



Industria y Comercio

S U P E R I N T E N D E N C I A

Delegatura de propiedad Industrial

División de Nuevas Creaciones

PCT
SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

21. EXPEDIENTE No.

07-55076

54. TÍTULO

PROCESO QUIMICO Y UNIDAD DE PRODUCCION.

51. CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL

71. SOLICITANTE

AKZO NOBEL N.V.

DOMICILIO

ARNHEM, HOLANDA.

74. APODERADO

EMILIO FERRERO.

C.C 438.019 de Usaquén.

22. BOGOTÁ, D. C.,

**Industria y Comercio**

SUPERINTENDENCIA

PETITORIO

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 07-055076- 00000-0000

Fecha: 2007-05-31 16:36:40 Dep. 2020 NUECREACIONES
Tra. 11 PATENTEIYI Eje: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 41**FORMULARIO UNICO DE SOLICITUD DE PATENTE
PCT
ENTRADA EN FASE NACIONAL****SOLICITUD DE:**

1

☒ Patente de Invención.☐ Patente de Modelo de Utilidad.☒ Capítulo I.☐ Capítulo II.

2

**SOLICITANTE
(71)**Nombre: **AKZO NOBEL N.V.**
sociedad constituida y existente bajo las
leyes de Países Bajos.Dirección: Velperweg 76,
6824 BM Arnhem,
HolandaDomicilio: 6824 BM Arnhem,
Holanda**IDENTIFICACIÓN**C.C. ☐NIT ☐C.E. ☐Otro ☐

Cual

Número

3

**REPRESENTANTE
O APODERADO**Nombre: **EMILIO FERRERO**
Dirección: Carrera 4ª. No. 72-35
Teléfono: 347 36 11
Fax: 211 86 50
E-mail: clientes@camvp.com
Domicilio: Bogotá, Colombia.**IDENTIFICACIÓN**C.C. ☒NIT ☐C.E. ☐Otro ☐

Cual

Número 438.019 T.P 31.929

4

**INVENTOR (ES)
(72)**1. **Gary CHARLES**
4096 Tritt Homestead Drive,
Marietta,
Georgia 30062,
Estados Unidos de América3. **Patrick S. BRYANT**
408 Lovinggood Landing Drive,
Woodstock,
Georgia 30189,
Estados Unidos de América2. **Daniel D. OLSON**
1032 Fairway Valley Drive,
Woodstock,
Georgia 30189,
Estados Unidos de América

5

PCT (86)Solicitud Internacional No. PCT/SE2005/001703Fecha: 11 de noviembre de 2005Publicación Internacional No. WO 2006/062456 A1Fecha: 15 de junio de 2006

6

Título (54)**PROCESO QUIMICO Y UNIDAD DE PRODUCCION**

7

Clasificación Internacional (51) C01B 11/02

8

PrioridadSI ☒ NO ☐

(33) País de Origen

US
EP

(32) Fecha

6 de diciembre de 2004
12 de enero de 2005

(31) Número de Solicitud

60/633.130
05100143.6

9

Comprobante de pago No.: 07-32.704**Fecha:** 23 de abril de 2007

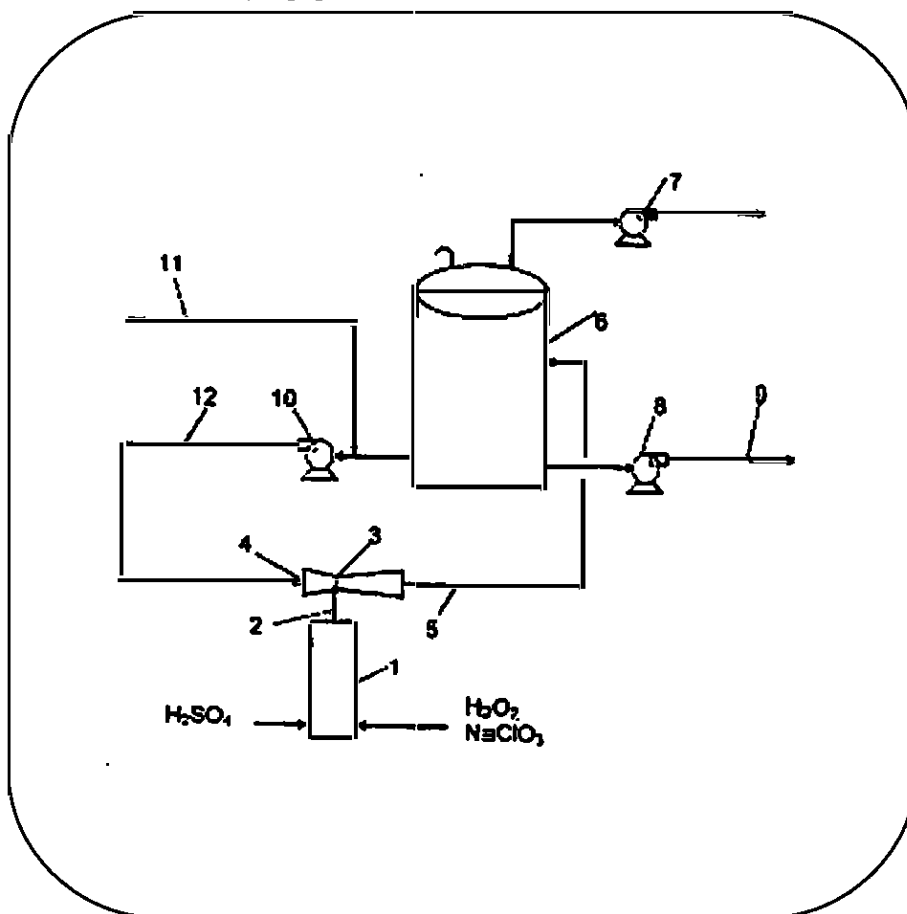
10

Anexos:

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud por \$ 482.000.00.
- ☐ Comprobante de pago por reivindicación de prioridad.
- ☒ Documento que acredita la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica.
- ☒ Poderes, si fuere el caso.
- ☐ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante.
- ☐ Declaraciones.
- ☒ Copia de la solicitud internacional. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☒ Traducción de la solicitud internacional al castellano. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☐ Copia del examen preliminar efectuado por la IPEA.
- ☐ Traducción del examen preliminar efectuado por la IPEA.
- ☐ De ser el caso, copia del contrato de acceso.
- ☐ De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas.
- ☐ De ser el caso, certificado de depósito del material biológico.
- ☒ Arte final 12x12
- ☐ De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionadas parcial o totalmente con la invención de esta solicitud.
- ☒ Otros: VER HOJA DE DOCUMENTOS ANEXOS

11

FIGURA CARACTERÍSTICA



12

Solicito la concesión de la patente,

NOMBRE:

EMILIO FERRERO

FIRMA:

C.C. 438.019 de Usaquén T.P. 31.929

DOCUMENTOS ANEXOS

1. ☒ Publicación Internacional WO 2006/062456 A1

Descripción:

Páginas 7 en el idioma original

Páginas 13 en español

Reivindicaciones: Número (s) 12

Figuras: Número (s)

2. ☒ **Forma PCT/ISA/210**. Informe de Búsqueda Internacional.

3.

4. ☒ Extracto de publicación.

**NO SE REALIZARON MODIFICACIONES EN LA
FASE INTERNACIONAL**

0197301 CO

For patents, utility models, industrial designs, trademarks, commercial names, trade emblems, slogans.

Para patentes, modelos de utilidad, diseños industriales, marcas de fábrica, nombres comerciales, enseñanzas, lemas comerciales.

REPRESENTACION Y PODER

REPRESENTATION AND POWER OF ATTORNEY

11114
1538

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

AKZO NOBEL N.V.

of/domiciliado (s) en Velperweg 76, 6824

BM Arnhem, THE NETHERLANDS

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

Además, confiero (conferimos) poder a los abogados arriba nombrados, para obtener la protección de mi (nuestra) propiedad industrial y contra la competencia desleal, a cuyo efecto autorizo a los dichos apoderados para que me (nos) representen ante cualesquiera entidades o personas, ejerzan o no jurisdicción, especialmente ante las del orden administrativo, contencioso-administrativo y judicial, así como los tribunales de arbitramento, en todo lo concerniente a los siguientes asuntos: a) Obtención de patentes de invención, modelos de utilidad, y diseños industriales; el registro de marcas de fábrica, colectivas, defensivas, de servicio, lemas comerciales, nombres comerciales, enseñanzas, variedades vegetales y denominaciones de origen; su renovación, traspaso, cambio de nombre o domicilio, cancelación voluntaria; y el registro de licencias de uso de esos derechos; b) Las acciones de competencia desleal, protección del consumidor, oposiciones u observaciones, cancelación administrativa y judicial, nulidad, medidas cautelares, concesión de licencias, la tutela, la protección de secretos industriales, y en general los juicios civiles, penales, administrativos o contencioso-administrativos relacionados con estos derechos; acciones y procesos que promovamos o se nos promuevan. Y para que en todos los asuntos arriba determinados, puedan sustituir este mandato, transgír, conciliar, admitir los hechos del proceso, desistir, cancelar, recibir, renunciar, y ratificar los actos de agentes oficiosos.

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

In addition, we grant a Power of Attorney in favor of the above-named attorneys-at-law so that they may obtain the protection of my (our) industrial property and against the unfair competition, for which purpose I (we) authorize the said attorneys to represent me (us) before any authorities or persons, with or without jurisdiction, specially those administrative, administrative contentious and judicial, as well as before Arbitration Court, in all matters concerning the following: a) Obtainment of patents, utility models and industrial designs; the registration of trademarks, collective, defensive and service marks, slogans, commercial names, trade emblems, vegetal varieties and denominations of origin; its renewal, assignment, change of name or domicile, voluntary cancellation; and the registration of licenses of use of the above rights; b) Actions of unfair competition, protection to the consumer, oppositions or observations, administrative or Court cancellation, nullity, infringement, granting of licenses, the action for writ mandamus, the protection of trade secrets, and in general the civil, penal, and administrative suits relating to those rights; actions and suits instituted by me (us) or against me (us). And that in all the above matters they may substitute this Power of Attorney, compromise, conciliate, admit the facts of the case, desist, cancel, receive, resign, and ratify acts done by representatives without a power of attorney.

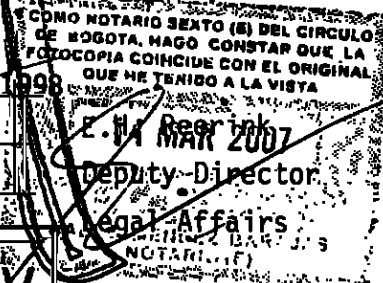
Given and signed this Date y firmado hoy 6 AUG 1998

F.G.M. Hermans

in/en Director Patents Pharma

Signature

AKZO NOBEL N.V.



CAVELIER ABOGADOS
WPPODERE-179 (MINUTA N° 12.1.1.2.5)

TRADUCCION No. 18.11/98
MARIA ELVIRA MAFIELLO
Traductora e Intérprete Oficial
Inglés - Español - Inglés
Res. No. 23/9 Min. Justicia

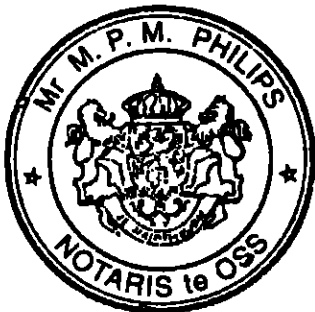
LEGALIZACION

El Señor Cónsul de Colombia debe expedir un certificado consular sobre (1) la existencia legal de la compañía que otorga el poder, (2) que ésta ejerce su objeto social, y (3) que las personas que otorgan el poder están autorizadas para darlo. A este efecto les solicitamos que muestren al Señor Cónsul las pruebas que acreditan esos hechos (1), (2) y (3).

LEGALIZATION

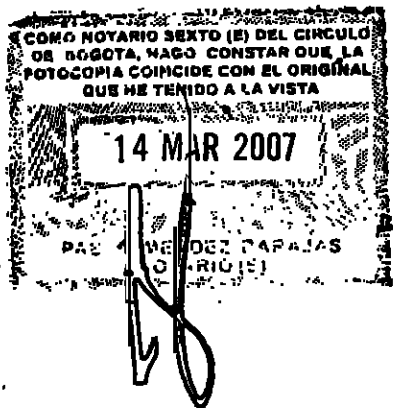
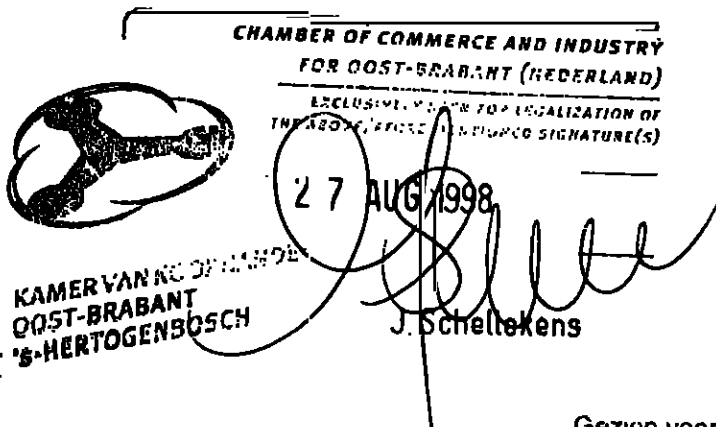
The Colombia Consul must issue a certificate on (1) the legal existence of the company, (2) that it is in accordance with the Power-of-Attorney, (2) that it is in accordance with the company purposes, and (3) that the persons who execute the Power of Attorney is authorized to do so. To this effect, please show the Consul the evidence to prove the above facts (1), (2) and (3).

Seen for legalization of the signatures of Mr. F.G.M. Hermans and Mr. E.H. Reerink by me, Mr. Martinus Petrus Maria Philips, notary public at Oss, the Netherlands, on this 26th day of August 1998.



15499

TRADUCCION No.: 18.11/98
MARIA ELVIRA MARTELO
Traductora e Interprete Oficial
Inglés - Español - Inglés
Res. No. 2879 Min. Justicia



Gezien voor legalisatie van de handtekening van dhr/mw Schellekens
's-Gravenhage, 09 SEP 1998



De Minister van
Buitenlandse Zaken
voor deze,

Leges f 20,= H.H. van POORTEN

NOTA PARA EL SEÑOR CÓNsul DE COLOMBIA: Según los artículos 65 del C. de P.C. y 480 del C. de Co., si el poderdante es una sociedad, el Señor Cónsul debe certificar que tuvo a la vista las pruebas de su existencia, que ejerce su objeto social y que quien confiere el poder es su representante.



CONSULADO DE COLOMBIA

COLO 11214-201-001-3

El suscrito Cónsul de Colombia en La Haya, Holanda,
vistos los documentos presentados por los interesados,

CERTIFICA:

Que el Señor **Martinus Petrus Maria PHILIPS**, quien como Notario Público de Oss , Países Bajos, autenticó las firmas de los signatarios del poder precedente, ejercía en la fecha las funciones indicadas, y su firma corresponde a la registrada en este Consulado.

Que la Compañía **AKZO NOBEL N.V.** es una Sociedad constituida de acuerdo con las leyes de los Países Bajos, cumple su objeto conforme a las mismas y se halla registrada en la Cámara de Comercio y Fábricas de Centraal Gelderland, Arnhem, bajo el número 09007809;

Que los Señores **Franciscus Guilielmus Maria HERMANS** y **Engbert Harmen REERINK**, signatarios del presente documento, quienes en su carácter de Apoderados de la Empresa **AKZO NOBEL N.V.**, conjuntamente tienen facultad para ello, y cuyas firmas fueron autenticadas ante el Notario Público de Oss , Señor **Martinus Petrus Maria PHILIPS**, son los representantes legales de la citada Empresa en este País.

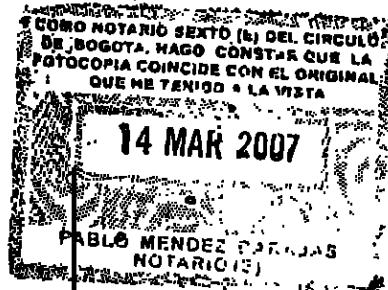
El Cónsul de Colombia en La Haya, Países Bajos, no asume responsabilidad alguna por el contenido del documento.

Esta certificación se expide en La Haya, Países Bajos, a los seis (06) días del mes de Noviembre de mil novecientos noventa y ocho (1998).

Impuesto de Timbre	US\$	6.00.
Derechos Consulares	US\$.	100.00
Costo Total Pagado	US\$.	106.00

Certificación No. 206


JOSE IGNACIO VILLEGAS CORTES
CONSUL DE COLOMBIA
LA HAYA



TRADUCCION No.: 18.1198
MARIA ELVIRA MARTÍNEZ C.
Traductora e Interprete Oficial
Inglés - Español - Inglés
Res. No. 2879 Min. Justicia

MINISTERIO DE RELACIONES
EXTERIORES

NO SE ASUME
RESPONSABILIDAD DEL TEXTO

90 NOV 19 11:56

300803

CUYA FIRMA APARECE EN EL
DOCUMENTO DESEMPEÑA
LAS FUNCIONES INDICADAS

JEFE DE LEGALIZACIONES
SECRETARIA DE LEGACIONES

COMO NOTARIO ENTO (E) DEL CIRCULO
DE BOGOTA, HAGO CONSTAR QUE LA
FOTOCOPIA COINCIDE CON EL ORIGINAL
QUE HE TENIDO A LA VISTA

14 MAR 2007

PAS. MENTEN DARAJAS
NOTARIO (F)

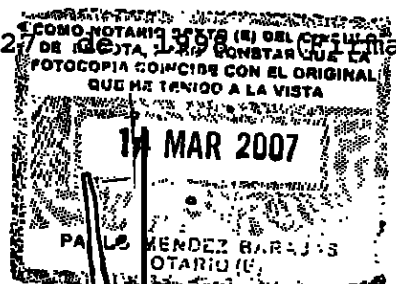
TRADUCCIÓN OFICIAL No. 18.11/98 preparada por María Elvira Martelo, Traductora Oficial debidamente aprobada por el Ministerio de Justicia de Colombia por Resolución 2879 de 1995 y reconocida por el Ministerio de Relaciones Exteriores.

(A continuación se traducen los sellos y legalizaciones de un documento escrito en inglés y español, por el cual AKZO NOBEL N.V. otorga poder a EMILIO FERRERO, GONZALO PERDOMO, LUZ CLEMENCIA DE PAEZ Y GERMAN CAVELIER). Dado y firmado el 6 de agosto de 1998. (Firma ilegible) F.G.M. Hermans, Director de Patentes Farmacéuticas. (Firma ilegible) E.H. Reerink, Subdirector de Asuntos Jurídicos. (Sello Corporativo) AKZO NOBEL N.V.

(Al dorso) Visto por mí, Sr. Martinus Petrus Maria Philips, notario público en Oss, Países Bajos, hoy 26 de agosto de 1998, para legalización de las firmas de F.G.M. Hermans y E.H. Reerink. (Firma ilegible).

(Legalización) CAMARA DE INDUSTRIA Y COMERCIO PARA OOST-BRABANT (PAÍSES BAJOS). Visto exclusivamente para la legalización de la(s) firma(s) que antecede(n). Agosto 27 de 1998 (Firma ilegible) J. Schellenkens.

(Sello en holandés).



(En español) Certificación de las firmas que anteceden y de la existencia legal de AKZO NOBEL N.V. expedida por el Consulado de Colombia en La Haya el día 6 de noviembre de 1998, bajo el No.

206. Firmado JOSE IGNACIO VILLEGAS CORTES, Cónsul de Colombia, La Haya. Pagado impuesto de timbre.

(Al dorso) Legalización de la firma que antecede expedida por el MINISTERIO DE RELACIONES EXTERIORES bajo el No. 300803 del 19 de NOVIEMBRE de 1998, firmado por el Jefe de Legalizaciones.

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

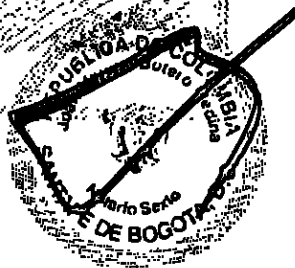
COLO 11214-801-001-3

Id. 6

Nov. 20/98

Maria E. Martelo
TRADUCCION No. 11198
MARIA ELVIRA MARTELO
Traductora e interprete Oficial
Inglés - Español - Inglés
Res. No. 2879 Min. Justicia

COMO NOTARIO SEXTO DEL CIRCULO DE SANTAFE DE BOGOTA, HAGO CONSTAR QUE LAS ANTERIOR(ES) FIRMAS) FLESTA(S) POR *[Firma]*
IDENTIFICADOS CON C.C. No.(s) *[Firma]*
ES(SON) AUTENTICA(S)
SANTAFE DE BOGOTA, 23 NOV. 1998



COMO NOTARIO SEXTO DEL CIRCULO DE BOGOTA, HAGO CONSTAR QUE LA FOTOCOPIA COINCIDE CON EL ORIGINAL QUE HE TENIDO A LA VISTA
14 MAR 2007
PABLO MENDEZ BARRAJAS
NOTARIO (E)

MINISTERIO DE RELACIONES EXTERIORES
198457
Maria Elvira Martelo
NOTARIA APARECE EN EL DOCUMENTO DESEMPEÑA LAS FUNCIONES INDICADAS

NO SE ASUME RESPONSABILIDAD DEL TEXTO
98 NOV 24 PM 12: 06
JEFE DE LEGALIZACIONES
SANTAFE DE BOGOTA D.C.

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

**(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau**



PCT

(10) International Publication Number
WO 2006/062456 A1

(51) International Patent Classification:
C01B 11/02 (2006.01)

(21) International Application Number:
PCT/SE2005/061703

(22) International Filing Date: 11 November 2005 (11.11.2005)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
60/633,130 6 December 2004 (06.12.2004) US
05100143.6 12 January 2005 (12.01.2005) EP

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

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

(72) Inventors; and

(75) **Inventors/Applicants (for US only):** CHARLES, Gary [US/US]; 4096 Tritt Homestead Drive, Marietta, GA 30062 (US). OLSON, Daniel, D. [US/US]; 1032 Fairway Valley Drive, Woodstock, GA 30189 (US). BRYANT, Patrick, S. [US/US]; 408 Lovinggood Landing Dr, Woodstock, GA 30189 (US).

(74) Agent: JÖNSSON, Christer; Eka Chemicals AB, Intellectual Property, P.O. Box 11556, S-100 61 STOCKHOLM (SE).

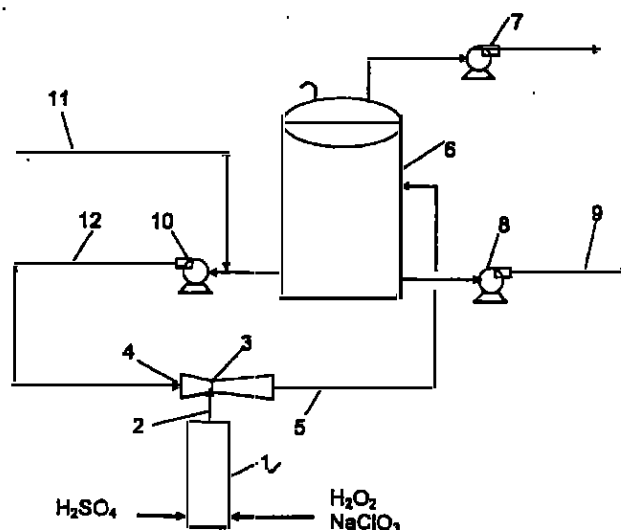
(81) **Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of national protection available):** AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ,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

(84) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of regional protection available): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GO, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:
— with international search report

[Continued on next page]

(54) Title: CHEMICAL PROCESS AND PRODUCTION UNIT



(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.

WO 2006/062456 A1

1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35 36 37 38 39 40 41 42 43 44 45 46 47 48 49 50 51 52 53 54 55 56 57 58 59 60 61 62 63 64 65 66 67 68 69 70 71 72 73 74 75 76 77 78 79 80 81 82 83 84 85 86 87 88 89 90 91 92 93 94 95 96 97 98 99 100 101 102 103 104 105 106 107 108 109 110 111 112 113 114 115 116 117 118 119 120 121 122 123 124 125 126 127 128 129 130 131 132 133 134 135 136 137 138 139 140 141 142 143 144 145 146 147 148 149 150 151 152 153 154 155 156 157 158 159 160 161 162 163 164 165 166 167 168 169 170 171 172 173 174 175 176 177 178 179 180 181 182 183 184 185 186 187 188 189 190 191 192 193 194 195 196 197 198 199 200 201 202 203 204 205 206 207 208 209 210 211 212 213 214 215 216 217 218 219 220 221 222 223 224 225 226 227 228 229 230 231 232 233 234 235 236 237 238 239 240 241 242 243 244 245 246 247 248 249 250 251 252 253 254 255 256 257 258 259 260 261 262 263 264 265 266 267 268 269 270 271 272 273 274 275 276 277 278 279 280 281 282 283 284 285 286 287 288 289 290 291 292 293 294 295 296 297 298 299 300 301 302 303 304 305 306 307 308 309 310 311 312 313 314 315 316 317 318 319 320 321 322 323 324 325 326 327 328 329 330 331 332 333 334 335 336 337 338 339 340 341 342 343 344 345 346 347 348 349 350 351 352 353 354 355 356 357 358 359 360 361 362 363 364 365 366 367 368 369 370 371 372 373 374 375 376 377 378 379 380 381 382 383 384 385 386 387 388 389 390 391 392 393 394 395 396 397 398 399 400 401 402 403 404 405 406 407 408 409 410 411 412 413 414 415 416 417 418 419 420 421 422 423 424 425 426 427 428 429 430 431 432 433 434 435 436 437 438 439 440 441 442 443 444 445 446 447 448 449 450 451 452 453 454 455 456 457 458 459 460 461 462 463 464 465 466 467 468 469 470 471 472 473 474 475 476 477 478 479 480 481 482 483 484 485 486 487 488 489 490 491 492 493 494 495 496 497 498 499 500 501 502 503 504 505 506 507 508 509 510 511 512 513 514 515 516 517 518 519 520 521 522 523 524 525 526 527 528 529 530 531 532 533 534 535 536 537 538 539 540 541 542 543 544 545 546 547 548 549 550 551 552 553 554 555 556 557 558 559 560 561 562 563 564 565 566 567 568 569 570 571 572 573 574 575 576 577 578 579 580 581 582 583 584 585 586 587 588 589 590 591 592 593 594 595 596 597 598 599 600 601 602 603 604 605 606 607 608 609 610 611 612 613 614 615 616 617 618 619 620 621 622 623 624 625 626 627 628 629 630 631 632 633 634 635 636 637 638 639 640 641 642 643 644 645 646 647 648 649 650 651 652 653 654 655 656 657 658 659 660 661 662 663 664 665 666 667 668 669 670 671 672 673 674 675 676 677 678 679 680 681 682 683 684 685 686 687 688 689 690 691 692 693 694 695 696 697 698 699 700 701 702 703 704 705 706 707 708 709 710 711 712 713 714 715 716 717 718 719 720 721 722 723 724 725 726 727 728 729 730 731 732 733 734 735 736 737 738 739 740 741 742 743 744 745 746 747 748 749 750 751 752 753 754 755 756 757 758 759 760 761 762 763 764 765 766 767 768 769 770 771 772 773 774 775 776 777 778 779 780 781 782 783 784 785 786 787 788 789 790 791 792 793 794 795 796 797 798 799 800 801 802 803 804 805 806 807 808 809 810 811 812 813 814 815 816 817 818 819 820 821 822 823 824 825 826 827 828 829 830 831 832 833 834 835 836 837 838 839 840 841 842 843 844 845 846 847 848 849 850 851 852 853 854 855 856 857 858 859 860 861 862 863 864 865 866 867 868 869 870 871 872 873 874 875 876 877 878 879 880 881 882 883 884 885 886 887 888 889 890 891 892 893 894 895 896 897 898 899 900 901 902 903 904 905 906 907 908 909 910 911 912 913 914 915 916 917 918 919 920 921 922 923 924 925 926 927 928 929 930 931 932 933 934 935 936 937 938 939 940 941 942 943 944 945 946 947 948 949 950 951 952 953 954 955 956 957 958 959 960 961 962 963 964 965 966 967 968 969 970 971 972 973 974 975 976 977 978 979 980 981 982 983 984 985 986 987 988 989 990 991 992 993 994 995 996 997 998 999 1000 1001 1002 1003 1004 1005 1006 1007 1008 1009 1010 1011 1012 1013 1014 1015 1016 1017 1018 1019 1020 1021 1022 1023 1024 1025 1026 1027 1028 1029 1030 1031 1032 1033 1034 1035 1036 1037 1038 1039 1040 1041 1042 1043 1044 1045 1046 1047 1048 1049 1050 1051 1052 1053 1054 1055 1056 1057 1058 1059 1060 1061 1062 1063 1064 1065 1066 1067 1068 1069 1070 1071 1072 1073 1074 1075 1076 1077 1078 1079 1080 1081 1082 1083 1084 1085 1086 1087 1088 1089 1090 1091 1092 1093 1094 1095 1096 1097 1098 1099 1100 1101 1102 1103 1104 1105 1106 1107 1108 1109 1110 1111 1112 1113 1114 1115 1116 1117 1118 1119 1120 1121 1122 1123 1124 1125 1126 1127 1128 1129 1130 1131 1132 1133 1134 1135 1136 1137 1138 1139 1140 1141 1142 1143 1144 1145 1146 1147 1148 1149 1150 1151 1152 1153 1154 1155 1156 1157 1158 1159 1160 1161 1162 1163 1164 1165 1166 1167 1168 1169 1170 1171 1172 1173 1174 1175 1176 1177 1178 1179 1180 1181 1182 1183 1184 1185 1186 1187 1188 1189 1190 1191 1192 1193 1194 1195 1196 1197 1198 1199 1200 1201 1202 1203 1204 1205 1206 1207 1208 1209 1210 1211 1212 1213 1214 1215 1216 1217 1218 1219 1220 1221 1222 1223 1224 1225 1226 1227 1228 1229 1230 1231 1232 1233 1234 1235 1236 1237 1238 1239 1240 1241 1242 1243 1244 1245 1246 1247 1248 1249 1250 1251 1252 1253 1254 1255 1256 1257 1258 1259 1260 1261 1262 1263 1264 1265 1266 1267 1268 1269 1270 1271 1272 1273 1274 1275 1276 1277 1278 1279 1280 1281 1282 1283 1284 1285 1286 1287 1288 1289 1290 1291 1292 1293 1294 1295 1296 1297 1298 1299 1300 1301 1302 1303 1304 1305 1306 1307 1308 1309 1310 1311 1312 1313 1314 1315 1316 1317 1318 1319 1320 1321 1322 1323 1324 1325 1326 1327 1328 1329 1330 1331 1332 1333 1334 1335 1336 1337 1338 1339 1340 1341 1342 1343 1344 1345 1346 1347 1348 1349 1350 1351 1352 1353 1354 1355 1356 1357 1358 1359 1360 1361 1362 1363 1364 1365 1366 1367 1368 1369 1370 1371 1372 1373 1374 1375 1376 1377 1378 1379 1380 1381 1382 1383 1384 1385 1386 1387 1388 1389 1390 1391 1392 1393 1394 1395 1396 1397 1398 1399 1400 1401 1402 1403 1404 1405 1406 1407 1408 1409 1410 1411 1412 1413 1414 1415 1416 1417 1418 1419 1420 1421 1422 1423 1424 1425 1426 1427 1428 1429 1430 1431 1432 1433 1434 1435 1436 1437 1438 1439 1440 1441 1442 1443 1444 1445 1446 1447 1448 1449 1450 1451 1452 1453 1454 1455 1456 1457 1458 1459 1460 1461 1462 1463 1464 1465 1466 1467 1468 1469 1470 1471 1472 1473 1474 1475 1476 1477 1478 1479 1480 1481 1482 1483 1484 1485 1486 1487 1488 1489 1490 1491 1492 1493 1494 1495 1496 1497 1498 1499 1500 1501 1502 1503 1504 1505 1506 1507 1508 1509 1510 1511 1512 1513 1514 1515 1516 1517 1518 1519 1520 1521 1522 1523 1524 1525 1526 1527 1528 1529 1530 1531 1532 1533 1534 1535 1536 1537 1538 1539 1540 1541 1542 1543 1544 1545 1546 1547 1548 1549 1550 1551 1552 1553 1554 1555 1556 1557 1558 1559 1560 1561 1562 1563 1564 1565 1566 1567 1568 1569 1570 1571 1572 1573 1574 1575 1576 1577 1578 1579 1580 1581 1582 1583 1584 1585 1586 1587 1588 1589 1590 1591 1592 1593 1594 1595 1596 1597 1598 1599 1600 1601 1602 1603 1604 1605 1606 1607 1608 1609 1610 1611 1612 1613 1614 1615 1616 1617 1618 1619 1620 1621 1622 1623 1624 1625 1626 1627 1628 1629 1630 1631 1632 1633 1634 1635 1636 1637 1638 1639 1640 1641 1642 1643 1644 1645 1646 1647 1648 1649 1650 1651 1652 1653 1654 1655 1656 1657 1658 1659 1660 1661 1662 1663 1664 1665 1666 1667 1668 1669 1670 1671 1672 1673 1674 1675 1676 1677 1678 1679 1680 1681 1682 1683 1684 1685 1686 1687 1688 1689 1690 1691 1692 1693 1694 1695 1696 1697 1698 1699 1700 1701 1702 1703 1704 1705 1706 1707 1708 1709 1710 1711 1712 1713 1714 1715 1716 1717 1718 1719 1720 1721 1722 1723 1724 1725 1726 1727 1728 1729 1730 1731 1732 1733 1734 1735 1736 1737 1738 1739 1740 1741 1742 1743 1744 1745 1746 1747 1748 1749 1750 1751 1752 1753 1754 1755 1756 1757 1758 1759 1760 1761 1762 1763 1764 1765 1766 1767 1768 1769 1770 1771 1772 1773 1774 1775 1776 1777 1778 1779 1780 1781 1782 1783 1784 1785 1786 1787 1788 1789 1790 1791 1792 1793 1794 1795 1796 1797 1798 1799 1800 1801 1802 1803 1804 1805 1806 1807 1808 1809 1810 1811 1812 1813 1814 1815 1816 1817 1818 1819 1820 1821 1822 1823 1824 1825 1826 1827 1828 1829 1830 1831 1832 1833 1834 1835 1836 1837 1838 1839 1840 1841 1842 1843 1844 1845 1846 1847 1848 1849 1850 1851 1852 1853 1854 1855 1856 1857 1858 1859 1860 1861 1862 1863 1864 1865 1866 1867 1868 1869 1870 1871 1872 1873 1874 1875 1876 1877 1878 1879 1880 1881 1882 1883 1884 1885 1886 1887 1888 1889 1890 1891 1892 1893 1894 1895 1896 1897 1898 1899 1900 1901 1902 1903 1904 1905 1906 1907 1908 1909 1910 1911 1912 1913 1914 1915 1916 1917 1918 1919 1920 1921 1922 1923 1924 1925 1926 1927 1928 1929 1930 1931 1932 1933 1934 1935 1936 1937 1938 1939 1940 1941 1942 1943 1944 1945 1946 1947 1948 1949 1950 1951 1952 1953 1954 1955 1956 1957 1958 1959 1960 1961 1962 1963 1964 1965 1966 1967 1968 1969 1970 1971 1972 1973 1974 1975 1976 1977 1978 1979 1980 1981 1982 1983 1984 1985 1986 1987 1988 1989 1990 1991 1992 1993 1994 1995 1996 1997 1998 1999 2000 2001 2002 2003 2004 2005 2006 2007 2008 2009 2010 2011 2012 2013 2014 2015 2016 2017 2018 2019 2020 2021 2022 2023 2024 2025 2026 2027 2028 2029 2030 2031 2032 2033 2034 2035 2036 2037 2038 2039 2040 2041 2042 2043 2044 2045 2046 2047 2048 2049 2050 2051 2052 2053 2054 2055 2056 2057 2058 2059 2060 2061 2062 2063 2064 2065 2066 2067 2068 2069 2070 2071 2072 2073 2074 2075 2076 2077 2078 2079 2080 2081 2082 2083 2084 2085 2086 2087 2088 2089 2090 2091 2092 2093 2094 2095 2096 2097 2098 2099 2100 2101 2102 2103 2104 2105 2106 2107 2108 2109 2110 2111 2112 2113 2114 2115 2116 2117 2118 2119 2120 2121 2122 2123 2124 2125 2126 2127 2128 2129 2130 2131 2132 2133 2134 2135 2136 2137 2138 2139 2140 2141 2142 2143 2144 2145 2146 2147 2148 2149 2150 2151 2152 2153 2154 2155 2156 2157 2158 2159 2160 2161 2162 2163 2164 2165 2166 2167 2168 2169 2170 2171 2172 2173 2174 2175 2176 2177 2178 2179 2180 2181 2182 2183 2184 2185 2186 2187 2188 2189 2190 2191 2192 2193 2194 2195 2196 2197 2198 2199 2200 2201 2202 2203 2204 2205 2206 2207 2208 2209 2210 2211 2212 2213 2214 2215 2216 2217 2218 2219 2220 2221 2222 2223 2224 2225 2226 2227 2228 2229 2230 2231 2232 2233 2234 2235 2236 2237 2238 2239 2240 2241 2242 2243 2244 2245 2246 2247 2248 2249 2250 2251 2252 2253 2254 2255 2256 2257 2258 2259 2260 2261 2262 2263 2264 2265 2266 2267 2268 2269 2270 2271 2272 2273 2274 2275 2276 2277 2278 2279 2280 2281 2282 2283 2284 2285 2286 2287 2288 2289 2290 2291 2292 2293 2294 2295 2296 2297 2298 2299 2300 2301 2302 2303 2304 2305 2306 2307 2308 2309 2310 2311 2312 2313 2314 2315 2316 2317 2318 2319 2320 2321 2322 2323 2324 2325 2326 2327 2328 2329 2330 2331 2332 2333 2334 2335 2336 2337 2338 2339 2340 2341 2342 2343 2344 2345 2346 2347 2348 2349 2350 2351 2352 2353 2354 2355 2356 2357 2358 2359 2360 2361 2362 2363 2364 2365 2366 2367 2368 2369 2370 2371 2372 2373 2374 2375 2376 2377 2378 2379 2380 2381 2382 2383 2384 2385 2386 2387 2388 2389 2390 2391 2392 2393 2394 2395 2396 2397 2398 2399 2400 2401 2402 2403 2404 2405 2406 2407 2408 2409 2410 2411 2412 2413 2414 2415 2416 2417 2418 2419 2420 2421 2422 2423 2424 2425 2426 2427 2428 2429 2430 2431 2432 2433 2434 2435 2436 2437 2438 2439 2440 2441 2442 2443 2444 2445 2446 2447 2448 2449 2450 2451 2452 2453 2454 2455 2456 2457 2458 2459 2460 2461 2462 2463 2464 2465 2466 2467 2468 2469 2470 2471 2472 2473 2474 2475 2476 2477 2478 2479 2480 2481 2482 2483 2484 2485 2486 2487 2488 2489 2490 2491 2492 2493 2494 2495 2496 2497 2498 2499 2500 2501 2502 2503 2504 2505 2506 2507 2508 2509 2510 2511 2512 2513 2514 2515 2516 2517 2518 2519 2520 2521 2522 2523 2524 2525 2526 2527 2528 2529 2530 2531 2532 2533 2534 2535 2536 2537 2538 2539 2540 2541 2542 2543 2544 2545 2546 2547 2548 2549 2550 2551 2552 2553 2554 2555 2556 2557 2558 2559 2560 2561 2562 2563 2564 2565 2566 2567 2568 2569 2570 2571 2572 2573 2574 2575 2576 2577 2578 2579 2580 2581 2582 2583 2584 2585 2586 2587 2588 2589 2590 2591 2592 2593 2594 2595 2596 2597 2598 2599 2600 2601 2602 2603 2604 2605 2606 2607 2608 2609 2610 2611 2612 2613 2614 2615 2616 2617 2618 2619 2620 2621 2622 2623 2624 2625 2626 2627 2628 2629 2630 2631 2632 2633 2634 2635 2636 2637 2638 2639 2640 2641 2642 2643 2644 2645 2646 2647 2648 2649 2650 2651 2652 2653 2654 2655 2656 2657 2658 2659 2660 2661 2662 2663 2664 2665 2666 2667 2668 2669 2670 2671 2672 2673 2674 2675 2676

CHEMICAL PROCESS AND PRODUCTION UNIT

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
5 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
10 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.

For the production of chlorine dioxide in small-scale units, such as for water
15 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.
20 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
25 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.

30 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;
- 35 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.

10 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, which hereby are incorporated as references.

The alkali metal chlorate is suitably fed to the reactor as an aqueous solution.
15 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).
25

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.
30

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 about 1 to about 6.5 moles/litre, preferably from about 3 to about
35

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 mmoles/litre, most preferably from about 0.5 to about 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 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 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 about 50 mmoles/litre, more preferably below about 5 mmoles/litre, most preferably below about 0.5 mmoles/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. US 6790427 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 US 6790427.

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 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:

25

- 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.

35

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 ClO_2 /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 ClO_2 per litre, depending on how efficient the eductor is. In order to produce a 10 grams ClO_2 /litre product solution 9 it may be suitable to add enough water to obtain a recycle stream 12 comprising about 7 grams ClO_2 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
CLAIMS

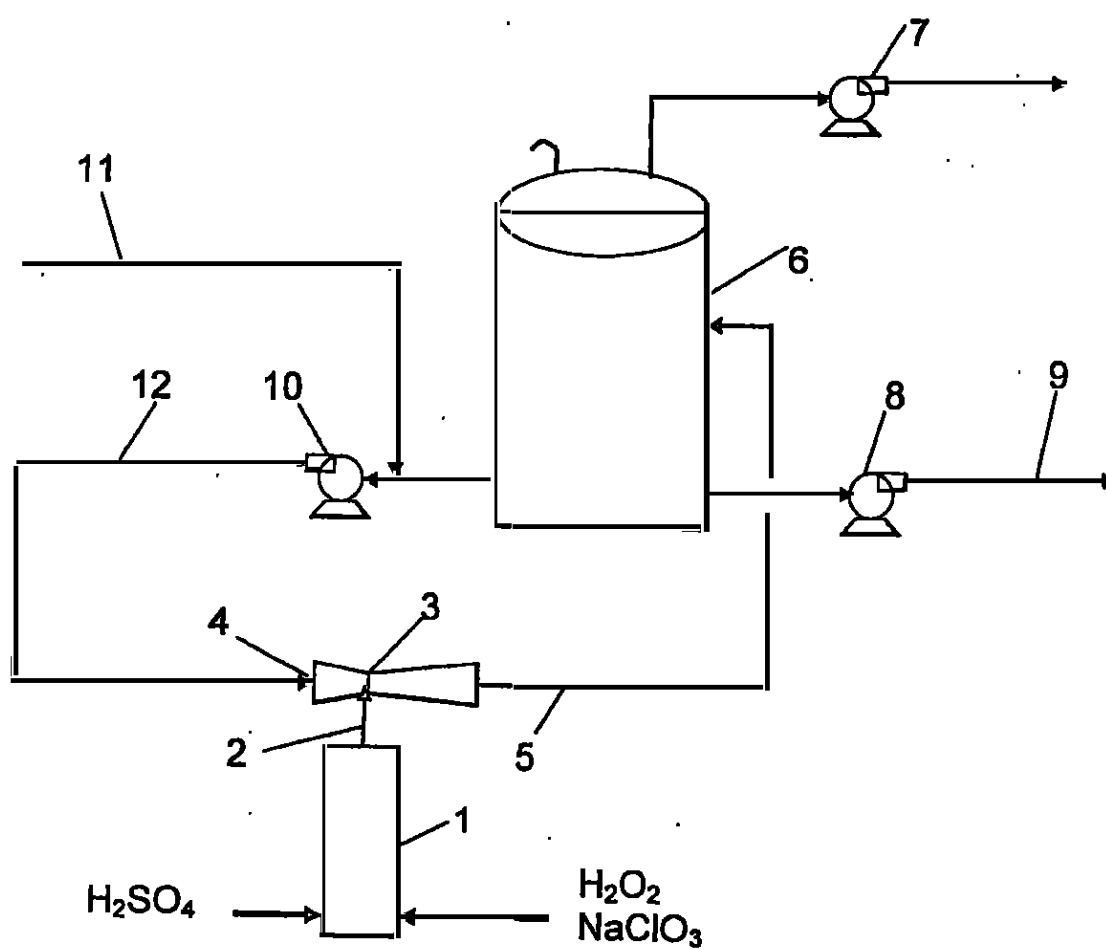
1. A process for the production of an aqueous solution comprising chlorine dioxide, said process comprising the steps of continuously:
- (a) feeding to a reactor an acid, hydrogen peroxide and alkali metal chlorate;
 - 5 (b) reacting the alkali metal chlorate with the acid and the hydrogen peroxide to 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;
 - 10 (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,
 - 15 (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 any one of the claims 1-2, wherein the water added
20 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/litre to about 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.
- 25 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 about 1 to about 20°C.
7. A process as claimed in any one of the claims 1-6, wherein from about 10 to
30 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.
- 35 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.

1/1



PROCESO QUÍMICO Y UNIDAD DE PRODUCCIÓN

La presente invención se relaciona con un proceso y una unidad de producción para la producción de una solución acuosa que comprende dióxido de cloro.

El dióxido de cloro se utiliza en varias aplicaciones tales como blanqueado de pulpa, blanqueado de grasa, purificación de agua y remoción de materiales orgánicos provenientes de desperdicios industriales. En razón a que el dióxido de cloro no es estable en almacenamiento, este es generalmente producido en el sitio.

En procesos a gran escala el dióxido de cloro es usualmente producido al hacer reaccionar un clorato de metal alcalino con un agente reductor en un medio de reacción acuoso. El dióxido de cloro se puede retirar del medio de reacción como un gas, como en el proceso descrito por ejemplo las patentes US 5091166, 5091167 y la patente EP 612686. Normalmente, el gas de dióxido de cloro es luego absorbido en el agua para formar una solución acuosa de esta. Estos procesos a gran escala son muy difíciles pero requieren un equipo de proceso y una instrumentación espaciosa.

Para la producción del dióxido de cloro en unidades a escala pequeña, tal como para purificaciones de aplicación de agua o pequeñas plantas de blanqueo es favorable no separar el dióxido de cloro del medio de reacción sino retirar un dióxido de cloro que contenga la solución directamente del reactor, opcionalmente después de la dilución con agua. Tales procesos se han vuelto en los años recientes comerciales y se describen en por ejemplo las patentes US 2833624,

4534952, 5895638, 6387344, 6790427, y la solicitud de patente US Publ. No. 2004/0175322 y Publ. No. 2003/0031621. El equipo de proceso y la instrumentación requerida son considerablemente menos espaciosa que en los procesos a gran escala descritos anteriormente. Sin embargo, subsiste la
5 necesidad de mejoras adicionales.

En el proceso con base en clorato de metal alcalino la solución que contiene dióxido de cloro se retira directamente del reactor, ha sido difícil obtener soluciones con tan alta concentración de dióxido de cloro como se desea para
10 muchas aplicaciones, como el blanqueado de papel de reciclamiento, el blanqueo de bagazo o el blanqueo de pulpa a escala pequeña.

Es un objeto de la invención suministrar un proceso simple que posibilite la producción directa de dióxido de cloro en una solución acuosa de altas
15 concentraciones.

Es otro objeto de la invención suministrar una unidad de producción para desarrollar el proceso.

Se ha encontrado posible de manera sorprendente cumplir estos objetos al
20 suministrar un proceso continuo para producir dióxido de cloro que comprende las etapas de continuamente:

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;

5 c) llevar la corriente del producto desde el reactor a una tovera eyectora y mezclarlo con una alimentación cinética de agua a la tovera eyectora y formar de esta manera una corriente de producto diluida;

d) remover el oxígeno de la corriente de producto diluida;

10

e) retirar parte de la corriente de producto diluida, antes, durante, o después de la etapa de remover el oxígeno;

f) agregar agua a la parte no retirada de la corriente de producto diluida para formar una corriente de reciclamiento; y

15

g) llevar la corriente de reciclamiento seductor y alimentarlo a este como agua cinética.

20

El reactor y la tovera eyectora se pueden operar como se describió en los documentos mencionados anteriormente de patentes US 2833624, 4334952, 5895638, 6387344, 679027 y la solicitud de patente US Publ. No. 2004/0175322 y Publ. No. 2003/0031621, que se incorporan de esta manera aquí como referencia.

25

Un clorato de metal alcalino es alimentado adecuadamente al reactor como una solución acuosa. El metal alcalino puede, por ejemplo, ser sodio, potasio o mezclas de estos, de los cuales el más preferido es el sodio. El ácido es

preferiblemente un mineral ácido tal como ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido nítrico, ácido perclórico o mezclas de estos, de los cuales el ácido sulfúrico es el más preferido. La proporción molar H_2O_2 a ClO_3 alimentada al reactor es adecuadamente desde aproximadamente 0.2:1 a aproximadamente 2.1

5 preferiblemente desde aproximadamente 0.5:1 a aproximadamente 1.5:1, más preferiblemente desde aproximadamente 0.5:1 a aproximadamente 1:1. El clorato de metal alcalino siempre contiene algo de cloro como una impureza, pero es completamente posible también alimentar más cloro al reactor, tal como cloruro de metal o ácido clorhídrico. Sin embargo, con el fin de minimizar la formación de

10 cloro, se prefiere mantener la cantidad de iones cloro alimentados al reactor bajos, adecuadamente por debajo de aproximadamente 1 mol %, preferiblemente por debajo de aproximadamente 0.1 un mol %, más preferiblemente menos de aproximadamente 0.05 mol %, más preferiblemente menos de aproximadamente 0.02 moles % de Cl de ClO_3^- (que incluye cloruro como una impureza en el clorato

15 y opcionalmente cloruro extra agregado).

En el caso del ácido sulfúrico se utiliza como un alimentador al reactor, este tiene preferiblemente una forma de concentración de aproximadamente 60 a aproximadamente 98% en peso, más preferiblemente desde aproximadamente 70

20 a aproximadamente 85% en peso y preferiblemente una temperatura desde 0 a aproximadamente 80°C, más preferiblemente desde aproximadamente 20 a aproximadamente 60°C. Preferiblemente desde aproximadamente 2 a aproximadamente 7kg de H_2SO_4 , más preferiblemente desde aproximadamente 3 a aproximadamente 5 kg de H_2SO_4 se alimenta por kg de ClO_2 producido. Con el

25 fin de utilizar el ácido sulfúrico de alta concentración, se describe una dilución y el esquema de enfriamiento como en la solicitud de patente US Publ. No. 2004/0175322 que se aplica preferiblemente.

En una modalidad particular preferida el clorato de meta alcalino y el peróxido de hidrógeno se alimentan al reactor en la forma de una solución acuosa premezclada, por ejemplo una composición como se describió en la US 6387344.

- 5 Tal como una composición puede ser una solución acuosa que comprenda desde aproximadamente 1 a 6.5 moles /litro, preferiblemente desde aproximadamente 3 a aproximadamente 6 moles/litro de clorato de metal alcalino, desde aproximadamente 1 a aproximadamente 7 moles/litro, preferiblemente desde aproximadamente 3 a aproximadamente 5 moles/litro del peróxido de hidrógeno
- 10 sobre al menos 1 de un coloide protector, un absorbedor de radical o un agente complejante basado en ácido fosfórico, en donde el pH de la solución acuosa adecuadamente es de aproximadamente 0.65 a aproximadamente 4, preferiblemente desde aproximadamente 1 a aproximadamente 3.5, más preferiblemente desde aproximadamente 1.5 a aproximadamente 3.
- 15 Preferiblemente, al menos un ácido fosfónico con base en el agente complejante está presente, preferiblemente en una cantidad desde aproximadamente 0.1 a aproximadamente 5 mmoles/litro, más preferiblemente desde aproximadamente 0.5 a aproximadamente 3 mmoles/litro. Si está presente un coloide protector, su concentración es preferiblemente desde aproximadamente 0.01 a
- 20 aproximadamente 0.5 moles/litro, más preferiblemente desde aproximadamente 0.02 a aproximadamente 0.05 moles/litro. Si está presente un absorbedor de radical, su concentración es preferiblemente desde aproximadamente 0.01 a aproximadamente 1 moles/litro, más preferiblemente desde aproximadamente 0.02 a aproximadamente 0.2 moles/litro. Las conclusiones particularmente
- 25 preferidas comprenden al menos un agente complejante basado en ácido fosfónico seleccionado del grupo que consiste de ácido 1-hidroxi etilideno-1,1-difosfónico, ácido 1-aminoetano-1,1-difosfónico, aminotri (ácido metilenofosfónico),

etileno diamina tetra (ácido metileno fosfónico), hexametileno diamina tetra (ácido metilenofosfónico), dietilenotriamina penta (ácido metilenofosfónico), ácido dietilenotriamina (ácido metilenofosfónico), ácidos 1-aminoalcano-1,1-difosfónico (tales como ácido morfolinometano ácido difosfónico, ácido N,N-dimetil aminodimetil difosfónico, ácido aminoetil difosfónico), los productos de reacción y las sales de estos, preferiblemente sales de sodio. Los productos protectores útiles incluyen compuestos de estaño, tales como estanato de metal alcalino, particularmente estanato de sodio ($\text{Na}_2(\text{Sn}(\text{OH})_6)$). Los absorbedores de radical útiles incluyen ácidos carboxílicos de piridina, tales como ácido 2,6-piridino dicarboxílico. Adecuadamente la cantidad de iones cloro está por debajo de aproximadamente 300 mmoles/litro, preferiblemente por debajo de aproximadamente 50 mmoles/litro, más preferiblemente por debajo de aproximadamente 5 mmoles/litro, más preferiblemente por debajo de aproximadamente 0.5 mmoles/litro.

La temperatura en el reactor es adecuadamente mantenida por debajo del punto de ebullición de los reactivos y la corriente del producto a una presión prevalerte, preferiblemente desde aproximadamente 30 a aproximadamente 20 80°C, más preferiblemente desde aproximadamente 30 a aproximadamente 60°C. La presión mantenida a aproximadamente 80°C, más preferiblemente desde aproximadamente 30 a aproximadamente 60°C. La presión mantenida dentro del reactor es adecuadamente ligeramente sub-atmosférica, preferiblemente desde aproximadamente 30 a aproximadamente 100 kPa absolutos, más preferiblemente desde aproximadamente 65 a aproximadamente 95 kPa absoluto.

El reactor puede comprender uno o varios recipientes, or ejemplo verticalmente dispuestos, horizontalmente o inclinados. Los reactivos se pueden

alimentar directamente al reactor o por vía de un dispositivo de mezcla separado. Adecuadamente el reactor es un recipiente de flujo pasante sustancialmente tubular o tubo, más preferiblemente que comprende medios para mezclar los reactivos de una manera sustancialmente uniforme. Tales medios para mezclar se describen en por ejemplo la US 6790427 y la solicitud de patente US Publ. No. 2004/0175322.

La longitud (en la dirección de flujo principal) del reactor utilizado es preferiblemente desde aproximadamente 150 a aproximadamente 1500 mm, más preferiblemente desde aproximadamente 300 a aproximadamente 900 mm. Se ha encontrado favorable utilizar un reactor sustancialmente tubular con un diámetro interior desde aproximadamente 25 a aproximadamente 300 mm, preferiblemente desde aproximadamente 50 a aproximadamente 150 mm. Es particularmente favorable utilizar un reactor sustancialmente tubular que tiene una proporción preferida de la longitud al diámetro interior desde aproximadamente 12:1 a aproximadamente 1:1, más preferiblemente desde aproximadamente 8:1 a aproximadamente 4:1. El tiempo de residencia promedio adecuado en el reactor es en la mayoría de los casos desde aproximadamente 1 a aproximadamente 60 segundos, preferiblemente desde aproximadamente 3 a aproximadamente 20 segundos. La reacción del clorato de metal alcalino, el ácido y el peróxido de hidrógeno resultan en la formación de una corriente de producto en el reactor, normalmente que comprende tanto líquido como espuma, y que contiene dióxido de cloro, oxígeno, la sal de metal alcalina y el ácido y, en la mayoría de los casos, algunos restantes químicos de alimentación no reaccionados. El dióxido de cloro del oxígeno pueden estar presentes ambos disueltos en el líquido y en las burbujas de gas. Si se utiliza ácido sulfúrico la sal de metal alcalino es una sal de sulfato. Se ha encontrado posible lograr un grado de conversión del clorato de

metal alcalino al dióxido de cloro desde aproximadamente 75% a 100%, preferiblemente desde aproximadamente 80 a 100%, más preferiblemente desde aproximadamente 95 a 100%.

5 Los químicos de aumentación incluyen ácido, clorato de metal alcalino y agente reductor, son preferiblemente alimentados cerrados a un extremo del reactor y la corriente de producto es retirada preferiblemente en el otro extremo del reactor.

10 La corriente de producto retirada del reactor, que incluye cualquier líquido, espuma y gas allí, es llevada a la tovera eyectora, preferiblemente con una fuerza de succión creada por la tovera eyectora. La corriente de producto es luego mezclada con la alimentación cinética de agua a la tovera eyectora para formar una corriente de producto diluida. Cualquier clase de eductor se puede utilizar, 15 aunque es particularmente preferido utilizar una tovera eyectora donde el agua cinética es llevada al flujo en de una manera al menos parcialmente en espiral o helicoidal como se describió en la US 6790427.

La corriente de producto diluida obtenida dla tovera eyectora aún 20 comprende dióxido de cloro, oxígeno y sal de metal alcalino del ácido. Al menos algo del oxígeno se debe remover por cualquiera medios adecuados, por ejemplo un separador de ciclón con una ventila de aire, un tubo de diámetro grande con una válvula con ventila de aire, un separador con un control de nivel y una válvula de ventila automática o cualquier otros medios existentes para separar gases 25 inertes como aire de corrientes de líquido. En una modalidad preferida la corriente de producto diluida se lleva a un tanque ventilado donde éste es mantenido un tiempo suficiente para que al menos algo del oxígeno se desprenda del líquido.

Con el fin de minimizar la pérdida de dióxido de cloro la temperatura en el tanque es preferiblemente mantenida desde aproximadamente 1 a aproximadamente 20°C, más preferiblemente desde aproximadamente 4 a aproximadamente 10°C.

5 Parte de la corriente de producto diluida, preferiblemente desde aproximadamente 10 a aproximadamente 90%, más preferiblemente desde aproximadamente 20 a aproximadamente 80% particularmente más preferiblemente desde aproximadamente 30 a aproximadamente 70%, es retirada y constituye el producto actual del proceso es decir, una solución acuosa que
10 comprende dióxido de cloro, preferiblemente en una concentración por encima de 4 gramos/litro. Esto se puede hacer antes, durante o después de la remoción del oxígeno. Si el oxígeno se remueve en un tanque ventilado, se prefiere retirar del mismo tanque la parte de la corriente de producto diluida que debe constituir el producto actual.

15

 El agua se agrega a la parte no retirada de la corriente del producto diluida para formar una corriente de reciclamiento, preferiblemente en una cantidad para dar una concentración de dióxido de cloro en la corriente de reciclamiento desde aproximadamente 2 a aproximadamente 12 gramos/litro, más preferiblemente
20 desde aproximadamente 3 a aproximadamente 6 gramos/litro. El agua agregada tiene preferiblemente una temperatura suficientemente baja para dar una temperatura en la corriente de reciclamiento por debajo de aproximadamente 20°C, preferiblemente por debajo de aproximadamente 15°C, más preferiblemente por debajo de aproximadamente 10°C, particularmente más preferiblemente por
25 debajo de aproximadamente 10°C. También posible utilizar otros medios de enfriamiento tal como los intercambiadores de calor o similares. No existe una temperatura límite inferior en tanto esta se no halla por debajo del punto de

congelamiento. La corriente de reciclamiento es entonces luego alimentada a la tovera eyectora como agua cinética y mezclada allí con la corriente del producto proveniente del reactor.

5 El proceso de la invención es particularmente adecuado para la producción de dióxido de cloro a escala pequeña, por ejemplo desde aproximadamente 0.5 a aproximadamente 250 kg ClO_2 /hr, preferiblemente desde aproximadamente 10 a aproximadamente 150 ClO_2 /hr. A menos de otros procesos basados en clorato operados sin una torre de absorción separada el proceso de la invención posibilita
10 la producción de soluciones de dióxido de cloro de alta concentración, por ejemplo desde aproximadamente 4 a aproximadamente 10 gramos/litro o más.

Una unidad de producción a escala pequeña típica de la invención normalmente incluye solamente un reactor, aunque es posible disponer varios, por
15 ejemplo hasta un total de 15 o más reactores en paralelo, por ejemplo como un manejo de tubos.

La invención se relaciona además con una unidad de producción para la producción de una solución acuosa que comprende dióxido de cloro, dicha unidad
20 comprende:

- a) Un reactor suministrado con una o más entradas de alimentación para ácido, peróxido de hidrógeno y clorato de metal alcalino;
- b) una tovera eyectora conectado al reactor y suministrado con una
25 entrada para agua cinética y medios para mezclar una corriente del producto desde el reactor con el agua cinética para obtener una corriente de producto diluida;

c) medios para remover el oxígeno de la corriente de producto diluida obtenida dla tovera 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
5 producto diluida para obtener una corriente de reciclamiento; y,

f) medios para alimentar la corriente de reciclamiento como agua cinética a la tovera eyectora.

Con relación a las características preferidas de la unidad de producción la
10 descripción anterior se refiere al proceso.

Una modalidad de la invención será descrita ahora con referencia a los dibujos incluidos. El alcance de la invención no está, sin embargo, limitado a esta modalidad.

15

La Figura muestra esquemáticamente un esquema del proceso de la invención.

En relación a la Figura, el ácido sulfúrico y una solución acuosa
20 premezclada de clorato de sodio y peróxido de hidrógeno se alimentan a un reactor tubular de flujo pasante vertical 1 y reaccionan allí para formar una corriente e producto 2 de un líquido y una espuma que comprende dióxido de cloro, oxígeno, sulfato de sodio y algún resto de ácido sulfúrico y clorato de sodio. Una tovera eyectora 13 suministra con agua cinética 4 y genera una presión
25 ligeramente sub-atmosférica llevando la corriente de producto por fuera del reactor 1 hacia la tovera eyectora 3 donde esta se mezcla con el agua cinética para formar una corriente de producto diluida 5, que es llevada a un tanque 6. Una

parte de la corriente de producto diluida es retirada del tanque por medio de una bomba 8 como un producto final 9, es decir, una solución acuosa que comprende dióxido de cloro. El tanque 6 suministra con un ventilador 7 expeliendo hacia afuera oxígeno que se dispara de la corriente de producto diluida en este. La parte

5 no retirada de la producción del producto diluida se lleva hacia fuera del tanque 6 por medio de la bomba 10 y se mezcla con agua fría 11, por ejemplo que tiene una temperatura de aproximadamente 1 a aproximadamente 20°C, preferiblemente desde aproximadamente 4 a aproximadamente 10°C, para formar una corriente de reciclamiento 12. El gas ventilado hacia fuera del tanque 6 bien puede contener

10 algo de dióxido de cloro y para minimizar las pérdidas de este es posible de curar el gas con agua para absorber la mayoría de dióxido de cloro (no mostrado en la Figura) y regresarlo a la corriente de producto diluida o a la corriente de reciclamiento. La corriente de reciclamiento 12 es regresada al reductor y alimentada a este como agua cinética 4. En un proceso que produce unos 6

15 gramos de ClO_2 /litro de solución de producto 9 debe ser adecuado agregar agua suficiente para obtener una corriente de reciclamiento 12 que comprende desde aproximadamente 3 a aproximadamente 4.5 gramos de ClO_2 /litro, dependiendo de que tan eficiente es la tovera eyectora. Con el fin de producir una solución de producto de 10 gramos de ClO_2 /litro puede ser adecuado agregar agua suficiente

20 para obtener una corriente de reciclamiento base 12 que comprende aproximadamente 7 gramos de ClO_2 /litro.

El equipo de proceso, que incluye el reactor 1, la tovera eyectora 3 y el tanque 6, son adecuadamente hechos de materiales resistentes a los químicos

25 con los cuales ellos están en contacto, tales como 1 o más de peróxido de hidrógeno. Clorato de sodio, ácido sulfúrico, hidróxido de sodio. Tales materiales incluyen, por ejemplo, vidrio, tantaló, titanio, plástico reforzado con fibra de vidrio,

fluoro plásticos como PVDF (fluoruro de polivinilideno)CPVC (polivinil cloruro clorinado), PTFE (politetrafluoro etileno), PFA (perfluoro alcoxi polímero), ECTFE (etileno clorotrifluoro etileno), o FEP (etileno propileno fluorilado), o el uso de estos materiales como un material de recubrimiento interior o un material estructural
5 como el acero inoxidable. Los cluoroplásticos son vendidos bajo los nombres comerciales Kynar®, Teflon®, o Halar®.

La invención será ilustrada adicionalmente a través del siguiente ejemplo el cual, sin embargo, no pretende limitar el alcance de este. Al menos que se
10 establezca otra cosa, todas las partes y porcentajes se refieren a las partes de porcentajes en peso.

EJEMPLO: se produjo dióxido de cloro del ácido sulfúrico y una mezcla de clorato de sodio y peróxido de hidrógeno en una planta como se describió en al
15 Figura. Una hora después de iniciar se observaron las siguientes condiciones:

Parte de operación: 45 kg/hr ClO₂

Concentración de la solución

del producto (9): 5.9 g/l ClO₂

20 Flujo de la solución

del producto (9): 7 m³/hr

Flujo de la corriente

de reciclamiento (12) : 26 m³/hr

Flujo del agua fría (11): 7.5 m³/hr

25 Temperatura del agua

fría (11): 10°C

Temperatura del tanque (6): 14°C

REIVINDICACIONES

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

5

(a) Alimentar a un reactor un ácido, peróxido de hidrógeno y 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,

10 oxígeno y la sal de metal alcalino del ácido;

(c) llevar dentro de la corriente de producto del reactor a una tovera eyectora y mezclarlo con una alimentación cinética de agua a la tovera eyectora y formar de esta manera una corriente de producto diluido;

(d) remover el oxígeno de la corriente de producto diluida;

15 (e) retirar parte de la corriente de producto diluida, antes, durante o después de la etapa de remover oxígeno;

(f) agregar agua a la parte no retirada de la corriente de producto diluida para formar una corriente de reciclamiento; y,

(g) llevar la corriente de reciclamiento a la tovera eyectora y alimentarlo a
20 este como agua cinética.

2. Un proceso como se reivindicó en la reivindicación 1, en donde el agua agregada para formar la corriente de reciclamiento tiene una temperatura suficientemente baja para dar una temperatura de la corriente de reciclamiento por
25 debajo de aproximadamente 20°C.

3. Un proceso como se reivindicó en una cualquiera de las reivindicaciones 1-2, en donde el agua agregada para formar la corriente de reciclamiento se agrega en una cantidad para dar una concentración de dióxido de cloro en la corriente de reciclamiento desde aproximadamente 2 gramos/litro a aproximadamente 12
5 gramos/litro.

4. Un proceso como se reivindicó en una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en donde la corriente de producto diluida se lleva a un tanque ventilado donde este es mantenido el tiempo suficiente para que al menos algo del oxígeno
10 escape.

5. Un proceso como se reivindicó en la reivindicación 4, en donde la parte de la corriente del producto diluida retirada de la etapa (6) se retira del tanque ventilado.

6. Un proceso como se reivindicó en una cualquiera de las reivindicaciones 4-5, en donde la temperatura en el tanque ventilado mantiene desde aproximadamente 1 a aproximadamente 20°C.

7. Un proceso como se reivindicó en una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en donde desde aproximadamente 10 a aproximadamente 90% de la corriente de producto diluida se retira de la tapa (e).

8. Un proceso como se reivindicó en una 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 como se reivindicó en una cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en donde el ácido es ácido sulfúrico.

10. Un proceso como se reivindicó en una cualquiera de las reivindicaciones 1-5 9, en donde el reactor es un recipiente o tubo de flujo pasante.

11. Un proceso como se reivindicó en una cualquiera de las reivindicaciones 1-10, en donde el ácido, el clorato de metal alcalino y el peróxido de hidrógeno se le ven tan cerca a un extremo del reactor mientras que la corriente del producto es 10 retirada en el otro extremo del reactor.

12. La unidad de producción para la producción de una solución que comprende dióxido de cloro, dicha unidad comprende:

(a) un reactor suministrado con una o más entradas de alimentación para 15 ácido, peróxido de hidrógeno y clorato de metal alcalino;

(b) una tovera eyectora conectado al reactor y suministrado con una entrada para agua cinética y medios para mezclar una corriente de producto desde el reactor con agua cinética para obtener una corriente de producto diluida;

(c) medios para remover el oxígeno de una corriente de producto diluida 20 obtenida dla tovera eyectora;

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

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

(f) medios para alimentar la corriente de reciclamiento como agua cinética a 25 la tovera eyectora.

PROCESO QUÍMICO Y UNIDAD DE PRODUCCIÓN

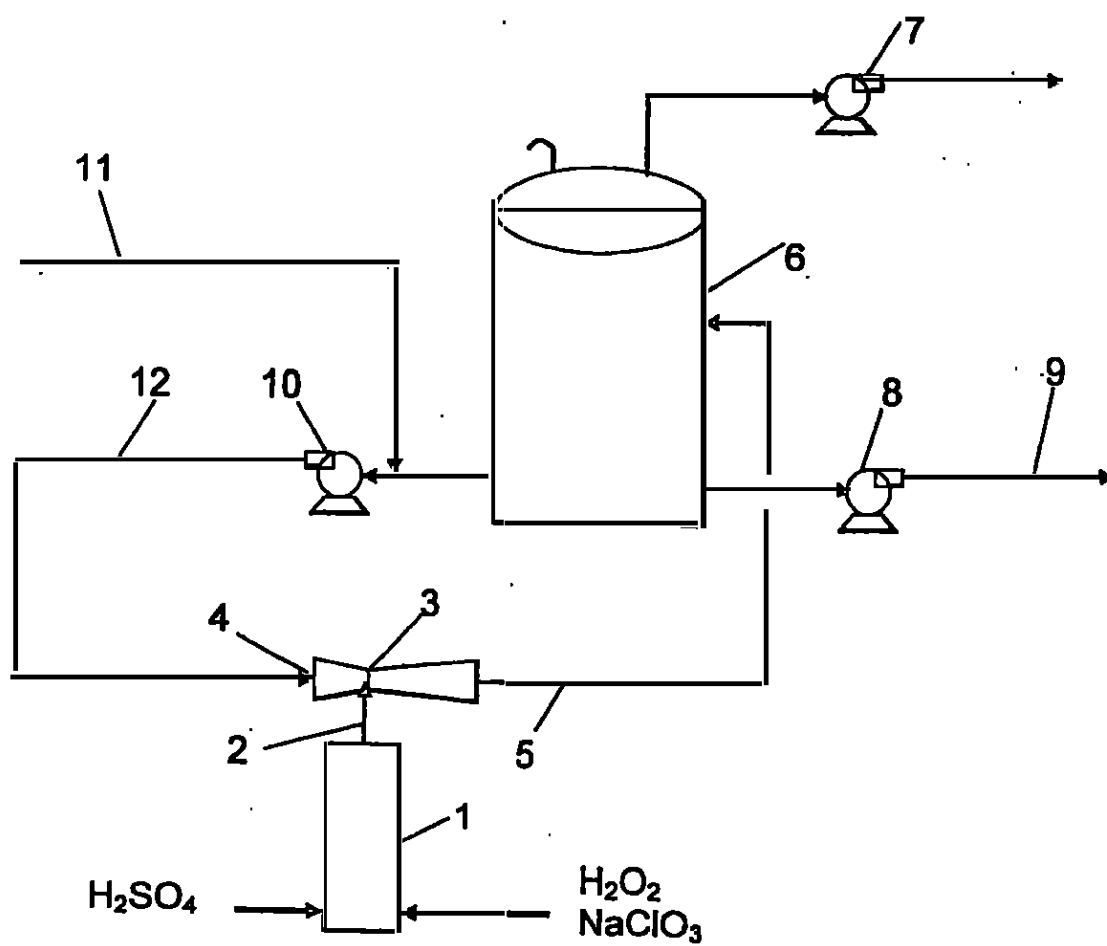
RESUMEN

5 La invención se relaciona con un proceso continuo para producir dióxido de cloro que comprende las etapas de continuamente: a) alimentar a un reactor (1) un ácido, peróxido de hidrógeno y un clorato de metal alcalino; b) hacer reaccionar un clorato de metal alcalino con el ácido y el peróxido de hidrógeno para formar una corriente de producto (2) con tener dióxido de cloro, oxígeno y una sal de metal

10 alcalino del ácido, c) llevar la corriente del producto desde el reactor a una tovera eyectora (3) y mezclarlo con la alimentación cinética de agua a la tovera eyectora y formar de esta manera una corriente de producto diluida; d) remover el oxígeno de la corriente de producto diluida; e) retirar parte de la corriente de producto diluida (9), antes, durante o después de la etapa de remover el oxígeno; f) agregar

15 agua (11) a la parte no retirada de la corriente de producto diluida para formar una corriente de reciclamiento (12); g) llevar la corriente de reciclamiento (12) a la tovera eyectora y alimentarla a este como agua cinética (4). La invención se relaciona además con una unidad de producción para la producción de una solución acuosa que comprende dióxido de cloro.

1/1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/SE2005/001703

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C01B11/02		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C01B		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US-6 790 427 B2 (CHARLES GARY ET AL) 9 January 2003 (2003-01-09) cited in the application the whole document	1,9-12
A	US 2003/031621 A1 (GRAVITT ALAN ET AL) 13 February 2003 (2003-02-13) cited in the application the whole document	1,9-12
A	US 2004/175322 A1 (WOODRUFF THOMAS E ET AL).9 September 2004 (2004-09-09) cited in the application the whole document	1,9-12
A	US 4 744 956 A (YANT ET AL) 17 May 1988 (1988-05-17) the whole document	12
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents :		
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance		
"E" earlier document but published on or after the International filing date		
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)		
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		
"P" document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed		
"T" later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention		
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone		
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.		
"&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the International search 20 February 2006		Date of mailing of the International search report 01/03/2006
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 851 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016		Authorized officer Engelen, K

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/SE2005/001703

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6790427	B2	14-09-2004	US 2003007899 A1 09-01-2003 US 2005084429 A1 21-04-2005
US 2003031621	A1	13-02-2003	NONE
US 2004175322	A1	09-09-2004	AU 2004218077 A1 16-09-2004 CA 2517079 A1 16-09-2004 EP 1599416 A1 30-11-2005 WO 2004078648 A1 16-09-2004
US 4744956	A	17-05-1988	NONE

 Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA		SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO DIVISION DE NUEVAS CREACIONES EXTRACTO PARA PUBLICACIÓN SOLICITUD DE PATENTE DE INVENCION PCT	
(21) N° de solicitud:		(51) Int Cl: C01B 11/02	
22) Fecha de solicitud:		(71) Solicitante(s) AKZO NOBEL N.V.	
(30) Prioridad	(31) Prioridad 60/633,130 05100143.6	(32) Fecha 06/12/2004 12/01/2005	(33) País US EP
		(72) Inventor(es) GARY CHARLES Y OTROS	
		(74) Apoderado: EMILIO FERRERO	
(85) Fecha limite inicio fase nacional:	06/07/2007		(87) Publicación internacional
(86) Datos relativos a la presentación de la solicitud PCT	Fecha de presentación de la solicitud: 11/11/2005		Fecha: 15/06/2006
No. de solicitud PCT/SE2005/001703		N° publicación: WO 2006/062456 A1	
(54) Titulo: PROCESO QUIMICO Y UNIDAD DE PRODUCCION			

Reivindicación(es):

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

(a) Alimentar a un reactor un ácido, peróxido de hidrógeno y 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 la sal de metal alcalino del ácido;

(c) llevar dentro de la corriente de producto del reactor a una tovera eyectora y mezclarlo con una alimentación cinética de agua a la tovera eyectora y formar de esta manera una corriente de producto diluido;

(d) remover el oxígeno de la corriente de producto diluida;

(e) retirar parte de la corriente de producto diluida, antes, durante o después de la etapa de remover oxígeno;

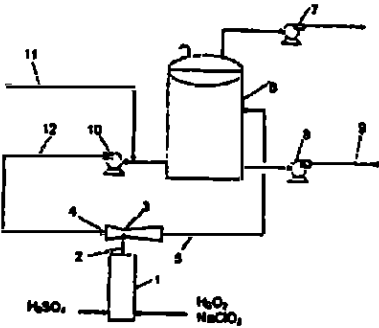
(f) agregar agua a la parte no retirada de la corriente de producto diluida para formar una corriente de reciclamiento;

y,

(g) llevar la corriente de reciclamiento a la tovera eyectora y alimentarlo a este como agua cinética.

2. Un proceso como se reivindicó en la reivindicación 1, en donde el agua agregada para formar la corriente de reciclamiento tiene una temperatura suficientemente baja para dar una temperatura de la corriente de reciclamiento por debajo de aproximadamente 20°C.

3. Un proceso como se reivindicó en una cualquiera de las reivindicaciones 1-2, en donde el agua agregada para formar la corriente de reciclamiento se agrega en una cantidad para dar una concentración de dióxido de cloro en la corriente de reciclamiento desde aproximadamente 2 gramos/litro a aproximadamente 12 gramos/litro.



Expediente No		07055076	No de Folio
Item		No de unidades	√
1	CD		
2	DVD		
3	REVISTA		
4	LIBRO		
5	PERIODICO		
6	DISQUETES		
7	SOBRE DE MANILA		
8	SOBRE BLANCO TAMAÑO CARTA	1	
9	SOBRE BLANCO TAMAÑO OFICIO		
10	OTROS:		

Observaciones:

Arte final

42

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 07-055076- -00000-0000

Fecha: 2007-05-31 16:36:40 Dep. 2020 NUECREACIONES
Tra. 11 PATENTEIYII Eva: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 41

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 07 - 32,704
FECHA : ABRIL 23 DE 2007

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
CAVELIER ABOGADOS	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	55800351	23/04/2007	39,336,000.00

***** C O N C E P T O *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	482,000.00
		TOTAL :	\$ 482,000.00

SON: CUATROCIENTOS OCHENTA Y DOS MIL PESOS

RESPONSABLE : 

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

6060 11214 841 042 9



No. 07-055076-00000-0000

Fecha: 2007-05-31 16:38:40

Dep. 2020 NUECREACIONES

Trá. 11 PATENTE(I)II

Eve: 378 FASENACIONALI

Act. 411 PRESENTACION

Folios: 41

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

REQUISITOS MINIMOS PARA ADMISION A TRAMITE PCT

PATENTE DE INVENCION

☒

MODELO DE UTILIDAD

☐

- ◆ Indicación de que se solicita la concesión de una patente ☒
- ◆ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud ☒
- ◆ Descripción de la invención ☒
- ◆ Dibujos de ser estos pertinentes ☐
- ◆ Comprobante de pago de las tasas establecidas ☒

COMPLETA ☒

INCOMPLETA ☐

DISEÑO INDUSTRIAL

☐

- ◆ Indicación de que se solicita el registro de Diseño Industrial ☐
- ◆ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud ☐
- ◆ Representación gráfica y fotográfica del Diseño Industrial o muestra del material que incorpora el diseño ☐
- ◆ Comprobante de pago de las tasas establecidas ☐

COMPLETA ☐

INCOMPLETA ☐

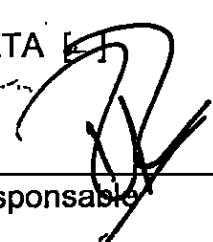
ESQUEMA DE TRAZADO

☐

- ◆ Indicación de que se solicita el registro de un Esquema de Trazado ☐
- ◆ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud ☐
- ◆ Representación gráfica del esquema trazado ☐
- ◆ Comprobante de pago de las tasas establecidas ☐

COMPLETA ☐

INCOMPLETA ☐

Firma Responsable 

Fecha _____

Carrera 13 No. 27-00 Piso 5, 7 y 10

Conmutador: 3 82 08 40

Fax: 350 52 20

E-mail: info@sic.gov.co

www.sic.gov.co

Bogotá, D.C., Colombia

424

REPUBLICA DE COLOMBIA
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

Bogotá,
2020

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

REFERENCIA	Radicación No.	07 55076
	Solicitud internacional	PCT/SE2005/001703
	Fecha inicio fase nacional	06/07/2007
	Trámite	11
	Evento	378
	Actuación	430
	Oficio No.	10142

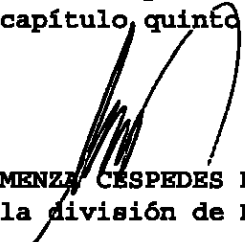
Como resultado del examen de forma, realizado con fundamento en el artículo 38 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, artículo 27 del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes (PCT), regla 51 bis del Reglamento y Circular Única de la Superintendencia de Industria y Comercio, se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

1. La solicitud no contiene la copia del documento en que consta la cesión del derecho a la patente del inventor al solicitante o a su causante. (Art. 26-k) Decisión 486. Cuando se trate de documentos otorgados en el extranjero, deben legalizarse de conformidad con lo dispuesto por los artículos 259 y 260 del Código de Procedimiento Civil.

2. El solicitante debe presentar un nuevo título que permita identificar la materia de la cual trata la solicitud, ya que el título relacionado no se encuentra con la precisión necesaria para identificar claramente el objeto de la solicitud de patente. (Regla 4.3 PCT, Art 26-27 D-486, Circular Única 5.2.9)

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

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


ALIX CARMONA CRESPEDES DE VERGEL
Jefe de la división de Nuevas Creaciones

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de fecha _____.
adpa11

100

100

100