductor is. In order to produce a 10 grams ClO₂/litre product solution 9 it may be suitable to add enough water to obtain a recycle stream 12 comprising about 7 grams ClO₂ per litre.

The process equipment, including the reactor 1, the eductor 3 and the tank 6, are suitably made from materials resistant to the chemicals they are in contact with, such as one or more of hydrogen peroxide, sodium chlorate, sulfuric acid and chlorine dioxide. Such materials include, for example, glass, tantalum, titanium, fiberglass 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), or the use of these materials 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®.

The invention will be further illustrated through the following example which, however, is not intended to limit the scope thereof. Unless otherwise stated, all parts and percentages refer to parts and percent by weight.

EXAMPLE

Chlorine dioxide was produced from sulfuric acid and a mixture of sodium chlorate and hydrogen peroxide in a plant as described in the FIGURE. One hour after start the following conditions were observed:

Operating rate:	45 kg/hr ClO ₂
Concentration of product solution (9):	5.9 g/l ClO ₂
Flow of product solution (9):	7 m ³ /hr
Flow of recycle stream (12):	26 m ³ /hr
Flow of cold water (11):	7.5 m ³ /hr
Temperature of cold water (11):	10° C.
Temperature in tank (6):	14° C.

6

The invention claimed is:

1. A process for the production of an aqueous solution comprising chlorine dioxide, said process comprising the steps of continuously:

- (a) feeding to a reactor an acid, hydrogen peroxide and alkali metal chlorate;
- (b) reacting the alkali metal chlorate with the acid and the hydrogen peroxide to form a product stream containing chlorine dioxide, oxygen and alkali metal salt of the acid;
- (c) bringing the product stream from the reactor to an eductor and mixing it with motive water fed to the eductor and thereby forming a diluted product stream;
- (d) removing oxygen from the diluted product stream;
- (e) withdrawing part of the diluted product stream, before, during or after the step of removing oxygen;
- (f) after the step of removing oxygen, adding water to the non-withdrawn part of the diluted product stream to form a recycle stream; and,
- (g) bringing the recycle stream to the eductor and feeding it thereto as motive water.

2. A process as claimed in claim 1, wherein the water added to form the recycle stream has a temperature sufficiently low to give a temperature of the recycle stream below about 20° C.

3. A process as claimed in claim 1, wherein the water added to form the recycle stream is added in an amount to give a concentration of chlorine dioxide in the recycle stream from about 2 grams/liter to about 12 grams/liter.

4. A process as claimed in claim 1, wherein the diluted product stream is brought to a vented tank where it is held at a time sufficient for at least some of the oxygen to go off.

5. A process as claimed in claim 4, wherein the part of the diluted product stream withdrawn in step (e) is withdrawn from the vented tank.

6. A process as claimed in claim 4, wherein the temperature in the vented tank is maintained from about 1 to about 20° C.

7. A process as claimed in claim 1, wherein from about 10 to about 90% of the diluted product stream is withdrawn in step (e).

8. A process as claimed in claim 1, wherein the diluted product stream contains more than 4 grams/liter of chlorine dioxide.

9. A process as claimed in claim 1, wherein the acid is sulfuric acid.

10. A process as claimed in claim 1, wherein the reactor is a through-flow vessel or a pipe.

11. A process as claimed in claim 1, wherein the acid, the alkali metal chlorate and the hydrogen peroxide are fed close to one end of the reactor while the product stream is withdrawn at the other end of the reactor.

12. A process for the production of an aqueous solution comprising chlorine dioxide, said process comprising the steps of continuously:

- (a) feeding to a reactor an acid, hydrogen peroxide and alkali metal chlorate;
- (b) reacting the alkali metal chlorate with the acid and the hydrogen peroxide to form a product stream containing chlorine dioxide, oxygen and alkali metal salt of the acid;
- (c) bringing the product stream from the reactor to an eductor and mixing it with motive water fed to the eductor and thereby forming a diluted product stream;
- (d) removing oxygen from the diluted product stream;
- (e) withdrawing part of the diluted product stream, before, during or after the step of removing oxygen;
- (f) after the step of removing oxygen, adding water to the non-withdrawn part of the diluted product stream to

7

form a recycle stream with a concentration of chlorine dioxide from about 2 grams/liter to about 12 grams/liter and a temperature below about 20° C.; and, (g) bringing the recycle stream to the eductor and feeding it thereto as motive water.

13. A process as claimed in claim 12, wherein the diluted product stream is brought to a vented tank where it is held at a time sufficient for at least some of the oxygen to go off.

14. A process as claimed in claim 13, wherein the part of the diluted product stream withdrawn in step (e) is withdrawn from the vented tank.

15. A process as claimed in claim 13, wherein the temperature in the vented tank is maintained from about 1 to about 20° C.

8

16. A process as claimed in claim 12, wherein from about 10 to about 90% of the diluted product stream is withdrawn in step (e).

17. A process as claimed in claim 12, wherein the diluted product stream contains more than 4 grams/liter of chlorine dioxide.

18. A process as claimed in claim 12, wherein the acid is sulfuric acid.

19. A process as claimed in claim 12, wherein the reactor is a through-flow vessel or a pipe.

* * * * *



(11) **EP 1 819 635 B1**

(12) **EUROPEAN PATENT SPECIFICATION**

(45) Date of publication and mention
of the grant of the patent:
03.03.2010 Bulletin 2010/09

(21) Application number: **05803700.3**

(22) Date of filing: **11.11.2005**

(51) Int Cl.:
C01B 11/02 (2006.01)

(86) International application number:
PCT/SE2005/001703

(87) International publication number:
WO 2006/062456 (15.06.2006 Gazette 2006/24)

(54) **CHEMICAL PROCESS AND PRODUCTION UNIT**
CHEMISCHES VERFAHREN UND PRODUKTIONSEINHEIT
PROCÉDÉ CHIMIQUE ET UNITÉ DE PRODUCTION

(84) Designated Contracting States:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IS IT LI LT LU LV MC NL PL PT RO SE SI
SK TR**

(30) Priority: **06.12.2004 US 633130 P**
12.01.2005 EP 05100143

(43) Date of publication of application:
22.08.2007 Bulletin 2007/34

(73) Proprietors:
• **Akzo Nobel N.V.**
6800 SB Arnhem (NL)
• **Eka Chemicals AB**
445 80 Bohus (SE)
Designated Contracting States:
SE

(72) Inventors:
• **CHARLES, Gary**
Marietta, GA 30062 (US)
• **OLSON, Daniel, D.**
Woodstock, GA 30189 (US)
• **BRYANT, Patrick, S.**
Woodstock, GA 30189 (US)

(74) Representative: **Schalkwijk, Pieter Cornelis et al**
Akzo Nobel N.V.
Intellectual Property Department
P.O. Box 9300
6800 SB Arnhem (NL)

(56) References cited:
US-A- 4 744 956 US-A1- 2003 031 621
US-A1- 2004 175 322 US-B2- 6 790 427

Note: Within nine months of the publication of the mention of the grant of the European patent in the European Patent Bulletin, any person may give notice to the European Patent Office of opposition to that patent, in accordance with the Implementing Regulations. Notice of opposition shall not be deemed to have been filed until the opposition fee has been paid. (Art. 99(1) European Patent Convention).

Description

[0001] The present invention relates to a process, and a production unit for the production of an aqueous solution comprising chlorine dioxide.

[0002] 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 is generally produced on-site.

[0003] In large scale processes chlorine dioxide is usually produced by reacting alkali metal chlorate with a reducing agent in an aqueous reaction medium. Chlorine dioxide may be withdrawn from the reaction medium as a gas, as in the processes described in e.g. US patents 5091166, 5091167 and EP patent 612686. Normally, the chlorine dioxide gas is then absorbed into water to form an aqueous solution thereof. These large-scale processes are very efficient but require extensive process equipment and instrumentation.

[0004] For the production of chlorine dioxide in small-scale units, such as for water purification applications or small bleaching plants, it is favourable not to separate chlorine dioxide from the reaction medium but to withdraw a chlorine dioxide containing solution directly from the reactor, optionally after dilution with water. Such processes have in recent years become commercial and are described in e.g. US patents 2833624, 4534952, 5895638, 6387344, 6790427 and in US patent applications Publ. No. 2004/0175322 and Publ. No. 2003/0031621. The required process equipment and instrumentation are considerably less extensive than in the large-scale processes described above. However, there is still a need for further improvements.

[0005] In the processes based on alkali metal chlorate where a chlorine dioxide containing solution is withdrawn directly from the reactor, it has been difficult to obtain solutions with such a high concentration of chlorine dioxide as desired for many applications, like recycle paper bleaching, bagasse bleaching, or small-scale pulp bleaching.

[0006] It is an object of the invention to provide a simple process enabling direct production of chlorine dioxide in an aqueous solution of high concentrations.

[0007] It is another object of the invention to provide a production unit for performing the process.

[0008] It has surprisingly been found possible to meet these objects by providing a continuous process for producing chlorine dioxide comprising the steps of continuously:

- a) feeding to a reactor an acid, hydrogen peroxide and alkali metal chlorate;
- b) reacting the alkali metal chlorate with the acid and the hydrogen peroxide to form a product stream containing chlorine dioxide, oxygen and alkali metal salt of the acid,
- c) bringing the product stream from the reactor to an eductor and mixing it with motive water fed to the eductor and thereby forming a diluted product stream;
- d) removing oxygen from the diluted product stream;
- e) withdrawing part of the diluted product stream, before, during or after the step of removing oxygen;
- f) adding water to the non-withdrawn part of the diluted product stream to form a recycle stream; and,
- g) bringing the recycle stream to the eductor and feeding it thereto as motive water.

[0009] The reactor and the eductor can be operated as described in the earlier mentioned documents US patents 2833624, 4534952, 5895638, 6387344, 6790427 and US patent application Publ. No. 2004/0175322 and Publ. No. 2003/0031621.

[0010] The alkali metal chlorate is suitably fed to the reactor as an aqueous solution. The alkali metal may, for example, be sodium, potassium or mixtures thereof, of which sodium is most preferred. The acid is preferably a mineral acid such as sulfuric acid, hydrochloric acid, nitric acid, perchloric acid or mixtures thereof, of which sulfuric acid is most preferred. The molar ratio H_2O_2 to ClO_3^- fed to the reactor is suitably from 0.2:1 to 2:1, preferably from 0.5:1 to 1.5:1, most preferably from 0.5:1 to 1:1. Alkali metal chlorate always contains some chloride as an impurity, but it is fully possible also to feed more chloride to the reactor, such as metal chloride or hydrochloric acid. However, in order to minimize the formation of chlorine it is preferred to keep the amount of chloride ions fed to the reactor low, suitably below 1 mole %, preferably below 0.1 mole %, more preferably less than 0.05 mole %, most preferably less than 0.02 mole % Cl^- of the ClO_3^- (including chloride as an impurity in the chlorate and optionally extra added chloride).

[0011] In the case sulfuric acid is used as a feed to the reactor, it preferably has a concentration from 60 to 98 wt%, most preferably from about 70 to about 85 wt% and preferably a temperature from 0 to 80°C, most preferably from 20 to 60°C. Preferably from 2 to 7 kg H_2SO_4 , most preferably from 3 to 5 kg H_2SO_4 is fed per kg ClO_2 produced. In order to use sulphuric acid of high concentration, a dilution and cooling scheme as described in US patent application Publ. No. 2004/0175322 is preferably applied.

[0012] In a particularly preferred embodiment alkali metal chlorate and hydrogen peroxide is fed to the reactor in the form of a premixed aqueous solution, for example a composition as described in US 6387344. Such a composition may be an aqueous solution comprising from 1 to 6.5 moles/litre, preferably from 3 to 6 moles/litre of alkali metal chlorate,

from 1 to 7 moles/litre, preferably from 3 to 5 moles/litre 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 0.5 to 4, preferably from 1 to 3.5, most preferably from 1.5 to 3. Preferably, at least one phosphonic acid based complexing agent is present, preferably in an amount from 0.1 to 5 mmoles/litre, most preferably from 0.5 to 3 mmoles/litre. If a protective colloid is present, its concentration is preferably from about 0.001 to about 0.5 moles/litre, most preferably from 0.02 to 0.05 moles/litre. If a radical scavenger is present, its concentration is preferably from 0.01 to 1 moles/litre, most preferably from 0.02 to 0.2 moles/litre. 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/litre, preferably below 50 mmoles/litre, more preferably below 5 mmoles/litre, most preferably below 0.5 mmoles/litre.

[0013] The temperature in the reactor is suitably maintained below the boiling point of the reactants and the product stream at the prevailing pressure, preferably from 20 to 80°C, most preferably from 30 to 60°C. The pressure maintained within the reactor is suitably slightly subatmospheric, preferably from 30 to 100 kPa absolute, most preferably from 65 to 95 kPa absolute.

[0014] The reactor may comprise one or several vessels, for example arranged vertically, horizontally or inclined. The reactants may be fed directly to the reactor or via a separate mixing device. Suitably the reactor is a preferably substantially tubular through-flow vessel or pipe, most preferably comprising means for mixing the reactants in a substantially uniform manner. Such means for mixing are described in e.g. US 6790427 and US patent application Publ. No. 2004/0175322.

[0015] The length (in the main flow direction) of the reactor used is preferably from 150 to 1500 mm, most preferably from 300 to 900 mm. It has been found favourable to use a substantially tubular reactor with an inner diameter from 25 to 300 mm, preferably from 50 to 150 mm. It is particularly favourable to use a substantially tubular reactor having a preferred ratio of the length to the inner diameter from 12:1 to 1:1, most preferably from 8:1 to 4:1. A suitable average residence time in the reactor is in most cases from 1 to 60 seconds, preferably from 3 to 20 seconds.

[0016] The reaction of alkali metal chlorate, acid and hydrogen peroxide results in the formation of a product stream in the reactor, normally comprising both liquid and foam, and containing chlorine dioxide, oxygen, alkali metal salt of the acid and, in most cases, some remaining unreacted feed chemicals. Chlorine dioxide and oxygen may be present both as dissolved in the liquid and as gas bubbles. If sulphuric acid is used the alkali metal salt is a sulphate salt. It has been found possible to achieve a conversion degree of alkali metal chlorate to chlorine dioxide from 75% to 100%, preferably from 80 to 100%, most preferably from 95 to 100%.

[0017] The feed chemicals, including acid, alkali metal chlorate and reducing agent, are preferably fed close to one end of the reactor and the product stream is preferably withdrawn at the other end of the reactor.

[0018] The product stream withdrawn from the reactor, including any liquid, foam and gas therein, is brought to the eductor, preferably by a suction force created by the eductor. The product stream is then mixed with motive water fed to the eductor to form a diluted product stream. Any kind of eductor may be used, although it is particularly preferred to use an eductor where the motive water is brought to flow in an at least partially spiral or helical manner as described in US 6790427.

[0019] The diluted product stream obtained from the eductor still comprises chlorine dioxide, oxygen and alkali metal salt of the acid. At least some of the oxygen should be removed by any suitable means, for example a cyclone separator with an air vent, a large diameter pipe with an air vent valve, a separator with a level control and an automatic vent valve or any other existing means for separating inert gasses like air from liquid streams. In a preferred embodiment the diluted product stream is brought to a vented tank where it is held at a time sufficient for at least some of the oxygen to disengage from the liquid. In order to minimise the loss of chlorine dioxide the temperature in the tank is preferably maintained from 1 to 20°C, most preferably from 4 to 10°C.

[0020] Part of the diluted product stream, preferably from 10 to 90%, most preferably from 20 to 80%, particularly most preferably from 30 to 70%, is withdrawn and constitutes the actual product from the process, i.e. an aqueous solution comprising chlorine dioxide, preferably in a concentration above 4 grams/litre. This may be done before, during or after the removal of oxygen. If oxygen is removed in a vented tank, it is preferred to withdraw from the same tank the part of the diluted product stream that should constitute the actual product.

[0021] Water is added to the non-withdrawn part of the diluted product stream to form a recycle stream, preferably in an amount to give a concentration of chlorine dioxide in the recycle stream from 2 to 12 grams/litre, most preferably from 3 to 6 grams/litre. The added water preferably has a temperature sufficiently low to give a temperature of the recycle stream below 20°C, preferably below 15°C, most preferably below 10°C, particularly most preferably below 5°C. It is

also possible to use other cooling means such as heat exchangers or the like. There is no lower temperature limit as long as it does not go below the freezing point. The recycle stream is then fed to the eductor as motive water and mixed therein with the product stream from the reactor.

[0022] The process of the invention is particularly suitable for production of chlorine dioxide in small-scale, for example from 0.5 to 250 kg ClO₂/hr, preferably from 10 to 150 kg ClO₂/hr. Unlike other chlorate based processes operated without a separate absorption tower the process of the invention enables production of chlorine dioxide solutions of high concentration, for example from 4 to 10 grams/litre or more.

[0023] A typical small-scale production unit of the invention normally includes only one reactor, although it is possible to arrange several, for example up to 15 or more reactors in parallel, for example as a bundle of tubes.

[0024] The invention further concerns a production unit for the production of an aqueous solution comprising chlorine dioxide, said unit comprising:

- a) a reactor provided with one or more feed inlets for acid, hydrogen peroxide and alkali metal chlorate;
- b) an eductor connected to the reactor and provided with an inlet for motive water and means for mixing a product stream from the reactor with motive water to obtain a diluted product stream;
- c) means for removing oxygen from a diluted product stream obtained from the eductor;
- d) means for withdrawing part of the diluted product stream;
- e) means for adding water to the non-withdrawn part of the diluted product stream to obtain a recycle stream; and,
- f) means for feeding the recycle stream as motive water to the eductor.

Regarding preferred features of the production unit the above description of the process is referred to.

[0025] An embodiment of the invention will now be described with reference to the enclosed drawing. The scope of the invention is, however, not limited to this embodiment

[0026] The Figure schematically shows a process scheme of the invention.

[0027] Referring to the Figure, sulfuric acid and a pre-mixed aqueous solution of sodium chlorate and hydrogen peroxide are fed to a vertical through-flow tubular reactor 1 and reacted therein to form a product stream 2 of liquid and foam comprising chlorine dioxide, oxygen, sodium sulfate and some remaining sulfuric acid and sodium chlorate. An eductor 3 is supplied with motive water 4 and generates a slightly subatmospheric pressure bringing the product stream out from the reactor 1 into the eductor 3 where it is mixed with the motive water to form a diluted product stream 5, which is brought to a tank 6. A part of the diluted product stream is withdrawn from the tank by a pump 8 as a final product 9, i.e. an aqueous solution comprising chlorine dioxide. The tank 6 is provided with a fan 7 venting out oxygen that goes off from the diluted product stream therein. The non-withdrawn part of the diluted product solution is brought out from the tank 6 by the pump 10 and mixed with cold water 11, e.g. having a temperature from 1 to 20°C, preferably from 4 to 10°C, to form a recycle stream 12. The gas vented out from the tank 6 may also contain some chlorine dioxide and to minimize the losses thereof it is possible to scrub the gas with water to absorb most of the chlorine dioxide (not shown in the Figure) and return it to the diluted product stream or the recycle stream. The recycle stream 12 is returned to the eductor and fed thereto as motive water 4. In a process producing a 6 grams ClO₂ /litre product solution 9 it may be suitable to add enough water to obtain a recycle stream 12 comprising from 3 to 4.5 grams ClO₂ per litre, depending on how efficient the eductor is. In order to produce a 10 grams ClO₂ /litre product solution 9 it may be suitable to add enough water to obtain a recycle stream 12 comprising 7 grams ClO₂ per litre.

[0028] The process equipment, including the reactor 1, the eductor 3 and the tank 6, are suitably made from materials resistant to the chemicals they are in contact with, such as one or more of hydrogen peroxide, sodium chlorate, sulfuric acid and chlorine dioxide. Such materials include, for example, glass, tantalum, titanium, fiberglass 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), or the use of these materials as a liner material to a structural material like steel or stainless steel. Suitable fluoro plastics are sold under the trademarks Kynar®, Teflon® or Hafar®.

[0029] The invention will be further illustrated through the following example which, however, is not intended to limit the scope thereof. Unless otherwise stated, all parts and percentages refer to parts and percent by weight.

[0030] EXAMPLE: Chlorine dioxide was produced from sulfuric acid and a mixture of sodium chlorate and hydrogen peroxide in a plant as described in the Figure. One hour after start the following conditions were observed:

Operating rate:	45 kg/hr ClO ₂
Concentration of product solution (9):	5.9 g/l ClO ₂
Flow of product solution (9):	7 m ³ /hr
Flow of recycle stream (12):	26 m ³ /hr
Flow of cold water (11):	7.5 m ³ /hr

(continued)

Temperature of cold water (11): 10°C
Temperature in tank (6): 14°C

Claims

1. A process for the production of an aqueous solution comprising chlorine dioxide, said process comprising the steps of continuously:
 - (a) feeding to a reactor an acid, hydrogen peroxide and alkali metal chlorate;
 - (b) reacting the alkali metal chlorate with the acid and the hydrogen peroxide to form a product stream containing chlorine dioxide, oxygen and alkali metal salt of the acid;
 - (c) bringing the product stream from the reactor to an eductor and mixing it with motive water fed to the eductor and thereby forming a diluted product stream;
 - (d) removing oxygen from the diluted product stream;
 - (e) withdrawing part of the diluted product stream, before, during or after the step of removing oxygen;
 - (f) adding water to the non-withdrawn part of the diluted product stream to form a recycle stream; and,
 - (g) bringing the recycle stream to the eductor and feeding it thereto as motive water.
2. A process as claimed in claim 1, wherein the water added to form the recycle stream has a temperature sufficiently low to give a temperature of the recycle stream below 20°C.
3. A process as claimed in any one of the claims 1-2, wherein the water added to form the recycle stream is added in an amount to give a concentration of chlorine dioxide in the recycle stream from 2 grams/litre to 12 grams/litre.
4. A process as claimed in any one of the claims 1-3, wherein the diluted product stream is brought to a vented tank where it is held at a time sufficient for at least some of the oxygen to go off.
5. A process as claimed in claim 4, wherein the part of the diluted product stream withdrawn in step (e) is withdrawn from the vented tank.
6. A process as claimed in any one of the claims 4-5, wherein the temperature in the vented tank is maintained from to 20°C.
7. A process as claimed in any one of the claims 1-6, wherein from about 10 to about 90% of the diluted product stream is withdrawn in step (e).
8. A process as claimed in any one of the claims 1-7, wherein the diluted product stream contains more than 4 grams/litre of chlorine dioxide.
9. A process as claimed in any one of the claims 1-8, wherein the acid is sulfuric acid.
10. A process as claimed in any one of the claims 1-9, wherein the reactor is a through-flow vessel or a pipe.
11. A process as claimed in any one of the claims 1-10, wherein the acid, the alkali metal chlorate and the hydrogen peroxide are fed close to one end of the reactor while the product stream is withdrawn at the other end of the reactor.
12. Production unit for the production of an aqueous solution comprising chlorine dioxide, said unit comprising:
 - (a) a reactor provided with one or more feed inlets for acid, hydrogen peroxide and alkali metal chlorate;
 - (b) an eductor connected to the reactor and provided with an inlet for motive water and means for mixing a product stream from the reactor with motive water to obtain a diluted product stream;
 - (c) means for removing oxygen from a diluted product stream obtained from the eductor;
 - (d) means for withdrawing part of the diluted product stream;
 - (e) means for adding water to the non-withdrawn part of the diluted product stream to obtain a recycle stream; and,
 - (f) means for feeding the recycle stream as motive water to the eductor.

Patentansprüche

1. Ein Verfahren zur Herstellung einer wässrigen Chlordioxid umfassenden Lösung, wobei das Verfahren die folgenden kontinuierlichen Schritte umfasst:
5
 (a) Beschicken eines Reaktors mit einer Säure, Wasserstoffperoxid und Alkalimetallchlorat;
 (b) Umsetzen des Alkalimetallchlorats mit der Säure und dem Wasserstoffperoxid, um einen Produktstrom enthaltend Chlordioxid, Sauerstoff und ein Alkalimetallsalz der Säure zu bilden;
10
 (c) Transportieren des Produktstroms aus dem Reaktor in einen Eduktor und Mischen desselben mit Treibwasser, welches in den Eduktor eingespeist wird, wodurch sich ein verdünnter Produktstrom bildet;
 (d) Entfernen von Sauerstoff aus dem verdünnten Produktstrom;
 (e) Abziehen eines Teils des verdünnten Produktstroms vor, während oder nach dem Schritt des Entfernens des Sauerstoffs;
15
 (f) Zugeben von Wasser zu dem nicht abgezogenen Teil des verdünnten Produktstroms, um einen Rücklaufstrom zu bilden; und
 (g) Transportieren des Rücklaufstroms zu dem Eduktor und Einspeisen desselben als Treibwasser.
2. Ein Verfahren wie in Anspruch 1 beansprucht, wobei das Wasser, welches zugegeben wurde, um den Rücklaufstrom zu bilden, eine Temperatur aufweist, die ausreichend niedrig ist, um eine Rücklaufstrom-Temperatur von niedriger
20 als 20 °C zu ergeben.
3. Ein Verfahren wie in einem der Ansprüche 1 bis 2 beansprucht, wobei das Wasser, welches zugegeben wurde, um den Rücklaufstrom zu bilden, in einer Menge zugegeben wird, um eine Konzentration von Chlordioxid von 2 g/l bis 12 g/l in dem Rücklaufstrom zu ergeben.
25
4. Ein Verfahren wie in einem der Ansprüche 1 bis 3 beansprucht, wobei der verdünnte Produktstrom in einen belüfteten Tank gegeben wird, wo er über einen Zeitraum gehalten wird, der ausreicht, um zumindest einen Teil des Sauerstoffs abziehen zu lassen.
30
5. Ein Verfahren wie in Anspruch 4 beansprucht, wobei der Teil des verdünnten Produktstroms, welcher in Schritt (e) abgezogen wurde, aus dem belüfteten Tank abgezogen wird.
6. Ein Verfahren wie in einem der Ansprüche 4 bis 5 beansprucht, wobei die Temperatur in dem belüfteten Tank bei 1 bis 20 °C gehalten wird.
35
7. Ein Verfahren wie in einem der Ansprüche 1 bis 6 beansprucht, wobei etwa 10 bis etwa 90% des verdünnten Produktstroms in Schritt (e) abgezogen wird.
8. Ein Verfahren wie in einem der Ansprüche 1 bis 7 beansprucht, wobei der verdünnte Produktstrom mehr als 4 g/l an Chlordioxid enthält.
40
9. Ein Verfahren wie in einem der Ansprüche 1 bis 8 beansprucht, wobei die Säure Schwefelsäure ist.
10. Ein Verfahren wie in einem der Ansprüche 1 bis 9 beansprucht, wobei der Reaktor ein Durchflussbehälter oder eine Röhre ist.
45
11. Ein Verfahren wie in einem der Ansprüche 1 bis 10 beansprucht, wobei die Säure, das Alkalimetallchlorat und das Wasserstoffperoxid nahe an einem Ende des Reaktors zugegeben werden, während der Produktstrom am anderen Ende des Reaktors abgezogen wird.
50
12. Produktionseinheit für die Herstellung einer wässrigen Chlordioxid umfassenden Lösung, wobei die Einheit umfasst:
 (a) einen Reaktor, versehen mit einer der mehreren Einlassöffnungen für Säure, Wasserstoffperoxid und Alkalimetallchlorat;
55
 (b) einen Eduktor, verbunden mit dem Reaktor und versehen mit einem Einlass für Treibwasser und einer Vorrichtung zum Mischen eines Produktstroms aus dem Reaktor mit Treibwasser, um einen verdünnten Produktstrom zu erhalten;
 (c) Vorrichtung zum Entfernen von Sauerstoff aus einem verdünnten Produktstrom, der aus dem Eduktor erhalten

EP 1 819 635 B1

wird;

(d) Vorrichtung zum Abziehen eines Teils des verdünnten Produktstroms;

(e) Vorrichtung zum Zugeben von Wasser zu dem nicht abgezogenen Teil des verdünnten Produktstroms, um einen Rücklaufstrom zu erhalten; und

(f) Vorrichtung zum Einspeisen des Rücklaufstroms als Treibwasser in den Eduktor.

Revendications

1. Procédé de production d'une solution aqueuse comprenant du dioxyde de chlore, ledit procédé comprenant les étapes continues consistant à :

(a) délivrer à un réacteur un acide, du peroxyde d'hydrogène et un chlorate de métal alcalin ;

(b) faire réagir le chlorate de métal alcalin avec l'acide et le peroxyde d'hydrogène pour former un courant de produit contenant du dioxyde de chlore, de l'oxygène et un sel de métal alcalin de l'acide ;

(c) amener le courant de produit provenant du réacteur vers un éjecteur et le mélanger avec de l'eau motrice délivrée à l'éjecteur et former ainsi un courant de produit dilué ;

(d) enlever de l'oxygène du courant de produit dilué ;

(e) retirer une partie du courant de produit dilué, avant, pendant ou après l'étape d'enlèvement de l'oxygène ;

(f) ajouter de l'eau à la partie non retirée du courant de produit dilué pour former un courant de recyclage ; et

(g) amener le courant de recyclage vers l'éjecteur et lui délivrer en tant qu'eau motrice.

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel l'eau ajoutée pour former le courant de recyclage a une température suffisamment basse pour donner une température de courant de recyclage en dessous de 20 °C.

3. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 2, dans lequel l'eau ajoutée pour former le courant de recyclage est ajoutée dans une quantité pour donner une concentration de dioxyde de chlore dans le courant de recyclage de 2 grammes/litre à 12 grammes/litre.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel le courant de produit dilué est amené vers un réservoir éventé où il est maintenu pendant un temps suffisant pour qu'au moins une partie de l'oxygène s'en aille.

5. Procédé selon la revendication 4, dans lequel la partie du courant de produit dilué retirée à l'étape (e) est retirée du réservoir éventé.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 4 à 5, dans lequel la température dans le réservoir éventé est maintenue de 1 à 20 °C.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans lequel environ 10 à environ 90 % du courant de produit dilué sont retirés à l'étape (e).

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans lequel le courant de produit dilué contient plus de 4 grammes/litre de dioxyde de chlore.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans lequel l'acide est de l'acide sulfurique.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans lequel le réacteur est une cuve à écoulement ou un tuyau.

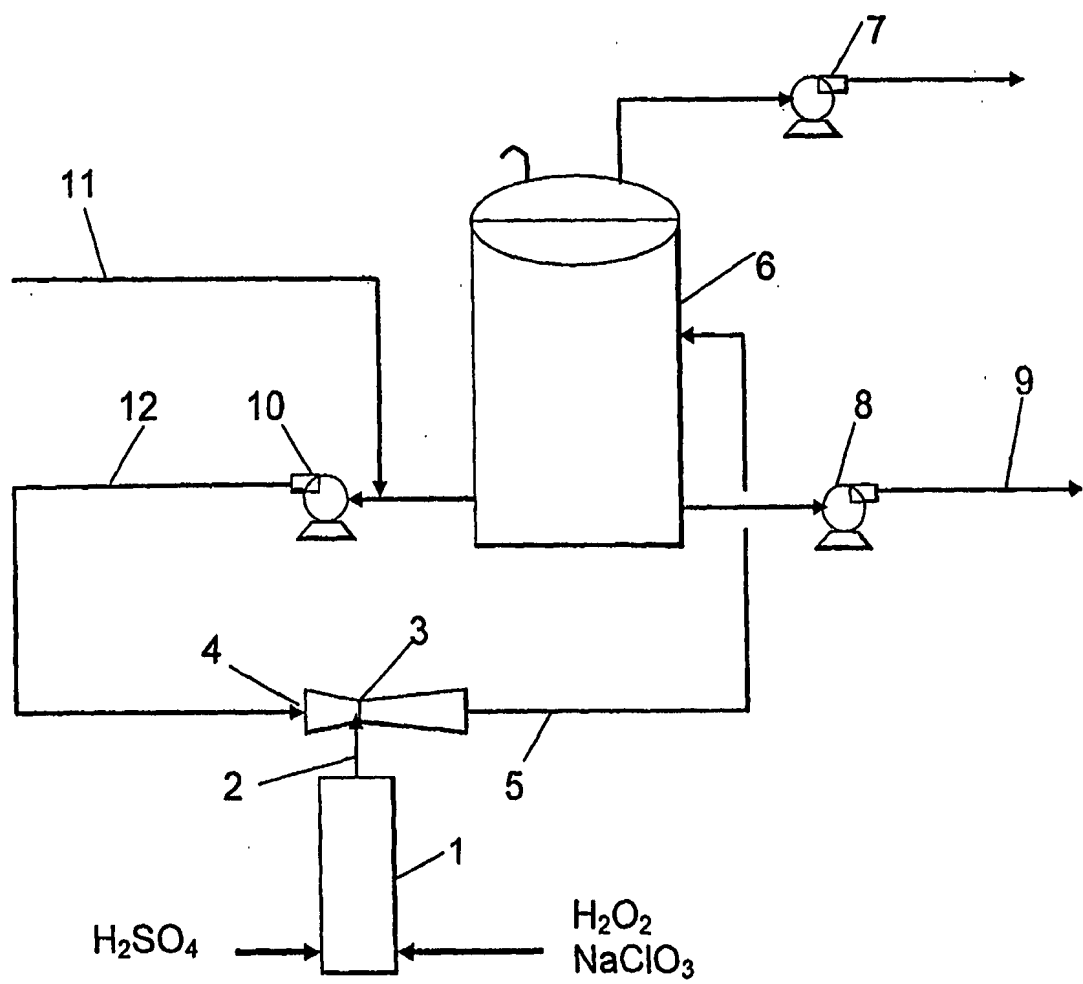
11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, dans lequel l'acide, le chlorate de métal alcalin et le peroxyde d'hydrogène sont délivrés près d'une extrémité du réacteur pendant que le courant de produit est retiré à l'autre extrémité du réacteur.

12. Unité de production pour la production d'une solution aqueuse comprenant du dioxyde de chlore, ladite unité comprenant :

(a) un réacteur pourvu d'une ou plusieurs entrées d'alimentation pour un acide, du peroxyde d'hydrogène et un chlorate de métal alcalin ;

EP 1 819 635 B1

- (b) un éjecteur raccordé au réacteur et pourvu d'une entrée pour de l'eau motrice et un moyen pour mélanger un courant de produit provenant du réacteur avec l'eau motrice pour obtenir un courant de produit dilué ;
- (c) un moyen pour enlever l'oxygène du courant de produit dilué obtenu à partir de l'éjecteur ;
- (d) un moyen pour retirer une partie du courant de produit dilué ;
- (e) un moyen pour ajouter de l'eau à la partie non retirée du courant de produit dilué pour obtenir un courant de recyclage ; et
- (f) un moyen pour délivrer le courant de recyclage sous forme d'eau motrice à l'éjecteur.



REFERENCES CITED IN THE DESCRIPTION

This list of references cited by the applicant is for the reader's convenience only. It does not form part of the European patent document. Even though great care has been taken in compiling the references, errors or omissions cannot be excluded and the EPO disclaims all liability in this regard.

Patent documents cited in the description

- | | |
|------------------------------|--|
| • US 5091166 A [0003] | • US 5895638 A [0004] [0009] |
| • US 5091167 A [0003] | • US 6387344 B [0004] [0009] [0012] |
| • EP 612686 A [0003] | • US 6790427 B [0004] [0009] [0014] [0018] |
| • US 2833624 A [0004] [0009] | • US 20040175322 A [0004] [0009] [0011] [0014] |
| • US 4534952 A [0004] [0009] | • US 20030031621 A [0004] [0009] |



Espacenet

Family list: EP1819635 (A1) — 2007-08-22

14 application(s) for EP1819635 (A1)

1. CHEMICAL PROCESS AND PRODUCTION UNIT					
Inventor: CHARLES GARY [NL] OLSON DANIEL D [NL] (+1)	Applicant: AKZO NOBEL NV [NL]	EC: C01B11/02D2 C01B11/02D2D (+3)	IPC: (IPC1- 7) C01B11/02	Publication info: AR054713 (A1) 2007-07-11	Priority date: 2004-12- 06
2. CHEMICAL PROCESS AND PRODUCTION UNIT					
Inventor: CHARLES GARY [US] OLSON DANIEL [US] (+1)	Applicant: AKZO NOBEL NV [NL]	EC: C01B11/02D2 C01B11/02D2D (+3)	IPC: C01B11/02	Publication info: AT459574 (T) 2010-03-15	Priority date: 2004-12- 06
3. Chemical process and production unit					
Inventor: CHARLES GARY BRYANT PATRICK S (+1)	Applicant: AKZO NOBEL NV	EC: C01B11/02D2 C01B11/02D2D (+3)	IPC: C01B11/02	Publication info: AU2005312379 (A1) 2006-06-15 AU2005312379 (B2) 2009-02-19	Priority date: 2004-12- 06
4. CHEMICAL PROCESS AND PRODUCTION UNIT					
Inventor: CHARLES GARY OLSON DANIEL (+2)	Applicant: AKZO NOBEL NV [NL]	EC: C01B11/02D2 C01B11/02D2D (+3)	IPC: C01B11/02	Publication info: BRPI0518029 (A) 2008-11-04	Priority date: 2004-12- 06
5. CHEMICAL PROCESS AND PRODUCTION UNIT					
Inventor: BRYANT PATRICK S [US] CHARLES GARY [US] (+1)	Applicant: AKZO NOBEL NV [NL]	EC: C01B11/02D2 C01B11/02D2D (+3)	IPC: C01B11/02	Publication info: CA2589721 (A1) 2006-06-15 CA2589721 (C) 2010-05-04	Priority date: 2004-12- 06
6. Chemical process and production unit					
Inventor: CHARLES GARY OLSON DANIEL D BR [NL]	Applicant: AKZO NOBEL NV [NL]	EC:	IPC: C01B11/02	Publication info: CN101039872 (A) 2007-09-19 CN100562488 (C) 2009-11-25	Priority date: 2004-12- 06
7. CHEMICAL PROCESS AND PRODUCTION UNIT					
Inventor: CHARLES GARY [US] OLSON DANIEL D [US] (+1)	Applicant: AKZO NOBEL NV [NL] EKA CHEMICALS AB [SE]	EC:	IPC: C01B11/02	Publication info: EP1819635 (A1) 2007-08-22 EP1819635 (B1) 2010-03-03	Priority date: 2004-12- 06
8. CHEMICAL PROCESS AND PRODUCTION UNIT					
Inventor: CHARLES GARY [US] OLSON DANIEL D [US] (+1)	Applicant: AKZO NOBEL NV EKA CHEMICALS AB	EC: C01B11/02D2 C01B11/02D2D (+3)	IPC: C01B11/02	Publication info: ES2341980 (T3) 2010-06-30	Priority date: 2004-12- 06
9. CHEMICAL PROCESS AND PRODUCTION UNIT					
Inventor:	Applicant:	EC: C01B11/02D2 C01B11/02D2D (+3)	IPC: C01B11/02	Publication info: JP2008522941 (A) 2008-07-03 JP4637916 (B2) 2011-02-23	Priority date: 2004-12- 06
10. CHEMICAL PROCESS AND PRODUCTION UNIT					
Inventor: CHARLES GARY [US] OLSON DANIEL D (+1)	Applicant: AKZO NOBEL NV [NL]	EC: C01B11/02D2 C01B11/02D2D (+3)	IPC: C01B11/02	Publication info: MX2007003242 (A) 2007-05-23	Priority date: 2004-12- 06
11. CHEMICAL PROCESS AND PRODUCTION UNIT					
Inventor: GARY CHARLES [US] OLSON DANIEL D [US] (+1)	Applicant: AKZO NOBEL NV [NL]	EC: C01B11/02D2 C01B11/02D2D (+3)	IPC: C01B11/02	Publication info: MY139528 (A) 2009-10-30	Priority date: 2004-12- 06
12. Chemical process and production unit					
Inventor: CHARLES GARY [US] OLSON DANIEL D [US] (+1)	Applicant: AKZO NOBEL NV [NL]	EC: C01B11/02D2 C01B11/02D2D (+3)	IPC: B01J8/00 C01B11/02	Publication info: US2006133983 (A1) 2006-06-22 US7682592 (B2) 2010-03-23	Priority date: 2004-12- 06
13. CHEMICAL PROCESS AND PRODUCTION UNIT					
Inventor: CHARLES GARY [US] OLSON DANIEL D [US] (+1)	Applicant: AKZO NOBEL NV [NL] EKA CHEMICALS AB [SE] (+3)	EC: C01B11/02D2 C01B11/02D2D (+3)	IPC: C01B11/02	Publication info: WO2006062456 (A1) 2006-06-15	Priority date: 2004-12- 06
14. Chemical process and production unit					
Inventor: GARY CHARLES OLSON DANIEL D (+1)	Applicant: AKZO NOBEL NV	EC:	IPC: C01B	Publication info: ZA200702526 (A) 2008-11-26	Priority date: 2004-12- 06

Updated: M72 Rev. Windows Explorer 5/1/06 15: