



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

Organización y
Digitalización CSA Ltda

Delegatura de Propiedad Industrial
División de Nuevas Creaciones

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
INVENTARIO

SOLICITUD **PCT**
PATENTE DE INVENCION

21. EXPEDIENTE No. **08-46187**

54. TÍTULO AKZO NOBEL N. V.
PROCESO PARA LA PRODUCCION DE DIOXIDO DE CLORO

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. 08-046187- -00000-0000

 Fecha: 2008-05-07 17:35:33 Dep. 2020 NUECREACION
 Tra. 11 PATENTE IYII Eve: 379 FASENACIONAL II
 Act. 411 PRESENTACION Folios: 77

ción

**FORMULARIO UNICO DE SOLICITUD DE PATENTE
PCT**
ENTRADA EN FASE NACIONAL

10 Juno 2008

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 Holanda.

 Dirección: P. O. Box 9300,
 Velperweg 76/6824 BM,
 6800 Arnhem,
 Holanda

 Domicilio: Arnhem,
 Holanda

IDENTIFICACIÓN

 C.C. ☐ NIT ☐

 C.E. ☐ Otro ☐

Cual _____

Número _____

3

**REPRESENTANTE
O APODERADO**

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

IDENTIFICACIÓN

 C.C. ☒ NIT ☐

 C.E. ☐ Otro ☐

Cual _____

 Número 438.019 T.P 31.929

4

**INVENTOR (ES)
(72)**

 1. **Thomas E. WOODRUFF**
 1205 Trey Ct. Marietta,
 Georgia 30064,
 Estados Unidos de América

 3. **Gary A. CHARLES**
 4096 Tritt Homestead Drive,
 Marietta,
 Georgia 30062,
 Estados Unidos de América

 5. **Donald Fitzgerald MOLES**
 141 Walnut Hall Circle,
 Woodstock,
 Georgia 30189,
 Estados Unidos de América

 2. **Michael BURKE**
 4825 Sunset Trail,
 Cumming,
 Georgia 30040,
 Estados Unidos de América

 4. **Patrick S. BRYANT**
 408 Lovinggood Landing Dr.,
 Woodstock
 Georgia 30189,
 Estados Unidos de América

5

PCT (86)

 Solicitud Internacional No. PCT/SE2006/050393

 Fecha: 10 de octubre de 2006

 Publicación Internacional No. WO 2007/055646 A3

 Fecha: 18 de mayo de 2007

6

Título (54)
PROCESO PARA LA PRODUCCION DE DIOXIDO DE CLORO

7

Clasificación Internacional (51) C01B 011/002

8

Prioridad

 SI ☒ NO ☐

(33) Pais de Origen

US
EP

(32) Fecha

10 de noviembre de 2005
7 de diciembre de 2005

(31) Número de Solicitud

60/735.192
05111801.6

9

Comprobante de pago No.: 08-30,228
Fecha: 14 de abri de 2008

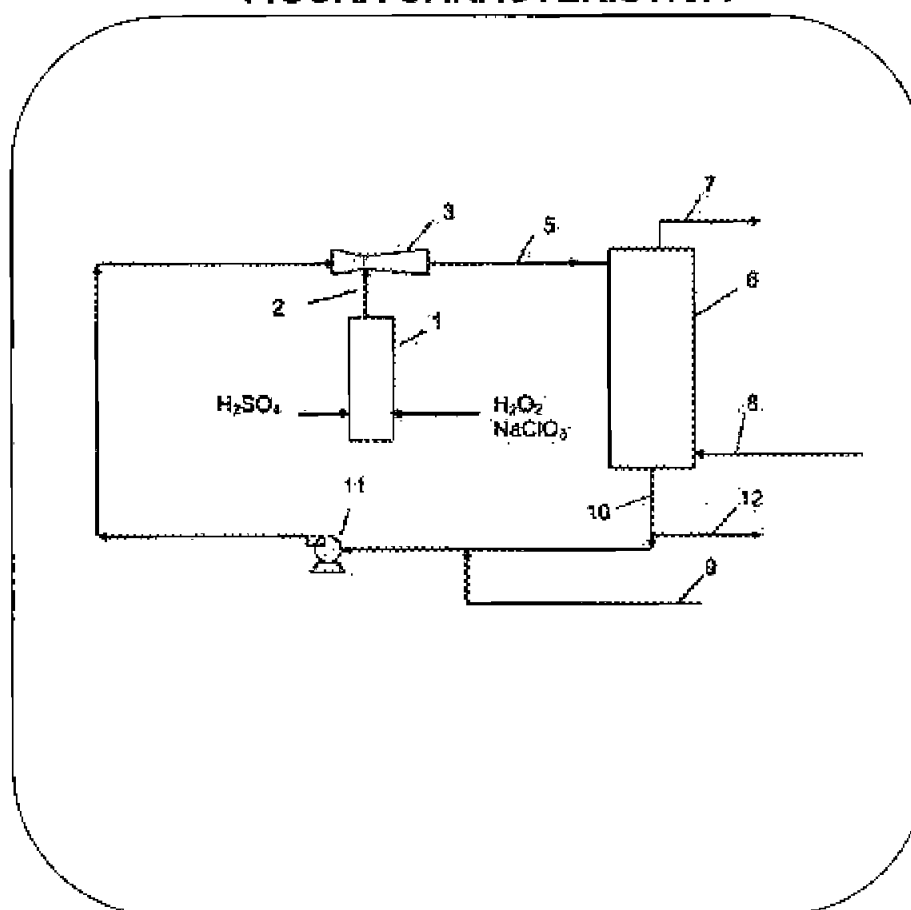
10

Anexos:

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud por \$ 501.000.00.
- ☐ Comprobante de pago por reivindicación de prioridad.
- ☒ Documento que acredita la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica.
- ☒ Poderes, si fuere el caso.
- ☒ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante.
- ☐ Declaraciones.
- ☐ Copia de la solicitud internacional. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☒ Traducción de la solicitud internacional al castellano. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☐ Copia del examen preliminar efectuado por la IPEA.
- ☐ Traducción del examen preliminar efectuado por la IPEA.
- ☐ De ser el caso, copia del contrato de acceso
- ☐ De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas.
- ☐ De ser el caso, certificado de depósito del material biológico
- ☒ Arte final 12x12
- ☐ De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionadas parcial o totalmente con la invención de esta solicitud
- ☒ Otros: VER HOJA DE DOCUMENTOS ANEXOS

11

FIGURA CARACTERÍSTICA



12

Solicito la concesión de la patente,

NOMBRE: EMILIO FERREROFIRMA: *Emilio Ferrero*

C.C. 438.019 de Usaquén T.P. 31.929

DOCUMENTOS ANEXOS

1. ☒ Publicación Internacional WO 2007/055646 A3

Descripción:

Páginas 9 en el idioma original

Páginas 21 en español

Reivindicaciones: Número (s) 15

Figuras: Número (s) 1

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

3. ☒ Extracto de publicación.

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

APOSTILLE

(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1. Country : Sweden

This public document

2. has been signed by Anne-Marie Bonde

3. acting in the capacity of Notary Public

4. bears the seal/stamp of

Notary Public in Stockholm

Certified.

5. at Stockholm

6. the 14.4.2005

7. by Björn Sandin

Notary Public

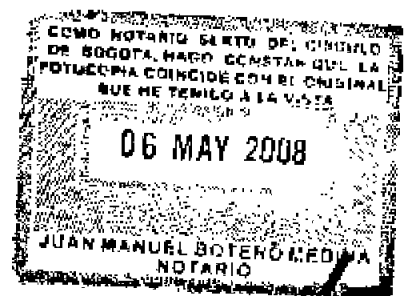
8. No 707

9. Seal/stamp:

10. Signature:



[Handwritten signature]



CAVELIER

ABOGADOS

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

179

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

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

REPRESENTACION Y PODER

REPRESENTATION AND POWER OF ATTORNEY

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

AKZO NOBEL N.V.

domiciliado (s) en/of

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

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

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

in due compliance with the terms of paragraph 1st. of article 543 of the Commercial Code, do hereby appoint EMILIO FERRERO, tpa. 31929; GONZALO PERDOMO, tpa. 831; LUZ CLEMENCIA DE PAEZ, tpa. 23555 and GERMAN CAVELIER, tpa. 832, domiciled at Carrera 4a N° 72-35, Bogotá, Colombia, the first as principal and the others as alternates, in the order of their appointment, as our representatives for all industrial property matters with faculty to receive notifications and to appoint attorneys in and out of Court. The first alternate shall replace the principal in case of his absence or of temporal or definitive impediment. The same rule will apply when the second alternate representative is to replace the first one, or when the third is to replace the first or second alternates in their turn, or both of them, second. In such cases, the principal representative, or the first or second alternates in their turn, or both of them, shall state their intention not to act as representatives through a declaration given before a Notary Public in Colombia, or before a Notary or another Public Official 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, and the more fact or its exercise shall be deemed to be 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

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

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

Dado y firmado hoy/Given and signed this

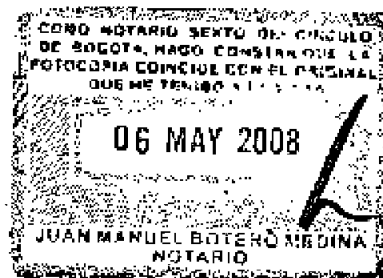
Stockholm, 14th April 2005

por/by

AKZO NOBEL N.V.

Firma/Signature

Johan NYANDER,
Authorized Signing Officer



7

2020

CERTIFICACION NOTARIAL (SOCIEDAD)

El infrascrito Notario Certifica: Que la firma que antecede

es auténtica; que el signatario desempeña actualmente el cargo de

de la compañía

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

que la dirección de dicha compañía es

y que el signatario tiene facultad para otorgar este documento.

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

Dado y firmado en

Ciudad

País

Hoy del mes de de 200

NOTARIAL CERTIFICATION (COMPANY)

The undersigned Notary certifies: That the preceding signature of

Johan Nyander

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

Authorized Signing Officer

of the company AKZO NOBEL N.V.

a company currently existing and organized under the laws of

The Netherlands

that the address is

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

The Netherlands

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

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

Given and signed in

City Stockholm

Country Sweden

This 14 day of April 2005

APOSTILLE

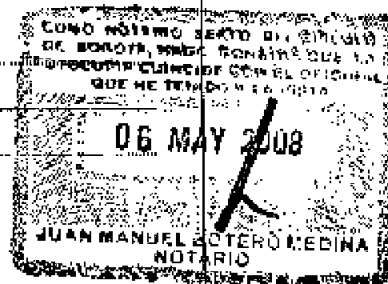
Anne-Marie Bonde

(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1. Country: This public document
2. has been signed by:
3. acting in the capacity of:
4. bears the seal/stamp of:

Certified

5. at:
6. the
7. by
8. No.
9. Seal/stamp
10. Signature



8

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

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

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

Firma

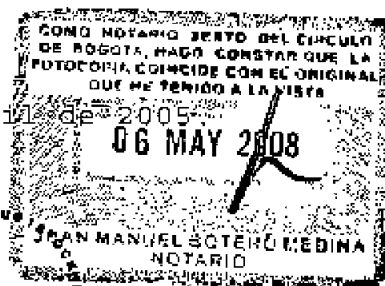
Firma Ilegible

Johan NYANDER,
Funcionario Signatario Autorizado

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

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

Firma Ilegible
Anne-Marie Bonde



APOSTILLA

(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1. País: Suecia

Este documento público

2. ha sido firmado por Anne-Marie Bonde

3. actuando en capacidad de Notario Público

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

Certificado

5. en Estocolmo

6. el 14.4.2005

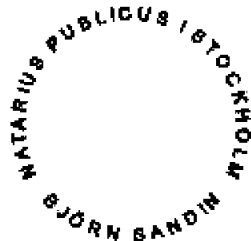
7. por Björn Sandin

Notario Público

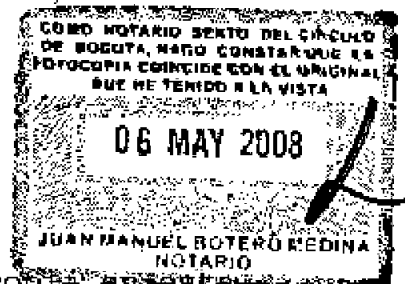
8. No. 707

9. Sello/estampilla

10. Firma:



Firma Ilegible



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

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

Diego F. Vargas
DIEGO F. VARGAS Z.

TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
ESPAÑOL - INGLÉS - INGLÉS - ESPAÑOL
RES. 0001 DE ENERO 4 DE 1999
MINISTERIO DE JUSTICIA

COMO NOTARIO SEXTO DEL CIRCUITO DE BOGOTA, PAGO CONSTAR QUE LA(S) FIRMA(S)
Diego Ferrer
Porgue
 CONCORDAN CON LA FIRMA REGISTRADA POR EL (ELLOS) EN ESTA NOTARIA
 SANTIAGO DE BOGOTA
 03 JUN 2005

NO SE ASUME RESPONSABILIDAD DEL TEXTO
 Jefe de Legalizaciones
 BOGOTA D.C.

MINISTERIO DE
 RELACIONES EXTERIORES

373584
 Diego Vargas
 YA FIRMA AUSENTE EN EL
 DOCUMENTO DESEMPERA
 LAS FUNCIONES INDICADAS

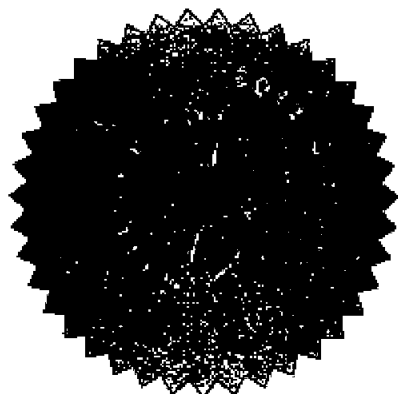
COMO NOTARIO SEXTO DEL CIRCUITO DE BOGOTA, PAGO CONSTAR QUE LA FOTOCOPIA COINCIDE CON EL ORIGINAL QUE HE TENIDO A LA VISTA
 06 MAY 2008
 JUAN MANUEL BOTERO PARRA
 NOTARIO

IN THE SUPERIOR COURT OF COBB COUNTY
STATE OF GEORGIA

CERTIFICATION OF NOTARY PUBLIC

I, BETH RICE, Deputy Clerk of the Superior Court in and for said county, and same being the court under which the notary hereinafter named holds HER appointment, do hereby certify that NANCY M FOWLER by and before whom the foregoing acknowledgement was taken was, at the time of taking the same, a notary public in and for the county of Cobb regularly commissioned and authorized by law to attest deeds and take acknowledgements.

EXPIRATION Witness, my hand and the seal of said
08-29-10 Court, this 28TH day of FEBRUARY,
2008.



Beth Rice

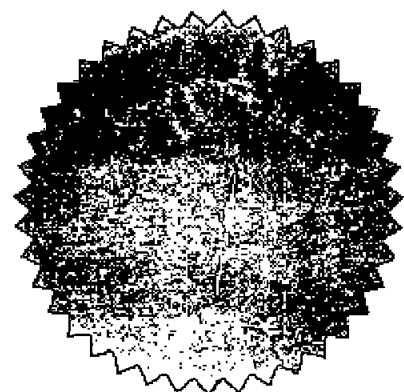
Deputy Clerk, Superior Court,
Cobb County, Georgia

CERTIFICATE OF JUDGE

GEORGIA, COBB COUNTY

I, GEORGE KREEGER, Judge of the Superior Court of Cobb County, Georgia, hereby certify that BETH RICE is a Deputy Clerk of said court, a Court of Record, and that the above attestation, subscribed by said Deputy is sufficient and in due form of Law, and that the signature thereto is genuine.

Witness, my hand and Official signature,
this 28TH day of FEBRUARY,
2008.



George Kreger

Judge, Superior Court
Cobb County, Georgia

CERTIFICATE OF CLERK

GEORGIA, COBB COUNTY

I, BETH RICE
Cobb County, Georgia,
GEORGE KREEGER
Georgia, is a
Said cert

1328

11

CO

CAVELIER

374

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

CESION

Yo, (nosotros) abajo firmado (s)

1.

2.

3.

4.

5.

domiciliado(s) en

1

2

3

4

5

declaro(amos) bajo juramento ser único(s) y verdadero(s)
inventor(es)
de la invención:

declaro(amos) así mismo que cedo(emos) y
transfiero(erimos), sin limitación, a favor de la sociedad

onstituida y existente de conformidad con las leyes de

domiciliada en

ASSIGNMENT

I (we), the undersigned

1. WOODRUFF, Thomas, E.,
American citizen

2. BURKE, Michael,
American citizen

3. CHARLES, Gary, A.,
American citizen

4. BRYANT, Patrick, S.,
American citizen

5. MOLES, Donald, Fitzgerald,
American citizen

of

1. 1205 Trey Ct. Marietta, GA 30064,
United States of America

2. 4825 Sunset Trail, Cumming, GA 30040,
United States of America

3. 4096 Tritt Homestead Drive, Marietta,
GA 30062, United States of America

4. 19407 W. 52nd Drive, Golden, CO 80403,
United States of America

5. 141 Walnut Hall Circle, Woodstock,
GA 30189, United States of America

state(s) under oath to be sole and true inventor(s) of the
invention:

**PROCESS FOR PRODUCTION OF
CHLORINE DIOXIDE**

state as well, that assign, without reservations or limitations in
favour of
AKZO NOBEL N.V.

a corporation constituted and existing in conformity with the
laws of

The Netherlands

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

todos los derechos inherentes a dicha invención y que la citada Compañía queda facultada para solicitar en su nombre la patente de invención correspondiente en la República de Colombia.

all rights inherent to said invention and that the above mentioned company hereby is enabled to apply, in its name, for the corresponding patent invention, in the Republic of Colombia

Firma/Signature:

Dado y firmado hoy/Given and signed this

_____ day of _____

en/in _____

1. WOODRUFF, Thomas, E.

Firma/Signature:

Dado y firmado hoy/Given and signed this

_____ day of _____

en/in _____

2. BURKE, Michael

Firma/Signature:

Dado y firmado hoy/Given and signed this

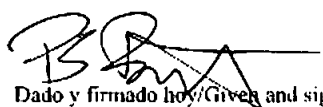
_____ day of _____

en/in _____

3. CHARLES, Gary, A.

Firma/Signature:

Dado y firmado hoy/Given and signed this


_____ day of February
en/in 2008

4. BRYANT, Patrick, S.

Firma/Signature:

Dado y firmado hoy/Given and signed this

_____ day of _____

en/in _____

5. MOLES, Donald, Fitzgerald

CERTIFICACIÓN NOTARIAL (INDIVIDUO)

A los ____ días del mes de ____
de 200 ____ Ante mí, Notario Público de

compareció(eron) personalmente _____

a quien(es) doy fe de conocer y me consta que es(son) la(s)
persona(s) firmante(s) del documento que precede, y quien(es)
tiene(n) capacidad legal para otorgarlo

SIGNATURE/SEAL _____

NOTARIO PÚBLICO-NOTARY PUBLIC _____

SIGNATURE/SEAL _____

NOTARIAL CERTIFICATION (INDIVIDUAL)

On this ____ day of ____
200 ____ before me, a Notary Public of

personally appeared _____

to me known, and known to me to be the person(s) who executed
that foregoing document, and who has(have) legal capacity to
execute it.

CERTIFICACIÓN NOTARIAL (INDIVIDUO)

A los ____ días del mes de ____
de 200 ____ Ante mí, Notario Público de

compareció(eron) personalmente _____

a quien(es) doy fe de conocer y me consta que es(son) la(s)
persona(s) firmante(s) del documento que precede, y quien(es)
tiene(n) capacidad legal para otorgarlo

NOTARIAL CERTIFICATION (INDIVIDUAL)

On this ____ day of ____
200 ____ before me, a Notary Public of

personally appeared _____

to me known, and known to me to be the person(s) who executed
that foregoing document, and who has(have) legal capacity to
execute it.

CERTIFICACIÓN NOTARIAL (INDIVIDUO)

A los ____ días del mes de ____
de 200 ____ Ante mí, Notario Público de

compareció(eron) personalmente _____

a quien(es) doy fe de conocer y me consta que es(son) la(s)
persona(s) firmante(s) del documento que precede, y quien(es)
tiene(n) capacidad legal para otorgarlo

NOTARIAL CERTIFICATION (INDIVIDUAL)

On this ____ day of ____
200 ____ before me, a Notary Public of

personally appeared _____

to me known, and known to me to be the person(s) who executed
that foregoing document, and who has(have) legal capacity to
execute it.



APOSTILLE

(Convention de La Haye du 5 Octobre 1961)

1. Country: United States of America

This public document

2. has been signed by FREYA L OLSON

3. acting in the capacity of Notary Public, State of Colorado

4. bears the seal/stamp of FREYA L OLSON, Notary Public, State of Colorado

CERTIFIED

5. at Denver, Colorado

6. this 28th Day of February, 2008.

7. By MIKE COFFMAN, Secretary of State, State of Colorado

8. Certificate Number 155077

9. (OFFICIAL SEAL)

10. Signature:

5. at:	6. the
7. by	
8. No.	
9. Seal/stamp	10. Signature

TRADUCCIÓN OFICIAL 105/2008 DE UN DOCUMENTO EN INGLÉS Y EN ESPAÑOL, REALIZADA POR EDUARDO CALADO NOGUERA, TRADUCTOR OFICIAL AUTORIZADO POR RESOLUCIÓN 541 DEL 27 DE FEBRERO DE 1976 POR EL MINISTERIO DE JUSTICIA Y DEBIDAMENTE REGISTRADO ANTE EL MINISTERIO DE RELACIONES EXTERIORES DE COLOMBIA. DE ACUERDO CON DICHO DOCUMENTO 1) **WOODRUFF THOMAS E., ciudadano estadounidense,** 2) **BURKE, MICHAEL, ciudadano estadounidense;** 3) **CHARLES GARY, A, ciudadano estadounidense;** 4) **BRYANT, PATRICK S., ciudadano estadounidense;** Y 5) **MOLES, DONALD, FITZGERALD, ciudadano estadounidense** RESIDENTES RESPECTIVAMENTE EN 1) 1205 TREY CT. MARIETTA, GA 30064, ESTADOS UNIDOS DE AMÉRICA; 2) 4825 SUNSET TRAIL, CUMMING, GA 30064 ; 3) 4096 TRITT HOMESTEAD DRIVE, MARIETTA, GA 30062, ESTADOS UNIDOS DE AMÉRICA 4) 19407 W. 52ND DRIVE, GOLDEN CO 80403, ESTADOS UNIDOS DE AMÉRICA 5) 141 WALNUT HALL CIRCLE, WOODSTOCK, GA 30189, ESTADOS UNIDOS DE AMÉRICA DECLARAN BAJO JURAMENTO SER LOS INVENTORES ÚNICOS Y VERDADEROS DE LA INVENCION **PROCESO PARA LA PRODUCCIÓN DE DIOXIDO DE CLORO.** ADEMÁS QUE CEDEN SIN RESERVAS NI LIMITACIONES EN FAVOR DE **AKZO NOBEL N.V.,** UNA SOCIEDAD CONSTITUIDA Y EXISTENTE DE CONFORMIDAD CON LAS LEYES DE LOS PAISES BAJOS, DE P.O. BOX 9300, NL-6800 SB ARNHEM, PAISES BAJOS, TODOS LOS DERECHOS INHERENTES A DICHA INVENCION Y QUE LA CITADA COMPAÑIA QUEDA FACULTADA PARA SOLICITAR EN SU NOMBRE LA PATENTE CORRESPONDIENTE EN LA REPÚBLICA DE COLOMBIA. DADO Y FIRMADO por PATRICK S. BRYANT, EL 21 DE FEBRERO DE 2008.

HAY 1 CERTIFICACION NOTARIAL DE FECHA 21 DE FEBRERO DE 2008 PARA AUTENTICAR LA FIRMA DEL INVENTOR ARRIBA MENCIONADO Y SU

CAPACIDAD PARA COMPROMETER LA EMPRESA CESIONARIA, FIRMADA POR
FREYA L OLSON, NOTARIO PÚBLICO.

CORTE SUPERIOR DEL CONDADO COBB, ESTADO DE GEORGIA

CERTIFICACIÓN DE NOTARIO PÚBLICO

Yo, BETH RICE, oficial de la corte superior de dicho condado, la cual es una corte en la cual el notario nombrado a continuación ha sido nombrado, certifico que NANCY M FOWLER ante quien se tomó el reconocimiento precedente, era al momento de tomar el mismo, notario público para el condado de Cobb regularmente nombrado y autorizado para certificar escrituras y tomar reconocimientos.

Atestiguo mediante mi firma y sello de dicha corte hoy 28 de febrero de 2008. Firmado: BETH RICE, oficial suplente, corte superior, condado de Cobb, Georgia

CERTIFICACION DE JUEZ

Condado de Cobb, Georgia

Yo George Kreeger, juzgado de la corte superior del condado de Cobb Georgia, por la presente certifico que BETH RICE es un oficial suplente de dicha corte, que es un tribunal de registro y que la certificación anterior, firmada por dicho suplente está en debida forma legal y que la firma en la misma es genuina.

Atestiguo con mi firma y sello oficiales hoy 28 de febrero de 2008. Firmado: George Kreeger, juez, corte superior, condado Cobb, Georgia

CERTIFICACIÓN DE OFICIAL

GEORGIA, CONDADO COBB

Yo, BETH RICE, oficial suplente de la corte superior del condado Cobb Georgia, por la presente certifico que la declaración anterior de George KREEGER juez de la corte

superior del condado Cobb, Georgia, es una firma genuina, y es de un juez de dicha corte, corte de registro y que dicho certificado se expide en forma legal debida.

Expedido bajo mi firma y sello oficiales hoy 28 de febrero de 2008. Firmado: BETH RICE, oficial suplente, corte superior, Condado Cobb, Georgia.

ESTADO DE COLORADO

1876

APOSTILLA

(CONVENCIÓN DE LA HAYA DEL 5 DE OCTUBRE DE 1961)

1. PAÍS: ESTADOS UNIDOS DE AMÉRICA

Este documento público

2. ha sido firmado por FREYA L OLSON

3. quien actúa en su calidad de NOTARIO PÚBLICO, ESTADO DE COLORADO

4. lleva el sello/estampilla de FREYA L OLSON, notario público, estado de Colorado

CERTIFICADO

5. en Denver, Colorado 6. el 28 de febrero de 2008

7. por MIKE COFFMAN, SECRETARIO DE ESTADO, ESTADO DE COLORADO

8. Certificación número 155077

9. Sello oficial: DATO EN BLANCO

10. Firma: MIKE COFFMAN

ECN\ECN\ID-124810\WPCL002G

Bogotá, 28 de abril de 2008.

Edmundo Calado N.
Edmundo Calado Noguera
•TRADUCTOR OFICIAL
ECN - ESTADO DE COLOMBIA
Ecs. 341 Febrero 20 1970

**GEORGIA SUPERIOR COURT
CLERKS' COOPERATIVE AUTHORITY**

Notary Division

*1875 Century Boulevard, Suite 100
Atlanta, Georgia 30345*

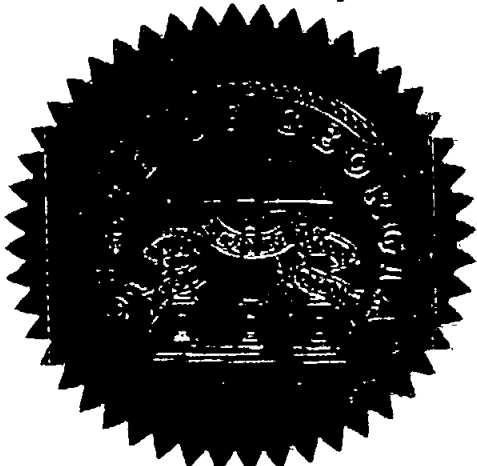
APOSTILLE

(Convention de La Haye du 5 Octobre 1961)

1. Country: **UNITED STATES OF AMERICA**
2. This public document
has been signed by **NANCY M FOWLER**
3. acting in the capacity of **NOTARY PUBLIC, STATE OF GEORGIA**
4. bears the seal/stamp of **NANCY M FOWLER
NOTARY PUBLIC
COBB COUNTY, GEORGIA**
5. at **ATLANTA, GEORGIA**
6. the **4TH DAY OF MARCH, 2008**
7. by **GEORGIA SUPERIOR COURT CLERKS' COOPERATIVE AUTHORITY**
8. No. **1-204066**

9. Seal/Stamp

10. Signature:



**DAVID R. WILLIAMS
EXECUTIVE DIRECTOR**

CAVELIER

374

ABOGADOS

EDIFICIO SISKI

CARRERA 4a N° 72-35

BOGOTA, 8 - COLOMBIA

CESION

Yo, (nosotros) abajo firmado (s)

1.

2.

3.

4.

5.

domiciliado(s) en

1

2

3

4

5

declaro(amos) bajo juramento ser único(s) y verdadero(s)
inventor(es)

de la invención:

declaro(amos) así mismo que cedo(amos) y
transfiero(erimos), sin limitación, a favor de la sociedad

onstituida y existente de conformidad con las leyes de

domiciliada en

ASSIGNMENT

I (we), the undersigned

1. WOODRUFF, Thomas, E.,
American citizen

2. BURKE, Michael,
American citizen

3. CHARLES, Gary, A.,
American citizen

4. BRYANT, Patrick, S.,
American citizen

5. MOLES, Donald, Fitzgerald,
American citizen

of

1. 1205 Trey Ct. Marietta, GA 30064,
United States of America

2. 4825 Sunset Trail, Cumming, GA 30040,
United States of America

3. 4096 Tritt Homestead Drive, Marietta,
GA 30062, United States of America

4. 19407 W. 52nd Drive, Golden, CO 80403,
United States of America

5. 141 Walnut Hall Circle, Woodstock,
GA 30189, United States of America

state(s) under oath to be sole and true inventor(s) of the
invention:

PROCESS FOR PRODUCTION OF CHLORINE DIOXIDE

state as well, that assign, without reservations or limitations in
favour of
AKZO NOBEL N.V.

a corporation constituted and existing in conformity with the
laws of

The Netherlands

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

todos los derechos inherentes a dicha invención y que la citada Compañía queda facultada para solicitar en su nombre la patente de invención correspondiente en la República de Colombia.

all rights inherent to said invention and that the above mentioned company hereby is enabled to apply, in its name, for the corresponding patent invention, in the Republic of Colombia

Firma/Signature:

Dado y firmado hoy/Given and signed this
20 day of February
 en/in 2008 Thomas E Woodruff

1. WOODRUFF, Thomas, E.

Firma/Signature:

Dado y firmado hoy/Given and signed this
20 day of February
 en/in 2008 Michael Burke

2. BURKE, Michael

Firma/Signature:

Dado y firmado hoy/Given and signed this
20 day of Feb
 en/in 2008 Gary A Charles

3. CHARLES, Gary, A.

Firma/Signature:

Dado y firmado hoy/Given and signed this
 _____ day of _____
 en/in _____

4. BRYANT, Patrick, S.

Firma/Signature:

Dado y firmado hoy/Given and signed this
20 day of Feb.
 en/in 2008 Donald F. Moles

5. MOLES, Donald, Fitzgerald

CERTIFICACIÓN NOTARIAL (INDIVIDUO)

A los _____ días del mes de _____
de 200 ____ Ante mí, Notario Público de _____

compareció(eron) personalmente _____

a quien(es) doy fe de conocer y me consta que es(son) la(s)
persona(s) firmante(s) del documento que precede, y quien(es)
tiene(n) capacidad legal para otorgarlo

Notario Público

NOTARIO PÚBLICO-NOTARY PUBLIC

NOTARIAL CERTIFICATION (INDIVIDUAL)

On this 20 day of Feb
200 8 before me, a Notary Public of

Cobb County of Georgia

personally appeared _____

Thomas E. Woodruff

to me known, and known to me to be the person(s) who executed
that foregoing document, and who has(have) legal capacity to
execute it.

MY COMMISSION EXPIRES
AUGUST 29, 2010

Nancy M Fowler

CERTIFICACIÓN NOTARIAL (INDIVIDUO)

A los _____ días del mes de _____
de 200 ____ Ante mí, Notario Público de _____

compareció(eron) personalmente _____

a quien(es) doy fe de conocer y me consta que es(son) la(s)
persona(s) firmante(s) del documento que precede, y quien(es)
tiene(n) capacidad legal para otorgarlo

CERTIFICACIÓN NOTARIAL (INDIVIDUO)

A los _____ días del mes de _____
de 200 ____ Ante mí, Notario Público de _____

compareció(eron) personalmente _____

a quien(es) doy fe de conocer y me consta que es(son) la(s)
persona(s) firmante(s) del documento que precede, y quien(es)
tiene(n) capacidad legal para otorgarlo

NOTARIAL CERTIFICATION (INDIVIDUAL)

On this 20 day of Feb
200 8 before me, a Notary Public of

Cobb County of Georgia

personally appeared _____

Michael Burke

to me known, and known to me to be the person(s) who executed
that foregoing document, and who has(have) legal capacity to
execute it.

MY COMMISSION EXPIRES
AUGUST 29, 2010

Nancy M Fowler

NOTARIAL CERTIFICATION (INDIVIDUAL)

On this 20 day of Feb
200 8 before me, a Notary Public of

Cobb County of Georgia

personally appeared _____

Gary Charles

to me known, and known to me to be the person(s) who executed
that foregoing document, and who has(have) legal capacity to
execute it.

MY COMMISSION EXPIRES
AUGUST 29, 2010

Nancy M Fowler

CERTIFICACIÓN NOTARIAL (INDIVIDUO)

A los _____ días del mes de _____
de 200 ____ Ante mí, Notario Público de _____

compareció(eron) personalmente _____

a quien(es) doy fe de conocer y me consta que es(son) la(s)
persona(s) firmante(s) del documento que precede, y quien(es)
tiene(n) capacidad legal para otorgarlo

NOTARIAL CERTIFICATION (INDIVIDUAL)

On this 20 day of Feb
200 8 before me, a Notary Public of _____

Cobb County of Georgia
personally appeared _____

Dando F. Mdes

to me known, and known to me to be the person(s) who executed
that foregoing document, and who has(have) legal capacity to
execute it.

MY COMMISSION EXPIRES

AUGUST 29, 2010

Nancy M Fowler

CERTIFICACIÓN NOTARIAL (INDIVIDUO)

On this _____ day of _____
Ante mí, Notario Público de _____

200 ____ before me, a Notary Public of _____

personally appeared _____

a quien(es) doy fe de conocer y me consta que es(son) la(s)
persona(s) firmante(s) del documento que precede, y quien(es)
tiene(n) capacidad legal para otorgarlo

NOTARIAL CERTIFICATION (INDIVIDUAL)

to me known, and known to me to be the person(s) who executed
that foregoing document, and who has(have) legal capacity to
execute it.

APOSTILLE

(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1. Country: _____
This public document
2. has been signed by: _____
3. acting in the capacity of: _____
4. bears the seal/stamp of: _____

Certified

5. at: _____
6. the _____
7. by _____
8. No. _____
9. Seal/stamp _____
10. Signature _____

TRADUCCIÓN OFICIAL 104/2008 DE UN DOCUMENTO EN INGLÉS Y EN ESPAÑOL, REALIZADA POR EDUARDO CALADO NOGUERA, TRADUCTOR OFICIAL AUTORIZADO POR RESOLUCIÓN 541 DEL 27 DE FEBRERO DE 1976 POR EL MINISTERIO DE JUSTICIA Y DEBIDAMENTE REGISTRADO ANTE EL MINISTERIO DE RELACIONES EXTERIORES DE COLOMBIA. DE ACUERDO CON DICHO DOCUMENTO 1) **WOODRUFF THOMAS E.**, ciudadano estadounidense, 2) **BURKE, MICHAEL**, ciudadano estadounidense; 3) **CHARLES GARY, A.**, ciudadano estadounidense; 4) **BRYANT, PATRICK S.**, ciudadano estadounidense; Y 5) **MOLES, DONALD, FITZGERALD**, ciudadano estadounidense RESIDENTES RESPECTIVAMENTE EN 1) 1205 TREY CT. MARIETTA, GA 30064, ESTADOS UNIDOS DE AMÉRICA; 2) 4825 SUNSET TRAIL, CUMMING, GA 30064 ; 3) 4096 TRITT HOMESTEAD DRIVE, MARIETTA, GA 30062, ESTADOS UNIDOS DE AMÉRICA 4) 19407 W. 52ND DRIVE, GOLDEN CO 80403, ESTADOS UNIDOS DE AMÉRICA 5) 141 WALNUT HALL CIRCLE, WOODSTOCK, GA 30189, ESTADOS UNIDOS DE AMÉRICA DECLARAN BAJO JURAMENTO SER LOS INVENTORES ÚNICOS Y VERDADEROS DE LA INVENCION **PROCESO PARA LA PRODUCCIÓN DE DIOXIDO DE CLORO.** ADEMÁS QUE CEDEN SIN RESERVAS NI LIMITACIONES EN FAVOR DE **AKZO NOBEL N.V.**, UNA SOCIEDAD CONSTITUIDA Y EXISTENTE DE CONFORMIDAD CON LAS LEYES DE LOS PAISES BAJOS, DE P.O. BOX 9300, NL-6800 SB ARNHEM, PAISES BAJOS, TODOS LOS DERECHOS INHERENTES A DICHA INVENCION Y QUE LA CITADA COMPAÑIA QUEDA FACULTADA PARA SOLICITAR EN SU NOMBRE LA PATENTE CORRESPONDIENTE EN LA REPUBLICA DE COLOMBIA. DADO Y FIRMADO POR TODOS LOS INVENTORES ARRIBA NOMBRADOS CON EXCEPCION DE PATRICK S. BRYANT, EL 20 DE FEBRERO DE 2008.

HAY 4 CERTIFICACIONES NOTARIALES DEL MISMO TENOR Y DE FECHA 20 DE FEBRERO DE 2008 PARA AUTENTICAR LAS FIRMAS DE LOS

CUATRO INVENTORES Y SU CAPACIDAD PARA COMPROMETER LA EMPRESA
CESIONARIA, TODAS FIRMADAS POR NANCY M FOWLER, NOTARIA.

CORTE SUPERIOR DE GEORGIA, COOPERATIVA DE OFICIALES

DIVISION NOTARIAL, 1875 CENTURY BOULEVARD, SUITE 100, ATLANTA
GEORGIA 30345.

APOSTILLA

(CONVENCIÓN DE LA HAYA DEL 5 DE OCTUBRE DE 1961)

1. PAÍS: ESTADOS UNIDOS DE AMÉRICA

Este documento público

2. ha sido firmado por NANCY M FOWLER

3. quien actúa en su calidad de NOTARIO PÚBLICO, ESTADO DE
GEORGIA

4. lleva el sello/estampilla NANCY M FOWLER, NOTARIO PÚBLICO,
CONDADO, CONDADO COBB, GEORGIA

CERTIFICADO

5. en ATLANTA, GEORGIA 6. el 4 de marzo de 2008

7. por la COOPERATIVA DE OFICIALES DE CORTE, CORTE SUPERIOR
DE GEORGIA

8. No. I-204066

9. Sello/estampilla: SELLO REALZADO (GRAN SELLO DEL ESTADO DE
GEORGIA)

10. Firma: DAVID R. WILLIAMS, DIRECTOR EJECUTIVO

ECN\ECN\ID-124804\WPCL002G

COLO-11214-841-045-2

Bogotá, 28 de abril de 2008.

Eduardo Calado
Eduardo Calado Becerra
"TRADUCTOR OFICIAL"
COLOMBIA - ESPAÑA
Des. 541 Febrero de 1978

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

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
18 May 2007 (18.05.2007)

PCT

(10) International Publication Number
WO 2007/055646 A3(51) International Patent Classification:
C01B 11/02 (2006.01)(21) International Application Number:
PCT/SE2006/050393

(22) International Filing Date: 10 October 2006 (10.10.2006)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
60/735,192 10 November 2005 (10.11.2005) US
05111801.6 7 December 2005 (07.12.2005) EP(71) Applicant (for all designated States except US): **AKZO NOBEL N.V.** [NL/NL]; P.O. Box 9300, (velperweg 76 / 6824 BM), NL-6800 SB Arnhem (NL).(71) Applicant (for SE only): **EKA CHEMICALS AB** [SE/SE]; -, S-445 80 Bohus (SE).

(72) Inventors; and

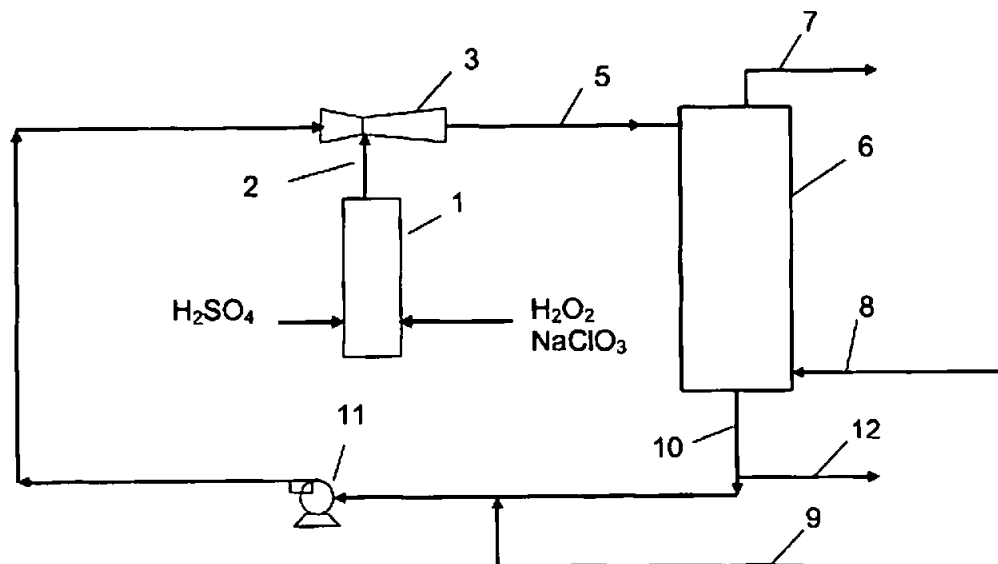
(75) Inventors/Applicants (for US only): **WOODRUFF, Thomas, E.** [US/US]; 1205 Trey Ct., Marietta, Georgia 30064 (US). **BURKE, Michael** [US/US]; 4825 SunsetTrail, Cumming, Georgia 30040 (US). **CHARLES, Gary, A.** [US/US]; 4096 Tritt Homestead Drive, Marietta, Georgia 30062 (US). **BRYANT, Patrick, S.** [US/US]; 408 Lovinggood Landing Dr, Woodstock, Georgia 30189 (US). **MOLES, Donald, Fitzgerald** [US/US]; 141 Walnut Hall Circle, Woodstock, Georgia 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, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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),

[Continued on next page]

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCTION OF CHLORINE DIOXIDE



(57) Abstract: The present invention relates to a process for the production of chlorine dioxide, said process comprising the steps of continuously: (a) feeding to a reactor (1) an acid, alkali metal chlorate and a reducing agent; (b) reacting the alkali metal chlorate with the acid and the reducing agent to form a product stream (2) comprising chlorine dioxide and alkali metal salt of the acid; (c) bringing the product stream from the reactor to an eductor (3) and mixing it with motive fluid fed (4) to the eductor and thereby forming a diluted product stream (5); (d) bringing the diluted product stream to a gas-liquid separator (6) where gas is separated from liquid therein; (e) withdrawing a gaseous product stream (7) comprising chlorine dioxide and inert gas from said gas-liquid separator; and, (f) withdrawing a liquid phase from the gas-liquid separator. The invention also relates to a production unit to produce chlorine dioxide.

WO 2007/055646 A3

WO 2007/055646 A3



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, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:

- with international search report
- before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of receipt of amendments

(88) Date of publication of the international search report:
26 July 2007

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

PROCESS FOR PRODUCTION OF CHLORINE DIOXIDEField of the invention

The present invention relates to a process and a production unit for the
5 production of chlorine dioxide from alkali metal chlorate, acid and a reducing agent.

Background of the invention

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

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

US 5376350 discloses a process for production of chlorine dioxide in a plug flow
reactor where chlorine dioxide gas leaving the reactor is separated from the liquid stream.
The liquid stream, containing un-reacted chlorate, may be fed to a single vessel chlorine
20 dioxide process, as described above, to convert the un-reacted chlorate to chlorine
dioxide.

For the production of chlorine dioxide in small-scale units, such as for water
purification applications or small bleaching plants, the chlorine dioxide is usually not
separated from the reaction medium. Instead, a production stream containing chlorine
25 dioxide, salt, excess acid and optionally un-reacted chlorate is withdrawn from the reactor
and used directly, 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, 7070710 and in US patent applications Publ. No.
2004/0175322, Publ. No. 2003/0031621, Publ. No. 2005/0186131 and Publ. No.
30 2006/0133983. The required process equipment and instrumentation are considerably
less extensive than in the large-scale processes described above. However, for some
applications where the small-scale units are suitable, it may be desirable to obtain the
chlorine dioxide as a gas phase or dissolved in an aqueous solution, without the excess
acid and salt by-product.

35

Summary of the invention

It is an object of the invention to provide a simple process for the production of
chlorine dioxide substantially free from excess acid and salt by-product.

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

Brief description of the invention

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

- (a) feeding to a reactor an acid, alkali metal chlorate and a reducing agent;
- (b) reacting the alkali metal chlorate with the acid and the reducing agent to form a product stream comprising chlorine dioxide and alkali metal salt of the acid;
- (c) bringing the product stream from the reactor to an eductor and mixing it with
10 motive fluid fed to the eductor and thereby forming a diluted product stream;
- (d) bringing the diluted product stream to a gas-liquid separator where gas is separated from liquid therein;
- (e) withdrawing a gaseous product stream comprising chlorine dioxide and inert gas from said gas-liquid separator;
- 15 (f) withdrawing a liquid phase from the gas-liquid separator;
wherein from about 20 to about 80%, preferably from about 30 to about 70%, most preferably from about 40 to about 65% of the chlorine dioxide in the diluted product stream brought to the gas-liquid separator is withdrawn in the gaseous product stream.

20 Operating the gas-liquid separator to effect separation of only a portion of the chlorine dioxide from the diluted product stream enables more efficient use of the process equipment. In order to utilise the chlorine dioxide remaining in the liquid phase, this may at least partly be recovered as a liquid product, at least partly be recirculated to the eductor, or a combination thereof.

25 Thus, in an embodiment of the invention the process comprises a step of recovering at least a portion of the liquid phase withdrawn from the gas-liquid separator as a chlorine dioxide containing liquid product, in addition to the gaseous product stream comprising chlorine dioxide. This liquid product can, for example, be used for bleaching or water treatment where the remaining acid, salt and other possible by-products do not
30 make any significant harm.

In a further embodiment of the invention the process comprises a step of recirculating at least a portion of the liquid phase withdrawn from the gas-liquid separator and feeding it to the eductor as motive fluid.

In still a further embodiment of the invention a portion of the liquid phase
35 withdrawn from the gas-liquid separator is recovered as a chlorine dioxide containing liquid product while another portion is recirculated and fed to the eductor as motive fluid. The ratio of the portion to be recovered as liquid product and the portion recirculated

depends on the needs for each individual installation and may, for example, be from about 1:9 to about 9:1.

The reactor and the eductor can be operated as described in the earlier mentioned documents US patents 2833624, 4534952, 5895638, 6387344, 6790427, 5 7070710 and US patent application Publ. No. 2004/0175322, Publ. No. 2003/0031621 and Publ. No. 2006/0133983, which hereby are incorporated as references.

Any reducing agent commonly used in chlorine dioxide production such as sulphur dioxide, chloride, methanol and hydrogen peroxide can be used, of which hydrogen peroxide is particularly preferred.

10 The alkali metal chlorate is suitably fed to the reactor as an aqueous solution. The alkali metal may, for example, be sodium, potassium or mixtures thereof, of which sodium is most preferred. The acid is preferably a mineral acid such as sulfuric acid, hydrochloric acid, nitric acid, perchloric acid or mixtures thereof, of which sulfuric acid is most preferred. If the reducing agent is hydrogen peroxide, the molar ratio H_2O_2 to ClO_3^- 15 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 20 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 present as an impurity in the chlorate and other feed chemicals and optionally extra added chloride).

In the case sulfuric acid is used as a feed to the reactor, it preferably has a 25 concentration from about 60 to about 98 wt%, most preferably from about 70 to about 85 wt%. It preferably has 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 30 application Publ. No. 2004/0175322 is preferably applied.

In a particularly preferred embodiment alkali metal chlorate and hydrogen peroxide is fed to the reactor in the form of a premixed aqueous solution, for example a composition as described in US 7070710. 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 liquid part of 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.

5 If hydrogen peroxide is used as reducing agent, 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
10 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
15 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 fluid, such as water, fed to the
20 reactor 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 fluid 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, which still comprises chlorine dioxide and alkali metal salt of the acid, is brought to a gas-liquid separator
25 where a part of the dissolved gas is separated. In order to facilitate the separation inert gas is preferably added to the diluted product stream, either within the gas-liquid separator or prior to entering the separator. Addition of inert gas also to dilutes the gaseous chlorine dioxide to minimise the risk for decomposition thereof. In some cases inert gas may be introduced into to the gaseous stream leaving the gas-liquid separator.
30 The inert gas can be any gas that does not react with chlorine dioxide in the diluted product stream, such as nitrogen, oxygen, any of the noble gases or mixtures thereof. For practical reasons air is preferably used.

In order to facilitate the gas-liquid separation the temperature in the separator is preferably maintained from about 30 to about 90°C, most preferably from about 40 to
35 about 80°C, particularly from about 50 to about 75°C.

The term gas-liquid separator as used herein, refers to any kind of equipment suitable for separating gas and liquid. Examples of gas-liquid separators are stripper columns, vented tanks, cyclone separators, etc..

Examples of stripper columns are plate columns, packed bed columns and
5 wetted-wall (falling film) columns. In a preferred embodiment the stripper column is a packed bed column. Any kind of standard packing can be used in the stripper columns, examples of which include Raschig rings, Berl saddles, Intalox saddles etc. In a typical stripper column a liquid, with dissolved gaseous components, is entering the column at the top. Inert gas is preferably added into the lower part of the column, for example by
10 means of a blower. The liquid phase is then preferably collected in the bottom of the column and withdrawn.

Different kinds of cyclone separators can be used, such as those comprising a substantially cylindrical or at least partially conical vessel where the liquid, with dissolved gaseous components, is introduced substantially tangentially into the vessel, preferably
15 into the upper part of thereof. The liquid phase is preferably leaving the vessel in the bottom and the gaseous product stream is preferably leaving the vessel in the upper part. To further facilitate the gas-liquid separation, the cyclone separator is preferably operated at subatmospheric pressure. Inert gas for diluting the chlorine dioxide may be introduced directly into the cyclone separator or at any stage before or after the separator.

20 Vented tanks can also be used as a gas-liquid separator. Preferably the tank is provided with a blower for introducing inert gas at the bottom thereof.

In embodiments where at least a portion of the liquid phase withdrawn from the gas-liquid separator is recirculated to the eductor and used as motive fluid, the degree of recirculation is preferably set to maintain a sodium sulfate concentration in the recycled
25 stream from 0 to saturation, preferably from about 5 to about 30 wt% and most preferably from about 10 to about 20 wt%. The saturation concentration for sodium sulfate depends on the temperature and other parameters such as the concentration of other species, but is usually about 35 wt%. Even in cases where no chlorine dioxide containing liquid product is recovered directly from the liquid phase, it is preferred to remove a portion of
30 the liquid phase withdrawn from the gas-liquid separator as a purge stream to avoid build-up of by-products which can lead to precipitation of salt in the system. Such a purge stream can then be neutralized and sent to waste treatment or used in various parts of a pulp mill, for example for adjusting pH. To keep the water balance in the system, make-up water is preferably added to the process at any appropriate feed point in an amount
35 sufficient to maintain the concentration of sodium sulfate in the recycled stream at a desired level.

In embodiments where no recirculation takes place, the entire liquid phase from the gas-liquid separator may be recovered as a chlorine dioxide containing product and used for any appropriate application. Water or another fluid has to be added as motive fluid for the eductor.

- 5 The gaseous product stream withdrawn from the gas-liquid separator can either be used as it is or be absorbed in preferably cold water (usually having a temperature from about 0 to about 25°C), for example like in the large scale processes, to obtain an aqueous solution containing chlorine dioxide. By bringing only from about 20 to about 80% of the chlorine dioxide into the gaseous product stream it is possible to use the
10 absorbing equipment more efficiently.

The gaseous product stream may be withdrawn from the gas-liquid separator by any suitable means e.g. a device creating a subatmospheric pressure, preferably a fan. The fan can be placed either directly after the gas-liquid separator or, if an absorption column is used, after the absorption column.

- 15 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 ClO₂/hr, preferably from about 10 to about 150 kg ClO₂/hr.

- 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
20 reactors in parallel, for example as a bundle of tubes.

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

- (a) a reactor provided with one or more feed inlets for acid, reducing agent and alkali metal chlorate;
- 25 (b) an eductor connected to the reactor provided with an inlet for motive fluid, means for mixing a product stream from the reactor with motive fluid to obtain a diluted product stream and an outlet for said product stream;
- (c) a gas-liquid separator connected to the outlet of the eductor, said gas-liquid separator being designed for bringing from about 20 to about 80% of the chlorine
30 dioxide from the diluted product stream into a gas phase; and,
- (d) means for withdrawing a gaseous product stream from the gas-liquid separator.

- Embodiments of the production unit further comprise one or both of means recovering at least a portion of the liquid phase withdrawn from the gas-liquid separator as a chlorine dioxide containing liquid product, and means for recirculating at least a
35 portion of the liquid phase withdrawn from the gas-liquid separator as motive fluid for the eductor.

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

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

5 The figure schematically shows a process scheme of the invention.

Referring to the Figure, sulphuric 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.

10 An eductor 3 is supplied with motive fluid to generate a slightly subatmospheric pressure bringing the product stream out from the reactor 1 into the eductor 3 where it is mixed with motive fluid to form a diluted product stream 5, which is brought to a gas-liquid separator 6 such as a stripper column, vented tank or a cyclone separator. Air 8 is fed to the gas-liquid separator.

15 A gaseous product stream 7 is withdrawn from the gas-liquid separator and comprise from about 20 to about 80% of the chlorine dioxide along with other gaseous components of the diluted product stream and the added air. A liquid phase 10, comprising the remaining part of the chlorine dioxide but separated from the other gaseous components in the diluted product stream, is withdrawn from the gas-liquid
20 separator 6 by a pump 11. A portion of the liquid phase is recovered as a chlorine dioxide containing product stream 12, while make-up water 9 is added to the remaining liquid phase 10 that is recirculated to the eductor 3 where it functions as motive fluid to create a subatmospheric pressure in the reactor 1. In the eductor 3 the recirculated liquid phase is mixed with the product stream from the reactor 1 to form a diluted product stream 5.
25 However, it is also fully possible to operate the process without recirculation of liquid phase back to the eductor, in which case sufficient make-up water 9 is added for constituting the motive fluid for the eductor 3. In order to maintain a sufficiently high temperature in the gas-liquid separator 6 it is possible to supply heat at any appropriate point in the system, for example by letting any one of streams 5, 9, 10 or the combined
30 streams 9 plus 10 passing a heater (not shown).

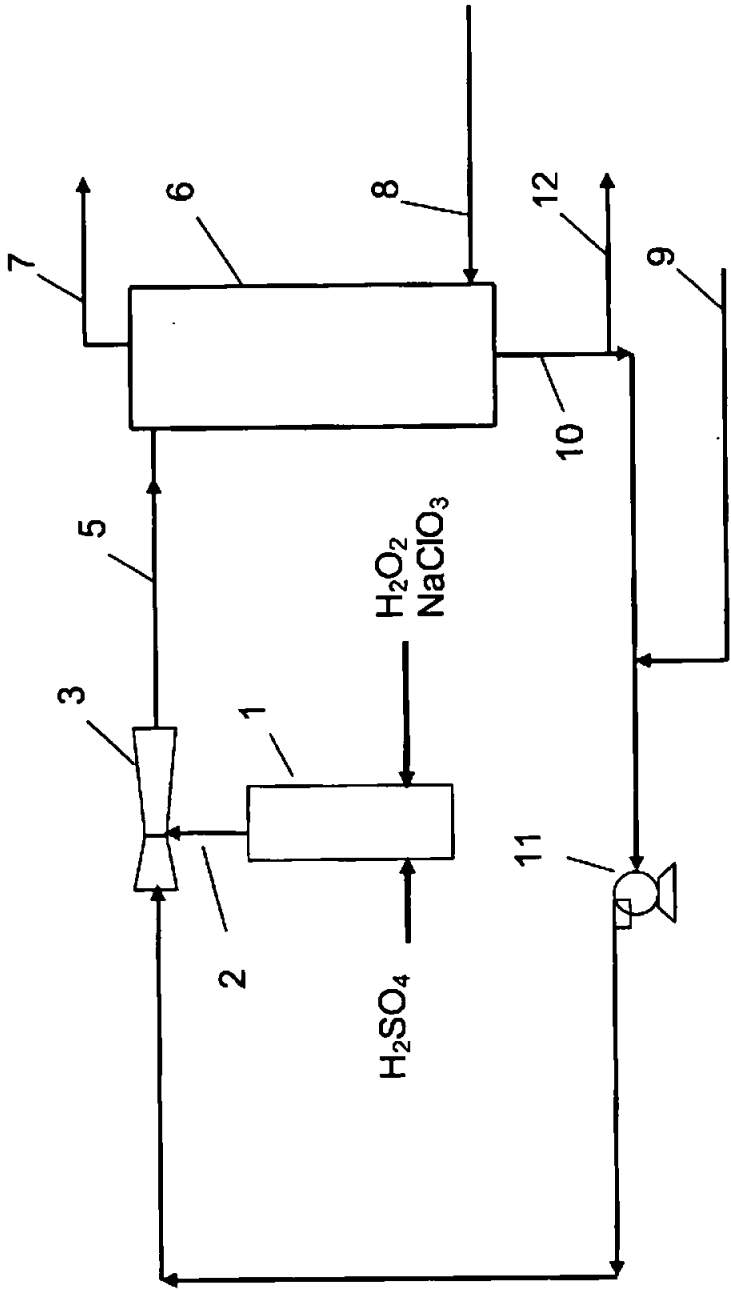
The process equipment, including the reactor 1, the eductor 3 and the gas-liquid separator 6, are suitably made from materials resistant to the chemicals they are in contact with, such as one or more of hydrogen peroxide, sodium chlorate, sulfuric acid and chlorine dioxide. Such materials include, for example, glass, tantalum, titanium,
35 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

CLAIMS

1. A process for the production of chlorine dioxide, said process comprising the steps of continuously:
 - (a) feeding to a reactor an acid, alkali metal chlorate and a reducing agent;
 - 5 (b) reacting the alkali metal chlorate with the acid and the reducing agent to form a product stream comprising chlorine dioxide and alkali metal salt of the acid;
 - (c) bringing the product stream from the reactor to an eductor and mixing it with motive fluid fed to the eductor and thereby forming a diluted product stream;
 - (d) bringing the diluted product stream to a gas-liquid separator where gas is separated from liquid therein,
 - 10 (e) withdrawing a gaseous product stream comprising chlorine dioxide and inert gas from said gas-liquid separator;
 - (f) withdrawing a liquid phase from the gas-liquid separator; wherein from about 20 to about 80% of the chlorine dioxide in the diluted product stream brought to the gas liquid separator is withdrawn in the gaseous product stream.
 - 15
2. A process as claimed in claim 1, wherein from about 30 to about 70% of the chlorine dioxide in the diluted product stream brought to the gas liquid separator is withdrawn in the gaseous product stream.
- 20 3. A process as claimed in any one of claims 1-2 further comprising a step of recovering at least a portion of the liquid phase withdrawn from the gas-liquid separator as a chlorine dioxide containing liquid product.
4. A process as claimed in any one of claims 1-3 further comprising a step of recirculating at least a portion of the liquid phase withdrawn from the gas-liquid separator and feeding it to the eductor as motive fluid.
- 25 5. A process as claimed in any one of claims 2-3, wherein a portion of the liquid phase withdrawn from the gas-liquid separator is recovered as a chlorine dioxide containing liquid product while another portion is recirculated and fed to the eductor as motive fluid.
- 30 6. A process as claimed in any one of claims 1-5, wherein make-up water is added to the process.
7. A process as claimed in any one of the claims 1-6, wherein inert gas is added to the diluted product stream.
8. A process as claimed in any one of the claims 1-7, wherein the acid is sulphuric acid.
- 35 9. A process as claimed in any of claims 1-8, wherein the reducing agent is hydrogen peroxide.

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 reducing agent are fed close to one end of the reactor while
5 the product stream is withdrawn at the other end of the reactor.
12. A process as claimed in any one of the claims 1-11, wherein the gas-liquid separator is a stripper column.
13. A process as claimed in any one of the claims 1-12, wherein the gas-liquid separator is a cyclone separator.
- 10 14. A process as claimed in any one of the claims 1-13, wherein the gas-liquid separator is a vented tank provided with a blower for introducing inert gas at the bottom thereof.
- 15 15. Production unit for the production of chlorine dioxide, said unit comprising:
(a) a reactor provided with one or more feed inlets for acid, reducing agent and alkali metal chlorate;
(b) an eductor connected to the reactor provided with an inlet for motive fluid, means for mixing a product stream from the reactor with motive fluid to obtain a diluted product stream and an outlet for said diluted product stream;
(c) a gas-liquid separator connected to the outlet of the eductor, said gas-liquid separator being designed for bringing from about 20 to about 80% of the chlorine
20 dioxide from the diluted product stream into a gas phase; and,
(d) means for withdrawing a gaseous product stream from the gas-liquid separator.

1/1



PROCESO PARA LA PRODUCCION DE DIOXIDO DE CLORO

Area de la Invención

La presente invención se refiere a un proceso y a una unidad para la producción de dióxido de cloro a partir de clorato de metal alcalino, ácido y un agente reductor.

Antecedentes de la Invención

El dióxido de cloro es utilizado en diversas aplicaciones tales como blanqueado de pulpa, blanqueado de grasas, purificación de agua y remoción de materiales orgánicos de desperdicios industriales. Como el dióxido de cloro no es estable en almacenamiento, generalmente es producido en el lugar de uso.

En procesos a gran escala, el dióxido de cloro es usualmente producido por reacción de clorato de metal alcalino con un agente reductor en un medio de reacción acuoso. El dióxido de cloro puede ser retirado del medio de reacción como un gas, como en los procesos descritos en, por ejemplo, las patentes US 5.091.166, 5.091.167 y la patente EP 612686. Normalmente, el gas dióxido de cloro es luego absorbido en agua para formar una solución acuosa del mismo. Estos procesos a gran escala son muy eficientes pero

41

requieren importantes equipamiento e instrumentación de proceso.

La patente US 5.376.350 describe un proceso para la producción de dióxido de cloro en un reactor de flujo pistón en donde el gas dióxido de cloro que abandona el reactor es separado de la corriente líquida. La corriente líquida que contiene clorato no reaccionado, puede ser alimentada a un proceso de dióxido de cloro de recipiente único, como se describe anteriormente, para convertir el clorato no reaccionado en dióxido de cloro.

Para la producción de dióxido de cloro en unidades a pequeña escala, tales como para aplicaciones de purificación de agua o pequeñas plantas de blanqueado, el dióxido de cloro usualmente no es separado del medio de reacción. En cambio, se retira del reactor una corriente de producción que contiene dióxido de cloro, sal, ácido en exceso y opcionalmente clorato no reaccionado y se la utiliza directamente, opcionalmente luego de dilución con agua. Tales procesos en años recientes se han tornado comerciales y están descriptos, por ejemplo, en las patentes US 2.833.624, US 4.534.952, US 5.895.638, US 6.387.344, US 6.790.427, US 7.070.710 y en las solicitudes de patentes publicadas US 2004/0175322, US 2003/0031621, US 2005/0186131 y US 2006/0133983. El equipo e instrumentación de proceso requeridos son considerablemente menos importantes que en

los procesos a gran escala descriptos anteriormente. Sin embargo, para algunas aplicaciones en donde son adecuadas las unidades a pequeña escala, puede ser deseable obtener el dióxido de cloro como una fase gaseosa o disuelto en una solución acuosa, sin el exceso de ácido y la sal subproducto.

Resumen de la Invención

Es un objeto de la invención proveer un proceso simple para la producción de dióxido de cloro sustancialmente libre de exceso de ácido y sal subproducto.

Es aún otro objeto de la invención proveer una unidad de producción para llevar a cabo el proceso.

Breve descripción de la Invención

Sorprendentemente se ha hallado posible cumplir estos objetivos proveyendo un proceso para producir continuamente dióxido de cloro que comprende, en forma continua, las etapas de:

- (a) alimentar a un reactor un ácido, clorato de metal alcalino y un agente reductor;
- (b) hacer reaccionar el clorato de metal alcalino con el ácido y el agente reductor para formar una corriente de producto que comprende dióxido de cloro y una sal de metal alcalino del ácido;

- (c) llevar la corriente de producto desde el reactor hasta un eductor y mezclarla con fluido en movimiento que es alimentado al eductor y de este modo formar una corriente de producto diluido;
- (d) llevar la corriente de producto diluido a un separador gas-líquido en donde el gas es separado del líquido allí dentro;
- (e) retirar una corriente de producto gaseosa que comprende dióxido de cloro y gas inerte desde dicho separador gas-líquido;
- (f) retirar una fase líquida desde el separador gas-líquido;
en donde desde aproximadamente 20 a aproximadamente 80%, preferiblemente desde aproximadamente 30 a aproximadamente 70%, más preferiblemente desde aproximadamente 40 a aproximadamente 65% del dióxido de cloro en la corriente de producto diluido llevada al separador gas-líquido es retirada en la corriente de producto gaseosa.

La operación del separador gas-líquido para efectuar la separación de sólo una porción del dióxido de cloro de la corriente de producto diluido permite un uso más eficiente del equipamiento del proceso. Con el objeto de utilizar el dióxido de cloro remanente en la fase líquida, este puede al menos ser parcialmente recuperado como un producto líquido,

al menos ser parcialmente recirculado al eductor o una combinación de ambos.

En consecuencia, en una realización de la invención, el proceso comprende una etapa de recuperar al menos una porción de la fase líquida retirada del separador gas-líquido como un producto que contiene dióxido cloro, además de la corriente de producto gaseoso que comprende dióxido de cloro. Este producto líquido puede, por ejemplo, ser utilizado para blanquear o tratar agua en donde el ácido, sal y otros posibles subproductos remanentes no provoquen un daño significativo.

En una realización adicional de la invención el proceso comprende una etapa de recircular al menos una porción de la fase líquida retirada del separador de gas-líquido y alimentarla al eductor como un fluido en movimiento.

En aún una realización adicional de la invención, una porción de la fase líquida retirada del separador gas-líquido es recuperada como un producto líquido que contiene dióxido de cloro mientras que otra porción es recirculada y alimentada al eductor como un fluido en movimiento. La proporción de la porción a ser recuperada como producto líquido y la porción recirculada depende de las necesidades de cada instalación individual y puede, por ejemplo, ser desde 1:9 a aproximadamente 9:1.

El reactor y el eductor pueden ser operados como se describe en los documentos anteriormente mencionados, patentes US 2.833.624, US 4.534.952, US 5.895.638, US 6.387.344, US 6.790.427, US 7.070.710 y solicitudes de patentes publicadas US 2004/0175322, US 2003/0031621 y US 2006/0133983, las cuales están incorporadas de este modo como referencias.

Puede utilizarse cualquier agente reductor comúnmente utilizado en la producción de dióxido de cloro tal como dióxido de azufre, cloruro, metanol y peróxido de hidrógeno, de los cuales, el peróxido de hidrógeno es particularmente preferido.

- El clorato de metal alcalino es adecuadamente alimentado al reactor como una solución acuosa. El metal alcalino puede, por ejemplo, ser sodio, potasio o mezclas de los mismos, de los cuales el sodio es el más preferido. El ácido es preferiblemente un ácido mineral tal como ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido nítrico, ácido perclórico o mezclas de los mismos, de los cuales el ácido sulfúrico es el más preferido. Si el agente reductor es peróxido de hidrógeno, la relación molar H_2O_2 a ClO_3^- alimentada al reactor es adecuadamente desde aproximadamente 0,2:1 a aproximadamente 2:1, preferiblemente desde aproximadamente 0,5:1 a aproximadamente 1,5:1, y más preferiblemente desde aproximadamente 0,5:1 a

aproximadamente 1:1. El clorato de metal alcalino siempre contiene algo de cloruro como impureza, pero también es totalmente posible alimentar más cloruro al reactor, tal como cloruro de metal o ácido clorhídrico. Sin embargo, con el objeto de minimizar la formación de cloro se prefiere mantener baja la cantidad de iones cloruro alimentados al reactor, adecuadamente por debajo de aproximadamente 1% molar, preferiblemente por debajo de aproximadamente 0,1% molar, más preferiblemente menos de aproximadamente 0,05% molar, más preferiblemente menos de aproximadamente 0,02% molar Cl^- de ClO_3^- (incluyendo cloruro presente como una impureza en el clorato y otros agentes químicos alimentados y opcionalmente cloruro extra agregado).

En el caso en que se utiliza ácido sulfúrico como una alimentación del reactor, preferiblemente tiene una concentración desde aproximadamente 60 a aproximadamente 98% en peso, más preferiblemente desde aproximadamente 70 a aproximadamente 85% en peso. Preferiblemente tiene una temperatura desde aproximadamente 0 a aproximadamente 80°C, más preferiblemente desde aproximadamente 20 a aproximadamente 60°C. Preferiblemente se alimenta desde aproximadamente 2 a aproximadamente 7 kg de H_2SO_4 , más preferiblemente desde aproximadamente 3 a aproximadamente 5 kg de H_2SO_4 por kg de ClO_2 producido. Con el objeto de utilizar ácido sulfúrico de elevada concentración, se aplica preferiblemente un esquema de dilución y enfriamiento como

el descripto en la solicitud de patente publicada US 2004/0175322.

En una realización particularmente preferida de la invención se alimentan clorato de metal alcalino y peróxido de hidrógeno al reactor en forma de una solución acuosa premezclada, por ejemplo una composición como la descrita en la patente US 7.070.710. Tal composición puede ser una solución acuosa que comprende desde aproximadamente 1 a aproximadamente 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 de peróxido de hidrógeno y al menos un coloide protector, un eliminador de radicales o un agente complejante de base ácido fosfónico, en donde el pH de la solución acuosa convenientemente es desde aproximadamente 0,5 a aproximadamente 4, preferiblemente desde aproximadamente 1 a aproximadamente 3,5, más preferiblemente desde aproximadamente 1,5 a aproximadamente 3. Preferiblemente, está presente al menos un agente complejante a base de ácido fosfónico, preferiblemente en una cantidad de 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 0,001 a aproximadamente 0,5 moles/litro, más

preferiblemente desde aproximadamente 0,02 a aproximadamente 0,05 moles/litro. Si está presente un eliminador de radicales, 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 composiciones particularmente preferidas comprenden al menos un agente complejante en base a ácido fosfónico seleccionado del grupo que consiste de ácido 1-hidroxiethyliden-1,1-difosfónico, ácido 1-aminoetan-1,1-difosfónico, aminotri (ácido metilénfosfónico), etilen diamina tetra (ácido metilénfosfónico), hexameten diamina tetra (ácido metilénfosfónico), dietilentriamina penta (ácido metilénfosfónico), dietilnetriamina hexa (ácido metilénfosfónico), ácidos 1-aminoalcan-1,1-difosfónicos (tales como ácido morfolinometan difosfónico, ácido N,N-dimetil aminodimetil difosfónico, ácido aminometil difosfónico), productos de reacción y sales de los mismos, preferiblemente sales de sodio. Los coloides protectores útiles incluyen compuestos de estaño, tales como estannato de metal alcalino, particularmente estannato de sodio ($\text{Na}_2(\text{Sn}(\text{OH})_6)$). Eliminadores de radicales útiles incluyen ácidos piridincarboxílicos, tales como ácido 2,6-piridin-dicarboxílico. Convenientemente, la cantidad de iones cloruro está por debajo de 300 mmoles/litro, preferiblemente por debajo de aproximadamente 50 mmoles/litro, más preferiblemente por debajo de aproximadamente 5

mmoles/litro, lo 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 de la parte líquida de la corriente de producto a la presión existente, preferiblemente desde aproximadamente 20 a aproximadamente 80°C, más preferiblemente desde aproximadamente 30 a aproximadamente 60°C. La presión mantenida dentro del reactor es adecuadamente levemente subatmosférica, preferiblemente desde aproximadamente 30 a aproximadamente 100 kPa absolutos, más preferiblemente desde aproximadamente 65 a aproximadamente 95 kPa absolutos.

El reactor puede comprender uno o varios recipientes, por ejemplo dispuestos verticalmente, horizontalmente o inclinados. Los reactivos pueden ser alimentados directamente al reactor o por medio de un dispositivo mezclador separado. Convenientemente, el reactor es un recipiente o tubo de flujo pasante, sustancialmente tubular, que comprende más preferiblemente medios para mezclado de los reactivos en una manera sustancialmente uniforme. Tales medios para mezclado están descritos en, por ej. la patente US 6.790.427 y la solicitud de patente publicada US 2004/0175322.

La longitud del reactor (en la dirección de flujo principal) utilizado es preferiblemente desde

aproximadamente 150 a aproximadamente 1500 mm, más preferiblemente desde aproximadamente 300 a aproximadamente 900 mm. Se ha hallado favorable utilizar un reactor sustancialmente tubular con un diámetro interno de 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 relación preferida de longitud a diámetro interno de desde aproximadamente 12:1 a aproximadamente 1:1, más preferiblemente desde aproximadamente 8:1 a aproximadamente 4:1. Un 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.

Si se utiliza peróxido de hidrógeno como agente reductor, la reacción de clorato de metal alcalino, ácido y peróxido de hidrógeno da por resultado la formación de una corriente de producto en el reactor, que normalmente comprende ambos líquido y espuma, y que contiene dióxido de cloro, oxígeno, sal de metal alcalino del ácido y, en la mayoría de los casos, algunos agentes químicos de alimentación no reaccionados remanentes. El dióxido de cloro y oxígeno pueden estar presentes ambos disueltos en el líquido y como burbujas de gas. Si se utiliza ácido sulfúrico la sal de metal alcalino es una sal sulfato. Se ha

hallado posible lograr un grado de conversión de clorato de metal alcalino a dióxido de cloro de desde aproximadamente 75% a 100%, preferiblemente desde aproximadamente 80 a 100%, más preferiblemente desde aproximadamente 95 a 100%.

Los agentes químicos alimentados, incluyendo el ácido, el clorato de metal alcalino y el agente reductor, son preferiblemente alimentados cerca de un extremo del reactor y la corriente de producto es retirada preferiblemente en el otro extremo del reactor.

La corriente de producto retirada del reactor, incluyendo cualquier líquido, espuma y gas en la misma, es llevada al eductor, preferiblemente mediante una fuerza de succión creada por el eductor. La corriente de producto es luego mezclada con fluido en movimiento, tal como agua, alimentada al reactor para formar una corriente de producto diluido. Puede utilizarse cualquier clase de eductor, aunque es particularmente preferido utilizar un eductor en donde el fluido en movimiento es llevado a fluir en una manera al menos parcialmente en espiral o helicoidal, como se describe en la patente US 6.790.427.

La corriente de producto diluido obtenida del eductor, que aún comprende dióxido de cloro y sal de metal alcalino del ácido, es llevada a un separador gas-líquido en donde una parte del gas disuelto es separado. Con el objeto de facilitar la separación se agrega gas inerte preferiblemente

a la corriente de producto diluido, dentro del separador gas-líquido o antes de ingresar al separador. La adición de gas inerte también diluye el dióxido de cloro gaseoso para minimizar el riesgo de descomposición del mismo. En algunos casos el gas inerte puede ser introducido dentro de la corriente gaseosa que deja el separador gas-líquido. El gas inerte puede ser cualquier gas que no reacciona con dióxido de cloro en la corriente de producto diluido, tal como nitrógeno, oxígeno, cualquiera de los gases nobles o mezclas de los mismos. Por razones prácticas se prefiere utilizar aire.

Con el objeto de facilitar la separación gas-líquido la temperatura en el separador es mantenida preferiblemente desde aproximadamente 30 a aproximadamente 90°C, más preferiblemente desde aproximadamente 40 a aproximadamente 80°C, particularmente desde aproximadamente 50 a aproximadamente 75°C.

La expresión "separador gas-líquido" como se utiliza en la presente, se refiere a cualquier clase de equipamiento adecuado para separar gas y líquido, los ejemplos de separadores gas-líquido son columnas depuradoras (strippers), tanques ventilados, separadores ciclónicos etc.

Los ejemplos de columnas depuradoras son columnas de platos, columnas de lecho empaquetado y columnas de pared mojada (película descendente). En una realización preferida

la columna depuradora es una columna de lecho empaquetado. Puede utilizarse cualquier clase de empaquetadura estándar en las columnas depuradoras, cuyos ejemplos incluyen anillos Raschig, monturas Berl, monturas Intraiox, etc. En una columna depuradora típica, un líquido, con componentes gaseosos disueltos, ingresa a la columna por la parte superior. Preferiblemente se agrega gas inerte en la parte inferior de la columna, por ejemplo mediante un soplador. La fase líquida es entonces recolectada preferiblemente en la parte inferior de la columna y retirada.

Pueden utilizarse diferentes clases de separadores ciclónicos, tales como aquellos que comprenden un recipiente sustancialmente cilíndrico o al menos parcialmente cónico en donde se introduce el líquido con componentes gaseosos disueltos, sustancialmente en forma tangencial dentro del recipiente, preferiblemente en la parte superior del mismo. La fase líquida deja preferiblemente el recipiente en la parte inferior y la corriente de producto gaseoso deja preferiblemente el recipiente en la parte superior. Para facilitar adicionalmente la separación gas-líquido, el separador ciclónico es operado preferiblemente a presión subatmosférica. Puede introducirse gas inerte para diluir el dióxido de cloro directamente dentro del separador ciclónico o en cualquier etapa antes o después del separador.

También pueden utilizarse tanques ventilados como separador gas-líquido. Preferiblemente, el tanque está provisto con un soplador para introducir gas inerte en la parte inferior del mismo.

En realizaciones en donde al menos una porción de la fase líquida retirada del separador gas-líquido es recirculada al eductor y utilizada como fluido en movimiento, el grado de recirculación es preferiblemente configurado para mantener una concentración de sulfato de sodio en la corriente reciclada desde 0 hasta saturación, preferiblemente desde aproximadamente 5 a aproximadamente 30% en peso y más preferiblemente desde aproximadamente 10 a aproximadamente 20% en peso. La concentración de saturación para el sulfato de sodio depende de la temperatura y otros parámetros tales como la concentración de otras especies, pero es usualmente aproximadamente 35% en peso. Aún en casos en donde no se recupera producto líquido que contiene dióxido de cloro directamente de la fase líquida, se prefiere remover una porción de la fase líquida retirada del separador gas-líquido como una corriente de purga para evitar la acumulación de subproductos que pueden conducir a precipitación de sal en el sistema. Tal corriente de purga puede luego ser neutralizada y enviada a tratamiento de residuos o utilizada en diversas partes de una planta de pulpa, por ejemplo para ajustar el pH. Para mantener el balance de agua en el sistema, preferiblemente se agrega

agua de refresco al proceso en cualquier punto de alimentación apropiado en una cantidad suficiente para mantener la concentración de sulfato de sodio en la corriente reciclada en un nivel deseado.

En realizaciones en donde la recirculación no tiene lugar, la fase líquida completa del separador gas-líquido puede ser recuperada como un producto que contiene dióxido de cloro y ser utilizada para cualquier aplicación apropiada. Debe agregarse agua u otro fluido como fluido en movimiento para el eductor.

La corriente de producto gaseoso retirada del separador gas-líquido puede ser utilizada como tal o ser absorbida en preferiblemente agua fría (usualmente que tiene una temperatura desde aproximadamente 0 a aproximadamente 25°C), por ejemplo como en los procesos a gran escala, para obtener una solución acuosa que contiene dióxido de cloro. Llevando sólo desde aproximadamente 20 a aproximadamente 80% del dióxido de cloro en la corriente de producto gaseosa es posible utilizar más eficientemente el equipo de absorción.

La corriente de producto gaseosa puede ser retirada del separador gas-líquido mediante cualquier medio adecuado, por ej. un dispositivo que crea una presión subatmosférica, preferiblemente una turbina. La turbina puede ser colocada directamente después del separador gas-líquido o, si se

utiliza una columna de absorción, después de la columna de absorción.

El proceso de la invención es particularmente adecuado para producción de dióxido de cloro a pequeña escala, por ejemplo desde aproximadamente 0,5 a aproximadamente 250 kg ClO_2/hr , preferiblemente desde aproximadamente 10 a aproximadamente 150 kg ClO_2/hr .

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

La invención adicionalmente concierne a una unidad de producción para la producción de dióxido de cloro, comprendiendo dicha unidad:

- (a) un reactor provisto con una o más entradas de alimentación para ácido, agente reductor y clorato de metal alcalino;
- (b) un eductor conectado al reactor provisto con una entrada para fluido en movimiento, medios para mezclar una corriente de producto desde el reactor con fluido en movimiento, para obtener una corriente de producto diluido y una salida para dicha corriente de producto;
- (c) un separador gas-líquido conectado a la salida del eductor, siendo diseñado dicho separador gas-líquido

para llevar desde aproximadamente 20 a aproximadamente 80% del dióxido de cloro desde la corriente de producto diluido a la fase gaseosa; y,

(3) medios para retirar una corriente de producto gaseosa desde el separador gas-líquido.

Realizaciones de la unidad de producción comprenden adicionalmente uno o más medios que recuperan al menos una porción de la fase líquida retirada desde el separador gas-líquido como un producto líquido que contiene dióxido de cloro, y medios para recircular al menos una porción de la fase líquida retirada desde el separador gas-líquido como fluido en movimiento para el eductor.

- Con respecto a las características preferidas de la unidad de producción, se hace referencia a la descripción anterior.

Una realización de la invención será ahora descripta con referencia al dibujo anexo. El alcance de la invención, sin embargo no está limitado a esta realización. La figura muestra esquemáticamente un esquema de proceso de la invención.

Con referencia a la Figura, se alimentan ácido sulfúrico y una solución acuosa premezclada de clorato de sodio y peróxido de hidrógeno a un reactor tubular vertical 1 de flujo pasante y se hacen reaccionar allí para formar una corriente 2 de producto de líquido y espuma que

comprende dióxido de cloro, oxígeno, sulfato de sodio y algo de ácido sulfúrico y clorato de sodio remanentes.

Se provee a un eductor 3 de fluido en movimiento para generar una presión levemente subatmosférica que lleva la corriente de producto fuera del reactor 1 dentro del eductor 3 en donde es mezclada con fluido en movimiento para formar una corriente 5 de producto diluido, que es llevada a un separador 6 gas-líquido tal como una columna depuradora, tanque ventilado o un separador ciclónico. Se alimenta aire 8 al separador gas-líquido.

Se retira una corriente 7 de producto gaseoso del separador gas-líquido y comprende desde aproximadamente 20 a aproximadamente 80% del dióxido de cloro junto con otros componentes gaseosos de la corriente de producto diluido y del aire agregado. Se retira una fase líquida 10 que comprende la parte remanente del dióxido de cloro pero separado de los otros componentes gaseosos en la corriente de producto diluida, a partir del separador gas-líquido 6 mediante una bomba 11. Una porción de la fase líquida es recuperada como una corriente 12 de producto que contiene dióxido de cloro, mientras se agrega agua de refresco 9 a la fase líquida 10 remanente que es recirculada al eductor 3 en donde cumple al función de fluido en movimiento para crear una presión subatmosférica en el reactor 1. En el eductor 3, la fase líquida recirculada es mezclada con la corriente de

producto del reactor 1 para formar una corriente de producto diluido 5. Sin embargo, también es totalmente posible operar el proceso sin recirculación de fase líquida de regreso al eductor, en cuyo caso se agrega suficiente agua de refresco 9 para constituir el fluido en movimiento para el eductor 3. Con el objeto de mantener una temperatura suficientemente elevada en el separador gas-líquido 6 es posible suministrar calor en cualquier punto apropiado en el sistema, por ejemplo pasando por un calentador (no mostrado) cualquiera de las corrientes 5, 9, 10 o las corrientes combinadas 9 y 10.

El equipamiento de proceso, incluyendo el reactor 1, el eductor 3 y el separador gas-líquido 6, están fabricados adecuadamente de cualquier material resistente a los agentes químicos con los cuales están en contacto, tales como uno o más de peróxido de hidrógeno, clorato de sodio, ácido sulfúrico y dióxido de cloro. Tales materiales incluyen, por ejemplo, vidrio, tantalio, titanio, plástico reforzado con fibra de vidrio, fluoro-plásticos tales como PVDF (fluoruro de polivinilideno) CPVC (cloruro de polivinilo clorado), PTFE (politetrafluoroetileno), PFA (polímero de perfluoroalcoxi), ECTFE (etileno clorotrifluoroetileno) o FEP (etileno propileno fluorados), o el uso de estos materiales como un material de revestimiento de un material estructural tal como acero o acero inoxidable. Fluoro-

plásticos adecuados son vendidos bajo las marcas Kynar®,
Teflon® o Halar®.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la producción de dióxido de cloro, comprendiendo dicho proceso, en forma continua, las etapas de:
 - a) alimentar a un reactor un ácido, un clorato de metal alcalino y un agente reductor;
 - b) hacer reaccionar el clorato de metal alcalino con el ácido y el agente reductor para formar una corriente de producto que comprenda dióxido de cloro y sal de metal alcalino del ácido;
 - c) llevar la corriente de producto desde el reactor a un eductor y mezclarla con fluido en movimiento alimentado al eductor y formar de este modo una corriente de producto diluido;
 - d) llevar la corriente de producto diluido a un separador gas-líquido en donde gas es separado del líquido en el mismo;
 - e) retirar una corriente de producto gaseosa que comprende dióxido de cloro y gas inerte a partir de dicho separador gas-líquido;
 - f) retirar una fase líquida del separador gas-líquido; en donde desde aproximadamente 20 a aproximadamente 80% del dióxido de cloro en la corriente de producto

62

diluido llevado al separador gas-líquido es retirada en la corriente de producto gaseosa.

2. Un proceso según lo reivindicado en la reivindicación 1, en donde desde aproximadamente 30 a aproximadamente 70% del dióxido de cloro en la corriente de producto diluido llevada al separador gas-líquido es retirada en la corriente de producto gaseosa.
3. Un proceso según lo reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones 1-2 que comprende adicionalmente una etapa de recuperar al menos una porción de la fase líquida retirada del separador gas-líquido como un producto líquido que contiene dióxido de cloro.
4. Un proceso según lo reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones 1-3 que comprende adicionalmente una etapa de recircular al menos una porción de la fase líquida retirada del separador gas-líquido y alimentarla al eductor como fluido en movimiento.
5. Un proceso según lo reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones 2-3, en donde una porción de la fase líquida retirada del separador gas-líquido es recuperada como un producto líquido que contiene dióxido de cloro mientras que otra porción es recirculada y alimentada al eductor como fluido en movimiento.

6. Un proceso según lo reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en donde se agrega agua de refresco al proceso.
7. Un proceso según lo reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en donde se agrega gas inerte a la corriente de producto diluido.
8. Un proceso según lo reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en donde el ácido es ácido sulfúrico.
9. Un proceso según lo reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en donde el agente reductor es peróxido de hidrógeno.
10. Un proceso según lo reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones 1-9, en donde el reactor es un recipiente de flujo pasante o un tubo.
11. Un proceso según lo reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones 1-10, en donde el ácido, el clorato de metal alcalino y el agente reductor son alimentados cerca de un extremo del reactor mientras que la corriente de producto es retirada del otro extremo del reactor.
12. Un proceso según lo reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones 1-11, en donde el separador gas-líquido es una columna depuradora

13. Un proceso según lo reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones 1-11, en donde el separador gas-líquido es un separador ciclónico.
14. Un proceso según lo reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones 1-11, en donde el separador gas-líquido es un tanque ventilado provisto con un soplador para la introducción de gas inerte en el fondo del mismo.
15. Unidad de producción de dióxido de cloro, comprendiendo dicha unidad:
 - a) un reactor provisto con una o más entradas para alimentación de ácido, agente reductor y clorato de metal alcalino;
 - b) un eductor conectado al reactor provisto con una entrada para fluido en movimiento, medios para mezclar una corriente de producto del reactor con el fluido en movimiento para obtener una corriente de producto diluido y una salida para dicha corriente de producto diluido;
 - c) un separador gas-líquido conectado a la salida del eductor, estando diseñado dicho separador gas-líquido para llevar desde aproximadamente 20 a aproximadamente 80% del dióxido de cloro desde la corriente de producto diluido a la fase gaseosa, y,
 - d) medios para retirar una corriente de producto gaseosa del separador gas-líquido.

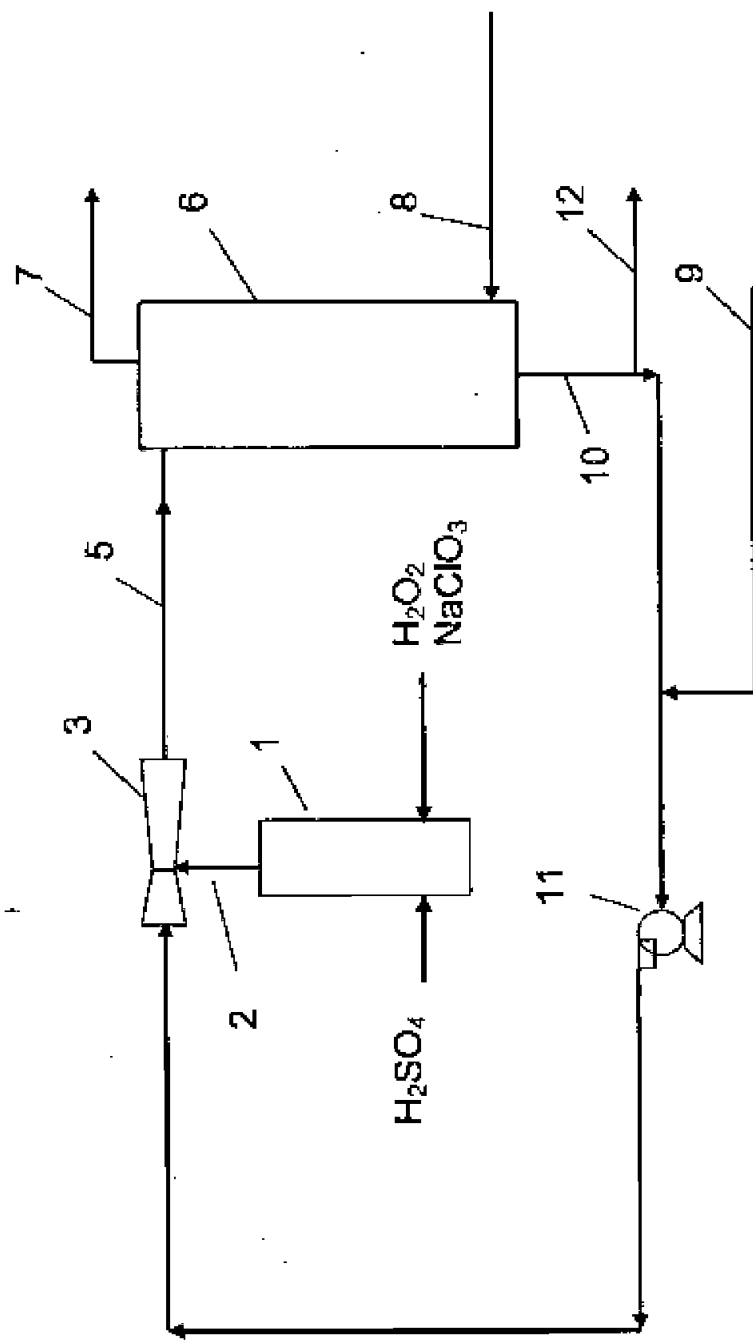
RESUMEN

La presente invención se refiere a un proceso para la producción de dióxido de cloro, comprendiendo dicho proceso, en forma continua, las etapas de:

- (a) alimentar a un reactor un ácido, clorato de metal alcalino y un agente reductor;
- (b) hacer reaccionar el clorato de metal alcalino con el ácido y el agente reductor para formar una corriente de producto que comprende dióxido de cloro y sal de metal alcalino del ácido;
- (c) llevar la corriente de producto desde el reactor hasta un eductor y mezclarla con fluido en movimiento alimentado al eductor y formar de este modo una corriente de producto diluido;
- (d) llevar la corriente de producto diluido a un separador gas-líquido en donde el gas es separado del líquido en el mismo;
- (e) retirar una corriente de producto gaseosa que comprende dióxido de cloro y gas inerte de dicho separador gas-líquido; y
- (f) retirar una fase líquida del separador gas-líquido.

La invención también se refiere a una unidad de producción para producir dióxido de cloro.

1/1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/SE2006/050393

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. 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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2003/031621 A1 (GRAVITT ALAN ET AL) 13 February 2003 (2003-02-13) cited in the application paragraphs [0025], [0026] paragraphs [0032] - [0037] figure 2 claim 8	1-3,6-15
A	WO 2005/080262 A (AKZO NOBEL N.V; EKA CHEMICALS AB; CHARLES, GARY; BURKE, MICHAEL) 1 September 2005 (2005-09-01) cited in the application page 6, line 15 - line 29 figure claims 1,4,6,7,9,10,12 -/-	1-15

☒ 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.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 May 2007

Date of mailing of the international search report

05/06/2007

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.-31 651 apo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

HARF-BAPIN, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/SE2006/050393

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	-& US 2005/186131 A1 (CHARLES GARY ET AL) 25 August 2005 (2005-08-25) figure paragraphs [0031] - [0033] claims 1,4,6,7,9-11,13 -----	
A	US 2004/175322 A1 (WOODRUFF THOMAS E ET AL) 9 September 2004 (2004-09-09) cited in the application the whole document -----	1-15
A	WO 03/000586 A (AKZO NOBEL N.V; EKA CHEMICALS AB; CHARLES, GARY; BURKE, MICHAEL) 3 January 2003 (2003-01-03) the whole document -----	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/SE2006/050393

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2003031621	A1	13-02-2003	NONE
WO 2005080262	A	01-09-2005	AU 2005214291 A1 01-09-2005
US 2005186131	A1	25-08-2005	NONE
US 2004175322	A1	09-09-2004	AU 2004218077 A1 16-09-2004 BR PI0408007 A 14-02-2006 CA 2517079 A1 16-09-2004 CN 1809506 A 26-07-2006 EP 1599416 A1 30-11-2005 JP 2006513972 T 27-04-2006 KR 20050116806 A 13-12-2005 MX PA05008509 A 20-10-2005 WO 2004078648 A1 16-09-2004
WO 03000586	A	03-01-2003	BR 0210340 A 13-07-2004 CN 1520378 A 11-08-2004 JP 2004530626 T 07-10-2004 MX PA03010884 A 17-02-2004 PL 364357 A1 13-12-2004

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY REPORT ON PATENTABILITY

(Chapter II of the Patent Cooperation Treaty)

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference Case 1516	FOR FURTHER ACTION See Form PCT/IPEA/416	
International application No. PCT/SE2006/050393	International filing date (day/month/year) 10-10-2006	Priority date (day/month/year) 10-11-2005
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC See Supplemental Box		
Applicant AKZO NOBEL N.V. et al		

1. This report is the international preliminary examination report, established by this International Preliminary Examining Authority under Article 35 and transmitted to the applicant according to Article 36. 2. This REPORT consists of a total of <u>5</u> sheets, including this cover sheet. 3. This report is also accompanied by ANNEXES, comprising: a. ☐ (sent to the applicant and to the International Bureau) a total of _____ sheets, as follows: ☐ sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis of this report and/or sheets containing rectifications authorized by this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions). ☐ sheets which supersede earlier sheets, but which this Authority considers contain an amendment that goes beyond the disclosure in the international application as filed, as indicated in item 4 of Box No. I and the Supplemental Box. b. ☐ (sent to the International Bureau only) a total of (indicate type and number of electronic carrier(s)) _____, containing a sequence listing and/or tables related thereto, in electronic form only, as indicated in the Supplemental Box Relating to Sequence Listing (see Section 802 of the Administrative Instructions).																									
4. This report contains indications relating to the following items: <table border="0"> <tr> <td>☒</td> <td>Box No. I</td> <td>Basis of the report</td> </tr> <tr> <td>☐</td> <td>Box No. II</td> <td>Priority</td> </tr> <tr> <td>☐</td> <td>Box No. III</td> <td>Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability</td> </tr> <tr> <td>☐</td> <td>Box No. IV</td> <td>Lack of unity of invention</td> </tr> <tr> <td>☒</td> <td>Box No. V</td> <td>Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement</td> </tr> <tr> <td>☐</td> <td>Box No. VI</td> <td>Certain documents cited</td> </tr> <tr> <td>☐</td> <td>Box No. VII</td> <td>Certain defects in the international application</td> </tr> <tr> <td>☐</td> <td>Box No. VIII</td> <td>Certain observations on the international application</td> </tr> </table>		☒	Box No. I	Basis of the report	☐	Box No. II	Priority	☐	Box No. III	Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability	☐	Box No. IV	Lack of unity of invention	☒	Box No. V	Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement	☐	Box No. VI	Certain documents cited	☐	Box No. VII	Certain defects in the international application	☐	Box No. VIII	Certain observations on the international application
☒	Box No. I	Basis of the report																							
☐	Box No. II	Priority																							
☐	Box No. III	Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability																							
☐	Box No. IV	Lack of unity of invention																							
☒	Box No. V	Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement																							
☐	Box No. VI	Certain documents cited																							
☐	Box No. VII	Certain defects in the international application																							
☐	Box No. VIII	Certain observations on the international application																							

Date of submission of the demand 12-07-2007	Date of completion of this report 18-02-2008
Name and mailing address of the IPFA/SE Patent- och registreringsverket Box 5055 S-102 42 STOCKHOLM Facsimile No. +46 8 667 72 88	Authorized officer Moa Grönkvist/EÖ Telephone No. +46 8 782 25 60

INTERNATIONAL PRELIMINARY REPORT ON PATENTABILITY

International application No.

PCT/SE2006/050393

Supplemental Box

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

Continuation of: **Cover sheet**

International patent classification (IPC)

C01B 11/02 (2006.01)

INTERNATIONAL PRELIMINARY REPORT ON PATENTABILITY

International application No.
PCT/SE2006/050393

Box No. 1 Basis of the report

1. With regard to the language, this report is based on:

- ☒ the international application in the language in which it was filed
- ☐ a translation of the international application into _____,
which is the language of a translation furnished for the purposes of:
- ☐ international search (Rules 12.3(a) and 23.1(b))
- ☐ publication of the international application (Rule 12.4(a))
- ☐ international preliminary examination (Rules 55.2(a) and/or 55.3(a))

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

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

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

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

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

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

5. ☐ This report has been established taking into account the rectification of an obvious mistake authorized by or notified to this Authority under Rule 91 (Rule 70.2(e)).

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

INTERNATIONAL PRELIMINARY REPORT ON PATENTABILITY

International application No.

PCT/SE2006/050393

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

1. Statement

Novelty (N)	Claims	<u>1-15</u>	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	<u>1-15</u>	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	<u>1-15</u>	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations (Rule 70.7)

Invention

The invention according to claim 1-14 relates to a process for production of chlorine dioxide. The process comprises feeding to reactor acid, alkali metal chlorate and reducing agent and mixing it. Afterwards the mixture is diluted with fluid fed and the gaseous product is withdrawn. It is sated in claim 1 that 20-80% of the chlorine dioxide in the diluted product stream brought to the gas liquid separator is withdrawn in the gaseous product stream.

The invention according to claim 15 concerns a production unit with one or more inlets, an eductor, a gas-liquid separator and means for withdrawing a gaseous product.

Cited documents

D1: US2003/031621

D1 discloses methods for concerns a system for producing chlorine dioxide (see figure 2). The system comprises a reactor, several inlets, an eductor and a stripper column that allows the removal of ClO₂ from the mixture of reaction products.

Novelty

The invention according to claims 1-15 is differs from D1 in that 20-80% of the chlorine dioxide in the diluted product stream brought to the gas liquid separator is withdrawn in the

.../...

(21) N° de solicitud:	(51) Int Cl:	C01B 011/002
22) Fecha de solicitud:	(71) Solicitante(s)	AKZO NOBEL N.V.
(30) Prioridad	(31) Prioridad	(32) Fecha
	60/735,192	10/11/2005
	05111801.6	07/12/2005
(33) País		US
		EP
	(72) Inventor(es)	THOMAS E. WOODRUFF Y OTROS
	(74) Apoderado:	EMILIO FERRERO
(85) Fecha límite inicio fase nacional:	(87) Publicación internacional	
(86) Datos relativos a la presentación de la solicitud PCT	Fecha:	18/05/2007
Fecha de presentación de la solicitud:	N° publicación:	WO 2007/055646 A3
No. de solicitud PCT/SE2006/050393		
(54) Título: PROCESO PARA LA PRODUCCION DE DIOXIDO DE CLORO		

Reivindicación(es):

1. Un proceso para la producción de dióxido de cloro, comprendiendo dicho proceso, en forma continua, las etapas de:

- alimentar a un reactor un ácido, un clorato de metal alcalino y un agente reductor;
- hacer reaccionar el clorato de metal alcalino con el ácido y el agente reductor para formar una corriente de producto que comprende dióxido de cloro y sal de metal alcalino del ácido;
- llevar la corriente de producto desde el reactor a un educor y mezclarla con fluido en movimiento alimentando al educor y formar de este modo una corriente de producto diluido;
- llevar la corriente de producto diluido a un separador gas-líquido en donde gas es separado del líquido en el mismo;
- retirar una corriente de producto gaseosa que comprende dióxido de cloro y gas inerte a partir de dicho separador gas-líquido;
- retirar una fase líquida del separador gas-líquido; en donde desde aproximadamente 20 a aproximadamente 80% del dióxido de cloro en la corriente de producto diluido llevado al separador gas-líquido es retirada en la corriente gaseosa

2. Un proceso según lo reivindicado en la reivindicación 1, en donde desde aproximadamente 30 a aproximadamente 70% del dióxido de cloro en la corriente de producción diluido llevada al separador gas-líquido es retirada en la corriente de producto gaseosa.

3. Un proceso según lo reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones 1-2 que comprende adicionalmente una etapa de recuperar al menos una porción de la fase líquida retirada del separador gas-líquido como un producto líquido que contiene dióxido de cloro.

4. Un proceso según lo reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones 1-3 que comprende adicionalmente una etapa de recircular al menos una porción de la fase líquida retirada del separador gas-líquido y alimentarla al eductor como fluido en movimiento.

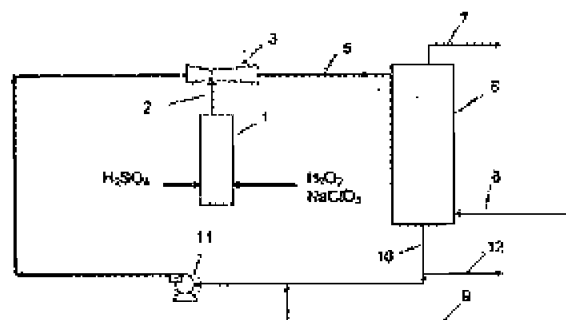
5. Un proceso según lo reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones 2-3, en donde una porción de la fase líquida retirada del separador gas-líquido es recuperada como un producto líquido que contiene dióxido de cloro mientras que otra porción es recirculada y alimentada al reactor como fluido en movimiento.

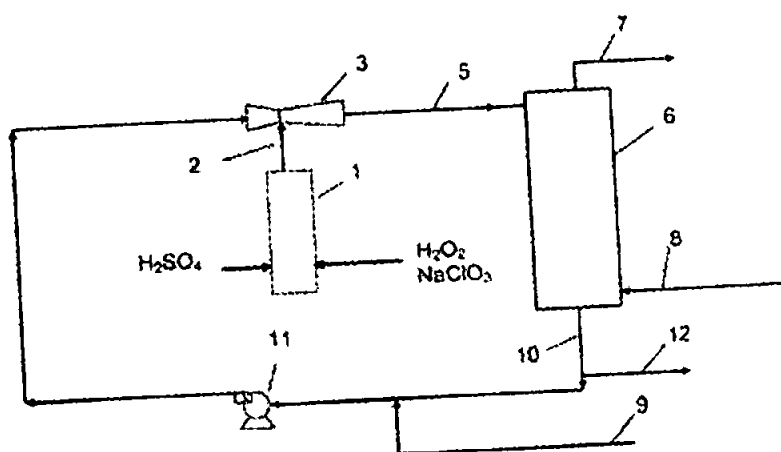
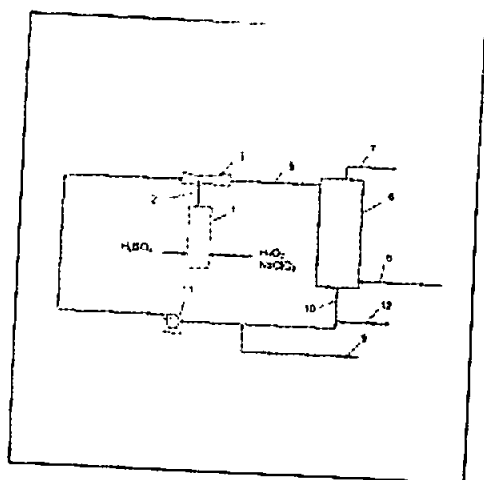
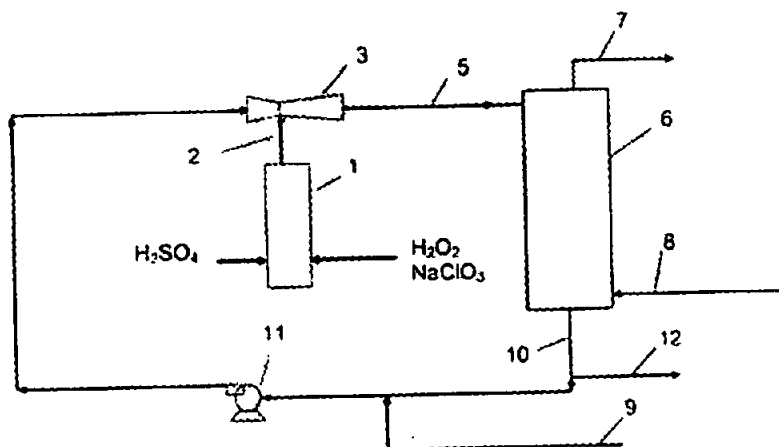
6. Un proceso según lo reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en donde se agrega agua de refresco al proceso.

7. Un proceso según lo reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en donde se agrega gas inerte a la corriente de producto diluido.

8. Un proceso según lo reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en donde el ácido es ácido sulfúrico.

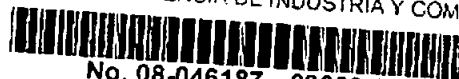
9. Un proceso según lo reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en donde el agente reductor es peróxido de hidrógeno.





SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 08-046187- -00000-0000

Fecha: 2008-05-07 17:35:33 Dep. 2020 NUECREACION
Tra. 11 PATENTEIYII Eje: 379 FASENACIONALII
Act. 411 PRESENTACION Folios: 77

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 08 - 30,228
FECHA : ABRIL 14 DE 2008

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
CAVELIER ABOGADOS	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	2677848	14/04/2008	63,540,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	501,000.00
		TOTAL :	\$ 501,000.00

SON: QUINIENTOS UN MIL PESOS

RESPONSABLE : _____

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

Colo 11214-841-045-2

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 []

Edgar Navarro
Firma Responsable

Fecha 07-05-08

REPUBLICA DE COLOMBIA
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

Folio 79

2020
Bogotá D.C.,

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

REFERENCIA	Radicación No.	8 46187
	Solicitud internacional	PCT/SE2006/050393
	Fecha inicio fase nacional	10/06/2008
	Trámite	11
	Evento	379
	Actuación	416
	Oficio No.	6204
	Folios	1

Teniendo en cuenta que la solicitud de privilegio de patente que se tramita bajo el expediente indicado en la referencia, reúne los requisitos de forma establecidos en la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, el Tratado de Cooperación en Materia de Patentes (PCT), el Reglamento y la Circular Única de la Superintendencia de Industria y Comercio, se envía el extracto de la solicitud a la Oficina de Comunicaciones para efecto de su publicación en la Gaceta de Propiedad Industrial.

Cúmplase
Dado en Bogotá DC,

24 JUN. 2008

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

jfernand