



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 697 30 697 T2 2005.08.18**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 0 881 985 B1**

(51) Int Cl.⁷: **C01B 11/02**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **697 30 697.6**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US97/02157**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **97 907 598.3**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 97/030931**

(86) PCT-Anmeldetag: **21.02.1997**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **28.08.1997**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **09.12.1998**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **15.09.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **18.08.2005**

(30) Unionspriorität:
606283 23.02.1996 US

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LI,
LU, MC, NL, PT, SE**

(73) Patentinhaber:
Water Technologies Ltd., Charlotte, N.C., US

(72) Erfinder:
LEE, Sunggyu, Akron, US

(74) Vertreter:
**Zounek, Plate, Schweitzer Patentanwälte, 65203
Wiesbaden**

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUR HERSTELLUNG VON CHLORDIOXID**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

Hintergrund der Erfindung

1. Gebiet der Erfindung

[0001] Diese Offenbarung stellt Verfahren und Vorrichtungen für die Herstellung von Chlordioxid bereit, wie in den anhängigen Ansprüchen 1, 32, 35 und 39 angegeben. Insbesondere zielt die vorliegende Erfindung auf Verfahren und Vorrichtungen für die Herstellung einer wässrigen Lösung von Chlordioxid in hoher Konzentration, ohne unerwünschte Nebenprodukte wie freies Chlor oder chlorige Säure zu erzeugen. Das Chlordioxid gemäß der vorliegenden Erfindung kann an Ort und Stelle gebildet werden und kann u. a. als Desinfektionsmittel bei der Behandlung von Wasser und Abwasser verwendet werden.

2. Beschreibung des verwandten Fachgebiets

[0002] Chlordioxid ist ein starkes Oxidans, welchem als eine Alternative zu Chlor für die Desinfektion und Geschmacks-/Geruchs-(T/O-)Regulierung von Wasser und Abwasser vermehrt Aufmerksamkeit geschenkt wurde. Die Molekülformel von Chlordioxid ist als ClO_2 ausgedrückt. Wie dessen chemischer Formel zu entnehmen ist, besitzt es die desinfizierenden Eigenschaften sowohl von Chlor als auch von Sauerstoff. Darüber hinaus verspricht Chlordioxid eine gute Desinfektionsleistung ohne die Nachteile der Bildung großer Mengen unerwünschter chlorierter Nebenprodukte, da es nicht mit Kohlenwasserstoffen unter Bildung chlorierter Kohlenwasserstoffe reagiert.

[0003] Chlordioxid (ClO_2) wurde zuerst 1811 in der Form eines grüngelben Gases von Sir Humphrey Davy durch Umsetzen von Kaliumchlorat (KClO_3) mit Chlorwasserstoffsäure (HCl) entdeckt. Später fand man heraus, dass ClO_2 in einer verdünnten Essigsäure(CH_3COOH -)Lösung zum Bleichen von Papierzellstoff verwendet werden konnte. Obwohl man von den herausragenden Desinfektionseigenschaften von Chlordioxid ständig Notiz nahm, wurde dessen praktische Anwendung aufgrund der Fehlers eines sicheren und wirtschaftlichen Weges zu dessen Synthetisierung verhindert. In den 1930'ern entwickelten die Mathieson Alkali Works das erste kommerzielle Verfahren zur Erzeugung von ClO_2 aus Natriumchlorat (NaClO_3) mittels Natriumchlorit (NaClO_2).

[0004] 1944 war die Niagara-Wasserfälle-Behandlungsanlage Nr. 2 die erste US-amerikanische Wasserbehandlungsanlage unter Nutzung von ClO_2 . ClO_2 wurde zur Behandlung einer Trinkwasserversorgung für die Geschmacks- und Geruchs-(T/O-)Regulierung, insbesondere T/O aus phenolischen Verbindungen, genutzt. Industrieabwasserströme enthalten häufig phenolische Verbindungen und Ammoniumsalze. Andere US-Anlagen verwendeten kurz darauf ClO_2 für die Wasserbehandlung; zum Beispiel Greenwood, SC, Tonawanda, NY, Lockport, NY, etc. Bis 1958 nutzten mehr als 150 städtische Wasseranlagen ClO_2 . 1978 zeigte eine Erhebung, dass 84 US-Anlagen ClO_2 nutzten und dass die meisten dieser Anlagen ältere Anlagen waren. In Europa, so nahm man an, nutzten 1978 über 500 Wasserbehandlungsanlagen ClO_2 für die Wasserbehandlung.

[0005] In den 1990'ern empfahl die US-amerikanische EPA, dass als Bestandteil der Neuauflage des Clean Water Act (Gesetz über die Reinheit von Wasser) eine Studie zur Entwicklung einer Strategie zum Verbot, zur Reduzierung oder zum Finden von Substituten für den Einsatz von Chlor und chlorierten Verbindungen durchgeführt werden sollte. In den letzten Jahren wurde freies Chlor (Cl_2) von Umweltschützern kritisiert, obwohl es eine der am meisten eingesetzten Chemikalien in verschiedenen chemischen und Umweltschutzanwendungen ist. Die mit dem Einsatz von freiem Chlor verbundenen Nachteile lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- (1) Es ist ziemlich reaktiv mit verschiedenen Substanzen einschließlich Wasser, Ammoniak und Kohlenwasserstoffen;
- (2) Selbst mit Wasser reagiert es unter Bildung von Chlorwasserstoffsäure und Hypochlorit;
- (3) die Löslichkeit in Wasser ist relativ gering, wodurch eine adäquate Desinfektion schwierig wird, ohne den Dampfzwischenraum darüber zu beeinflussen;
- (4) Chlor ist nicht wirksam bei der Geschmacks- und Geruchs-(T/O-)Regulierung aufgrund seiner geringen Wasserlöslichkeit, seines stechenden Eigengeruchs und seiner sauren Reaktion; und
- (5) es wird nur als chemischer Massenartikel hergestellt. Die Möglichkeit einer kleinen Charge existiert nicht, da die Vor-Ort-Erzeugung von Chlor kommerziell unattraktiv ist. Dies macht Chlor für die Abwasserbehandlung ungeeignet.

[0006] Zumindest aus diesen Gründen war der Ersatz von Chlor durch andere Chemikalien, wie Chlordioxid, der Gegenstand eines großen Interesses in den letzten Jahren.

[0007] Chlordioxid ist als ausgezeichnetes Desinfektionsmittel sowie als starkes Oxidationsmittel bekannt. Seine bakteriziden, fungiziden, algiziden, bleichenden und desodorierenden Eigenschaften sind in verschiedenen Literaturstellen ausreichend dokumentiert. Chlordioxid ist in Wasser bei Raumtemperatur (20°C) bis etwa 2,9 Gramm ClO_2 pro Liter Wasser bei 30 mmHg Partialdruck von ClO_2 oder 8 Gramm pro Liter bei 80 mmHg Partialdruck löslich. ClO_2 ist ungefähr 5 mal löslicher in Wasser als Chlorgas (Cl_2). ClO_2 ist viel löslicher in Wasser als Sauerstoff (O_2), der nur 9,2 mg Löslichkeit pro Liter Wasser besitzt. Das Vorhandensein von Chlordioxid in Wasser ist sehr leicht durch eine Farbveränderung nachzuweisen. Die Farbe in Wasser verändert sich von gelbgrün zu orange-rot in dem Maße, wie die Konzentration von ClO_2 in Wasser zunimmt. Bei niedrigen Temperaturen löst sich Chlordioxid in Wasser in einem wesentlich größeren Maße aufgrund des niedrigeren Dampfdrucks, z. B. 12 g/l bei 60 mmHg Partialdruck und 10°C. Die [Fig. 1](#) zeigt die Löslichkeit von ClO_2 in Wasser als eine Funktion der Temperatur. Es lässt sich erkennen, dass eine niedrigere Temperatur für eine höhere Wasserlöslichkeit bevorzugt ist.

[0008] Der Siedepunkt (Sp.) von flüssigem ClO_2 ist 11°C und der Schmelzpunkt (Schmp.) ist minus 59°C. Gasförmiges ClO_2 hat eine Dichte von 2,4 (wenn Luft mit 1,0 angenommen wird) und sein Molekulargewicht beträgt 67,45 g/Mol, d. h. es ist ein schwereres Gas als Luft. Wenn Chlordioxid in die Luft entweicht, bleibt es tendenziell unten, nahe am Boden, und diffundiert dann allmählich in die Atmosphäre.

[0009] Chlordioxid (ClO_2) unterscheidet sich von Cl_2 dadurch, dass ClO_2 nicht mit Wasser oder Ammoniak reagiert. Ferner bildet ClO_2 im Gegensatz zu Chlor keine chlorierten Kohlenwasserstoffe nach der Umsetzung mit Kohlenwasserstoffen. Im Allgemeinen ist ClO_2 weniger korrosiv gegenüber den meisten metallischen und nichtmetallischen Substanzen als Chlor, was ein wichtiger Vorteil ist.

[0010] Es ist ebenfalls bemerkenswert, dass ClO_2 ziemlich flüchtig ist und daher leicht aus wässrigen Lösungen mit minimaler Belüftung entfernt werden kann. Konzentrationen von ClO_2 in Luft von über 11% können schwach explosiv sein. Infolge der relativen Instabilität und Flüchtigkeit von Chlordioxid scheinen die Lagerung und der Transport intuitiv wenig wirtschaftlich, obwohl es denkbar ist, es in einem Druckbehälter aufzubewahren. In dieser Hinsicht kann die Strategie der ClO_2 -Erzeugung zweifach sein, nämlich entweder eine Vor-Ort-Produktion oder hochreines komprimiertes ClO_2 .

[0011] Es gab mehrere, aber hauptsächlich drei grundlegende Verfahren, die für die Synthese von ClO_2 entwickelt wurden, die kommerziell auf Wasserbehandlungsoperationen angewandt wurden. Alle drei Verfahren beinhalten Natriumchlorit (NaClO_2) als eines der Ausgangsrohmaterialien. Die grundlegende Prozesschemie der drei Verfahren ist nachstehend erläutert.

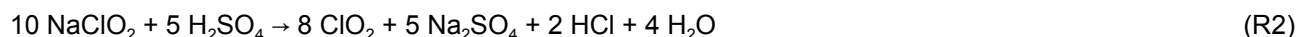
Verfahren 1: Verfahren mit Natriumchlorit und starker Säure

[0012] In diesem Verfahren wird eine starke Säure zusammen mit Natriumchlorit verwendet. Die starke Säure ist normalerweise Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure. Unter Verwendung von Chlorwasserstoffsäure lautet die Reaktionsstöchiometrie:



[0013] Wie gezeigt, erfordert die Umsetzung für jedes Mol zu bildendem ClO_2 (d. h. 67,45 Gramm ClO_2) 1,25 Mol Natriumchlorit (d. h. 113,06 Gramm NaClO_2) und ein weiteres Mol Chlorwasserstoff (d. h. 36,45 Gramm HCl), unter der Annahme, dass es zu einer Umwandlungseffizienz von 100% kommt, was unmöglich von diesem Verfahren zu erwarten ist. Darüber hinaus sind 1,25 Mol Natriumchloridsalz (d. h. 73,13 Gramm Salz) ein Nebenprodukt von jedem Mol gebildetes Chlordioxid.

[0014] Alternativ kann Chlordioxid unter Verwendung von Schwefelsäure entsprechend der nachstehenden Reaktion gebildet werden:



[0015] Eine sehr ähnliche Situation wie im Fall des oben stehenden HCl ist zu erwarten, d. h. der Bedarf einer starken Säure und die Bildung von Natriumsulfatsalz. Wiederum sind starke Säuren von Nachteil aufgrund ihres korrosiven Verhaltens, und die Bildung großer Mengen von Alkalimetallsalzen, wie Natriumsalzen, ist von Nachteil, weil solche Salze typischerweise durch von außen wirkende Reinigungstechniken entfernt werden müssen. Von diesen zwei Optionen scheint die HCl -Route die beliebtere zu sein.

Verfahren 2: Verfahren mit Natriumchlorit und gasförmigem Chlor

[0016] Dieses Verfahren nutzt gasförmiges Chlor zusammen mit Natriumchlorit. Das Verfahren arbeitet in zwei Stufen, zuerst beginnend mit der Bildung einer wässrigen Chlorwasserstoffsäure, d. h.



[0017] Das Zwischenprodukt, Hypochlorsäure (HOCl), reagiert seinerseits mit Natriumchlorit unter Bildung von Chlordioxid (ClO_2), nämlich:



[0018] Die stöchiometrische Reaktion, die eine Summation der beiden ist, wird zu



[0019] Dieses Verfahren beinhaltet aber Chlor und die damit zusammenhängenden Nachteile. Außerdem beinhaltet das Verfahren auch ein instabiles Zwischenprodukt, HOCl, wodurch die Verfahrenseffizienz wesentlich beschränkt wird. Die Bildung von Hypochlorsäure (HOCl) kann sehr gefährlich sein bei erhöhten Temperaturen aufgrund ihrer Flüchtigkeit und Neigung zur Freisetzung von giftigem Chlorgas. Es kommt auch zu einem ziemlich beträchtlichen Grad an Salzbildung.

Verfahren 3: Verfahren mit Natriumchlorit und Natriumhypochlorit

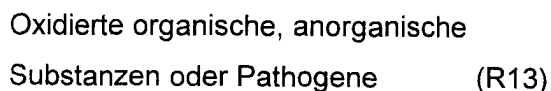
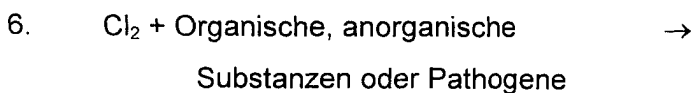
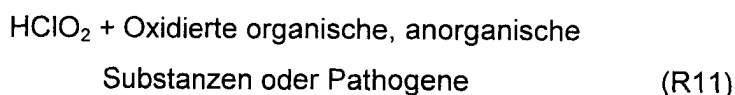
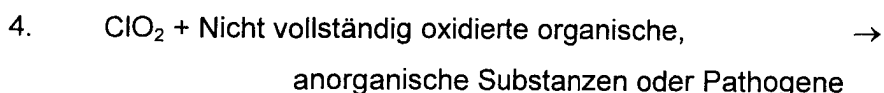
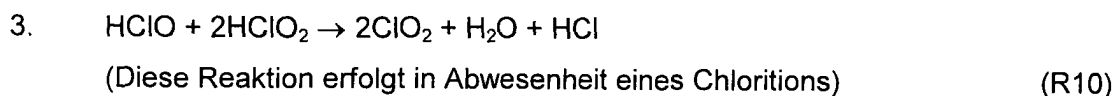
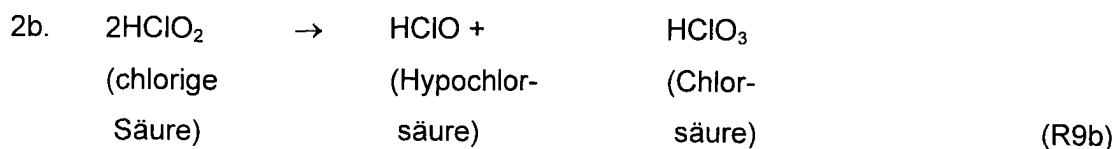
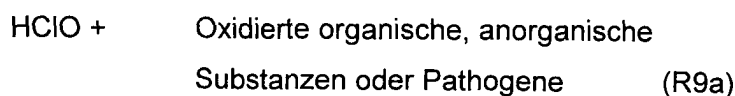
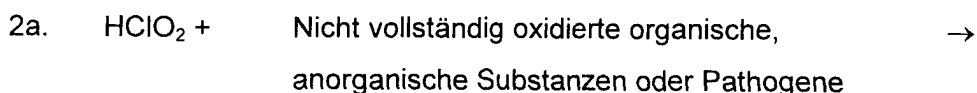
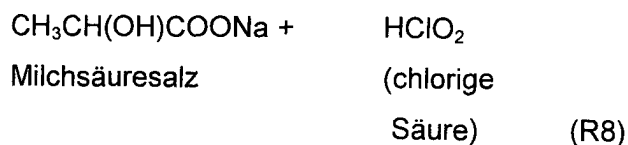
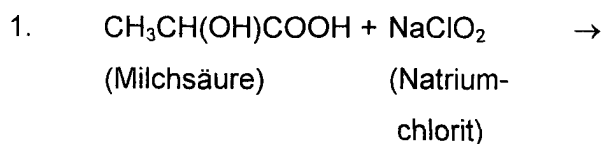
[0020] In diesem Verfahren wird Natriumhypochlorit (NaOCl) als Rohmaterial zusammen mit Natriumchlorit verwendet:



[0021] Dieses Verfahren hat mehrere Ähnlichkeiten mit den früheren zwei Verfahren, d. h. die Beteiligung von Hypochlorsäure (HOCl), die Verwendung von starker Chlorwasserstoffsäure als Rohmaterial, die Nebenproduktsalzbildung etc. Infolge des Vorhandenseins von Natriumhypochlorit scheint das Verfahren intuitiv eine größere Bleichungsmöglichkeit zu bieten.

[0022] Für Großnutzer von ClO_2 , beispielsweise zum Bleichen von Papierzellstoffen, ist der Chlordioxid-Bedarf viel höher als in Wasserbehandlungsanlagen. Bei solchen Anwendungen kann der Schritt der Bildung von Natriumchlorit ein Teil des gesamten ClO_2 -Erzeugungsverfahrens sein. Dieses Verfahren besitzt die Hauptnachteile der Verwendung von (1) Natriumhypochlorit (NaOCl), das teuer ist, und von (2) Chlorwasserstoffsäure (HCl), die stark korrosiv ist.

[0023] Die US-Patente Nr. 4 925 645 und 5 122 282 beschreiben ein Verfahren für die Herstellung von Chlordioxid und eine Methode zur Behandlung von Wasser und/oder Abwasser jeweils unter Verwendung von Chlordioxid. Gemäß diesen Patenten umfasst das Verfahren zur Bildung von Chlordioxid die Schritte der Kombination von Milchsäure oder Citronensäure mit Natriumchlorit oder Erdalkalimetall unter Erhalt eines Salzes einer Säure und von chloriger Säure. Sie führen des weiteren aus, dass die durch die dort beschriebenen Verfahren hergestellten Produkte u. a. Chlordioxid sowie freies Chlor, chlorige Säure und Chlorsäure enthalten. Die darin beschriebenen Reaktionsmechanismen sind wie folgt:



[0024] Das Chlordioxid zusammen mit dem gleichzeitig gebildeten Chlorgas und chloriger Säure werden durch diese Patente als solche mit biozider Wirkung beschrieben. Wie voranstehend beschrieben, ist die gemeinsame Bildung dieser Chemikalien gefährlich und von Nachteil.

[0025] Ferner beanspruchen diese Patente die Herstellung einer Chlordioxidlösung, die über mehr als 30 Tage stabil ist. Der Erfinder der vorliegenden Anmeldung stellte fest, dass wässrige Lösungen von Chlordioxid unter normalen Bedingungen über einen Zeitraum von 30 Tagen nicht stabil bleiben können unter Anwendung

der in diesen Patenten angegebenen Richtlinien. Aufgrund der inhärenten Instabilität von wässrigen Chlordioxidlösungen sind die vorliegenden Verfahren und Vorrichtungen auf die Herstellung von Chlordioxid vor Ort gerichtet.

[0026] US-Patent Nr. 4 084 747 beschreibt eine keimtötende Chlordioxidzusammensetzung, die durch Kontaktieren eines Säurematerials mit Natriumchlorit in einem wässrigen Medium mit einem pH-Wert von weniger als 7 hergestellt wird. Das '747-Patent führt aus, dass die Milchsäure in Verbindung mit anderen organischen und anorganischen Säuren verwendet werden kann. Nachteile werden indes beschrieben, wenn Kombinationen von Milchsäure und zusätzlichen Säuren im Vergleich mit Milchsäure allein verwendet werden. Außerdem offenbart das '747-Patent ein Verfahren, durch welches unerwünschte Nebenprodukte, wie Natriumlactat und chlorige Säure, gebildet werden und somit entfernt werden müssen. Das Chlordioxid wird in einer Konzentration von 100 bis 500 ppm bis 2700 bis 3300 ppm verwendet.

[0027] US-Patent Nr. 4 585 482 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung einer bioziden Zusammensetzung, die Chlordioxid freisetzt. Die Zusammensetzung setzt das Chlordioxid frei, wenn der pH-Wert auf weniger als etwa 7 durch ein organische Säure erzeugendes Polymer herabgesetzt wird. Mithin beschreiben diese Dokumente Verfahren zur Herstellung von Chlordioxid, welche entweder (i) die Nutzung von freiem Chlor oder korrosiven starken Säuren, wie HCl und H₂SO₄ oder (ii) die gemeinsame Bildung von gefährlichen Nebenprodukten, wie freiem Chlor, chloriger Säure und dergleichen, beinhalten.

[0028] Herkömmliche Chlordioxidlösungen, die unter Anwendung von in dem vorgenannten Stand der Technik offenbarten Verfahren hergestellt werden, sind mit den Nachteilen behaftet, dass sie unerwünschte Nebenprodukte bilden. Zudem laufen die bei der Anwendung der beschriebenen Verfahren beteiligten Reaktionen, d. h. das bloße Mischen der Reaktanten in einem Reaktor in der Regel bei Umgebungstemperaturen und -drücken oder leichten Modifizierungen davon in kommerziell unakzeptablen langsamen Raten ab und liefern relativ niedrige Konzentrationen von Chlordioxid, d. h. im Größenbereich von weniger als etwa 5000 mg/l Chlordioxid.

[0029] Mithin gibt es einen Bedarf an einem wirtschaftlichen und effizienten Verfahren zur Herstellung von Chlordioxid, welches weder gefährliche Nebenprodukte (z. B. Chlor oder chlorige Säure), noch beträchtliche Mengen an nicht verwendbaren Salzen (z. B. Natriumchlorid, Natriumlactat) erzeugt. Es gibt auch einen Bedarf an einem Verfahren zur Herstellung von Chlordioxid, das nicht mit den vorgenannten Nachteilen bezüglich der langsamen Reaktionsgeschwindigkeit und der niedrigen Konzentrationen von Chlordioxid behaftet ist. Schließlich gibt es einen Bedarf an einer Vorrichtung, die zur Ausführung solcher Verfahren imstande ist.

Zusammenfassung der Erfindung

[0030] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist daher die Bereitstellung eines Verfahrens, wie in Anspruch 1 angegeben, für die Herstellung von Chlordioxid, das nicht mit den Nachteilen des voranstehend beschriebenen Stands der Technik behaftet ist. Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung eines Verfahrens zum Behandeln von Wasser wie in Anspruch 32 angegeben, gemäß dem eine wirksame Menge einer Chlordioxidlösung zu Wasser hinzugefügt wird, um die gewünschte desinfizierende Eigenschaft zu erreichen.

[0031] Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung eines Verfahrens und einer Vorrichtung für die Herstellung von Chlordioxid wie in Anspruch 35 angegeben, durch:

- vereinfachte reproduzierbare Chemie;
- die Verwendung schwächerer Säuren und von weniger Säure als bei den Verfahren des verwandten Fachgebiets;
- kein als Nebenprodukte gebildetes Chlor oder chlorige Säure;
- milde Reaktionsbedingungen;
- eine hohe Selektivität von Chlordioxid und eine Mindestselektivität von unerwünschten Nebenprodukten;
- eine erhöhte Reaktionsgeschwindigkeit zur Verkürzung der Gesamtreaktionszeit;
- eine geringe erforderliche Kapitalinvestition; und
- eine hohe Ausbeute an Chlordioxid.

[0032] Bei der Bewerkestellung der vorgenannten Aufgaben wird gemäß einem Aspekt der Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Chlordioxid bereitgestellt. Das Verfahren umfasst die ersten Schritte der Bereitstellung einer wässrigen Säurelösung. Die Lösung umfasst eine Hydroxycarbonsäure und eine Begleitsäure. Die Hydroxycarbonsäure ist zum vorübergehenden Übertragen von Chlor von einem Alkalimetallsalz eines

Chloritons fähig, bildet aber im Wesentlichen kein Salz mit einem Alkalimetallsalz eines Chloritons. Die Begleitsäure reagiert im Wesentlichen nicht direkt mit einem Alkalimetallsalz eines Chloritons.

[0033] Die wässrige Lösung wird danach in einem Gefäß mit einem Alkalimetallsalz eines Chloritons vereinigt unter Erhalt einer wässrigen Reaktionslösung. Chloritionen werden in der wässrigen Reaktionslösung gebildet und die Chloritionen reagieren dann mit der darin vorhandenen Hydroxycarbonsäure unter Erhalt einer wässrigen Produktlösung, die Chlordioxid umfasst, aber im Wesentlichen frei von chloriger Säure ist.

[0034] Ein zusätzlicher Zweck der Erfindung ist die Bereitstellung eines Verfahrens zur Desinfizierung von Wasser, wodurch eine gemäß dem voranstehend umrissenen Verfahren hergestellte Chlordioxidlösung mit dem Wasser in einer Menge und über einen Zeitraum vermischt wird, die zur Entfernung von Kontaminationen aus dem Wasser ausreichend sind.

[0035] Ein weiterer Zweck der Erfindung ist die Bereitstellung einer Vorrichtung zur Bildung von Chlordioxid und einer Vorrichtung zur Desinfektion von Wasser oder Abwasser wie in Anspruch 39 angegeben, wobei die Vorrichtung für die Bildung von Chlordioxid Mechanismen für die Einspeisung von Lösungen, welche eine Hydroxycarbonsäure, eine Begleitsäure und ein Alkalimetall eines Chloritons enthalten, in ein Reaktionsgefäß, ein Reaktionsgefäß und einen Mechanismus zum Abführen der Produktlösung aus dem Reaktionsgefäß umfasst. Die Vorrichtung kann auch eine Stripper-Einheit, durch welche Produktlösung mit einem inerten Gas unter Bildung eines Produktgases kontaktiert wird, und eine Absorptions-Einheit, durch welche das Produktgas mit einem wässrigen Medium unter Bildung einer wässrigen Lösung von Chlordioxid kontaktiert wird, enthalten.

[0036] Die Vorrichtung zur Desinfektion von Wasser oder Abwasser umfasst die vorgenannte Vorrichtung zur Herstellung von Chlordioxid und einen Mechanismus zum Mischen des Wassers (oder Abwassers) mit der wässrigen Lösung von Chlordioxid und einen Mechanismus zum Einspeisen der Mischung aus Wasser und Natriumchlorid in ein Kontaktgefäß, wobei die Mischung über einen ausreichenden Zeitraum einbehalten wird, um den Anteil an Kontaminationen in dem Wasser wirksam zu verringern oder um die Kontaminationen im Wasser unschädlich zu machen.

[0037] Weitere Ziele, Merkmale und Vorteile der vorliegenden Erfindung werden anhand der ausführlichen Beschreibung der bevorzugten Ausführungsform im Folgenden erläutert.

Kurzbeschreibung der Zeichnungen

[0038] [Fig. 1](#) ist eine Messkurve der Löslichkeit von ClO_{20} in Wasser als Funktion der Temperatur.

[0039] [Fig. 2](#) ist eine Messkurve von ClO_2 , ClO_2^- und ClO_3^- (mg/l) versus Zeit gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung.

[0040] [Fig. 3](#) ist eine Messkurve von $\text{ClO}_2/\text{ClO}_2^-$ versus Zeit gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung.

[0041] [Fig. 4](#) ist eine Messkurve von $\text{ClO}_2/\text{ClO}_3^-$ versus Zeit gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung.

[0042] [Fig. 5](#) ist eine Messkurve von $d(\text{ClO}_2)/dt$ versus Zeit gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung.

[0043] [Fig. 6](#) ist eine Messkurve von $d(\text{ClO}_2^-)/dt$ versus Zeit gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung.

[0044] [Fig. 7](#) ist eine Messkurve von $d(\text{ClO}_3^-)/dt$ versus Zeit gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung.

[0045] [Fig. 8](#) ist eine integrale Messkurve von $\ln(C-(C_{eq})/(C_o-(C_{eq}))$ versus Zeit.

[0046] [Fig. 9](#) ist eine Differentialmesskurve von ClO_2^- versus Zeit für die Versuchsdaten, vorausbestimmt für die 1ste Ordnung und für die 0,9te Ordnung.

[0047] [Fig. 10](#) ist eine Differentialmesskurve von Chlordioxid versus Zeit.

[0048] [Fig. 11](#) ist eine Differentialmesskurve von ClO_2 versus Zeit für Versuchsdaten, vorausbestimmt für die 1ste Ordnung und für die 0,9te Ordnung.

[0049] [Fig. 12](#) ist eine Messkurve der Chlordioxidkonzentration versus Zeit für Versuchsdaten, vorausbestimmt für die 1ste Ordnung und für die 0,9te Ordnung.

[0050] [Fig. 13](#) ist eine schematische Reaktorabbildung gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung.

[0051] [Fig. 14](#) ist eine schematische Reaktorabbildung gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung.

[0052] [Fig. 15](#) ist eine schematische Reaktorabbildung gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung.

[0053] [Fig. 16](#) ist eine Messkurve des pH-Wertes versus Zeit gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung.

[0054] [Fig. 17](#) ist eine Messkurve der Chlordioxidkonzentration versus Zeit bei 20, 30 und 40°C gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung.

[0055] [Fig. 18](#) ist eine schematische Ansicht von für Chlordioxid verwendeten „Benchtop“-Komponenten gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung.

[0056] [Fig. 19](#) ist eine Messkurve der ClO_2 -Konzentration versus Zeit für kleinvolumige Produktfallen und den Reaktor gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung.

[0057] [Fig. 20](#) ist eine Messkurve der ClO_2 -Konzentration versus Zeit für großvolumige Produktfallen und den Reaktor gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung.

[0058] [Fig. 21](#) ist eine Messkurve der ClO_2 -Konzentration und des pH-Wertes versus Zeit gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung.

[0059] [Fig. 22](#) zeigt ein schematisches Flussdiagramm des Verfahrens und der Vorrichtung für die Herstellung von Chlordioxid gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung.

[0060] [Fig. 23](#) zeigt ein schematisches Flussdiagramm des Verfahrens und der Vorrichtung für die Herstellung von Chlordioxid gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung.

[0061] [Fig. 24](#) zeigt ein schematisches Flussdiagramm einer alternativen Ausführungsform der Fläche A in [Fig. 23](#).

Ausführliche Beschreibung der bevorzugten Ausführungsformen

[0062] In der gesamten Beschreibung, einschließlich der anhängigen Ansprüche, werden die nachstehenden Ausdrücke wie folgt definiert:

Die Ausbeute von ClO_2 kann auf eine Reihe von Wegen definiert werden:

(1) Reaktantenbasis:

$$\% \text{ Ausbeute}^1 = \frac{\text{Menge an ClO}_2 * 100 \%}{\text{Menge eingespeistes NaClO}_2} \left(\frac{67,45}{90,45} \right)$$

(2) Produktbasis:

$$\% \text{ Ausbeute}^2 = \frac{\text{ClO}_2 * 100\%}{\left(\text{ClO}_2 + \text{ClO}_3^- + \left(\frac{67,45}{83,45} \right) \text{ClO}_3^- \right)}$$

worin der hochgestellte Index 1 die Reaktantenbasis angibt, der hochgestellte Index 2 die Produktbasis angibt und das Symbol * eine Multiplikation angibt.

[0063] Die Produktselektivität kann ebenfalls auf eine Reihe unterschiedlicher Wege angegeben werden:

(1) Gewünschte Produktkonzentrationen – Basis

$$\% \text{ Selektivität} = \frac{\text{am meisten gewünscht} * 100 \%}{\text{am meisten gewünscht} + \text{weniger oder nicht gewünscht}} = \frac{\text{ClO}_2 * 100\%}{\text{ClO}_2 + (\text{ClO}_3^-) \left(\frac{67,45}{83,45} \right)}$$

(2) Gewünscht versus nicht (oder weniger) gewünscht:

$$\text{Selektivitätsverhältnis} = \frac{\text{Gewünscht}}{\text{Weniger gewünscht}} = \frac{\text{ClO}_2}{(\text{ClO}_3^-) \left(\frac{67,45}{83,45} \right)} = \frac{\text{ClO}_2}{\text{ClO}_3^-}$$

(3) Selektivität sowohl zu Haupt- als auch Nebenprodukten:

$$\% \text{ Selektivität} = \frac{\text{am meisten gewünscht} * 100 \%}{\text{am meisten gewünscht} + \text{weniger oder nicht gewünscht}} = \frac{\text{ClO}_2 * 100\%}{\text{ClO}_2 + (\text{ClO}_3^-) \left(\frac{67,45}{83,45} \right)}$$

(4) Salzselektivität:

$$\% \text{ Salzselektivität} = \frac{\text{Salz}}{\text{Am meisten gewünscht}} = \frac{\text{Salz} * 100 \%}{\text{ClO}_2}$$

(5) Produktselektivität:

$$\% \text{ Selektivität} = \frac{[\text{ClO}_2 = \text{NaClO}_3] * 100 \%}{\text{Eingespeistes NaClO}_2}$$

(6) Reinprodukt-Selektivität:

$$\text{Selektivität} = \frac{\text{ClO}_2 * 100 \%}{\text{Eingespeistes NaClO}_2 * \left(\frac{67,45}{90,45} \right)}$$

[0064] In der gesamten Beschreibung bezeichnen die Ausdrücke "im Wesentlichen frei von chloriger Säure" und "im Wesentlichen frei von freiem Chlor" eine Lösung, die weniger als etwa 1 Gew.-% chlorige Säure oder freies Chlor, vorzugsweise weniger als etwa 0,5 Gew.-% und am meisten bevorzugt weniger als etwa 0,05 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Lösung, enthält. Am vorteilhaftesten bezeichnen die Ausdrücke "im Wesentlichen frei von chloriger Säure" und "im Wesentlichen frei von freiem Chlor" eine Lösung, die keine chlorige Säure oder Chlor enthält. In der gesamten Beschreibung bezeichnen die Ausdrücke "Säuregas" und "Produktgas" ein Inertgas, das ein Säure- bzw. Chlordioxidprodukt absorbiert hat. In der gesamten Beschreibung bedeutet der Ausdruck "die Begleitsäure reagiert nicht direkt mit dem Alkalimetallsalz eines Chloritons", dass die Funktion der Begleitsäure darin liegt, der wässrigen Reaktionslösung Acidität zu verleihen und nicht mit dem Alkalimetallsalz eines Chloritons zu reagieren. Außerdem bezeichnet der Ausdruck eine Reaktion, durch welche das Alkalimetall im Wesentlichen kein Salz mit der Begleitsäure bildet und die Begleitsäure im Wesentlichen nicht mit den Chloritionen reagiert.

[0065] Wie voranstehend beschrieben, beinhaltet ein Aspekt der Erfindung die Reaktion zwischen einer Hydroxycarbonsäure, einer Begleitsäure und einem Alkalimetallsalz eines Chloritons. In einer Ausführungsform erfolgt die Reaktion in einem Reaktionsgefäß, wobei (i) der pH-Wert im Reaktionsgefäß auf einem Wert unterhalb 5 gehalten wird oder (ii) mindestens ein Teil des Chlordioxids in der Produktlösung aus dem Reaktionsgefäß entfernt wird. Vorzugsweise werden beide Schritte (i) und (ii) ausgeführt. In der gesamten Beschreibung bezeichnet der Ausdruck "mindestens ein Teil", wenn auf die Entfernung von Chlordioxid aus der Produktlösung Bezug genommen wird, mindestens etwa 10%, vorzugsweise mehr als etwa 30% und noch stärker bevorzugt mehr als etwa 50% des gesamten Chlordioxids in der Produktlösung. Am meisten bevorzugt wird das gesamte Chlordioxid in der Produktlösung entfernt. Dieser Ausdruck soll nicht das Abführen einer Probe aus dem Reaktionsgefäß bezeichnen. Außerdem bezeichnet in der gesamten Beschreibung der Ausdruck "mindestens ein Teil", wenn auf das Entfernen von Säure aus der wässrigen Säurelösung oder das Absorbieren der Säure aus dem Säuregas in die Reaktionslösung Bezug genommen wird, mindestens etwa 20%, vorzugsweise mehr als etwa 30%, und noch stärker bevorzugt mehr als etwa 50% der gesamten Säure in der wässrigen Säurelösung. Am meisten bevorzugt bezeichnet dieser Ausdruck, wenn auf die Entfernung von Säure aus der wässrigen Säurelösung oder das Absorbieren der Säure aus dem Säuregas in die Reaktionslösung Bezug genommen wird, die gesamte Säure in der wässrigen Säurelösung.

[0066] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung umfasst die Hydroxycarbonsäure Milchsäure, und die Begleitsäure ist eine zusätzliche organische Säure, wie Essigsäure. Gemäß der Erfindung wird eine ausreichende Menge der Begleitsäure vorgesehen, um den pH-Wert der wässrigen Reaktionslösung auf ≤ 5 , vorzugsweise ≤ 4 zu halten. Der Erfinder der vorliegenden Anmeldung stellte fest, dass lediglich ein Mischen und Umsetzen der betreffenden Komponenten, d. h. von Hydroxycarbonsäure, Begleitsäure und Alkalimetall eines Natriumchloritons, zu einer signifikanten Zunahme des pH-Wertes der Reaktionslösung im Verlauf der Reaktion führte, selbst wenn der pH-Wert der ursprünglichen Reaktionslösung wesentlich niedriger als 4 war (siehe [Fig. 16](#)). Der Erfinder fand unerwarteterweise heraus, dass, wenn der pH-Wert der Reaktionslösung nicht unter 5 gehalten wird, die Reaktion langsamer vonstatten geht und eine Chlordioxidlösung gebildet wird, die niedrigere Konzentrationen von Chlordioxid (z. B. im Größenbereich von 2000 bis 5000 mg/l über einen Zeitraum von 1 bis 3 Tagen) enthält.

[0067] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform kann der pH-Wert mittels einer Quelle eines inerten Trärgases, Durchströmen des Trärgases durch die wässrige Säurelösung, die eine Begleitsäure und/oder Hydroxycarbonsäure enthält, aufrechterhalten werden. Mindestens ein Teil der Säure wird in dem inerten Trärgas mitgeführt, um ein Säuregas bereitzustellen. Das Säuregas wird dann in die wässrige Reaktionslösung eingeführt, wobei der mindestens ein Teil der Säure in dem Säuregas von der wässrigen Reaktionslösung absorbiert wird.

[0068] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird die Säurekonzentration durch Verringern der in dem Verfahren verwendeten Menge an Wasser erhöht. In dieser Ausführungsform werden vorteilhafterweise mehr als die Hälfte, und vorzugsweise etwa zwei Drittel des typischerweise zur Ergänzung der wässrigen Säurelösung verwendeten Wassers entfernt, und danach wird diese wässrige Säurelösung (im Folgenden als "kon-

zentrierte Säurelösung" bezeichnet) mit einer wässrigen Lösung des Alkalimetallsalzes eines Chloritons vermischt, um die wässrige Reaktionslösung zu erzeugen.

[0069] Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird die Reaktionstemperatur auf einer Temperatur innerhalb eines Bereichs von etwa 20°C bis etwa 60°C, und stärker bevorzugt innerhalb eines Bereichs von etwa 30°C bis etwa 45°C und am meisten bevorzugt auf etwa 40°C gehalten. Die Erfinder stellten fest, dass beim Durchführen der vorgenannten Reaktionen bei einer Temperatur von etwa 40°C wesentlich höhere Ausbeuten von Chlordioxid in kürzeren Zeiträumen erzielt werden konnten.

[0070] Gemäß der vorliegenden Erfindung wird an Stelle, oder zusätzlich zu dem Aufrechterhalten des pH-Wertes im Reaktionsgefäß auf einem Wert von weniger als 5, mindestens ein Teil der wässrigen Produktlösung aus dem Reaktionsgefäß entweder periodisch oder kontinuierlich während der Reaktion entfernt. Bei dieser Ausführungsform kann mindestens ein Teil des in der Produktlösung vorhandenen Chlordioxids unter Anwendung von Verfahren, die dem Durchschnittsfachmann wohlbekannt sind, entfernt werden, zum Beispiel durch (i) Abstreifen, gefolgt von einer Absorption, (ii) einen mehrstufigen (vorzugsweise zweistufigen) gegenläufigen Gas-Flüssigkeit-Absorptionsmechanismus oder (iii) Abstreifen, gefolgt von einer Kondensation und daran anschließender Absorption. In einer bevorzugten Ausführungsform umfasst das Verfahren des weiteren die Bereitstellung eines Produktgases durch Abtrennen des Chlordioxids von der wässrigen Reaktionslösung, in dem ein inertes Trägergas (z. B. Stickstoff oder Argon) die wässrige Reaktionslösung durchströmt, wobei mindestens ein Teil des Chlordioxids aus der Lösung abgestrippt wird und in dem Inertgas infolge des Unterschieds zwischen dem Dampfdruck des Chlordioxids und den anderen Reaktanten und den Reaktionsprodukten in der wässrigen Reaktionslösung mitgeführt wird. Dieses Produktgas kann dann entweder direkt mit Wasser in einem Absorber kontaktiert werden, oder es kann zuerst kondensiert werden und der Dampf aus dem Kühler kann dann einer Absorption unterzogen werden. Fachleute auf dem Gebiet erkennen, dass das Strippen/Absorption oder Strippen/Kondensation/Absorption entweder von der Reaktionslösung innerhalb des Reaktionsgefäßes selbst ausgehen kann oder von einer Produktlösung, die aus dem Reaktionsgefäß abgeführt wurde. Ferner ist der Durchschnittsfachmann zur Konstruktion geeigneter Abstripp-, Absorptions- und Kondensationseinheiten befähigt, um für die notwendigen Trennungen gemäß den hierin angegebenen Zielen und Richtlinien zu sorgen.

[0071] Alternativ kann das Säuregas, das durch die Säurelösung hindurchgeleitet wurde anschließend durch die Reaktionsproduktlösung geleitet werden, um ein Produktgas zu liefern, welches, wie voranstehend beschrieben, weiter behandelt werden kann. Zum Beispiel kann das in dem Produktgas vorhandene Chlordioxid danach in ein wässriges Medium, vorzugsweise Wasser, absorbiert werden, um eine wässrige Chlordioxidlösung zu erhalten. In einer alternativen Ausführungsform kann mindestens ein Teil der wässrigen Reaktionsproduktlösung zuerst aus dem Reaktor entfernt und danach mit dem inerten Trägergas kontaktiert werden, um ein Produktgas und eine gestrippte Produktlösung bereitzustellen.

[0072] In anderen bevorzugten Ausführungsformen schließt das Verfahren eine Vielzahl von Kombinationen der vorgenannten Ausführungsformen ein. Zum Beispiel kann das Verfahren vorsehen: Bereitstellung einer Hydroxycarbonsäure, die der vorübergehenden Überführung von Chlor und nicht im Wesentlichen der Bildung eines Salzes mit einem Alkalimetallsalz eines Chloritons, das anschließend hinzugefügt wird, dient; Vorsehen einer Begleitsäure, die nicht direkt mit einem Alkalimetallsalz eines Chloritons reagiert, das zusammen mit der Hydroxycarbonsäure eine Säurereaktionslösung bildet; Vorsehen eines Alkalimetallsalzes eines Chloritons zur Erzeugung einer wässrigen Reaktionslösung, wobei die Hydroxycarbonsäure und die Begleitsäure die wässrige Reaktionslösung ansäuern, und Umsetzen der Komponenten in einem Reaktionsgefäß; Halten des Reaktionsgefäßes auf einer Temperatur innerhalb eines Bereichs von etwa 20°C bis etwa 60°C, vorzugsweise bei einer Temperatur innerhalb eines Bereichs von etwa 30°C bis etwa 45°C; Bereitstellen einer Quelle eines inerten Trägergases; Durchströmen des inerten Trägergases durch die wässrige Säurereaktionslösung, wobei mindestens ein Teil entweder der Hydroxycarbonsäure oder der Begleitsäure, oder vorzugsweise mindestens ein Teil von beiden, in den inerten Trägergasstrom verdampft, um ein Säuregas zu bilden; Hindurchströmen des Säuregases durch die und in innigem Kontakt mit der wässrigen Reaktionslösung in einer ausreichenden Menge, um die Reaktionslösung auf einem pH-Wert von weniger als etwa 5, vorzugsweise weniger als etwa 4, zu halten; Umsetzen der Hydroxycarbonsäure und der Chloritionen in dem Reaktionsgefäß unter Bildung einer Produktlösung, die zumindest Chlordioxid enthält, gegebenenfalls Entfernen mindestens eines Teils des Chlordioxids aus der Produktlösung, wobei die Produktlösung im Wesentlichen frei von chloriger Säure und freiem Chlor ist. In einem weiteren bevorzugten Verfahren der Erfindung wird die Produktlösung mit einem Inertgas, vorzugsweise Stickstoff kontaktiert, wobei mindestens ein Teil des Chlordioxids in das Inertgas unter Erzeugung eines Produktgas verdampft und das Produktgas mit einem wässrigen Medium, vorzugsweise Wasser, in Kontakt gebracht wird, um das Chlordioxid von dem Produktgas zu trennen und eine wässrige Lö-

sung von Chlordioxid zu erhalten.

[0073] In einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung wird ein Verfahren für die kontinuierliche Herstellung von Chlordioxid bereitgestellt. Das Verfahren ähnelt im Wesentlichen voranstehend beschriebenen Verfahren, die Reaktanten werden jedoch kontinuierlich in das Reaktionsgefäß eingespeist und die Produktlösung wird kontinuierlich abgeführt und gegebenenfalls behandelt. Die kontinuierliche Herstellung der Produktlösung ist eine besonders bevorzugte Ausführungsform der Erfindung. Nach ihrer Bildung wird die Produktlösung kontinuierlich abgezogen und einem Chlordioxid-Stripper zugeführt. Ein Inertgas wird der Stripper-Einheit eingespeist und kontaktiert die Produktlösung, z. B. in gegenläufiger Weise. Mindestens ein Teil des Chlordioxids in der Produktlösung wird auf das Inertgas übertragen, um ein Produktgas zu bilden. Das Produktgas kann dann z. B. in einen Kondensator geleitet werden, um jegliche Hydroxycarbonsäure oder Begleitsäure, die in dem gesättigten Inertgas vorhanden ist, zu kondensieren, wodurch eine Säurelösung und ein Chlordioxid enthaltendes Gas produziert werden. Das Chlordioxid enthaltende Gas kann dann zu einem Chlordioxid-Wäscher geleitet werden, wo es mit einer wässrigen Lösung, wie Wasser, kontaktiert wird, unter Bildung einer wässrigen Chlordioxidlösung und eines gewaschenen Inertgasstroms. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kann die kondensierte Hydroxycarbonsäure oder Begleitsäure in die Säurereaktionslösung rückgeführt werden, und der gewaschene Inertgasstrom kann in die Chlordioxid-Stripper-Einheit zurückgeleitet werden.

[0074] In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird die aus dem Reaktor ausströmende Produktlösung einer mehrstufigen, vorzugsweise einer zweistufigen, gegenläufigen Kaskade zugeführt, wodurch die Produktlösung zuerst mit einem Inertgas in der Anfangsstufe kontaktiert wird und danach mit einem wässrigen Medium, vorzugsweise Wasser, in nachfolgenden Stufen kontaktiert wird, um eine wässrige Lösung von Chlordioxid zu erhalten.

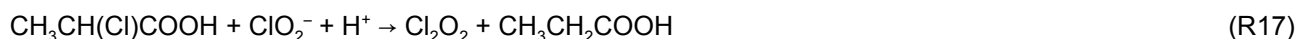
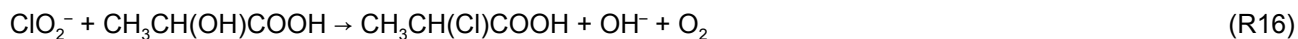
[0075] Andere Verfahrensweisen zur Entfernung des Chlordioxids aus der Produktlösung zur Bildung einer wässrigen Chlordioxidlösung sind für Durchschnittsfachleute offensichtlich.

[0076] Die vorliegende Erfindung umfasst auch Verfahren zum Desinfizieren von Wasser unter Verwendung einer Chlordioxidlösung, die gemäß den oben stehend beschriebenen Verfahren hergestellt wird. Wasser bezeichnet in diesem Zusammenhang jegliches Wasser, einschließlich städtisches Trink- oder trinkbares Wasser, Industrieabwasser, gefährliches Abwasser, Frischwasser und dergleichen. Die wässrige Chlordioxidlösung wird dem Wasser in einer Menge und über einen Zeitraum beigemischt, die ausreichend sind, um den Anteil der Kontaminationen aus dem Wasser zu verringern oder um die Kontaminationen unschädlich zu machen. Fachleute auf dem Gebiet sind in der Lage, die wirksame Menge hinzuzufügen und die geeignete Retentionszeit angesichts der Konzentration von Chlordioxid in der wässrigen Produktlösung und angesichts der Kontamination, die zu entfernen ist, zu bestimmen. Wenn zum Beispiel eine fäkale Koliform entfernt oder auf ein akzeptables Maß reduziert werden soll, kann man auf allgemein verfügbare Übersichtstabellen zurückgreifen, um die Konzentration von Chlordioxid zu ermitteln, die erforderlich ist, um die nötige Entfernung oder Reduzierung zu bewirken. Durch die Verwendung der wässrigen Chlordioxidlösung der vorliegenden Erfindung können viel höhere Konzentrationen von Chlordioxidlösungen in viel kürzeren Zeiträumen hergestellt werden, wodurch ein effizienteres Wasserdessinfektions- oder Wasserbehandlungssystem ermöglicht wird. Infolge der wässrigen Chlordioxidlösungen eigenen Instabilität ist es bevorzugt, die wässrige Chlordioxidlösung mit dem zu behandelnden Wasser innerhalb von 120 Stunden nach Bildung der Chlordioxidlösung, und vorzugsweise innerhalb von 72 Stunden zu vermischen.

[0077] Der Erfinder der vorliegenden Anmeldung untersuchte ausführlich die Reaktionen, die zwischen einer Hydroxycarbonsäure, einer in geeigneter Weise gewählten Begleitsäure und einem Alkalimetall eines Chloritons vonstatten gehen. Er stellte völlig unerwartet fest, dass die Reaktion nach einer Reaktionsfolge abläuft, die sich dramatisch von den im Stand der Technik beschriebenen Reaktionsmechanismen unterscheidet. In der Tat stellte der Erfinder fest, dass die Hydroxycarbonsäure der vorübergehenden Übertragung von Chlor von dem Alkalimetallsalz eines Chloritons anstatt die Bildung eines Salzes damit dient. Der Erfinder stellte weiter fest, dass eine in geeigneter Weise gewählte Begleitsäure verwendet werden konnte, um den pH-Wert der Reaktionslösung aufrechtzuerhalten, und dass diese so gewählt werden konnte, dass die Reaktion zwischen der Hydroxycarbonsäure und dem Alkalimetallsalz eines Chloritons nicht beeinträchtigt wird. Der Erfinder war weiterhin in der Lage, die Reaktionsabfolge rekonstruieren und die Mechanismen der Reaktionen zu untersuchen, und stellte unerwarteterweise fest, dass die empirisch abgeleitete Reaktionsrate nicht genau die Reaktionskinetik widerspiegelte. Der Erfinder stellte weiter fest, dass die Reaktionsgeschwindigkeit direkt durch den pH-Wert der Reaktionslösung sowie die Konzentration von nicht umgesetztem Chlorit beeinflusst wurde. Der Erfinder stellte ebenfalls fest, dass unerwartet hohe Ausbeuten von Chlordioxid durch Halten des pH-Wertes der Reaktionslösung auf weniger als etwa 5 und/oder durch Abführen mindestens eines Teils der Produktlö-

sung aus dem Reaktor während der Reaktion erzielt werden konnten. Vorzugsweise wird das Abführen von Produktlösung kontinuierlich bewirkt, und die Reaktanten werden dem Reaktionsgefäß kontinuierlich zugeführt.

[0078] Der Reaktionsmechanismus und die -kinetik, die der Herstellung von ClO_2 gemäß der vorliegenden Erfindung zugrunde liegen, sind wie folgt. Die nachstehenden Gleichungen enthalten Essigsäure als Begleitsäure und Milchsäure als Hydroxycarbonsäure. Jedoch können, wie nachstehend erläutert, andere Begleitsäuren und Hydroxycarbonsäuren verwendet werden.



[0079] Nach dem Feststellen der vorgenannten Reaktionsfolgen und nach dem Erkennen der Rolle und Funktion der Hydroxycarbonsäure und der Begleitsäure wurden die Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung realisiert. Verschiedene bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung, die das Variieren bestimmter Reaktionsbedingungen (d. h. der verwendeten Menge an Wasser und Säure, des zeitlichen Ablaufs der Hinzufügung von Säure, der Reaktionstemperatur und der Abtrennung von Reaktionsprodukten etc.) beinhalten, führen zu einem Chlordioxid-Erzeugungsverfahren und -system mit hoher Ausbeute, ohne die Bildung von Nebenprodukten, wie freiem Chlor oder chloriger Säure. Bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung, wie unten stehend ausführlicher beschrieben, schließen eine oder mehrere der folgenden Maßnahmen ein: (i) Halten des pH-Wertes der Reaktionslösung unterhalb etwa 4 durch Hinzufügen von zusätzlicher Begleitsäure entweder am Anfang oder stufenweise während der Reaktion; (ii) Halten der Reaktionstemperatur oberhalb etwa 40°C ; (iii) Abtrennen von Chlordioxid von der Produktlösung durch Abstreifen und Absorption entweder der Lösung in dem Reaktor oder der aus dem Reaktor abgeführten Produktlösung, oder durch ein mehrstufiges gegenläufiges Kontaktierungsverfahren; (iv) Verwenden einer Säure-Vorwäsche, wodurch die Hydroxycarbonsäure und die Begleitsäure in einem Inertgas absorbiert werden; und (v) Verringern der Menge an Wasser in der Reaktionslösung.

[0080] Während das Verfahren der vorliegenden Erfindung zur Bildung einer kleineren Menge eines Natriumchloratsalzes führt, ist die Bildung dieses Salzes tatsächlich nicht völlig nachteilig, weil es schwache Desinfektions-/Oxidationseigenschaften aufweist und weil es leicht zu Natriumchlorit durch herkömmliche Mittel umgewandelt werden kann. Fachleute auf dem Gebiet sind in der Lage, Natriumchlorat zu Natriumchlorit umzuwandeln. Bei den vorgenannten Reaktionen ist klar zu erkennen, dass das Verfahren nicht die Bildung von freiem Chlor, chloriger Säure oder NaCl beinhaltet. Man kann ebenfalls sehen, wie die Begleitsäure zur Aufrechterhaltung des pH-Wertes der Lösung verwendet wird, so dass die Hydroxycarbonsäure durch vorübergehendes Übertragen von Chlor von dem Alkalimetall eines Chloritons wirken kann. Diese Erkenntnisse sind nachstehend ausführlicher beschrieben. Nach dem Feststellen des an der Umsetzung einer Hydroxycarbonsäure, einer in geeigneter Weise gewählten Begleitsäure und eines Alkalimetallsalzes eines Chloritons beteiligten Reaktionsmechanismus fand der Erfinder heraus, dass die Reaktionsgeschwindigkeit negativ durch eine dramatische Zunahme des pH-Wertes während der Reaktion und/oder durch den Aufbau eines Produkts in der Produktlösung beeinflusst wurde. Durch Halten des pH-Wertes der Reaktionslösung auf einem Wert von weniger als etwa 5 und/oder durch Abführen mindestens eines Teils der Produktlösung aus dem Reaktionsgefäß stellte der Erfinder der vorliegenden Anmeldung unerwarteterweise fest, dass die Rate und die Menge des gebildeten Chlordioxids durch einen Faktor von über 100 erhöht werden konnte im Vergleich mit dem einfachen Mischen der vorgenannten Reaktanten.

[0081] Wie oben stehend erwähnt, ist ein wichtiges Merkmal der vorliegenden Erfindung, dass sie nicht die Verwendung von freiem Chlor oder chloriger Säure in dem Herstellungsverfahren beinhaltet und keine dieser Verbindungen in der Reaktionsproduktzusammensetzung bildet. Dadurch wird ein umweltverträglicheres Pro-

dukt bereitgestellt. Ferner ist freies Chlor in einem Wasserbehandlungssystem reaktiv und in der Lage, Kohlenwasserstoffe in chlorierte Kohlenwasserstoffe umzuwandeln, die bekannte Karzinogene sind. Darüber hinaus ist chlorige Säure sehr temperaturempfindlich und jegliche Temperaturerhöhungen auf oberhalb 40°C können extrem gefährlich sein. Somit ist die vorliegende Erfindung sehr zweckmäßig in einem Wasserbehandlungssystem, das Wasser für den menschlichen Konsum aufbereitet.

[0082] Aufgrund der wässrigen Lösungen von Chlordioxid eigenen Instabilität soll das vorliegende Verfahren an Ort und Stelle durchgeführt werden, wobei das gebildete Chlordioxid-Produkt innerhalb eines Zeitraums von 120 Stunden, vorzugsweise innerhalb von 72 Stunden verwendet werden soll. Am meisten bevorzugt wird die so gebildete Chlordioxidlösung mit Wasser oder Abwasser kurz nach (z. B. innerhalb weniger Stunden) ihrer Herstellung kontaktiert. Fachleute auf dem Gebiet erkennen, dass eine wässrige Chlordioxidlösung länger stabil bleiben könnte, wenn sie unter erhöhtem Druck und Kühlung gehalten wird, obwohl solche von außen wirkenden Verfahrensweisen zu signifikanten Steigerungen der Kosten des Produkts führen. Der Erfinder stellte weiter fest, dass die Gerätschaft, die zur Bildung einer Behandlungsmenge von 1 Tonne/Tag einer 5000 mg/l-Lösung an ClO_2 durch einfaches Vermischen der Reaktanten benötigt wird, extrem groß ist und nicht für die Herstellung von Chlordioxid vor Ort handhabbar ist. Die vorliegende Erfindung stellt daher eine) wirksames) Vor-Ort-Verfahren und -Anlage, vorzugsweise tragbar bzw. transportierbar, zur Erzeugung von Chlordioxid bereit, die in der Lage ist, eine hohe Konzentration an Chlordioxid in einem relativ kurzen Zeitraum bereitzustellen.

[0083] Es kann jedwedes Alkalimetallsalz eines Chloritons gemäß der vorliegenden Erfindung verwendet werden, solange das Verfahren gemäß den voranstehenden Reaktionen abläuft. In der Regel ist das Alkalimetallsalz eines Chloritons aus Natriumchlorit und Kaliumchlorit gewählt. Vorzugsweise wird Natriumchlorit verwendet.

[0084] Die vorliegende Erfindung nutzt ein relativ schwaches Säuresystem einer Hydroxycarbonsäure und einer Begleitsäure, die nicht direkt mit einem Alkalimetallsalz eines Chloritons reagiert. In der gesamten Beschreibung bezeichnet der Ausdruck "relativ schwache Säure" Säuren, die im Fachbereich nicht als starke Säuren anerkannt sind, wie HCl , H_2SO_4 und dergleichen. Die organische Hydroxycarbonsäure ist wichtig, indem sie als vorübergehendes Chlor-Übertragungsmittel durch Bildung des Chlor-Zwischenprodukts, $\text{R}_1\text{CH}(\text{Cl})\text{COOH}$, dient. Ohne an eine spezielle Theorie gebunden sein zu wollen, wird von dem Erfinder der vorliegenden Anmeldung angenommen, dass diese vorübergehende Übertragung aus der Verwendung der Begleitsäure resultiert, wodurch ermöglicht wird, dass die Hydroxycarbonsäure ihre Funktion erfüllt, ohne im Wesentlichen ein Salz mit dem Alkalimetall zu bilden. Während zahlreiche Hydroxycarbonsäuren allgemein teurer sind als Mineralsäuren, wie HCl und H_2SO_4 , wird die korrosive Natur von Mineralsäuren und die beim Umgang mit solchen Säuren erforderliche extreme Sorgfalt, durch die Verwendung von Hydroxycarbonsäuren größtenteils umgangen. Es kann jedwede Hydroxycarbonsäure der Formel $\text{R}_1\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$, die ein Chlor-Intermediat wie voranstehend gezeigt bilden kann, gemäß der vorliegenden Erfindung verwendet werden. R_1 kann jedwede Niederalkylgruppe sein, die substituiert sein kann oder nicht. Bevorzugte organische Hydroxycarbonsäuren schließen Hydroxybuttersäure, Glykolsäure, $\text{CH}_2(\text{COOH})\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$, $\text{CH}_2(\text{COOH})\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$, Milhdicarbonsäure $(\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{COOH}))_2$, Citronensäure, Gluconsäure und Äpfelsäure ein. Eine besonders bevorzugte Hydroxycarbonsäure ist Milchsäure. Repräsentative Listen von Hydroxycarbonsäuren, die in dem Verfahren der vorliegenden Erfindung verwendet werden können, sind u.a. in dem US-Patent Nr. 5 091 171 angegeben.

[0085] Die Acidität für das Verfahren der vorliegenden Erfindung wird in der Regel durch eine zusätzliche Begleitsäure geliefert. Vorzugsweise ist die Begleitsäure eine relativ schwache organische Säure. Diese Säure, wie die Hydroxycarbonsäure, ist nicht umweltschädlich im Vergleich mit starken Mineralsäuren, wie HCl und H_2SO_4 . Außerdem ist die Verwendung einer organischen Säure, wie Essigsäure, vorteilhaft, dadurch, dass großtechnische Nutzer von Chlordioxid, wie Papier- und Papierzellstoffindustrien, ClO_2 immer schon in verdünnten Essigsäurelösungen verwendeten. Somit besitzen viele potenzielle Nutzen des gemäß der vorliegenden Erfindung gebildeten Chlordioxids bereits Lagerungs- und Behandlungsanlagen für organische Begleitsäuren, wie Essigsäure.

[0086] Darüber hinaus ist die Begleitsäure nicht leicht durch eine stärkere Säure, wie Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure, zu ersetzen, weil im Falle der Verwendung von HCl die Hydroxycarbonsäure nicht in der Lage wäre, das erforderliche Chlor-Intermediat, $\text{R}_1\text{CH}(\text{Cl})\text{COOH}$, zu bilden. Im Falle von Schwefelsäure vereinigt sich die Schwefelsäure mit Natriumchlorit unter Bildung von Natriumsulfat, welches ein unerwünschtes Nebenproduktsalz ist, das aus der Produktlösung entfernt werden muss. Es kann jedwede organische Säure der allgemeinen Formel R_2COOH , welche die Bildung des Chlor-Intermediats nicht beeinträchtigt oder nicht mit

dem Natriumchlorit unter Bildung unerwünschter Salze reagiert, gemäß der vorliegenden Erfindung verwendet werden. R_2 kann H oder ein Niederalkyl sein, welches substituiert sein kann oder nicht. Begleitsäuren, wie Essigsäure, sind bevorzugt.

[0087] In Systemen, die der Fachwelt allgemein bekannt sind, werden beträchtliche Mengen von Salzen, in der Regel NaCl oder Natriumsulfate, gebildet. Gemäß dem vorliegenden Verfahren werden kleinere Mengen an NaCl und Natriumchlorat gebildet als in den der Fachwelt bekannten Verfahren, und die Bildung von Natriumsulfaten wird vermieden. Ferner, während durch bekannte Verfahren gebildete Salze allgemein problematisch sind, ist das gemäß der vorliegenden Erfindung gebildete Natriumchlorat in gewisser Weise dadurch von Vorteil, dass es schwache Desinfektions-/Oxidationsfähigkeiten besitzt. Darüber hinaus kann das Natriumchlorat in Natriumchlorit zurückverwandelt werden, beispielsweise durch eine Rekonstitutionsreaktion. Fachleute auf dem Gebiet sind in der Lage, Natriumchlorat zu Natriumchlorit umzuwandeln.

[0088] Die Menge an Wasser, die in der Regel verwendet wird, entspricht allgemein der Menge an Wasser, die typischerweise in herkömmlichen Hydroxycarbonsäurelösungen und Begleitsäurelösungen vorhanden ist. Zum Beispiel sind Hydroxycarbonsäuren, wie Milchsäure, kommerziell als eine 88%ige Lösung von Milchsäure (d. h. 88% Milchsäure und 12% Wasser, auf Gewichtsbasis) verfügbar. Scheinbar liegt die typischerweise in der Säurelösung enthaltene Menge an Wasser innerhalb eines Bereichs des etwa 4- bis etwa 7-fachen der Gesamtmenge an Säure auf Gewichtsbasis, vorzugsweise von etwa dem 5- bis etwa 6,5-fachen, und am meisten bevorzugt dem etwa 6-fachen. Somit liegt das Wasser-zu-Säure-Verhältnis in der Säurelösung in der Regel innerhalb eines Bereichs von etwa 4 bis etwa 7, und insbesondere bevorzugt bei etwa 6. Die Menge der Begleitsäure wird in der Regel in einer Menge hinzugefügt, die ausreichend ist, um die Reaktionsmischung anzusäuern. Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung kann eine stärker konzentrierte Säurelösung verwendet und dem Reaktor entweder kontinuierlich oder stufenweise im Verlauf der Zeit zugegeben werden. Die wässrige Säurelösung kann entweder durch Hinzufügen zusätzlicher Säure oder durch Verringern der Wassermenge konzentriert werden. Vorzugsweise enthält die konzentrierte Säurereaktionslösung Wasser in einer Menge von etwa dem 1,5- bis 3,5-fachen der Gesamtmenge an Säure auf Gewichtsbasis, und stärker bevorzugt dem etwa 3-fachen. Folglich liegt zur Konzentrierung der wässrigen Säurelösung das Wasser-zu-Säure-Verhältnis in der Regel im Bereich von etwa 1,5 bis etwa 3,5, und vorzugsweise bei etwa 3.

[0089] In bevorzugten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung wird das Verfahren kontinuierlich ausgeführt, wobei Produktlösung kontinuierlich aus dem Reaktor abgeführt wird. Es kann jeder beliebige Reaktor zur Umsetzung der wässrigen Säurelösung und des Alkalimetallsalzes eines Chloritons eingesetzt werden. Vorzugsweise ist der Reaktor ein kontinuierlicher Rührfankreaktor, ein Rohrreaktor oder ein Massenflussreaktor. Bevorzugt soll der Reaktor temperaturgeregelt sein, indem der Reaktor in ein Wasserbad gestellt wird, das auf einer bestimmten Temperatur durch Erwärmung von außen und Kühleinrichtungen gehalten werden kann. Es kann jeder beliebige Mechanismus zur Regelung der Temperatur des Reaktors gemäß der vorliegenden Erfindung verwendet werden.

[0090] Ein Rohrreaktor kommt vorzugsweise gemäß der vorliegenden Erfindung zum Einsatz, wodurch die wässrige Säurelösung mit einem Alkalimetallsalz eines Chloritons in einem Rohr umgesetzt wird. Allgemein ist das Rohr so konstruiert, dass es eine ausreichende Länge hat, um für ausreichend Verweildauer in dem Reaktor zu sorgen, um die Bestandteile angesichts der Strömungsrate der Reaktionslösung und der Temperatur des Wassers ausreichend umzusetzen. Fachleute auf dem Gebiet sind in der Lage, einen geeigneten Rohrreaktor im Hinblick auf die hierin angegebenen Ziele und Richtlinien zu konstruieren. Ein besonders bevorzugter Reaktor, der zur Herstellung eines geeigneten Generators von wässrigem Chlordioxid vor Ort eingesetzt werden kann, ist ein temperaturgeregelter Rohrreaktor, der eine oder mehrere Rohrschlangen beispielsweise aus Teflon-beschichteten Polyethylen-Rohren enthält, wobei die Rohrschlange(n) insgesamt etwa 45 bis 61 m (150 bis etwa 200 Fuß) Länge betragen, wobei jede Rohrschlange ein Innenvolumen von etwa 500 ml haben kann. Das Gesamtreaktorvolumen in dieser vorteilhaften Ausführungsform beträgt etwa 1500 ml. Fachleute auf dem Gebiet sind in der Lage, die Größe und Gestalt des Reaktors in Abhängigkeit von der Menge des herzustellenden wässrigen Chlordioxids, der Strömungsrate der Reaktanten, dem pH-Wert der wässrigen Reaktionslösung, dem pH-Wert der Produktlösung und der Temperatur des Reaktors zu variieren. Fachleute auf dem Gebiet sind ebenfalls in der Lage, die Temperatur des Reaktors entsprechend zu modifizieren.

[0091] Die Reaktionszeit kann ebenfalls gemäß der vorliegenden Erfindung variiert werden. Zum Beispiel kann eine chargenweise Reaktion erfolgen, wobei nach einer bestimmten Zeitdauer die Reaktanten aus dem Reaktor abgeführt werden oder ein Teil der Reaktanten periodisch abgeführt wird. Im Falle eines kontinuierlichen Reaktors können die Strömungsraten der Reaktionslösungen (d. h. die Säurereaktionslösung und die Lösung, welche das Alkalimetallsalz eines Chloritons enthält) sowie die Rate, mit welcher die Produktlösung aus

dem Reaktor abgeführt wird, variiert werden. Idealerweise gilt, je schneller die Reaktion, desto mehr Produkt wird in einer bestimmten Zeit gebildet. Vorzugsweise liegt die Reaktionszeit innerhalb eines Bereichs von etwa 15 Minuten bis etwa 48 Stunden, stärker bevorzugt bei weniger als 24 Stunden, und am meisten bevorzugt im Falle der Verwendung eines kontinuierlichen Verfahrens kann die Verweildauer in dem Reaktor etwa 45 Minuten, und sogar nur etwa 20 Minuten betragen.

[0092] Die Vorrichtung der vorliegenden Erfindung umfasst im Wesentlichen geeignete Vorrichtungen und Mechanismen zur Durchführung der voranstehend beschriebenen Verfahren. Die Vorrichtung schließt typischerweise einen Säurelagertank und einen Chloritlagertank ein, wobei eine wässrige Säurelösung in dem Säurelagertank zurückbehalten wird, wobei die wässrige Säurelösung die voranstehend beschriebene wässrige Säurelösung ist, und eine Lösung eines Alkalimetallsalzes eines Chloritons in dem Chloritlagertank gespeichert wird. Mechanismen sind vorgesehen, die sowohl die geeigneten Bestandteile in den Lagertanks einspeisen als auch Lösungen entnehmen zu können. Vorzugsweise schließen diese Mechanismen Pumpen und Zuleitungen ein, die ausreichen, um der Strömungsrate von wässriger Säurelösung und Lösungen von Alkalimetallsalzen eines Chloritons zu widerstehen. Fachleute auf dem Gebiet können leicht geeignete Größen für die betreffenden Lagertanks, Zuleitungen und Pumpen bestimmen, um die erforderlichen Einspeisungsraten von Reaktantenlösungen zu bewerkstelligen (d. h. wässrige Säurelösung und Lösung eines Alkalimetallsalzes eines Chloritons). Eine besonders bevorzugte Ausführungsform der Erfindung enthält zwei Pumpen (eine für die wässrige Säurelösung und die andere für die Lösung des Alkalimetallsalzes eines Chloritons), die in etwa dieselbe Pumpleistung, z. B. von etwa 20 bis etwa 30 cm³/min, haben.

[0093] Die Vorrichtung umfasst des weiteren einen Mechanismus zum Mischen der wässrigen Säurelösung und der Lösung, die das Alkalimetallsalz eines Chloritons enthält, um eine wässrige Reaktionslösung bereitzustellen. Es kann jedweder Mechanismus, der die vorgenannten Lösungen ausreichend mischt, verwendet werden, einschließlich herkömmlicher T-Stücke oder anderer Verbindungselemente, die zwei Ströme zu einem vereinen, Drosselleitungen und/oder eines Rührgefäßes. Ein besonders bevorzugter Mechanismus zum Mischen schließt ein T-Stück, gefolgt von einem mit Glaskügelchen gepackten Rohrwerk, ein. Die wässrige Reaktionslösung kann dann nach dem Mischen in ein Reaktionsgefäß eingespeist werden.

[0094] Es kann jeglicher Reaktor, der zur Auslösung der Reaktion zwischen der wässrigen Säurelösung und dem Alkalimetallsalz eines Chloritons in der Lage ist, eingesetzt werden, einschließlich kontinuierlicher Rührreaktoren, einfacher Tanks, Massen- bzw. Pfropfenflussreaktoren und Rohrreaktoren. Ein Rohrreaktor ist besonders bevorzugt. Vorteilhafterweise ist der Reaktor durch einen entsprechenden Mechanismus, der zum Halten der Reaktionstemperatur auf einem bestimmten Wert in der Lage ist, temperaturgeregelt. Fachleute auf dem Gebiet sind mit verschiedenen temperaturgeregelten Reaktoren vertraut und können einen geeigneten Reaktor im Hinblick auf die hierin angegebenen Ziele und Richtlinien konstruieren. Zudem kann auf jedes verfügbare Handbuch zum Nachschlagen, wie Perry & Chilton's CHEMICAL ENGINEER'S HANDBOOK, 5. Ausg., McGraw Hill, Inc., (1973) zurückgegriffen werden. Vorzugsweise ist der Reaktor ein Rohrreaktor von etwa 45 bis 61 m (150 bis 200 Fuß) Länge in einem Wasserbad, wobei der Rohrreaktor innerhalb des Wasserbades schlangenförmig bzw. spiralförmig ist. Ferner wird der Reaktor vorzugsweise auf einer Temperatur von etwa 40°C gehalten und sieht eine Verweildauer der Reaktanten von etwa 45 Minuten vor.

[0095] Eine Produktlösung wird aus dem Reaktor durch einen beliebigen Mechanismus abgeführt, der zur Abführung einer wässrigen Lösung aus einem Reaktor in der Lage ist. Vorzugsweise wird die Reaktion kontinuierlich ausgeführt, und Produktlösung wird kontinuierlich aus dem Reaktor abgeführt. Nach dem Verlassen des Reaktors kann die Produktlösung entweder direkt verwendet werden oder kann weiter durch Abstreifen und Absorption behandelt werden. Zum Beispiel kann die Produktlösung in einen Stripper eingespeist werden, welcher eine Gas-Flüssigkeit-Einlassleitung, einen Flüssigkeitsauslass und einen Gasauslass aufweist. Vorzugsweise wird die Produktlösung mit einem Gas (wie Stickstoff, Argon oder Luft) kontaktiert und in den Stripper, in der Regel am Boden, wo sie mit der im Stripper vorhandenen Flüssigkeit besprengt wird, eingespeist. Der Flüssigkeitsspiegel in dem Stripper kann durch Einstellen des Spiegels der Flüssigkeitsauslassleitung aufrechterhalten werden. Fachleute auf dem Gebiet sind in der Lage, einen geeigneten Stripper im Hinblick auf die hierin angegebenen Ziele und Richtlinien zu konstruieren.

[0096] Es kann jeder beliebige Mechanismus, welcher zum Abführen der abgestrippten Produktlösung und von Produktgas aus dem Stripper in der Lage ist, gemäß der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden. Produktlösung wird vorzugsweise aus dem Stripper mittels einer Pumpe abgeführt, wobei die Pumpe mit einer Pumpleistung betrieben wird, die mit der Einspeisrate der vereinigten Produktlösung und des Gases kompatibel ist, die in den Stripper mittels der Gas-Flüssigkeit-Zuleitung eingespeist werden. In einer Ausführungsform wird eine Pumpe zum Abführen der abgestrippten Produktlösung mit einer Strömungsrate von etwa 50 bis etwa

60 cm³/min eingesetzt, und das Gas wird mit der Produktlösung mit einer Strömungsrate von etwa 500 bis etwa 1500 cm³/min, vorzugsweise mit etwa 1000 cm³/min, vermischt.

[0097] Die abgestrippte Produktlösung kann dann einem Lagertank eingespeist oder in den Reaktor zurückgeführt werden. Das Produktgas wird dem Stripper entnommen und danach in einen Absorber eingeleitet. Alternativ kann das Produktgas zuerst in einen Kondensator eingespeist werden, um jegliche nichtumgesetzte Säure, die in dem Produktgas vorliegen kann, zu kondensieren. Es kann jeder beliebige Mechanismus zum Kondensieren von nichtumgesetzter Säure gemäß der Erfindung zur Anwendung kommen, und der Durchschnittsfachmann ist in der Lage, einen geeigneten Kondensator zur Bewirkung der erforderlichen Abtrennung zu entwerfen. Wird ein Kondensator verwendet, wird das den Kondensator verlassende Chlordioxid enthaltende Gas in einen Absorber eingespeist. Wenn kein Kondensator verwendet wird, wird das Produktgas direkt in den Absorber eingespeist.

[0098] Der Absorber weist vorzugsweise eine Gas-Flüssigkeit-Zuleitung, eine Gasauslassleitung und eine Flüssigkeitsauslassleitung auf. Vor dem Eintritt in den Absorber wird Wasser mit dem Produktgas kontaktiert und danach in den Absorber eingespeist, in der Regel am Boden, wo es mit der in dem Absorber vorhandenen Flüssigkeit besprengt wird. Wie bei dem Stripper kann der Flüssigkeitsspiegel in dem Absorber durch Einstellen der Abflussmenge in der Flüssigkeitsauslassleitung beibehalten werden. Es kann jeder beliebige Mechanismus, der zum Abführen von Flüssigkeit aus dem Absorber in der Lage ist, zum Abführen der Flüssigkeit aus dem Absorber zur Anwendung kommen, und es kann jedweder Mechanismus, der zum Zuführen von Wasser zu dem Produktgas in der Lage ist, zur Anwendung kommen. Vorzugsweise werden Pumpen eingesetzt, um die betreffenden wässrigen Lösungen zu überführen, und stärker bevorzugt werden diese Pumpen mit der gleichen Rate betrieben. In dieser Ausführungsform wird der Absorber mit einer geeigneten Menge eines wässrigen Mediums vor dem Betrieb befüllt. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung arbeiten die Pumpen, welche das Wasser dem Produktgas (oder Chlordioxid enthaltenden Gas, wenn ein Kondensator eingesetzt wird) zuführen und die wässrige Chlordioxidlösung aus dem Absorber abführen, mit etwa 200 bis etwa 225 cm³/min.

[0099] Andere Ausführungsformen der Vorrichtung der Erfindung, die nachstehend ausführlicher unter Bezugnahme auf die Figuren beschrieben werden, schließen eine Säure-Vorwäsche ein. In einer solchen Ausführungsform kontaktiert ein Gas (vorzugsweise Stickstoff oder Argon) die wässrige Säurelösung vor ihrer Vermischung mit der das Alkalimetallsalz eines Chloritons enthaltenden Lösung zur Bereitstellung eines Säuregases. Das Säuregas durchperlt danach den Reaktor, wobei die in dem Gas mitgeführte Säure in der wässrigen Reaktionslösung absorbiert wird. Die Vorrichtung der Erfindung umfasst somit einen Stripper nach dem Säurelagertank, oder der Säurelagertank weist eine Einlassgas-Zuleitung und eine Auslassgas-Zuleitung auf. Desgleichen könnte der Reaktor mit einem Mechanismus ausgerüstet werden, der zur Aufnahme des Säuregases und zum Ablassen des verbrauchten Gases in der Lage ist. Fachleute auf dem Gebiet sind in der Lage, Stripper, Lagertanks und Reaktoren zu konstruieren, die zur Durchführung des vorgenannten Verfahrens unter Anwendung der hierin angegebenen Ziele und Richtlinien in der Lage sind.

[0100] In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung kann die Vorrichtung an Stelle des Strippers, des optionalen Kondensators und Absorbers einen mehrstufigen Gegenstrom-Kontaktor umfassen. Vorzugsweise wird ein zweistufiger Gegenstrom-Kontaktor eingesetzt, wobei aus dem Reaktor ausströmende Produktlösung mit Gas (Stickstoff, Argon oder Luft) in einer ersten Stufe kontaktiert wird, um eine abgestrippte Produktlösung und ein Produktgas zu erhalten. Die abgestrippte Produktlösung kann dann zur Lagerung weitergeleitet werden und/oder in den Reaktor zurückgeführt werden. Das Produktgas wird in den zweiten Kontaktor eingespeist, wobei es in gegenläufiger Weise mit einem wässrigen Medium, wie Wasser, kontaktiert wird, um eine wässrige Chlordioxidlösung und Gas (Stickstoff, Argon oder Luft) zu produzieren.

[0101] Die Erfindung schließt des weiteren Verfahren und Vorrichtungen zum Behandeln von Wasser oder Abwasser ein, wobei die wässrige Chlordioxidlösung mit dem zu behandelnden Wasser in einem Kontaktgefäß kontaktiert wird. Vorteilhafterweise wird das Kontaktgefäß versiegelt und bei Atmosphärendruck betrieben. Das Kontaktgefäß kann mit weniger als Atmosphärendruck betrieben werden, wenn das zu behandelnde Wasser und die wässrige Chlordioxidlösung in den Bodenbereich des Kontaktgefäßes eingespeist werden und das behandelte Wasser aus dem oberen Teil des Kontaktgefäßes entnommen wird.

[0102] Es kann jedwedes Kontaktgefäß, das in der Lage ist Kontakt zwischen dem zu behandelnden Wasser und der wässrigen Chlordioxidlösung herzustellen, in der vorliegenden Erfindung verwendet werden. Fachleute auf dem Gebiet erkennen, dass die Kontaktzeit in dem Kontaktgefäß in Abhängigkeit von der jeweiligen Kontamination, die entfernt und/oder reduziert werden muss, variieren kann. Gemäß dem Verfahren bestimmt ein

Betreiber die Konzentration des Chlordioxids in der wässrigen Chlordioxidlösung und ermittelt auf Basis dieses Wertes die Kontaktzeit, um die erforderliche Reinigung zu bewirken. Wenn zum Beispiel das zu behandelnde Wasser etwa 1000 KBE/100 ml (Kolonienbildende Einheiten = CFU) fäkale Koliformen enthält und auf einen Wert von weniger als etwa 5 KBU/100 ml reduziert werden muss, um die erforderlichen Sicherheitskriterien für den jeweiligen Bereich zu erfüllen, kann der Betreiber die Kontaktzeit durch Zuhilfenahme von leicht verfügbaren Übersichtstabellen ermitteln. Die erforderlichen Strömungsgeschwindigkeiten des zu behandelnden Wassers und der wässrigen Chlordioxidlösung können dann so eingestellt werden, dass in Abhängigkeit von der Größe des Kontaktgefäßes die erforderliche Kontaktzeit erreicht wird. Typischerweise bleibt die Chlordioxidlösung mit dem zu behandelnden Wasser über einen längeren Zeitraum als 10 Minuten in Kontakt.

[0103] Die Kontaktzeit wird in der Regel als ein CT-Wert angegeben, welcher die Kontaktzeit, multipliziert mit der Chlordioxid-Konzentration, bezeichnet. Diese CT-Werte oder Standards werden zum Beispiel in dem GUIDANCE MANUAL FOR COMPLIANCE WITH THE FILTRATION AND DISINFECTION REQUIREMENTS FOR PUBLIC WATER SYSTEMS USING SURFACE WATER SOURCES von 1991 (Anleitung zur Erfüllung der Filtrations- und Desinfektionsanforderungen für öffentliche Wassersysteme unter Verwendung von Oberflächenwasserquellen), Denver, Co., American Water Works Association, veröffentlicht. Somit lässt sich bei Kenntnis des erforderlichen Reinigungsgrades und der Konzentration des Chlordioxids die Kontaktzeit in dem Kontaktgefäß leicht durch Fachleute auf dem Gebiet ermitteln. Außerdem sind Fachleute auf dem Gebiet in der Lage, ein geeignetes Kontaktgefäß mit Hilfe der hierin angegebenen Ziele und Richtlinien zu konstruieren.

[0104] Ein Vergleich zwischen dem einfachen Vermischen einer Begleitsäure, mit einer Hydroxycarbonsäure und einem Alkalimetallsalz eines Chloritons und anderen bekannten Verfahren zur Herstellung von Chlordioxid ist in Tabelle 1 gezeigt. Wie aus Tabelle 1 ersichtlich ist, zeigt ein einfaches Umsetzen der Bestandteile, obgleich mildere Bedingungen vorliegen und weniger unerwünschte Nebenprodukte erzeugt werden, immer noch eine unakzeptabel langsame Reaktionsgeschwindigkeit und lieferte daher eine Lösung mit einer geringen Konzentration an Chlordioxid.

Tabelle 1

	Verfahren 1	Verfahren 2	Verfahren 3	Einfaches Mischen*
Verwendung von NaClO_2	1,25	1	1	1
Verwendung von Cl_2	0	1	0	0
Verwendung von NaClO	0	0	0,5	0
Verwendung von HCl oder H_2SO_4	1	0	0,5	0
Verwendung von Milchsäure	0	0	0	0,5
Verwendung von Essigsäure	0	0	0	0,8
Freies Chlor in dem Reaktor	Keines	ja	keines	keines
HCl in dem Reaktor	ja	ja	ja	minimal oder keines
NaCl -Bildung (Salz)	ja	ja	ja	minimal oder keine
HOCl -Bildung	nein	ja	ja	nein
ClO_3 -Bildung	ja	ja	ja	ja
Korrosivität	am stärksten	stark	stark	weniger stark
Weniger erwünschte Natriumprodukte	am meisten	hoher Anteil	hoher Anteil	weniger
Selektivität für ClO_2	vergleichbar	vergleichbar	vergleichbar	vergleichbar
Reaktionswärme	am höchsten	hoch	mild	niedrig
Strenge der Reaktionsbedingungen	sehr streng	streng	streng	mild
Reaktionsgeschwindigkeit	relativ schnell	mäßig	mäßig	langsam
Kontinuierlicher Betrieb	möglich	möglich	möglich	möglich
Ein-/zweistufig	einstufig	zweistufig	zweistufig	einstufig

* Einfaches Mischen bezeichnet das Vermischen von Milchsäure und Essigsäure und das anschließende Umsetzen davon mit einer wässrigen Lösung von Natriumchlorit.

[0105] In dem Bestreben, die an der Herstellung von Chlordioxid beteiligte Reaktionskinetik und -mechanismen vollständig zu verstehen, wurde eine einfache Reaktion durch einfaches Mischen der Reaktanten in einem Lagertank durchgeführt. Der Lagertank wurde zu etwa drei Viertel mit Zusatzwasser befüllt. Der pH-Wert des Zusatzwassers in dem Lagertank wurde auf einen pH-Wert von 2,8–3,5 mit Essigsäure eingestellt. Danach wurde Milchsäure in den Tank gegeben und gut vermischt. Natriumchlorit wurde danach dem Tank zugegeben und gut vermischt. Der Tankinhalt wurde danach bei Atmosphärendruck und Umgebungstemperatur gemischt, und es wurden zu den in Tabelle 2 gezeigten Zeitpunkten Proben genommen. Innerhalb eines Tages enthielt der Tank etwa 5000 mg/l Chlordioxid, und sein Inhalt hätte als ein Desinfektions-/Oxidations-/Geschmacks- und Geruchsentfernungsmittel verwendet werden können.

[0106] Wie aus Tabelle 2 zu sehen ist, dauerte es etwa 24 Stunden, eine wässrige Chlordioxidlösung zu erhalten, die 5 000 mg/l enthielt, und vier (4) Tage, um eine wässrige Chlordioxidlösung zu erzeugen, die 6 300 mg/l enthielt. Die Geschwindigkeitsdaten für diesen einfachen Mischtest sind in Tabelle 2 gezeigt. Die Selektivität für das ClO_2 ist in Tabelle 3 gezeigt. Die Produktverhältnisse und Differentialergebnisse sind in Tabelle 4 gezeigt. Mit Hilfe dieser Daten konnte die Reaktionsgeschwindigkeit für die einfache Reaktion ermittelt werden und mit Formeln für Reaktionsgeschwindigkeiten korreliert werden.

Tabelle 2 Geschwindigkeitsdaten

Zeit (h)	ClO ₂ (mg/l)	ClO ₂ ⁻ (mg/l)	ClO ₃ ⁻ (mg/l)	Ausbeute ¹ (%)	Ausbeute ² (%)	Cl-Zurechnung (mol/l)
2	1300	25500		0,0684	0,0485	0,397
4	2100	24800		0,1420	0,0781	0,398
6	2700	23200	809	0,1104	0,1017	0,391
12	3800	21900	951	0,1998	0,1436	0,389
20	4700	19800	1120	0,2472	0,1850	0,373
24	5000	18600	1300	0,2629	0,2028	0,361
48	5700	15800	1500	0,2998	0,2510	0,332
96	6300					

Tabelle 3 Selektivität für ClO₂

Zeit (h)	Selektivität (%)	Selektivität (Verhältnis)
2	100,00	--
4	100,00	--
6	80,50	4,13
12	83,18	4,94
20	83,85	5,19
24	82,63	4,76
48	82,46	4,70

Tabelle 4 Produktverhältnisse und Differentialresultate

Zeit (h)	ClO ₂ /ClO ₂ ⁻	ClO ₂ /ClO ₃ ⁻	d(ClO ₂)/dt (mg/l h)	d(ClO ₂ ⁻)/dt (mg/l h)	d(ClO ₃ ⁻)/dt (mg/l h)
2	0,05098			-350,00	
4	0,08467		400	-800,00	0
6	0,11637	3,337	300	-267,67	404,5
12	0,17351	3,995	183	-262,50	23,7
20	0,23737	4,196	113	-300,00	21,1
24	0,26881	3,846	75	-116,66	45,0
48	0,36075	3,800	29,2		8,3

[0107] Anhand der in Tabelle 4 aufgeführten Produktverhältnisse und der Differentialresultate wurden die in den [Fig. 2–Fig. 7](#) dargestellten Graphen erstellt und zur Korrelierung mit den mathematischen Reaktionsgeschwindigkeitsgleichungen, die nachstehend ausführlicher beschrieben sind, verwendet.

[0108] Eine Gleichgewichtsreaktionsgeschwindigkeit für den einfachen Mischtest wurde mit Hilfe der folgenden Reaktionsgeschwindigkeit modelliert:

$$-r_A = \frac{dC_A}{dt} = k(C_A - C_{A,eq})^\alpha$$

worin

r_A = Reaktionsgeschwindigkeit für ClO_2^- ;

k die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante ist;

C_2 die Konzentration von ClO_2^- ist;

$C_{A,eq}$ die Gleichgewichtskonzentration von ClO_2^- ist; und

α der Pseudoexponent ist.

[0109] Mit Hilfe der Integralanalysenmethode wurde eine Geschwindigkeitskonstante nach dem Pseudoleistungsgesetz berechnet. Durch Integrieren der Gleichung in den Grenzen von C_{AO} (Anfangskonzentration von ClO_2^-) und C_A wurde die nachstehende Gleichung erhalten:

$$\ln \left(\frac{C_A - C_{A,eq}}{C_{AO} - C_{A,eq}} \right) = k' t$$

worin $k' = \frac{k}{\alpha}$ die Pseudogeschwindigkeitskonstante ist.

[0110] Um diese Gleichung aufzutragen, mussten die Werte von C_{AO} und von $C_{A,eq}$ für ClO_2^- berechnet werden. C_{AO} wurde anhand der Daten mit 0,397 mol/l (26800 mg/l) berechnet. Der Wert von $C_{A,eq}$ wurde aus den Daten mit 0,225 mol/l (15200 mg/l) extrapoliert. Die integrale Kurve der Daten und die sich ergebende Regression sind in [Fig. 8](#) gezeigt. Der für k' erhaltene Wert war -0,03366.

[0111] Um die tatsächliche Geschwindigkeitskonstante und die Reaktionsordnung zu berechnen, wurde eine Differentialkurve verwendet. In [Fig. 9](#) wurde dC/dt für das ClO_2^- (d. h. wie viel ClO_2^- pro Zeiteinheit verbraucht wurde) aus den Daten berechnet und wurde mit den aus der Geschwindigkeitsgleichung erhaltenen verglichen. Mit Hilfe von $k = \alpha(-0,03366)$ wurde der Wert α berichtigt, bis die beste Anpassung zu erkennen war. Die resultierende Ordnung wurde mit 0,9 ermittelt und die entsprechende Geschwindigkeitskonstante war etwa -0,0374. Die Geschwindigkeitsgleichung wird deshalb am besten durch

$$-r_A = -0,0374(C - 0,225)^{0,9}$$

angegeben.

[0112] Sowohl die gezeigte Integralkurve als auch die Differentialkurve gelten für die Reaktion von ClO_2^- . Allerdings erfolgt, wie sich in den Daten für die einfachen Mischtests zeigt, die Umwandlung von ClO_2^- zu ClO_2 nicht auf einer 1:1-Basis, und das Endverhältnis auf Basis der Materialbilanz betrug etwa 1 : 0,573. Der Faktor 0,573 wurde dann bei der Menge an umgesetztem ClO_2^- entsprechend der voranstehenden Geschwindigkeitsgleichung angewandt, um die Menge an gebildetem ClO_2 , wie unten stehend gezeigt, zu bestimmen. Die sich ergebenden Differential- und Konzentrationskurven für die ClO_2 -Herstellung sind in den [Fig. 10](#) und [Fig. 11](#) dargestellt.

[0113] Der Ausdruck r_B steht für die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante für ClO_2 und wurde gemäß der nachstehenden Gleichung berechnet:

$$r_B = 0,573k(C - C_{eq})^\alpha$$

[0114] Die [Fig. 12](#) zeigt, dass die sich aus dem Ausdruck für die Geschwindigkeit ergebenden Konzentrationen dicht bei den Daten lagen. Die Werte in der Differentialkurve von [Fig. 11](#) jedoch liegen niedriger als die Reaktionsgeschwindigkeiten der ersten Zeitintervalle. Ohne an eine Theorie gebunden zu sein, nimmt der Erfinder an, dass es dazu kommt, weil das Verhältnis von umgesetztem ClO_2^- : ClO_2 für die ersten paar Datenpunkte nahe an 1 : 1 lag und sich danach über die gesamte Reaktion hinweg veränderte.

[0115] Auf Basis der oben stehenden Reaktionsdaten und Erkenntnisse wurden 3 Reaktor-Konfigurationen, ein kontinuierlicher Rührreaktor (CSTR), ein Massenflussreaktor (PFR) und 2 CSTRs in Reihe konstruiert, um die Kapazität zur Herstellung von 1 Tonne einer wässrigen Lösung, die 5000 mg/l ClO_2 enthielt, an einem Tag bereitzustellen. Schemata dieser Reaktorsysteme sind in den [Fig. 13](#), [Fig. 14](#) und [Fig. 15](#) gezeigt. Die zur Erzielung einer solchen Konzentration erforderlichen Größenabmessungen sind nachstehend gezeigt.

Tabelle 5a Reaktorabmessung für Einzel-CSTR

Reaktorgröße (Gallone)	Einspeisrate l/h Reaktionslösung	Produktrate Tonne/Tag Lösung
593	37,9	1,000
25	1,6	0,042
50	3,2	0,084
100	6,4	0,169
200	12,8	0,337
300	19,2	0,506
400	25,5	0,675
600	38,3	1,012
800	51,1	1,349
1000	63,9	1,686

Tabelle 5b Reaktorabmessung für zwei CSTRs in Reihe

Reaktorgröße jeweils (Gallone)	Einspeisrate l/h Reaktionslösung	Produktrate Tonne/Tag Lösung
204	37,8	0,999
25	4,6	0,122
50	9,3	0,245
100	18,5	0,490

200	37,1	0,980
300	55,6	1,469
400	74,2	1,959
500	92,7	2,449

Tabelle 5c Reaktorabmessung für einen Einzel-Massenflussreaktor

Reaktorgröße (gal)	Einspeisrate l/h Reaktionslösung	Produktrate Tonne/Tag Lösung
292	37,8	0,999
25	3,2	0,086
50	6,5	0,171
100	13,0	0,342
200	25,9	0,684
300	38,9	1,0266
400	51,8	1,368
500	64,8	1,711

[0116] Wie sich anhand der vorstehenden Tabellen erkennen lässt, sind die zur Herstellung von 1 Tonne einer 5 000 mg/l Chlordioxid enthaltenden wässrigen Lösung erforderlichen Reaktorgrößen ziemlich groß. Eine beträchtliche Verkürzung der Reaktionszeit und eine beträchtliche Erhöhung der Konzentration von Chlordioxid, wie dies der Erfinder der vorliegenden Anmeldung tat, führt zu einer dramatischen Verringerung der Reaktorabmessung, wodurch ein transportierfähiges Vor-Ort-Erzeugungssystem für wässriges Chlordioxid ermöglicht wird. Das Verständnis der Reaktionskinetik des voranstehend beschriebenen einfachen Mischtests ermöglichte es dem Erfinder, den Reaktionsablauf zu rekonstruieren (Gleichungen R14–R20) und völlig überraschend festzustellen, dass sich nicht nur der Reaktionsablauf dramatisch von den im Stand der Technik berichteten Abläufen unterscheidet, sondern dass auch eine nahezu 100-fache Erhöhung der Chlordioxid-Bildung durch Halten des pH-Wertes der Reaktionslösung auf einem Wert von kleiner als etwa 5 und durch Abführen mindestens eines Teils der Produktlösung während der Reaktion erzielt werden kann.

[0117] Die vorliegende Erfindung wird nun ausführlicher unter Bezugnahme auf die nichteinschränkenden Beispiele im Folgenden erläutert.

Beispiel 1

[0118] Die in Tabelle 6 aufgelisteten Bestandteile wurden in einen kontinuierlichen chargenweisen Rührreaktor bei Umgebungstemperatur und -druck eingespeist und wurden für einen bestimmten Zeitraum reagieren gelassen, wobei Proben nach sechs Stunden entnommen wurden.

Tabelle 6

3,06 g	NaClO ₂
2 ml	Milchsäure
10,4 ml	Essigsäure
NaClO ₂ wird in 10 ml Wasser gelöst	
Säuren werden in 70 ml Wasser gegeben	
Abgedeckt	
pH-Wert	2,9
Volumen	92 ml
Probenentnahmezeit	6 h
ClO ₂	3 853 mg/l
	354 mg
ClO ₂ ⁻	33 333 mg/l
	3 067 mg

[0119] In Übereinstimmung mit dieser Ausführungsform wurden ungefähr 3853 mg/l ClO₂ über einen Zeitraum von nur sechs Stunden hergestellt.

Beispiel 2

[0120] Wie an Hand der vorstehenden Reaktionsgleichungen (R14–R20) gezeigt und wie durch den Erfinder der vorliegenden Anmeldung festgestellt, spielt das Aufrechterhalten der Acidität der Reaktionslösung eine wichtige Rolle bei der Bereitstellung einer wässrigen Lösung, die eine hohe Konzentration an Chlordioxid enthält. Dies wird durch die in den [Fig. 16](#) und [Fig. 21](#) gezeigten Trends unterstützt. Dieses Beispiel untersucht daher die Wirkungen des pH-Wertes auf die Bildung von Chlordioxid, sowie die Wirkungen der anfänglichen oder stufenweisen Zugabe von konzentrierteren Säurelösungen.

[0121] [Fig. 16](#) erläutert die Wirkungen des pH-Wertes auf die Zeit bei einem anfänglichen Vorlegen der Säurereaktionslösung (die durchgehende Kurvenlinie links unten) im Vergleich zu dem schrittweisen Beladen (die unterteilte Kurvenlinie nach rechts oben). Anhand von [Fig. 16](#) lässt sich ersehen, dass die schrittweise Beladung mit der Säurereaktionslösung einen niedrigeren pH-Wert vorsieht und die Beibehaltung des pH-Wertes auf einem niedrigeren Wert während der gesamten Reaktion ermöglicht. [Fig. 21](#) zeigt eine Messkurve sowohl der ClO₂-Herstellungsrate als auch der pH-Veränderung als Funktionen der Zeit, wie unter Verwendung der Ergebnisse des oben erläuterten einfachen Mischtests gemessen. Wie anhand von [Fig. 21](#) zu ersehen ist, nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmender Zeit stark ab, selbst wenn die Konzentration der Reaktanten nahe ihrer Anfangsstärke liegt. [Fig. 21](#) zeigt auch, dass der pH-Wert mit der Zeit zunimmt, insbesondere ist die Zunahme des pH-Werts sehr schnell. Bedeutsam ist, dass die starke Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit weitgehend den starken Anstieg des pH-Wertes begleitet.

[0122] Auf Basis dieser Erkenntnisse stellte der Erfinder fest, dass ein Ansatz erster Ordnung für die Geschwindigkeit bzw. Rate, wie mit Hilfe des einfachen Mischtests entwickelt, nicht ausreichend ist für die exakte Modellierung der Reaktionsgeschwindigkeit aufgrund der starken Reaktionsinhibierungswirkung des steigenden pH-Wertes (d. h. der abnehmenden Hydroniumion-Konzentration, siehe die Gleichungen R14 und R17). Der Erfinder entwickelte den folgenden Ansatz zweiter Ordnung für die Geschwindigkeit in dem Bestreben, die daran beteiligten Reaktionsmechanismen besser zu verstehen:

$$r_{\text{ClO}_2} = k' C_{\text{NaClO}_2} C_{\text{H}^+}$$

worin r_{ClO_2} die Rate der ClO₂-Produktion in g/l/h ist und die C's jeweils die Konzentration der mit tiefgestelltem Index versehenen Spezies in g/l bezeichnen.

[0123] Wie der Ansatz angibt, tragen mit der Zunahme der Reaktionszeit zwei Faktoren, nämlich die Erschöpfung des Reaktanten (Natriumchlorit) und die Erschöpfung des Hydroniumions (Zunahme des pH-Wertes) zur Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit bei. Zum Beispiel nimmt gemäß dem vorstehend beschriebenen einfachen Mischtest nach 0,5 Stunden die Konzentration von Natriumchlorit von einem Anfangswert von 31 125 mg/l auf 16 667 mg/l, oder 53,5% ihres Ausgangswerts, ab, wohingegen die H^+ -Ionen-Konzentration auf 12,6% ihrer ursprünglichen Konzentration abfällt. Durch Multiplizieren dieser zwei Prozentwerte wird ein Wert von etwa 6,7% der anfänglichen Reaktionsgeschwindigkeit nach 30 Stunden erhalten. Dieser Voraussagewert für die ClO_2 -Bildungsrate liegt sehr dicht an dem experimentell erhaltenen Wert. Eine Abnahme der Rate auf einen Wert von etwa 6,7%, wie dies in dem einfachen Mischtest der Fall war, ist jedoch vom kommerziellen Standpunkt unakzeptabel.

[0124] In dem Bestreben, die beträchtliche Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit zu vermindern, unternahm der Erfinder mehrere Versuche, um die Wirkung der Reaktantenkonzentration und der Hydroniumion-Konzentration auf die Reaktion zu untersuchen. In jedem der nachfolgenden Experimente wurde die Gesamtmenge der Säure und der Reaktanten konstant gehalten, jedoch wurde entweder die gesamte Säure zu Beginn geladen oder sie wurde schrittweise geladen. Die Experimente wurden chargenweise gemäß den Bedingungen von Beispiel 1 durchgeführt.

Beispiel 2a

[0125] Etwa 600 ml Reaktanten, d. h. die gesamte Menge wurde in einen Reaktor zur Zeit $t = 0$ gefüllt. Die pH-Änderung wird als eine Funktion der Zeit überwacht und ist in [Fig. 16](#) gezeigt.

Beispiel 2b

[0126] Drei verschiedene Ladungen von jeweils 200 ml wurden in jedem Zeitintervall, d. h. 200 ml (bei $t = 0$) + 200 ml (bei $t = 2$) + 200 ml (bei $t = 4$), insgesamt 600 ml in 6 Stunden, geladen.

[0127] Die Reaktionsmischungen der Beispiele 2a und 2b wurden hinsichtlich der ClO_2 -Konzentration nach 4 und 6 Stunden analysiert. Nach 4 Stunden hatte die Reaktionsmischung von Beispiel 2a eine ClO_2 -Konzentration von 2500 mg/l, wohingegen die Reaktionsmischung von Beispiel 2b eine ClO_2 -Konzentration von 2670 mg/l hatte. Dies ist besonders bemerkenswert, wenn man berücksichtigt, dass die mittlere Verweildauer der Reaktionsmischung von Beispiel 2a 4 Stunden betrug, wohingegen die mittlere Verweildauer für die Mischung von Beispiel 2b 3 Stunden betrug (d. h. die eine Hälfte der Reaktanten war 4 Stunden und die andere Hälfte 2 Stunden in der Reaktionsmischung).

[0128] Nach 6 Stunden hatte die Reaktionsmischung von Beispiel 2a eine Konzentration von 2700 mg/l, während die Reaktionsmischung von Beispiel 2b eine ClO_2 -Konzentration von 2800 mg/l hatte. Die mittlere Verweilzeit der Reaktionsmischung von Beispiel 2a betrug 6 Stunden, wohingegen die mittlere Verweilzeit der Reaktionsmischung von Beispiel 2b nur 4 Stunden betrug (d. h. ein Drittel war 6 Stunden, ein weiteres Drittel war 4 Stunden und das verbleibende Drittel war 2 Stunden in der Reaktionsmischung).

[0129] Eine Kurve des pH-Werts vs. Zeit für Beispiel 2b ist in [Fig. 16](#) gezeigt. Wie [Fig. 16](#) zeigt, erreichte die Einzelbeladung von Beispiel 2a einen höheren Wert für den pH viel schneller als die Dreifachbeladung in Beispiel 2b. Bei jeder stufenweisen Beladung von Beispiel 2b wurde der pH-Wert des Systems auf einen niedrigeren Wert verringert, und die pH-Zunahme danach war im Wesentlichen dieselbe wie bei der Anfangsbeladung von Beispiel 2a.

[0130] Die Reaktionscharakteristika der Beispiele 2a und 2b stimmten mit der Annahme des Erfinders überein, dass Inhibierungsreaktionen auftreten und dass die ursprüngliche vorgeschlagene Reaktionsgeschwindigkeit erster Ordnung nicht ganz exakt war. Oberhalb eines bestimmten pH-Wertes wird die Reaktionsgeschwindigkeit fast vernachlässigbar, oder anders gesagt, die Reaktion erfolgt nur mit frischen Reaktanten und in einem frühen Stadium.

[0131] Anhand der Beispiele 2a und 2b konnten die Erfinder auch nachweisen, dass die Gesamtdauer der Reaktanten-Kontaktzeit nicht so wichtig ist wie die Zeit unter den bevorzugten Bedingungen (d. h. niedrigerer pH-Wert, vorzugsweise unter 4), wie vorstehend beschrieben.

[0132] Auf Basis der zuerst vorgeschlagenen Reaktionsmechanismen und Gleichungen und der mit Hilfe des einfachen Mischtests durchgeführten Experimente konnte der Erfinder den Einfluss der Acidität verstehen, so-

wie die Notwendigkeit, den Reaktor-pH-Wert relativ niedrig über einen längeren Zeitraum der Reaktionszeit zu halten. Wie hierin beschrieben, bezeichnet der Ausdruck "relativ niedriger pH-Wert" und "niedriger pH-Wert" einen pH-Wert bei oder unterhalb 4.

[0133] Während jedes bekannte Verfahren, um die niedrigen pH-Wert-Bedingungen über den gesamten Reaktionszeitraum aufrechtzuerhalten, gemäß der vorliegenden Erfindung angewandt werden kann, ist eine Reihe von bevorzugten Ausführungsformen zur Aufrechterhaltung des vorzugsweise niedrigen pH-Werts nachstehend beschrieben. Zwei bevorzugte Ausführungsformen schließen (i) die Verringerung der Menge des in der wässrigen Säurereaktionslösung vorliegenden Wassers und (ii) die Erhöhung der Menge der bei der Umsetzung verwendeten Säure ein. Wasser soll einen doppelten Zweck bei der Herstellung von Chlordioxid haben, d. h. als ein Reaktionsmedium und als ein Produktspeichermedium. Allerdings kann eine zu große Menge Wasser nachteilig sein, weil dafür ein großer Reaktor erforderlich ist, und aufgrund der großen Menge Wasser eine Inflexibilität der pH-Regulierung und -Einstellung vorgegeben ist.

[0134] Mehrere Experimente wurden durchgeführt, bei denen die Menge des in Beispiel 1 verwendeten Wassers um die Hälfte verringert wurde. Diese Resultate sind in den Tabellen 7 und 17 zusammengestellt. Wie die Resultate in Tabelle 7 zeigen, dauerte es selbst in einem chargenweisen Modus, bei dem das Produkt auch im Reaktor angesammelt wurde, lediglich 6 Stunden, um eine Produktkonzentration von 7853 mg ClO_2/l zu erreichen, wenn die Menge an Wasser auf die Hälfte ihres Anfangsvolumens verringert wurde. Somit wurde mehr als die 1½-fache Konzentration an Chlordioxid in 1/4 der Zeit erreicht, verglichen mit die 1½-fache Konzentration an Chlordioxid in 1/4 der Zeit erreicht, verglichen mit dem vorstehend beschriebenen einfachen Mischtest (d. h. nahezu eine 6-fache Erhöhung). Tabelle 17 zeigt die Steigerung der Produktion durch Verwendung herabgesetzter Mengen an Wasser in kontinuierlichen Reaktionssystemen und durch Verwendung unterschiedlich langen Reaktionsabläufen, die nachstehend ausführlicher erläutert werden.

Tabelle 7

3,05 g	NaClO_2
2 ml	Milchsäure
10 ml	Essigsäure
NaClO_2 wird in 10 ml Wasser gelöst Säuren werden in 35 ml Wasser gegeben Abgedeckt pH-Wert 3 Volumen 57 ml Temp. 22°C	
Probenentnahmezeit	6 h
End-pH-Wert	3,5
ClO_2	7 853 mg/l
	448 mg
ClO_2^-	32 708 mg/l
	1 864 mg

[0135] Mehrere Experimente wurden auch mit ungefährrer Verdoppelung der normalerweise in der Ausführungsform gemäß Beispiel 1 verwendeten Säuremenge durchgeführt. Diese Resultate sind in Tabelle 8 unten aufgeführt. Wie die Resultate in Tabelle 8 zeigen, betrug die Ausbeute selbst in einem Chargenbetrieb bei 22°C und 6 Stunden 4829 mg ClO_2/l , wohingegen in dem einfachen Mischtest 24 Stunden benötigt wurden, um 5000 mg ClO_2/l zu erreichen (d. h. fast eine 4fache Erhöhung).

Tabelle 8

3,06	g	NaClO ₂
4	ml	Milchsäure
21	ml	Essigsäure

NaClO ₂ wird in 10 ml Wasser gelöst	
Säuren werden in 70 ml Wasser gegeben	
Abgedeckt	
pH-Wert	2,7
Volumen	105 ml
Probenentnahmezeit	6 h
ClO ₂	4 824 mg/l
	507 mg
ClO ₂ ⁻	19 543 mg/l
	2 056 mg

[0136] Die Verringerung der Menge an Wasser in der wässrigen Reaktionslösung und die Erhöhung der Menge beider Säuren haben die Wirkung, die Reaktionslösung auf einem niedrigen pH-Wert für einen längeren Zeitraum zu halten, um so eine ausreichende Konzentration an Hydronium-Ionen zu schaffen, wodurch es ermöglicht wird, die Reaktion mit einer unerwartet höheren Geschwindigkeit ablaufen zu lassen. Unter Anwendung jeder der Vorgehensweisen liegt die Menge an Wasser allgemein bei einer Menge innerhalb eines Bereichs des etwa 1,5- bis etwa 3,5fachen der Gesamtmenge an Säure, auf Gewichtsbasis, und bevorzugt bei etwa dem 3fachen Wert.

[0137] Eine weitere Technik, die zum Einstellen und Aufrechterhalten eines niedrigen pH-Wertes in der Reaktionsmischung besonders bevorzugt ist, ist die Verwendung einer Säure-Vorwäsche. Eine Säure-Vorwäsche ist durch die Schritte, ein inertes Trägergas, wie Stickstoff, mit der wässrigen Säurelösung in innigen Kontakt zu bringen, (die Säurelösung in diesem Zusammenhang enthält entweder die Hydroxycarbonsäure, die Begleitsäure oder beide), Durchperlen des Gases durch die Säurelösung unter Bildung eines Säuregases, wodurch das Säuregas im Anschluss die Reaktionslösung kontaktiert, die sowohl Säuren als auch das Alkalimetallsalz eines Chloritons enthält und Durchperlen durch die Reaktionslösung definiert. In dieser Ausführungsform ist es bevorzugt, relativ flüchtige Säuren zu verwenden, die in einem Inertgas mitgeführt werden können.

[0138] Eine bevorzugte wässrige Säurelösung ist eine Essigsäurelösung. Ein Inertgas ist hierbei als ein Gas definiert, das im Wesentlichen nicht an der Chlordioxid-Bildungsreaktion teilhat und bevorzugt überhaupt nicht daran teilhat. Bevorzugte Gase schließen Stickstoff, Kohlendioxid, Argon und sogar Luft ein. Ein besonders bevorzugtes Inertgas ist Stickstoff. Eine flüchtige Säure ist hier als eine Säure definiert, die unter Umgebungsbedingungen oder leicht darüber liegenden Bedingungen aufgrund ihres hohen Dampfdrucks leicht in die Gasphase überführt (d. h. mit dieser mitgeführt) werden kann. Das Säuregas wird mit der Reaktionslösung in innigen Kontakt gebracht, wobei aufgrund der Massenanziehungskraft die Säure in die Lösung zurückübertragen wird. Mit Hilfe des Säure-Vorwäschemechanismus kann die Säure dem Reaktor schrittweise hinzugegeben werden, wodurch der pH-Wert auf einem niedrigen Wert, vorzugsweise unterhalb 4, gehalten wird. Die Konzentration der flüchtigen Säure in der Säurewaschlösung kann innerhalb breiter Grenzen variiert werden. Fachleute auf dem Gebiet sind in der Lage, die Temperatur, die Konzentration von flüchtiger Säure und die Strömungsgeschwindigkeit von Inertgas zu verändern, um für eine ausreichende Konzentration zu sorgen, die eine geeignete pH-Regulierung im Hinblick auf die hier angegebenen Richtlinien erlaubt.

[0139] Die Wirkung auf den pH-Wert einer wässrigen Reaktionslösung durch die Anwendung einer Säure-Vorwäsche wurde untersucht und die Resultate sind in Tabelle 9 aufgeführt. Wie die Tabelle 9 zeigt, war der Anfangs-pH-Wert des Reaktors 2,9 und der End-pH-Wert 3,3, wohingegen der Anfangs-pH-Wert der Säure-Vorwäschelösung 2,25 war und der End-pH-Wert 2,5. Somit besitzt die Säure-Vorwäsche die Wirkung, den

pH-Wert der Reaktionslösung in einem Bereich aufrechtzuerhalten, welcher ausreichend Hydroniumionen vorsieht, damit die Herstellung von ClO_2 in einer wirtschaftlich machbaren Rate von etwa 5 626 mg/l/6 Stunden vorstatten geht. Dieser Wert kann mit den nach 24 Stunden erhaltenen 5 000 mg/l verglichen werden, die in dem einfachen Mischtest erreicht wurden.

Tabelle 9

Stickstoffströmungs-Experiment

Säurewäsche

Stickstoff-Strömungsgeschwindigkeit 12 cm³/min

Probenahme-Zeitpunkt: nach 6 Stunden

Typ	Reaktions- volumen (ml)	ClO_2 (mg/l)	Gesamt (mg)	ClO_2^- (mg/l)	Gesamt (mg)	Anfangs- pH-Wert	End- PH-Wert
Säure- wäsche	200	--	--	--	--	2,25	2,5
Reaktor	200	4 021,67	804,33	23 125,00	4 625,00	2,9	3,3
Falle #1	1000	310,33	310,33	--			4,4
Falle #2	1000	15,83	15,83				4,6
Gesamt		5 652,50	1 130,50				

Reaktor-Äquivalent ClO_2 = 5653 mg/l.

[0140] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform wurde die Wirkung der Verdoppelung der Menge der Begleitsäure, während gleichzeitig die Lösung bei einer erhöhten Temperatur von 40°C umgesetzt wurde, in einem Chargenbetrieb beobachtet. Gemäß dieser Ausführungsform ergab sich eine Chlordioxid-Konzentration von 5 637 mg/l nach nur 3 Stunden Reaktionszeit, was eine mehr als 8-fache Erhöhung der Chlordioxid-Bildung bedeutet.

[0141] Während die Techniken zur Regulierung des pH-Wertes wie oben stehend beschrieben bevorzugt sind, können andere im Fachgebiet bekannte Techniken zur Erzielung desselben pH-Absenkungseffekts ebenfalls gemäß der vorliegenden Erfindung angewandt werden.

Beispiel 3

[0142] In anderen Ausführungsformen gemäß der vorliegenden Erfindung wurden die Wirkungen der Erhöhung der Reaktionstemperatur auf die Herstellung von Chlordioxid untersucht. Wie vorstehend beschrieben, führte die Erhöhung der Konzentration der Begleitsäure, gekoppelt mit einer Erhöhung der Reaktionstemperatur auf etwa 40°C, zu beträchtlichen Verbesserungen bei der Chlordioxid-Herstellung. Die Erhöhung der Reaktionstemperatur eines chemischen Verfahrens ist indes nicht immer günstig, da: (i) sowohl Haupt- als auch Nebenreaktionen, einschließlich Inhibierungsreaktionen, ebenfalls simuliert werden; (ii) das thermodynamische Gleichgewicht möglicherweise nicht begünstigt wird, was die Wirkung einer Beschränkung des Reaktionsausmaßes hat; und (iii) die Reaktionswärme ein wichtiger Faktor werden kann, insbesondere für exotherme Reaktionen. Zudem kann, wenn chlorige Säure als Nebenprodukt gebildet wird, eine Erhöhung der Temperatur gefährlich sein.

[0143] Wie durch die oben stehend beschriebenen Reaktionsgleichungen und -mechanismen gezeigt, liegen die vorgenannten Faktoren, welche erhöhte Temperaturbedingungen nicht begünstigen, bei der vorliegenden Erfindung nicht vor. Deswegen ist ein Betrieb des Reaktionssystems der Erfindung bei einer erhöhten Reaktionstemperatur bevorzugt. Tatsächlich beweist sich der Temperatureinfluss auf die ClO_2 -Herstellungsreaktionen als sehr signifikant, wie nachstehend aufgezeigt wird.

[0144] Es kann jedes bekannte Verfahren zur Erhöhung der Temperatur der Reaktionslösung gemäß der vorliegenden Erfindung angewandt werden. Bevorzugte Verfahren schließen ein isothermisches Wasserbad, das den Reaktor umgibt, die Mikrowellenbeheizung der wässrigen Reaktionslösung, eintauchbare Heizelemente

etc. ein. Die Reaktionstemperatur kann jegliche Temperatur sein, die das Vorstattengehen der Reaktion zulässt. Eine bevorzugte Reaktionstemperatur ist höher als etwa 20°C, liegt bevorzugt im Bereich von etwa 30°C bis etwa 45°C, und insbesondere bevorzugt bei etwa 40°C.

[0145] Mit Hilfe eines kleinen Glasgerätesystems wurden Experimente bei verschiedenen Temperaturen in einem isothermischen Wasserbad durchgeführt, wobei unterschiedliche Betriebsbedingungen kombiniert wurden, die nachstehend näher erläutert werden.

Beispiel 3a

[0146] Das Reaktionssystem, wie in Beispiel 2 beschrieben, wurde bei 20, 30 und 40°C betrieben. Für das Experiment bei 20°C wurde die Reaktionsmischung auf ClO_2 nach 2, 3 und 6 Stunden analysiert. Für die 30°C und 40°C Mischung wurde die Reaktionsmischung nach 3 Stunden und 6 Stunden analysiert. Die Konzentration nach 3 Stunden ist nachstehend angegeben.

bei 20°C, 3100 mg/l

bei 30°C, 4300 mg/l

bei 40°C, 5 600 mg/l

[0147] Die Resultate sind auch grafisch in [Fig. 17](#) dargestellt. Wie [Fig. 17](#) zeigt, werden höhere Konzentrationen von ClO_2 bei höheren Temperaturen zu allen Zeitpunkten zwischen 3 und 6 Stunden erhalten.

Beispiel 3b

[0148] NaClO_2 (6,05 g) wurde in 20 ml Wasser gelöst. Milchsäure (4 ml) und Essigsäure (20 ml) wurden in 140 ml Wasser beigemischt. Die Reaktionslösung, die NaClO_2 und Säuren enthielt, wurde bei einer Anfangstemperatur von 40°C umgesetzt. Die Probenahmezeiten und -temperaturen sind in der Tabelle 10 angegeben.

Tabelle 10

6,05	g	NaClO_2
4	ml	Milchsäure
20	ml	Essigsäure

NaClO ₂ wird in 20 ml Wasser gelöst	
Säuren werden in 140 ml Wasser gegeben	
Volumen	184 ml
Temp.	40°C
Probenentnahmezeit	3 h
Temp.	43°C
ClO ₂	5 543 mg/l
	1 020 mg
ClO ₂ ⁻	27 083 mg/l
	4 983 mg
Probenentnahmezeit	6 h
Temp.	54°C
ClO ₂	6 976 mg/l
	1 284 mg
ClO ₂ ⁻	17 292 mg/l
	3 182 mg

Beispiel 3c

[0149] NaClO₂ (6,07 g) wurde in 20 ml Wasser gelöst. Milchsäure (4 ml) und Essigsäure (20 ml) wurden in 150 ml Wasser kombiniert. Die NaClO₂- und Säurereaktionslösungen wurden zu einem Gesamtvolumen von 194 ml bei einer Anfangstemperatur von 27°C kombiniert. Die Reaktionsmischung wurde erwärmt und die Probenahmezeiten und -temperatur sind in Tabelle 11 angegeben.

Tabelle 11

6,05	g	NaClO ₂
4	ml	Milchsäure
24	ml	Essigsäure
NaClO ₂ wird in 20 ml Wasser gelöst		
Säuren werden in 150 ml Wasser gegeben		
Volumen	194 ml	
Temp.	27°C	

Probenentnahmezeit	3 h
Temp.	43°C
ClO ₂	5 399 mg/l
	1 047 mg
ClO ₂ ⁻	22 569 mg/l
	4 378 mg
Probenentnahmezeit	6 h
Temp.	54°C*
ClO ₂	5 130 mg/l
	995 mg
ClO ₂ ⁻	10 938 mg/l
	2 122 mg

*Gelbes Gas wälzte sich aus dem Gefäß, als es geöffnet wurde.

[0150] Wie die Ergebnisse von Tabelle 11 zeigen, lieferte das Halten der Reaktionslösung auf 43°C während 3 Stunden eine ClO₂-Konzentration von 5399 mg/l. Dies wird mit 3853 mg/l ClO₂ für 6 Stunden für Beispiel 1 und 2700 mg/l für 6 Stunden für den einfachen Mischtest verglichen. Wie Tabelle 11 ebenfalls zeigt, begann die Reaktionslösung sich zu zersetzen, als die Temperatur auf 54°C erhöht wurde, und es entwickelte sich ein gelbes Gas, als das die Reaktionslösung enthaltende Gefäß geöffnet wurde.

Beispiel 4

[0151] Eine zusätzliche bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist die Abtrennung mindestens eines Teils des Produkts von der Reaktionslösung während des Reaktionsprozesses. Dies kann zusätzlich zu, oder anstatt, dem Halten des pH-Wertes der Reaktionslösung auf einem Wert von weniger als etwa 5 erfolgen. Diese Abtrennung soll zwei Zwecken dienen. Einer ist die Bereitstellung von ClO₂, das im Wesentlichen frei von den nichtumgesetzten Reaktanten und anderen Nebenprodukten, wie NaClO₂ und NaClO₃, ist. Der andere Zweck ist es zu verhindern, dass die Reaktionsmischung das chemische Gleichgewicht erreicht. Mit anderen Worten, da der Reaktor nicht als Produktlageranlage dienen soll, wird die Begrenzung des chemischen Gleichgewichts in der ClO₂-Bildungsreaktion etwas gelockert.

[0152] Um mindestens einen Teil des ClO₂ von der Reaktionslösung abzutrennen, können jegliche bekannten Trennungsvorgänge gemäß der vorliegenden Erfindung angewandt werden. Bevorzugte Trennungsvorgänge schließen das Hindurchleiten der Reaktionslösung durch Füllbette oder eine Absorptionssäule und das Abstreifen ein. Ein besonders vorteilhafter Mechanismus ist das kontinuierliche Umsetzen der Reaktionslösung und das kontinuierliche Abführen von Produktlösung und das anschließende Behandeln der Produktlösung durch Abstreifen, gegebenenfalls Kondensieren und anschließendes Absorbieren. Da es einen beträchtlichen Unterschied zwischen dem Dampfdruck von ClO₂ und dem Dampfdruck der anderen in der Produktlösung vorliegenden chemischen Spezies gibt, ist eine Trennungstechnik, welche den Unterschied bei den Dampfdrücken ausnutzt, bevorzugt. Eine besonders bevorzugte Trennungstechnik ist das Hindurchleiten eines Gases, vorzugsweise eines inerten Trärgases, durch die Produktlösung. Dies kann entweder erfolgen (i) während die Produktlösung sich im Reaktor befindet oder (ii) nachdem die Produktlösung aus dem Reaktor entfernt wurde. Vorzugsweise kommt es zu diesem Abstreppvorgang, nachdem das Produktgas aus dem Reaktor entfernt wurde. Das Inertgas, welches Chlordioxid enthält, kann danach durch eine oder mehrere Wasserfallen geleitet werden, um das ClO₂ aus dem Inertgas zu entfernen. Der Ausdruck "Wasserfalle", wie hier verwendet, bezeichnet allgemein einen Dampf-Flüssigkeit-Absorber.

[0153] Ein schematisches Diagramm gemäß einer Abtrennungs-Ausführungsform der Erfindung ist in [Fig. 18](#) gezeigt. Wie [Fig. 18](#) veranschaulicht, werden zwei Wasserfallen **13**, **14** in Reihe nach dem Reaktorgefäß **16** angeordnet. Diese Fallen dienen dem Abstreifen des ClO₂, das in einem Produktgas **17** vorhanden ist, das durch das Reaktorgefäß **16** hindurchgeleitet wurde. Das inerte Trärgas **18** ist vorzugsweise Stickstoff oder Argon, und am meisten bevorzugt ist Stickstoff. Allgemein sind zwei Wasserfallen ausreichend, um im Wesentlichen das gesamte ClO₂ aus dem Produktgas **17** herauszuwaschen. Wie hier verwendet, ist der Ausdruck "im

Wesentlichen das gesamte" als die Entfernung von 99% oder mehr des in dem Produktgasstrom mitgeführten ClO_2 definiert. Obwohl zwei Wasserfallen in [Fig. 18](#) gezeigt sind, können mehr oder weniger Fallen in Abhängigkeit von den Systemanforderungen zum Einsatz kommen.

[0154] Wenn eine Wasserfalle verwendet wird, stellte der Erfinder fest, dass als allgemeine Anhaltsregel eine in senkrechter Richtung ausgerichtete lange Falle mit relativ kleinem Volumen mit einer geringen Inertgas-Strömungsrate eine höhere Konzentration von ClO_2 in der Lösung erreicht und somit bevorzugt ist. In der Regel liegt das Volumen der Wasserfalle innerhalb eines Bereichs von etwa 10% bis etwa 200% des Reaktorvolumens. Eine weitere bevorzugte Bedingung ist das Halten der Temperatur der Fallen auf einer niedrigen Temperatur wegen der größeren Löslichkeit des Chlordioxids in dem Wasser bei niedrigeren Temperaturen. Die Temperatur der Fallen liegt allgemein innerhalb eines Bereichs von 4°C bis etwa 25°C, vorzugsweise innerhalb eines Bereichs von etwa 10°C bis etwa 20°C.

Beispiel 4a

[0155] Die Bedingungen von Beispiel 1 wurden mit zwei hinzugefügten 150-ml-Fallen und mit einem Reaktorvolumen von 200 ml wiederholt. Die Resultate sind in [Fig. 19](#) gezeigt.

Beispiel 4b

[0156] Das Beispiel 4a wurde wiederholt, mit der Ausnahme, dass jede der zwei Wasserfallen ein Volumen von 2000 ml hatte. Die Resultate sind in [Fig. 20](#) gezeigt.

[0157] Wie die [Fig. 19](#) und [Fig. 20](#) zeigen, war die ClO_2 -Konzentration in der ersten Falle im Beispiel 4a höher als 5000 mg/l, wohingegen in Beispiel 4b die Konzentration nicht einmal 400 mg/l erreichte. Diese Resultate veranschaulichen, dass die durch die Produktfalle erreichbare maximale Konzentration von der geometrischen Gestalt und den Abmessungen abhängen kann, wohingegen die maximale Peak-Konzentration, die zeitweise durch den Reaktor erreicht wird, mehr von der Strömungsrate des Stickstoff-Spülgases abhängt.

Beispiel 5

[0158] Das Feststellen der hier beschriebenen Reaktionsgleichungen und -Kinetiken unterstützte den Erfinder bei der Ermittlung der Variablen, welche den größten Einfluss auf die Herstellung von Chlordioxid besitzen. Der Erfinder war daher in der Lage, diese Variablen in einer Richtung einzustellen, um die in den vorstehenden Gleichungen dargestellten Reaktionen zu begünstigen.

[0159] In besonders bevorzugten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung stellte der Erfinder der vorliegenden Anmeldung fest, dass durch Kombinieren mehrerer der oben genannten Merkmale (d. h. Erhöhung des pH-Wertes, Erhöhung der Temperatur, Produktentfernung und -Abtrennung) besonders hohe Ausbeuten von Chlordioxid ermöglicht wurden.

[0160] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform wurde bei einer chargenweisen Reaktion, ähnlich der in Beispiel 3b beschriebenen, die Wirkung der Verdoppelung der Menge an Säure, gekoppelt mit der Umsetzung der Lösung bei einer erhöhten Temperatur von 40°C verfolgt. Die Bedingungen und Resultate sind in der nachstehenden Tabelle 12 angegeben. Wie Tabelle 12 zeigt, ergab sich eine Chlordioxid-Konzentration von 5637 mg/l nach nur 3 Stunden Reaktionszeit.

Tabelle 12

6,04	g	NaClO ₂
8	ml	Milchsäure
40	ml	Essigsäure
NaClO ₂ wird in 10 ml Wasser gelöst		
Säuren werden in 140 ml Wasser gegeben		
Volumen	208 ml	
Temp.	40°C	
Probenentnahmezeit	3 h	
Temp.	43°C	
ClO ₂	5 637 mg/l	
	1 172 mg	
ClO ₂ ⁻	20 833 mg/l	
	4 333 mg	
ClO ₂	6 523 mg/l	
	1 357 mg	
ClO ₂ ^{*-}	1 580 mg	

[0161] Gemäß anderen bevorzugten Ausführungsformen wurden die Wirkungen der Anwendung eines inerten Spülgases, einer erhöhten Temperatur und einer Säurevorwäsche untersucht. Ein System ähnlich dem in [Fig. 18](#) gezeigten wurde verwendet, um das Produkt von der Reaktionslösung zu trennen. Die Bedingungen und Resultate sind nachstehend in den Tabellen 13–16 angegeben.

[0162] Das Reaktor-Äquivalent ist definiert als die Konzentration in dem Reaktor, die vorhanden gewesen wäre, wenn das gesamte ClO₂, das hergestellt worden war (d. h. die vereinten Mengen in den Fällen stromabwärts und die tatsächlich im Reaktor verbleibende Menge), im Reaktor verblieben wäre.

Tabelle 13 Beispiel 5b

6,06 g	NaClO ₂	Probenentnahmezeit	3 h
4 ml	Milchsäure	<u>Reaktor</u>	
20 ml	Essigsäure	Temp.	39,3
NaClO ₂ wird in 20 ml Wasser gelöst		pH-Wert	3,4
Säuren werden in 150 ml Wasser gegeben		ClO ₂	6 413 mg/l
			1 244 mg
Volumen	194 ml	ClO ₂ ⁻	21 354 mg/l
Temp.	39,5°C		4 143 mg
Falle #1	1000 ml		
Falle #2	750 ml		
Säure-Vorwaschung		<u>Falle #1</u>	
Wasser	150 ml	pH-Wert	4,9
Essigsäure	40 ml	ClO ₂	134 mg/l
Milchsäure	8 ml		134 mg
		<u>Falle #2</u>	
		pH-Wert	5,3
		ClO ₂	1,07 mg/l
			0,81 mg
		Gesamtes ClO ₂	1 379 mg
		Gesamtes ClO ₂ ⁻	4 143 mg
		Reaktor-Äquivalent	7 108 mg/l

Tabelle 14 Beispiel 5c

7,5 g	NaClO ₂	Probenentnahmezeit	3 h
5 ml	Milchsäure	Temp.	39,5°C
25 ml	Essigsäure	<u>Reaktor</u>	
NaClO ₂ wird in 25 ml Wasser gelöst		pH-Wert	3,5
Säuren werden in 188 ml Wasser gegeben		ClO ₂	3 167 mg/l
			770 mg
Volumen	243 ml	ClO ₂ ⁻	2 500 mg/l
Innentemp.	37,5°C		3 038 mg
Bad	39,5°C		
Strömung	15 cm ³ /min		
Falle #1	1000 ml	<u>Falle #1</u>	
Falle #2	750 ml	pH-Wert	3,9
Säure-Vorwaschung		ClO ₂	470 mg/l
Wasser	188 ml		470 mg
Essigsäure	50 ml	<u>Falle #2</u>	
Milchsäure	10 ml	pH-Wert	5,3
		ClO ₂	17,08 mg/l
			12,81 mg
		Milchsäure	1 253 mg
		Gesamtes ClO ₂ ⁻	3 038 mg
		Reaktor-Äquivalent	5 156 mg/l
		Probenentnahmezeit	6 h
		<u>Reaktor</u>	
		Temp.	39,5°C
		pH-Wert	3,6
		ClO ₂	2 006 mg/l
			487 mg
		ClO ₂ ⁻	9 375 mg/l
			2 278 mg
		<u>Falle #1</u>	
		pH-Wert	4,3
		ClO ₂	846 mg/l
			846 mg
		<u>Falle #2</u>	
		pH-Wert	4,5
		ClO ₂	53,33 mg/l
			40,00 mg
		Gesamt-ClO ₂	1 373 mg
		Gesamt ClO ₂ ⁻	2 278 mg
		Reaktor-Äquivalent	5 650 mg/l

Tabelle 15 Beispiel 5d

7,54 g	NaClO ₂	Probenentnahmezeit 3 h
5 ml	Milchsäure	Temp. 39,5°C
25 ml	Essigsäure	<u>Reaktor</u>
NaClO ₂ wird in 25 ml Wasser gelöst		pH-Wert 3,5
Säuren werden in 188 ml Wasser gegeben		ClO ₂ 3 800 mg/l
		923 mg
Volumen 243 ml		ClO ₂ ⁻ 14 583 mg/l
Innentemp. 37,5°C		3 544 mg
Bad 39,5°C		
Strömung 15 cm ³ /min		
Falle #1 1000 ml		<u>Falle #1</u>
Falle #2 750 ml		pH-Wert
<u>Säure-Vorwaschung</u>		ClO ₂ 428 mg/l
Essigsäure 62 ml		428 mg
Milchsäure 12 ml		<u>Falle #2</u>
Wasser 125 ml		pH-Wert
		ClO ₂ 10,88 mg/l
		8,16 mg
		Gesamt-ClO ₂ 1 359 mg
		Gesamt-ClO ₂ ⁻ 3 544 mg
		Reaktor-Äquivalent 5 593 mg/l
		Probenentnahmezeit 6 h
		<u>Reaktor</u>
		Temp. 39,5°C
		pH-Wert 3,6
		ClO ₂ 2 164 mg/l
		526 mg
		ClO ₂ ⁻ 10 417 mg/l
		2 531 mg
		<u>Falle #1</u>
		pH-Wert 4,2
		ClO ₂ 798 mg/l
		798 mg
		<u>Falle #2</u>
		pH-Wert 4,5
		ClO ₂ 46,67 mg/l
		35,00 mg
		Gesamt-ClO ₂ 1 359 mg
		Gesamt ClO ₂ ⁻ 2 531 mg
		Reaktor-Äquivalent 5 531 mg/l

Tabelle 16 Beispiel 5e

7,54 g	NaClO ₂	Probenentnahmezeit 3 h	
5 ml	Milchsäure	<u>Reaktor</u>	
25 ml	Essigsäure	pH-Wert	3,6
NaClO ₂ wird in 25 ml Wasser gelöst		ClO ₂	3 325 mg/l
Säuren werden in 188 ml Wasser gegeben			808 mg
		ClO ₂ ⁻	13 542 mg/l
Volumen	243 ml		3291 mg
Innentemp.	38°C		
Bad	40°C		
Strömung	15 cm ³ /min		
Falle #1	1000 ml	<u>Falle #1</u>	
Falle #2	750 ml	pH-Wert	4,5
Säure-Waschung		ClO ₂	542 mg/l
Essigsäure	250 ml		542 mg
		<u>Falle #2</u>	
		pH-Wert	5,6
		ClO ₂	11,88 mg/l
			8,91 mg
		Gesamt-ClO ₂	1 358 mg
		Gesamt-ClO ₂ ⁻	3 291 mg
		Reaktor-Äquivalent	5 588 mg/l

[0163] Wie die Beispiele 5b–e zeigen, wurde die Acidität in beiden Fällen 1 und 2 infolge des Säureübertrags durch das Stickstoff-Spülgas erhöht. Obwohl eine Erhöhung der Acidität der Fallen kein wesentlicher Nachteil ist, führt dies zu höheren Kosten aufgrund: (i) der zusätzlichen Säure, die dem Reaktor zur Verfügung gestellt werden muss, um die Säure zu kompensieren, die in die Fallen übergeleitet wird; und (ii) einer Neutralisation, die erforderlich ist, wenn das ClO₂ nicht in einem sauren Medium verwendet werden kann. Um die Säureüberleitung zu minimieren, stellte der Erfinder fest, dass eine Inertgas-Strömungsrate im Bereich von etwa 0,01 cm³/s bis 1 cm³/s, vorzugsweise innerhalb eines Bereichs von etwa 0,05 cm³/s bis etwa 0,2 cm³/s erforderlich ist.

Beispiel 6

[0164] Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wurde ein kontinuierliches Reaktionssystem unter Anwendung sowohl hoher Temperaturen, einer Produktauswahl und einer pH-Regulierung getestet. Es kam ein System ähnlich dem in [Fig. 22](#) als Beispiel angegebenen zum Einsatz. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle 17 aufgeführt. Wie die Tabelle 17 zeigt, wurden insgesamt neun Durchläufe durchgeführt, wobei sowohl die Reaktorlänge als auch die verwendete Menge an Wasser variiert wurden. Der verwendete Reaktor war ein 1,89 Liter (½-Gallonen)-Rohrreaktor, welcher kontinuierlich bei 40°C zusammen mit einem Abstrippen mit einem Stickstoffstrom betrieben wurde. Der Reaktor bestand aus 3 Rohrschlangen eines Teflonbeschichtetem 1,59 cm (5/8-Inch)-Polyethylen-Rohrsystems. Jede Rohrschlange war 1524 cm (50 Fuß) lang mit einem Innenvolumen von 484 ml unter Bereitstellung eines 1 449-ml-Reaktors, wenn die Reaktionslösung durch alle drei Rohrschlangen hindurchgeleitet wurde.

[0165] Wie in [Fig. 22](#) gezeigt, wurden Essigsäure **10** und Milchsäure **20** in einen Säurelagertank **140** eingespeist und in diesem vermischt. Natriumchlorit **30** wurde in einen Natriumchlorit-Lagertank **150** eingespeist.

Eine wässrige Säurelösung wurde mit dem Natriumchlorit vermischt und über die Leitung **40** in den Rohrreaktor **160** eingespeist. Produktlösung **50** wurde in eine ClO_2 -Abstrippereinheit **170** eingespeist und im Gegenstrom mit Stickstoffgas **60** kontaktiert. Nichtumgesetztes Natriumchlorit wurde über die Leitung **70** abgeführt und Produktgas **80** wurde in einen Kondensator **180** eingespeist, um jegliche in dem Produktgas **80** vorhandene Säure zu kondensieren. Die kondensierte Säurelösung wurde über die Leitung **90** abgeführt, und ein Chlordioxid enthaltendes Gas **100** wurde in eine ClO_2 -Skrubbereinheit **190** eingespeist. Wasser **110** kam mit der Gas Mischung **100** in Kontakt, wodurch gewaschener Stickstoff über eine Austrittsöffnung **120** entfernt wurde und wässriges Chlordioxid über eine Leitung **130** abgeführt wurde.

Tabelle 17

Beispiel	Menge an Wasser	Reaktorlänge (cm)	Anfangs- NaClO_2 (mg/l)	End- ClO_2^- (mg/l)	ClO_2 (mg/l)	Umwandlung	Zeit (min)
6a	Anfangs	1 524	32 850	20 139	3 452	14,18 %	48
		3 048		15 104	4 096	16,82 %	96
		4 572		16 484	4 666	19,16 %	144
6b	1/2 Wasser	1 524	65 278	54 792	10 872	22,47 %	48
		3 048		44 792	11 875	24,54 %	96
		4 572		35 000	11 495	23,76 %	144
6c	1/3 Wasser	1 524	97 778	85 417	23 275	32,12 %	48
		3 048		62 500	20 900	28,84 %	96
		4 572		37 500	18 050	24,91 %	144

[0166] Wie aus Tabelle 17 zu ersehen ist, lag die maximale Chlordioxid-Konzentration für den Durchlauf vor, in welchem 1/3 der normalen Menge an Wasser verwendet wurde und ein Reaktor mit einer einzelnen Rohrschlange zum Einsatz kam. Dadurch wurde eine unerwartet hohe Konzentration von 23275 mg/l ClO_2 in nur 48 Minuten bereitgestellt, was eine nahezu 140fache Erhöhung der Chlordioxid-Produktivität bedeutet. Mithin sieht diese Ausführungsform der vorliegenden Erfindung eine reproduzierbare Konzentration von ClO_2 vor, welche zuvor gemäß den bekannten Verfahren zur Herstellung von Chlordioxid nicht erzielbar war, umfassend das einfache Mischen einer Begleitsäure, einer Hydroxycarbonsäure und eines Alkalimetallsalzes eines Chloritons. Tatsächlich übersteigt diese Menge an Chlordioxid bei weitem die in dem einfachen Mischtest erhaltene Menge, selbst nachdem das darin verwendete System einen ganzen Tag reagieren gelassen wurde. Die Natriumchlorit-Selektivität (oder die reine Produktumwandlung) zu Chlordioxid erreichte über 32% in nur 48 Stunden.

[0167] Der Erfinder beobachtete ebenfalls, dass der Reaktor mit dem Chlordioxiddampf übersättigt war und unter leichtem Druck infolge des Vorhandenseins des Chlordioxiddampfes stand. Bei dieser Konzentrationshöhe von Chlordioxid ist es sehr wichtig, eine sichere Handhabung und Aufbewahrung des Produkts wegen seiner auftretenden geringen Explosivitätsneigung bei Konzentrationen in Luft von höher als 11% vorzusehen.

[0168] Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wurden weitere Versuche durchgeführt unter Varyierung bestimmter Parameter der oben stehend beschriebenen Verfahren.

Beispiel 7

[0169] Ein System ähnlich dem in [Fig. 23](#) gezeigten, wurde unter Anwendung der folgenden Reaktionsbedingungen betrieben.

Chlorit-Lagereinheit 200	352 g NaClO ₂ 30
	1 800 ml Wasser (kann erhöht werden)*
Säure-Lagereinheit 250	800 ml Essigsäure 10
	160 ml Milchsäure 20
	870 ml Wasser (kann erhöht werden)*
Pumpe #1	5 cm ³ /min
#2	5 cm ³ /min
#3	10 cm ³ /min
Reaktorverweildauer	48 min/jede Reaktorrohrschlange
	145 min insgesamt für drei 50'-Rohr-
Produktkonzentration	schlangen
	über 15 000 mg/l

*Die angegebenen Zahlen beziehen sich auf den Fall einer extrem hohen Produktkonzentration.

Die Pumpe #1 pumpt Säure von einer Säure-Lagereinheit 200, die Pumpe #2 pumpt Natriumchlorit von einer Chlorit-Lagereinheit 250 und die Pumpe #3 pumpt abgestripptes Produkt 115 aus einem Stripper 500. Für die meisten Durchläufe können höhere Wassermengen verwendet werden. Für die meisten Durchläufe können eine oder zwei Rohrschlangen statt drei verwendet werden.

[0170] Die in [Fig. 23](#) veranschaulichte Ausführungsform eines kontinuierlichen Reaktors liefert eine hohe Konzentration an Chlordioxid in einem kurzen Zeitraum. Die Begleitsäure 10 und Hydroxycarbonsäure 20 werden in die Säure-Lagereinheit 200 zusammen mit Wasser für die Verdünnung eingespeist und wässriges Alkalimetallsalz 30 eines Chloritons wird in die Chlorit-Lagereinheit 250 eingespeist. Wässrige Säurelösung 35 wird mit dem Alkalimetallchlorit vereinigt und in einem Mischer 300 vermischt, und die gemischte Reaktionslösung wird in einen Reaktor 400 eingespeist. Vorzugsweise ist der Mischer 300 ein mit Glaskügelchen gepackter Mischer, gleichwohl werden andere Mischer unter Verwendung herkömmlicher Rührmechanismen in Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung in Betracht gezogen. Der Reaktor 400 kann jeder beliebige Reaktor sein, welcher zum Umsetzen der betreffenden Komponenten in der Lage ist, und enthält vorzugsweise mehrere Rohrschlangen 450, die von einem Wassermantel 430 umgeben sind.

[0171] Die Produktlösung 50 wird dann in einen Stripper 500 eingespeist, wobei diese mit einem inerten Trägergas 60, wie Stickstoff, abgestrippt wird. Abgestripptes Produkt wird über die Leitung 115 entfernt und in die Lagereinheit 800 für abgestripptes Produkt eingespeist, und Produktgas 75 wird in einen Absorber 600 eingespeist, wo es mit Wasser 95 kontaktiert wird. Inertgas wird über die Austrittsöffnung 85 abgelassen und wässriges Chlordioxid wird über die Leitung 105 in eine ClO₂-Lagereinheit 700 eingespeist.

[0172] Die mit einer gestrichelten Linie umgebene Fläche "A" in [Fig. 23](#) kann durch eine zweistufige Gegenstrom-Kontaktierungskaskade ersetzt werden, wie in [Fig. 24](#) veranschaulicht. Hier wird die Produktlösung 50 in einen ersten Kontaktor 125 eingespeist, wobei sie im Gegenstrom mit einem inerten Trägergas 60 kontaktiert wird. Abgestripptes Produkt 115 wird am Boden des Kontaktors 125 entnommen und Produktgas 75 wird im Oberteil entnommen und in den Bodenteil eines zweiten Kontaktors 135 eingespeist. Vorzugsweise werden beide Kontaktoren 125, 135 von einem Wassermantel 165 umgeben. Produktgas 75 wird mit Wasser 95 im Kontaktor 135 kontaktiert, wobei Inertgas über die Austrittsöffnung 85 abgelassen wird und wässriges Chlordioxid über die Leitung 105 entfernt wird.

[0173] Wie das Beispiel 7 zeigt, ist ein wiederholbares kontinuierliches Verfahren für die Herstellung einer hohen Konzentration an Chlordioxid innerhalb eines kurzen Zeitraums möglich ohne die Bildung unerwünschter und gefährlicher Nebenprodukte und ist nun Fachleuten auf dem Gebiet zugänglich.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Chlordioxid, umfassend die folgenden Schritte:

A Vorsehen einer wässrigen Säurelösung, umfassend

1 eine Hydroxycarbonsäure, welche fähig zum vorübergehenden Übertragen von Chlor aus einem Alkalimetallsalz vom Chloritonen ist, aber im Wesentlichen kein Salz mit einem Alkalimetallsalz eines Chloritons bildet, und

2 eine organische Säure, welche im Wesentlichen nicht mit einem Alkalimetallsalz eines Chloritons reagiert.

B Vereinigen, in einem Gefäß, (i) eines Alkalimetallsalzes eines Chloritons und (ii) der wässrigen Säurelösung unter Erhalt einer wässrigen Reaktionslösung; wobei Chloritionen in der wässrigen Reaktionslösung erzeugt werden, und die Chloritionen mit der darin vorhandenen Hydroxycarbonsäure unter Erhalt einer wässrigen Produktlösung reagieren, welche Chlordioxid umfasst, aber im Wesentlichen frei von chloriger Säure ist; und

C Vorsehen einer ausreichenden Menge der organischen Säure zur Aufrechterhaltung des pH-Wertes der wässrigen Reaktionslösung bei einem Wert ≤ 4 während der Reaktion von (i) und (ii).

2. Verfahren zur Herstellung von Chlordioxid, wie beansprucht in Anspruch 1, wobei Schritt C durch Halten des pH-Wertes der resultierenden Reaktionslösung auf einem Wert von 2,7 bis 3,6 durch Zugabe einer ausreichenden Menge an organischer Säure durchgeführt wird.

3. Verfahren zur Herstellung von Chlordioxid, wie beansprucht in Anspruch 1, wobei Schritt C durch schrittweise Zugabe von organischer Säure während der Reaktion durchgeführt wird.

4. Verfahren zur Herstellung von Chlordioxid, wie beansprucht in Anspruch 1, wobei Schritt C durch kontinuierliche Zugabe von organischer Säure während der Reaktion durchgeführt wird.

5. Verfahren zur Herstellung von Chlordioxid, wie beansprucht in Anspruch 1, wobei Schritt C durchgeführt wird durch:

1 Durchströmen von inertem Trägergas durch eine oder beide der Hydroxycarbonsäure und der organischen Säure, wobei ein Teil von einer oder beiden Säuren unter Erhalt eines Säuregases, welches das inerte Trägergas und Säure umfasst, mitgeführt wird; und

2 Einstömen des Säuregases in die wässrige Reaktionslösung, so dass mindestens ein Teil der Säure in dem Säuregas in die wässrige Reaktionslösung absorbiert wird.

6. Verfahren zur Herstellung von Chlordioxid, wie beansprucht in Anspruch 1, wobei das Gewichtsverhältnis von Wasser zu Säure in der wässrigen Säurelösung etwa 1,5 bis etwa 3,5 beträgt.

7. Verfahren zur Herstellung von Chlordioxid, wie beansprucht in Anspruch 1, wobei das Gewichtsverhältnis von Wasser zu Säure in der wässrigen Säurelösung etwa 3 beträgt.

8. Verfahren zur Herstellung von Chlordioxid, wie beansprucht in Anspruch 1, wobei die Temperatur des Gefäßes auf etwa 40°C gehalten wird.

9. Verfahren zur Herstellung von Chlordioxid, wie beansprucht in Anspruch 1, weiterhin umfassend den Schritt des Abtrennens mindestens eines Teils des Chlordioxids von der wässrigen Produktlösung.

10. Verfahren zur Herstellung von Chlordioxid, wie beansprucht in Anspruch 9, wobei die Abtrennung mindestens eines Teils des Chlordioxids das Durchströmen eines inerten Trägergases durch die wässrige Produktlösung umfasst, wobei mindestens ein Teil des Chlordioxids in dem inerten Gas mitgeführt wird zur Bereitstellung eines Produktgasstroms, der das inerte Gas und Chlordioxid umfasst.

11. Verfahren zur Herstellung von Chlordioxid, wie beansprucht in Anspruch 10, wobei das inerte Gas Stickstoffgas ist.

12. Verfahren zur Herstellung von Chlordioxid, wie beansprucht in Anspruch 10, wobei im Wesentlichen das gesamte in der wässrigen Produktlösung vorhandene Chlordioxid in dem inerten Trägergas mitgeführt wird.

13. Verfahren zur Herstellung von Chlordioxid, wie beansprucht in Anspruch 10, wobei die Abtrennung des Chlordioxids ferner das Hindurchleiten des Produktgasstroms durch eine Falle umfasst, welche eine wässrige Flüssigkeit umfasst, wobei mindestens ein Teil des Chlordioxids in dem Produktgasstrom in der wässrigen Flüssigkeit in der Falle absorbiert wird.

14. Verfahren zur Herstellung von Chlordioxid, wie beansprucht in Anspruch 13, wobei die Falle ein Volu-

men innerhalb des Bereiches von etwa 10% bis etwa 200% des gesamten Reaktorvolumens aufweist.

15. Verfahren zur Herstellung von Chlordioxid, wie beansprucht in Anspruch 1, wobei die Hydroxycarbonsäure Milchsäure ist.

16. Verfahren zur Herstellung von Chlordioxid, wie beansprucht in Anspruch 15, wobei die organische Säure Essigsäure ist.

17. Verfahren zur Herstellung von Chlordioxid, wie beansprucht in Anspruch 1, wobei eine ausreichende Menge an organischer Säure in Schritt A vorgesehen wird, um den pH-Wert der wässrigen Säure-Reaktionslösung auf einem Wert von ≤ 4 zu halten, wobei Chloritionen in der wässrigen Reaktionslösung erzeugt werden, und die Chloritionen mit der darin vorhandenen Hydroxycarbonsäure unter Erhalt einer wässrigen Produktlösung reagieren, welche Chlordioxid umfasst, aber im Wesentlichen frei von chloriger Säure ist; und D Abführen mindestens eines Teils der wässrigen Produktlösung und Trennen des in der wässrigen Produktlösung vorhandenen Chlordioxids von den restlichen Komponenten in der wässrigen Produktlösung.

18. Verfahren zur Herstellung von Chlordioxid, wie beansprucht in Anspruch 17, wobei die in Schritt A vorgesehene organische Säure durch die schrittweise Zugabe der organischen Säure bewirkt wird.

19. Verfahren zur Herstellung von Chlordioxid, wie beansprucht in Anspruch 18, wobei die in Schritt A vorgesehene organische Säure durch kontinuierliches Zugeben der organischen Säure nach dem Beginn der Reaktion bewirkt wird.

20. Verfahren zur Herstellung von Chlordioxid, wie beansprucht in Anspruch 17, ferner umfassend das Aufrechterhalten des pH-Wertes der Reaktionslösung von Schritt B bei einem Wert ≤ 4 durch:

1 Durchströmen von inertem Trägergas durch eine oder beide der Hydroxycarbonsäure und der organischen Säure, wobei ein Teil von einer oder beiden Säuren mitgeführt wird unter Erhalt eines Säuregases, welches das inerte Trägergas und Säure umfasst; und

2 Einstömen des Säuregases in die wässrige Reaktionslösung, so dass mindestens ein Teil der Säure in dem Säuregas in der wässrigen Reaktionslösung absorbiert wird.

21. Verfahren zur Herstellung von Chlordioxid, wie beansprucht in Anspruch 17, wobei das Gewichtsverhältnis von Wasser zu Säure in der wässrigen Säurelösung etwa 3 beträgt.

22. Verfahren zur Herstellung von Chlordioxid, wie beansprucht in Anspruch 1, wobei die Temperatur des Gefäßes auf etwa 40°C gehalten wird.

23. Verfahren zur Herstellung von Chlordioxid, wie beansprucht in Anspruch 17, wobei der Schritt D ausgeführt wird mittels Durchströmen eines inerten Trägergases durch die wässrige Produktlösung, so dass mindestens ein Teil des Chlordioxids in dem inerten Trägergas mitgeführt wird, um einen Produktgasstrom vorzusehen, welcher das inerte Trägergas und Chlordioxid umfasst.

24. Verfahren zur Herstellung von Chlordioxid, wie beansprucht in Anspruch 23, wobei das inerte Trägergas Stickstoffgas ist.

25. Verfahren zur Herstellung von Chlordioxid, wie beansprucht in Anspruch 23, wobei im Wesentlichen das gesamte in der wässrigen Produktlösung vorhandene Chlordioxid in dem inerten Trägergas mitgeführt wird.

26. Verfahren zur Herstellung von Chlordioxid, wie beansprucht in Anspruch 23, ferner umfassend das Hindurchleiten des Produktgasstroms durch eine Falle, welche eine wässrige Flüssigkeit umfasst, wobei mindestens ein Teil des Chlordioxids in dem Produktgasstrom in der wässrigen Flüssigkeit in der Falle absorbiert wird.

27. Verfahren zur Herstellung von Chlordioxid, wie beansprucht in Anspruch 26, wobei die Falle ein Volumen innerhalb des Bereiches von etwa 10% bis etwa 200% des gesamten Reaktorvolumens besitzt.

28. Verfahren zur Herstellung von Chlordioxid, wie beansprucht in Anspruch 1, wobei die Hydroxycarbonsäure Milchsäure ist.

29. Verfahren zur Herstellung von Chlordioxid, wie beansprucht in Anspruch 1, wobei die organische Säure Essigsäure ist.

30. Verfahren zur Herstellung von Chlordioxid, wie beansprucht in Anspruch 1, umfassend die Schritte:
E Aufrechterhalten des pH-Wertes der wässrigen Reaktionslösung bei einem Wert ≤ 4 während der Reaktion von (i) und (ii) durch

1 Durchströmen von inertem Gas durch die wässrige Säurelösung, umfassend die Hydroxycarbonsäure und die organische Säure, wobei ein Teil von einer oder beiden Säuren mitgeführt wird unter Erhalt eines Säuregases, welches das inerte Gas und Säure umfasst; und

2 Einstömen des Säuregases in die wässrige Reaktionslösung, so dass mindestens ein Teil der Säure in dem Säuregas in der wässrigen Reaktionslösung absorbiert wird:

F Halten der Temperatur des Gefäßinhalts innerhalb des Bereichs von etwa 20°C bis etwa 60°C,

G Durchströmen von inertem Gas durch mindestens einen Teil der Produktlösung, welche aus dem Gefäß entnommen worden ist, wobei mindestens ein Teil des Chlordioxids in der Produkt-Lösung in dem inerten Gas mitgeführt wird unter Erhalt eines Produktgases, umfassend inertes Gas und Chlordioxid; und

H Einstömen des Produktgases in eine Falle, welche eine wässrige Flüssigkeit umfasst, zur Trennung mindestens eines Teils des Chlordioxids aus dem inerten Gas, wodurch eine wässrige Chlordioxidlösung erhalten wird.

31. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Chlordioxid, wie beansprucht in Anspruch 1, umfassend die folgenden Schritte:

I Halten der Temperatur des Gefäßinhalts bei etwa 30°C bis etwa 45°C,

J Überführen mindestens eines Teils der Produktlösung in einen Chlordioxid-Stripper, in welchem Inertgas zu innigem Kontakt mit Säureproduktlösung geleitet wird, wodurch ein Produktgas erhalten wird, umfassend das inerte Gas und mitgeführtes Chlordioxid, wobei das Produktgas auch nicht-umgesetzte Hydroxycarbonsäure und/oder organische Säure enthalten kann;

K gegebenenfalls Einstömen des Produktgases in einen Kondensator zur Kondensation jedweder darin vorhandenen nicht-umgesetzten Hydroxycarbonsäure und/oder organischen Säure;

L Einstömen des Produktgases, gegebenenfalls empfangen von dem Kondensator, in einen Chlordioxid-Absorber, worin das Produktgas mit einer wässrigen Flüssigkeit kontaktiert wird zum Erhalt einer wässrigen Chlordioxidlösung und eines gewaschenen inerten Gases.

32. Verfahren zur Behandlung von kontaminiertem Wasser, umfassend die folgenden Schritte:

A Vorsehen einer wässrigen Säurelösung, umfassend:

1 eine Hydroxycarbonsäure, welche in der Lage ist, Chlor vorübergehend aus einem Alkalimetallsalz von Chlorition zu übertragen, jedoch im Wesentlichen kein Salz mit einem Alkalimetallsalz eines Chloritions bildet; und

2 eine organische Säure, welche im Wesentlichen nicht mit einem Alkalimetallsalz eines Chloritions reagiert;

B Vereinigen, in einem Gefäß, (i) eines Alkalimetallsalzes eines Chloritions, und (ii) der wässrigen Säurelösung zum Erhalt einer wässrigen Reaktionslösung,

wobei Chloritionen in der wässrigen Reaktionslösung hergestellt werden, und die Chloritionen mit der darin vorhandenen Hydroxycarbonsäure reagieren, um eine wässrige Produktlösung zu erhalten, welche Chlordioxid umfasst, aber im Wesentlichen frei von chloriger Säure ist;

C Aufrechterhalten des pH-Wertes der wässrigen Reaktionslösung bei einem Wert von ≤ 4 während der Reaktion von (i) und (ii),

M Kontaktieren der Produktlösung mit einer Menge an Wasser, aufweisend Kontaminanten darin, in einem Kontaktgefäß während einer ausreichenden Zeitdauer zur Entfernung oder Verringerung des Spiegels der Kontaminanten aus dem Wasser.

33. Verfahren, wie beansprucht in Anspruch 32, wobei das Kontaktgefäß bei atmosphärischem Druck betrieben wird.

34. Verfahren, wie beansprucht in Anspruch 32, wobei die ausreichende Zeitdauer zur Entfernung oder Verringerung des Spiegels der Kontaminanten aus dem Wasser größer als 10 Minuten ist.

35. Vorrichtung zur Herstellung von Chlordioxid, umfassend:

A einen Säureaufbewahrungstank (**140; 200**), umfassend Einlass-Einrichtungen zum Aufnehmen mindestens einer Säure und eine Auslass-Einrichtung zum Abführen einer wässrigen Säurelösung aus dem Säureaufbewahrungstank;

B ein Chloritionen-Aufbewahrungstank (**150; 250**), umfassend Einlass-Einrichtungen zum Aufnehmen eines Alkalimetallsalzes eines Chloritions und eine Auslass-Einrichtung zum Abführen des Alkalimetallsalzes eines

Chloritons aus dem Chloritionen-Aufbewahrungstank;

C Mischeinrichtung (**300**) zum Mischen eines Alkalimetallsalzes eines Chloritons und der wässrigen Säurelösung zur Bereitstellung einer wässrigen Reaktionslösung, wobei die Misch-Einrichtung in Fluid-Kommunikation mit der Auslass-Einrichtung des Chloritionen-Aufbewahrungstanks und der Auslass-Einrichtung des Säureaufbewahrungstanks steht;

D Reaktionseinrichtung (**160; 400**) in Fluid-Kommunikation mit der Misch-Einrichtung zum Umsetzen der wässrigen Reaktionslösung zur Bereitstellung einer Produktlösung, wobei die Reaktionseinrichtung eine Auslass-Einrichtung zum Abführen der Produktlösung umfasst;

E Stripper-Einrichtung (**170; 500**) zum Abstreifen von in der Produktlösung vorhandenem Chlordioxid aus der Produktlösung und in ein Gas hinein zur Bereitstellung eines Produktgases und einer gestrippten Produktlösung, wobei die Stripper-Einrichtung in Fluid-Kommunikation mit der Auslass-Einrichtung der Reaktionseinrichtung steht; und

F Absorptionseinrichtung (**600**) zum Absorbieren von in dem Produktgas vorhandenem Chlordioxid zur Bereitstellung einer wässrigen Chlordioxidlösung.

36. Vorrichtung, wie beansprucht in Anspruch 35, wobei die Mischeinrichtung (**300**) eine T-Kreuzung, gefolgt von einem mit Glaskügelchen gepackten Rohr umfasst.

37. Vorrichtung, wie beansprucht in Anspruch 35, wobei das Reaktionsgefäß (**400**) einen Rohrreaktor umfasst.

38. Vorrichtung, wie beansprucht in Anspruch 37, wobei der Rohrreaktor von einem Wassermantel (**430**) umgeben ist.

39. Vorrichtung zum Desinfizieren von Kontaminanten enthaltendem Wasser, umfassend:

A einen Säureaufbewahrungstank (**200**), umfassend Einlass-Einrichtungen zum Aufnehmen mindestens einer Säure und eine Auslass-Einrichtung zum Abführen einer wässrigen Säurelösung aus dem Säureaufbewahrungstank;

B einen Chloritionen-Aufbewahrungstank (**250**), umfassend Einlass-Einrichtungen zum Aufnehmen eines Alkalimetallsalzes eines Chloritons und eine Auslass-Einrichtung zum Abführen des Alkalimetallsalzes eines Chloritons aus dem Chloritionen-Aufbewahrungstank;

C Mischeinrichtung (**300**) zum Mischen des Alkalimetallsalzes eines Chloritons und der wässrigen Säurelösung zur Bereitstellung einer wässrigen Reaktionslösung, wobei die Mischeinrichtung in Fluid-Kommunikation mit der Auslass-Einrichtung des Chloritionen-Aufbewahrungstanks und der Auslass-Einrichtung des Säureaufbewahrungstanks steht;

D Reaktionseinrichtung (**400**) in Fluid-Kommunikation mit der Mischeinrichtung zum Umsetzen der wässrigen Reaktionslösung zur Bereitstellung einer Produktlösung, wobei die Reaktionseinrichtung eine Auslass-Einrichtung zum Abführen der Produktlösung umfasst;

E Stripper-Einrichtung (**500**) zum Abstreifen von in der Produktlösung vorhandenem Chlordioxid aus der Produktlösung und in ein Gas hinein zur Bereitstellung eines Produktgases und einer gestrippten Produktlösung, wobei die Stripper-Einrichtung in Fluid-Kommunikation mit der Auslass-Einrichtung der Reaktionseinrichtung steht;

F Absorptionseinrichtung (**600**) zum Absorbieren von in dem Produktgas vorhandenem Chlordioxid zur Bereitstellung einer wässrigen Chlordioxidlösung;

G Mischeinrichtung zum Mischen von der wässrigen Chlordioxidlösung aus der Absorptions-Einrichtung und Kontaminaten enthaltendem Wasser; und

H ein Kontaktgefäß in Fluid-Kommunikation mit der Mischeinrichtung, entworfen zur Bereitstellung von ausreichendem Kontakt zwischen der wässrigen Chlordioxidlösung und dem Kontaminaten enthaltenden Wasser, um die Kontaminanten in dem Wasser wirksam zu entfernen und/oder zu vermindern.

Es folgen 17 Blatt Zeichnungen

FIG. 1

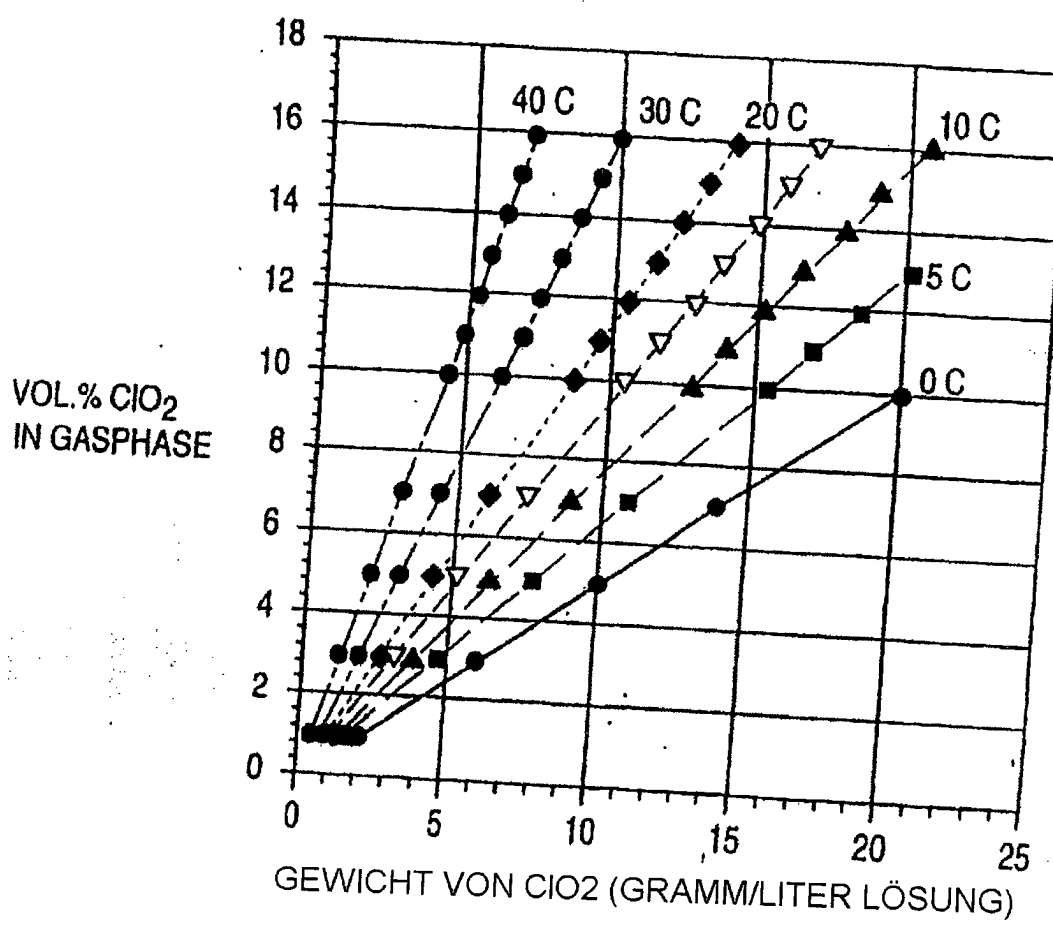


FIG. 2

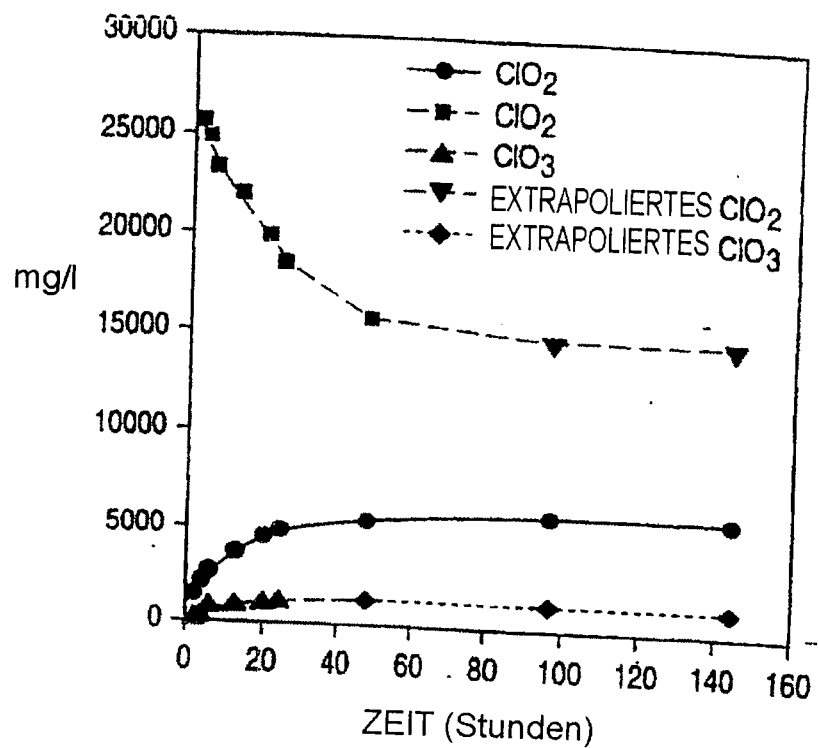


FIG. 3

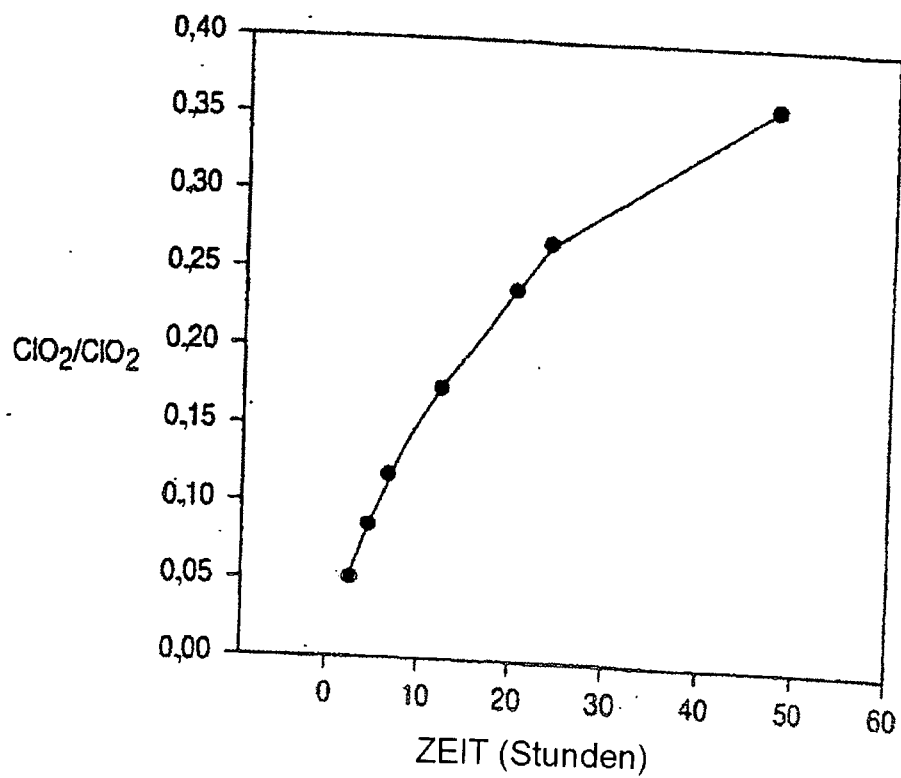


FIG. 4

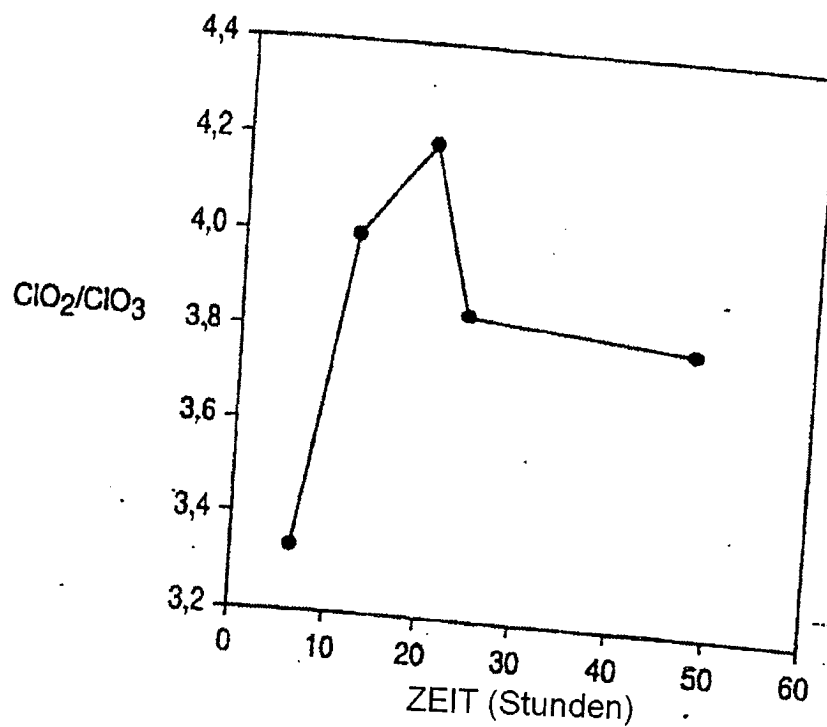


FIG. 5

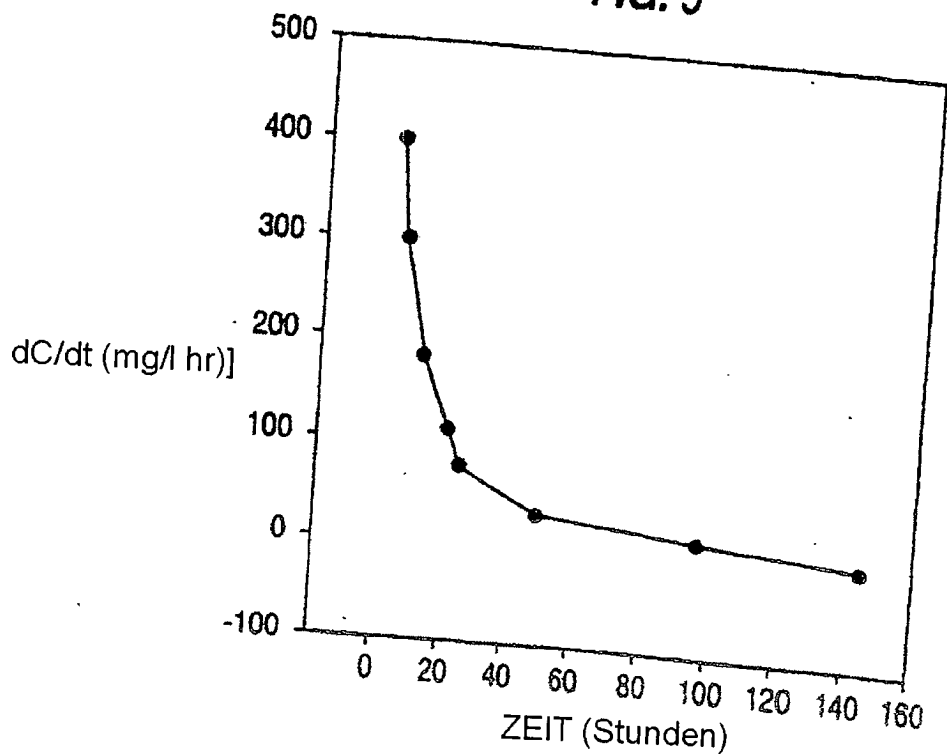


FIG. 6

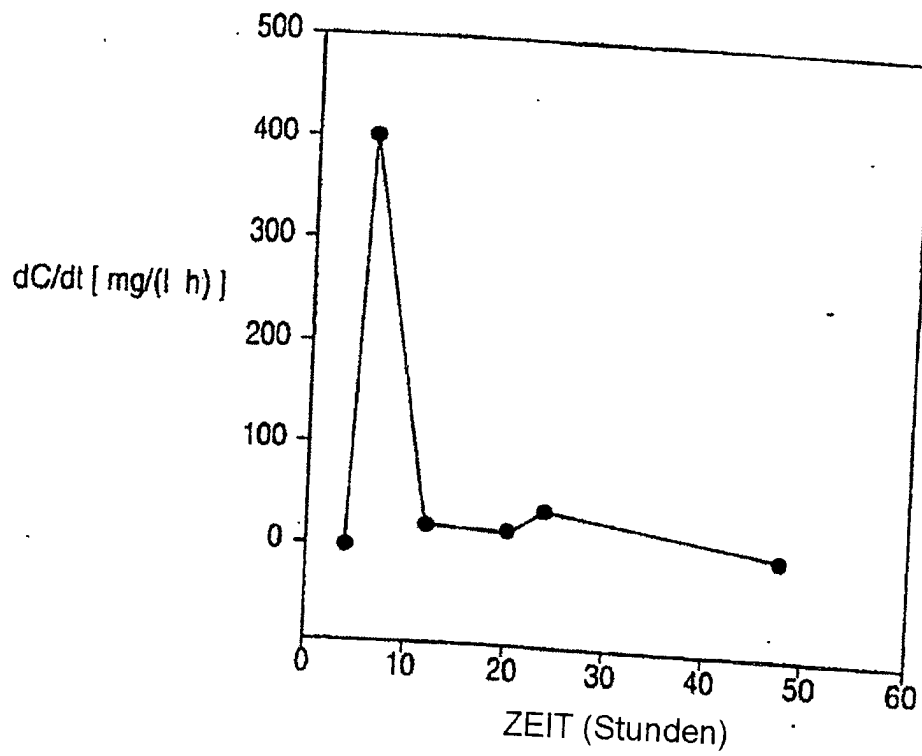


FIG. 7

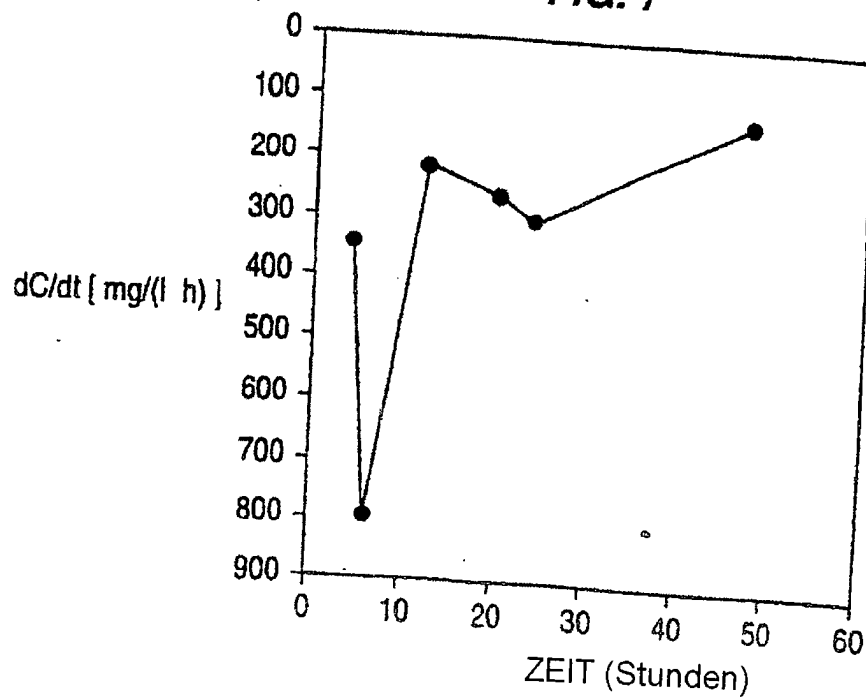


FIG. 8

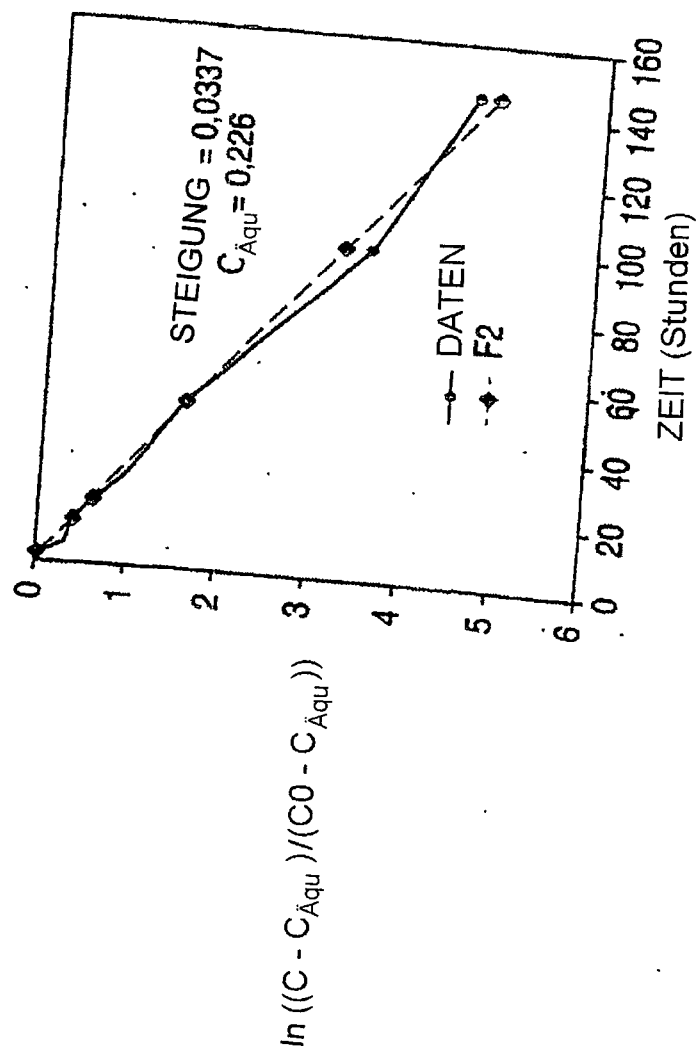


FIG. 9

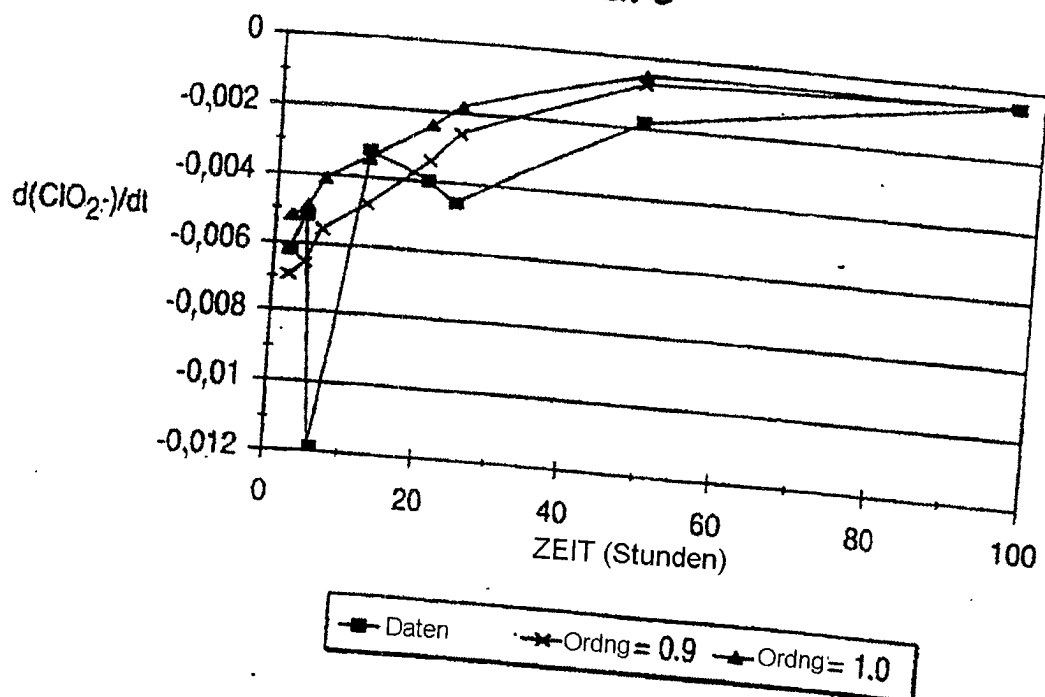


FIG. 10

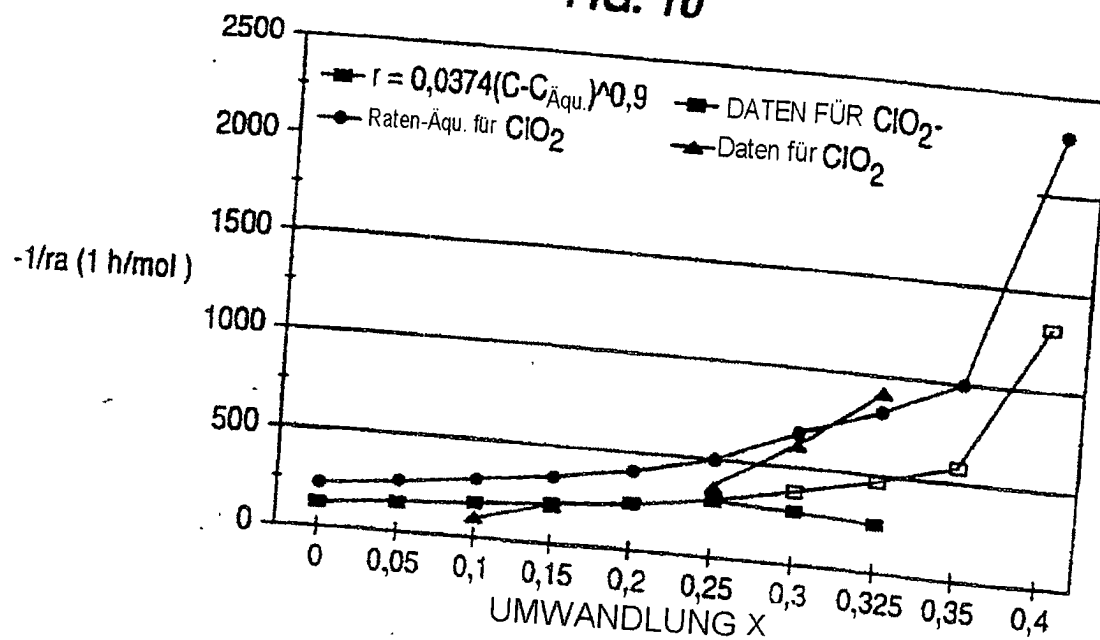


FIG. 11

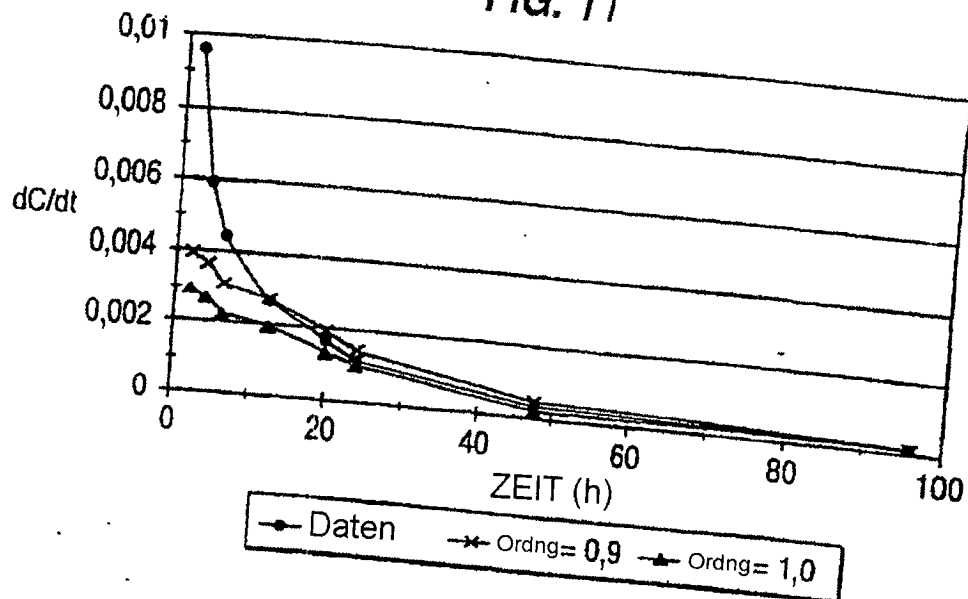


FIG. 12

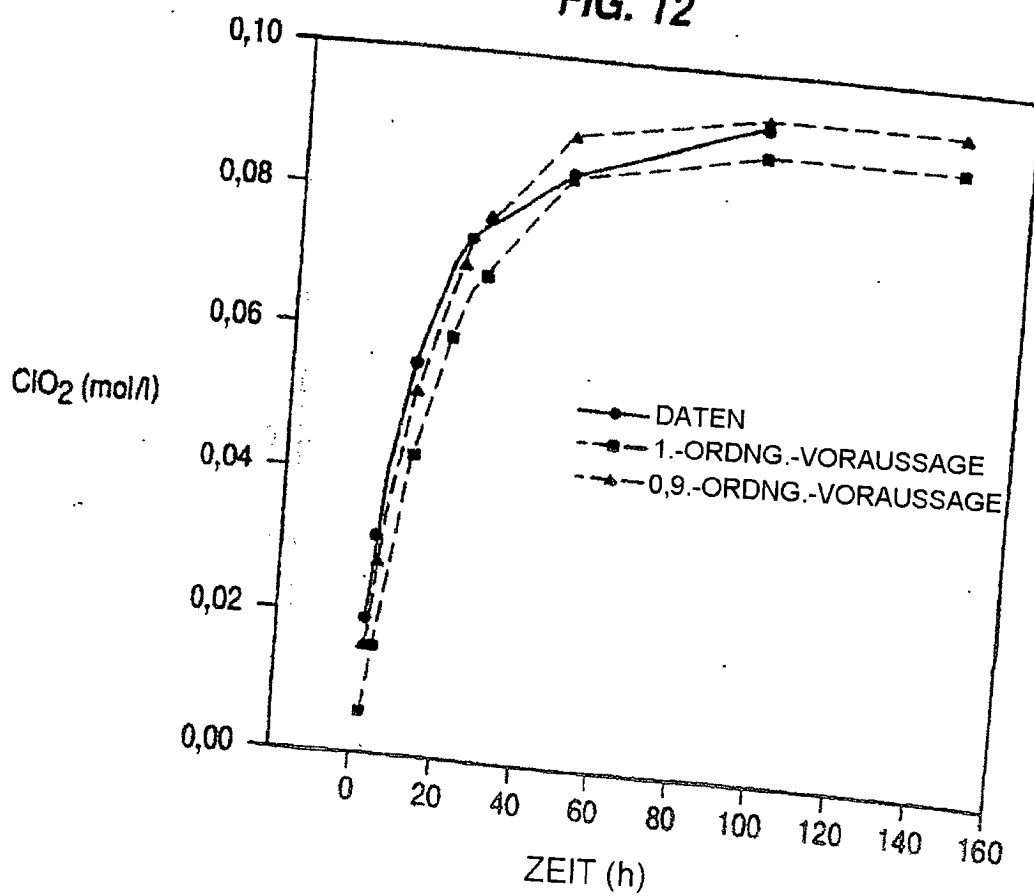


FIG. 13

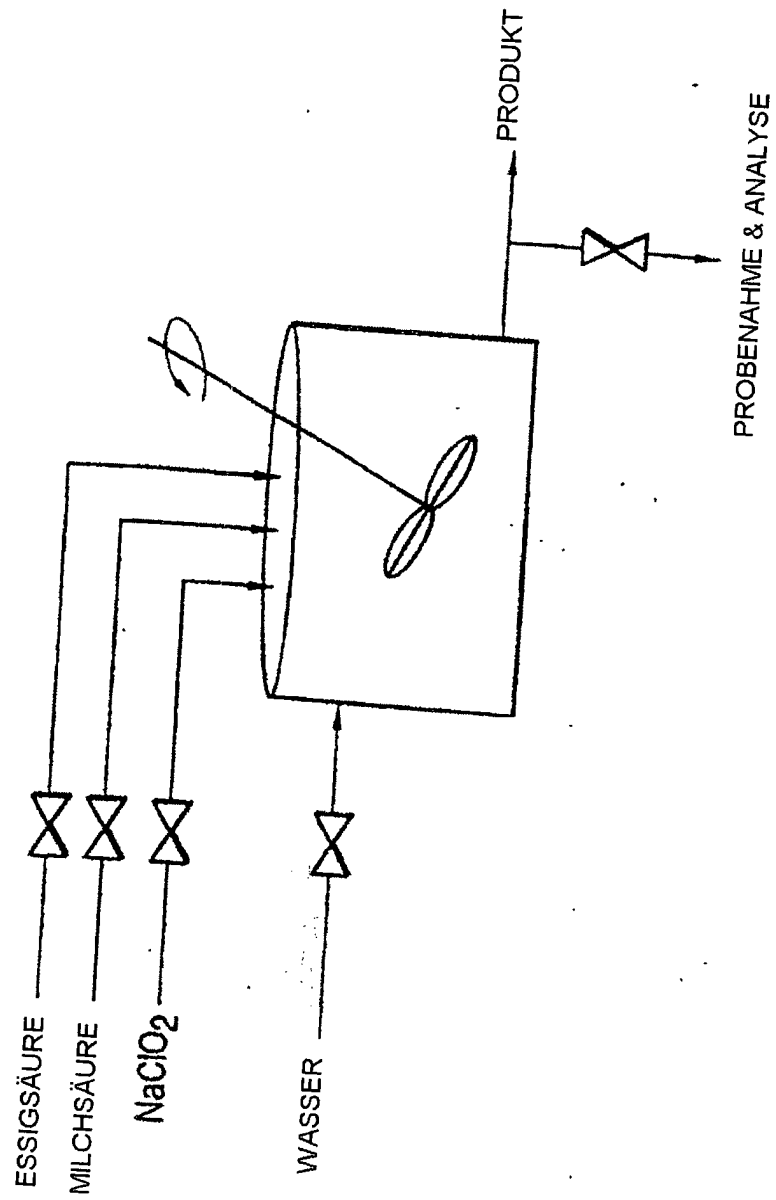


FIG. 14

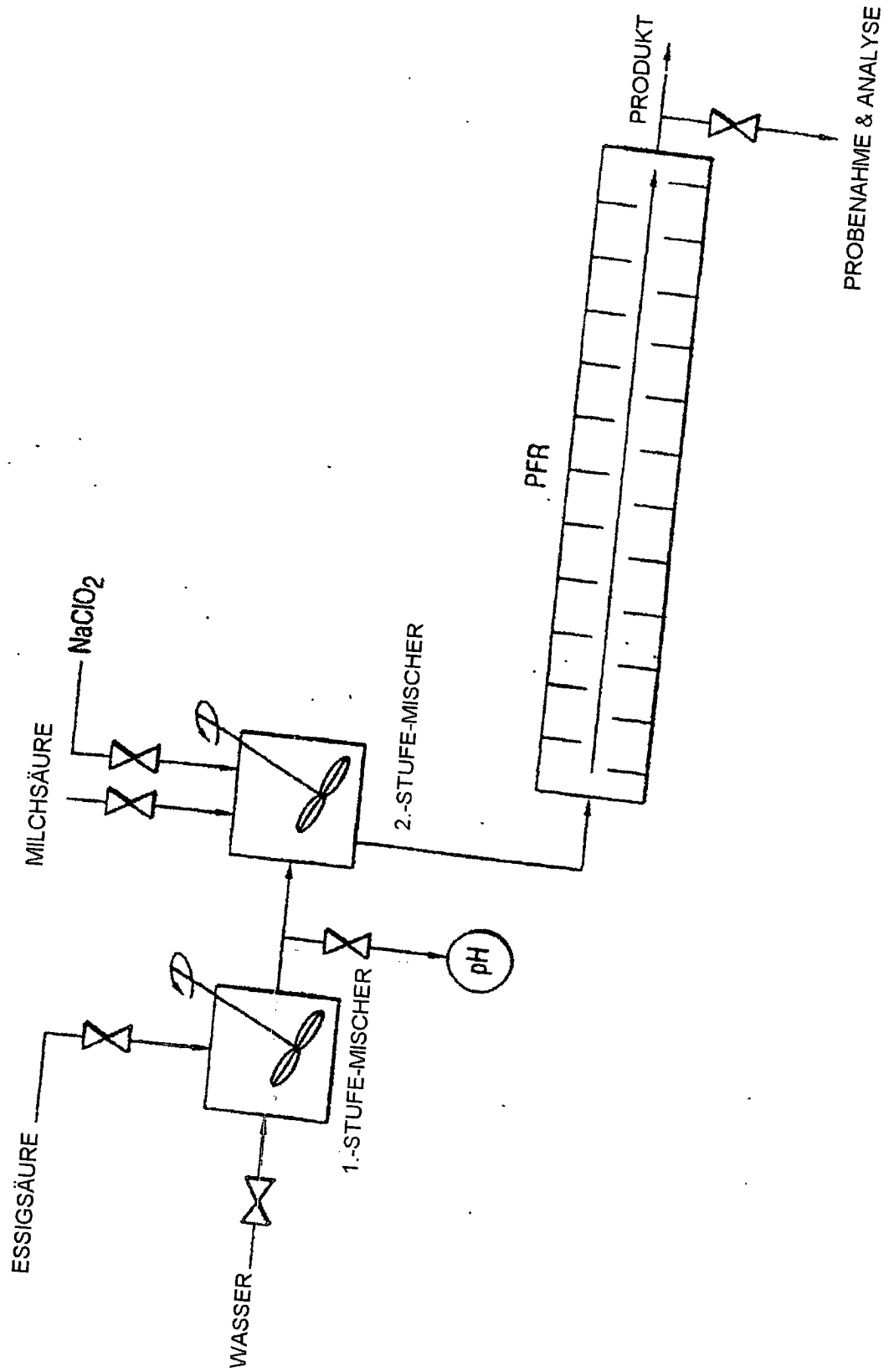


FIG. 15

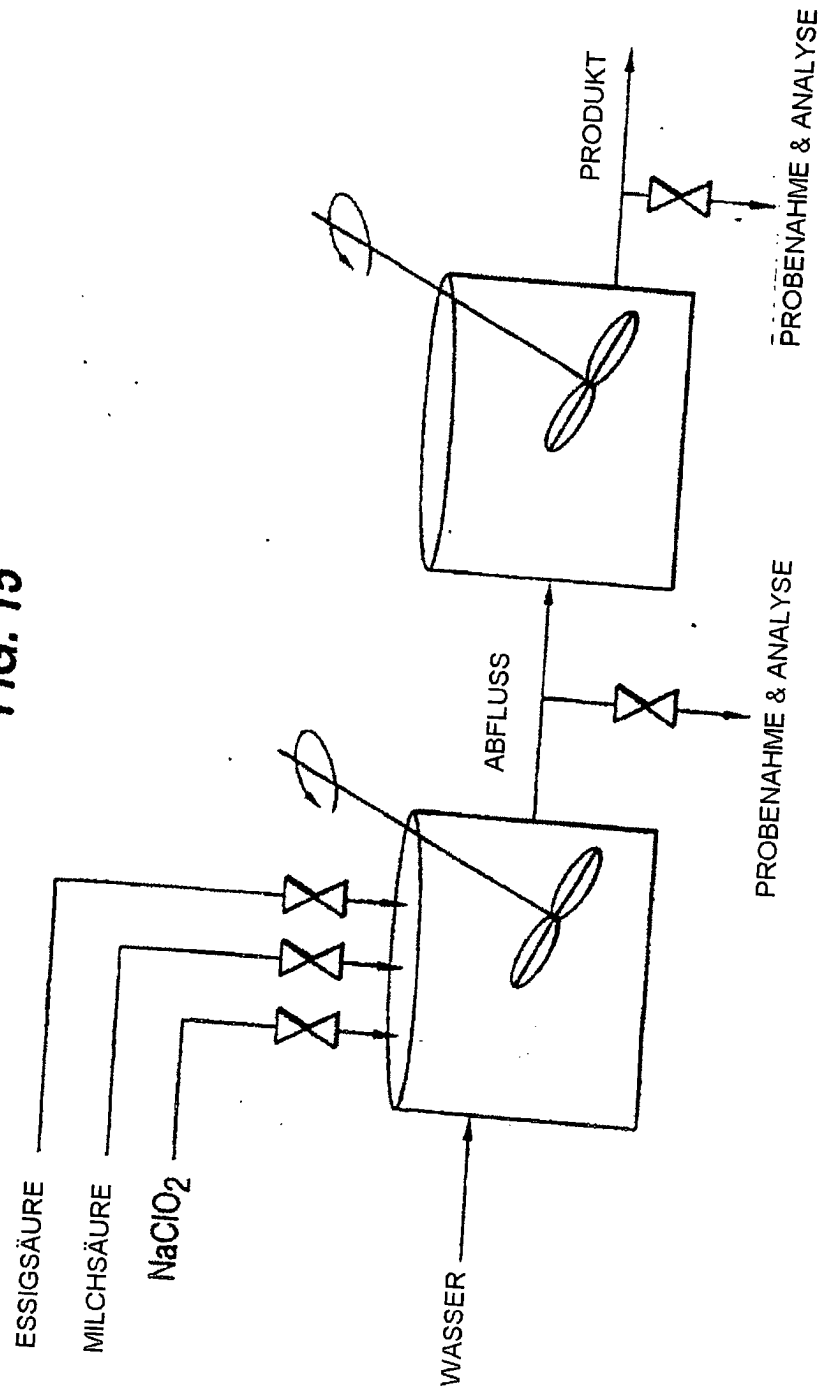


FIG. 16

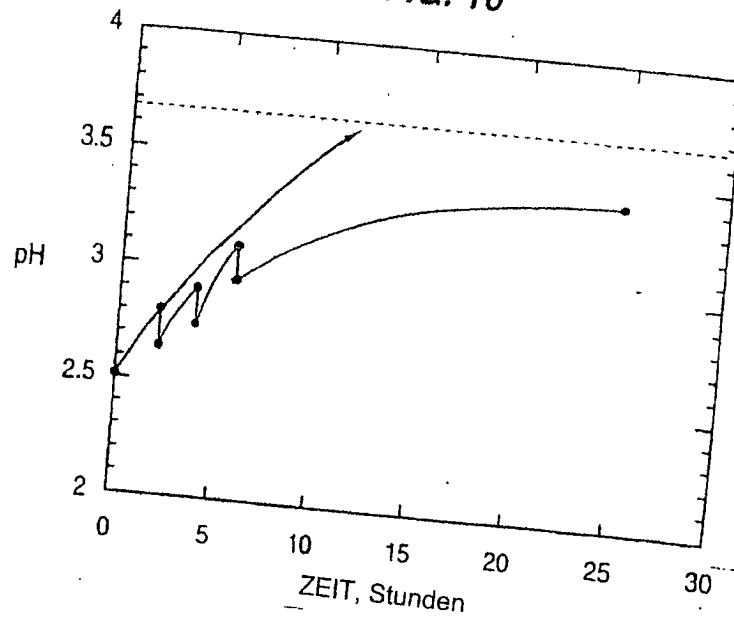


FIG. 17

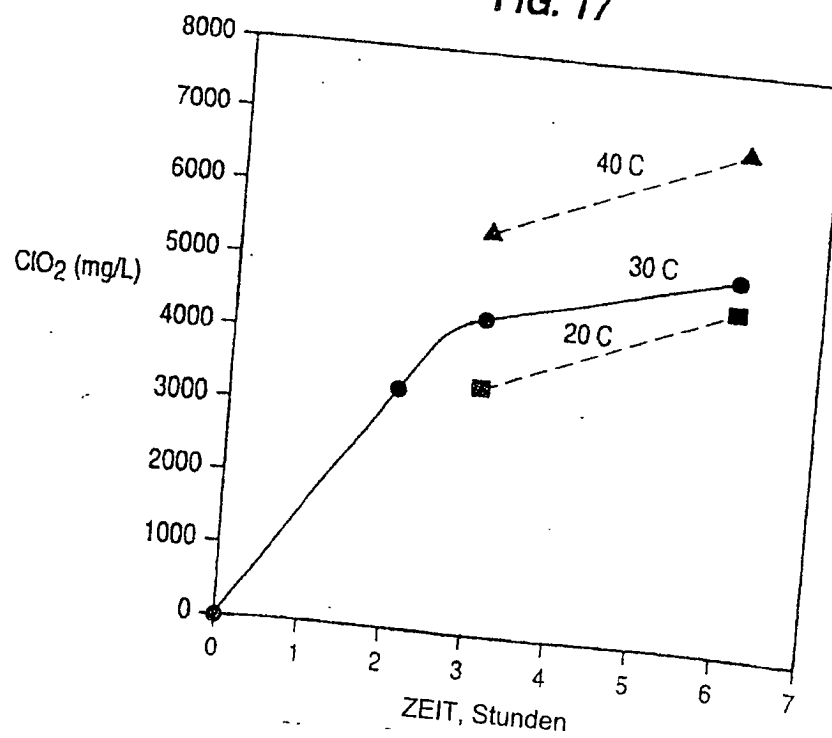


FIG. 18

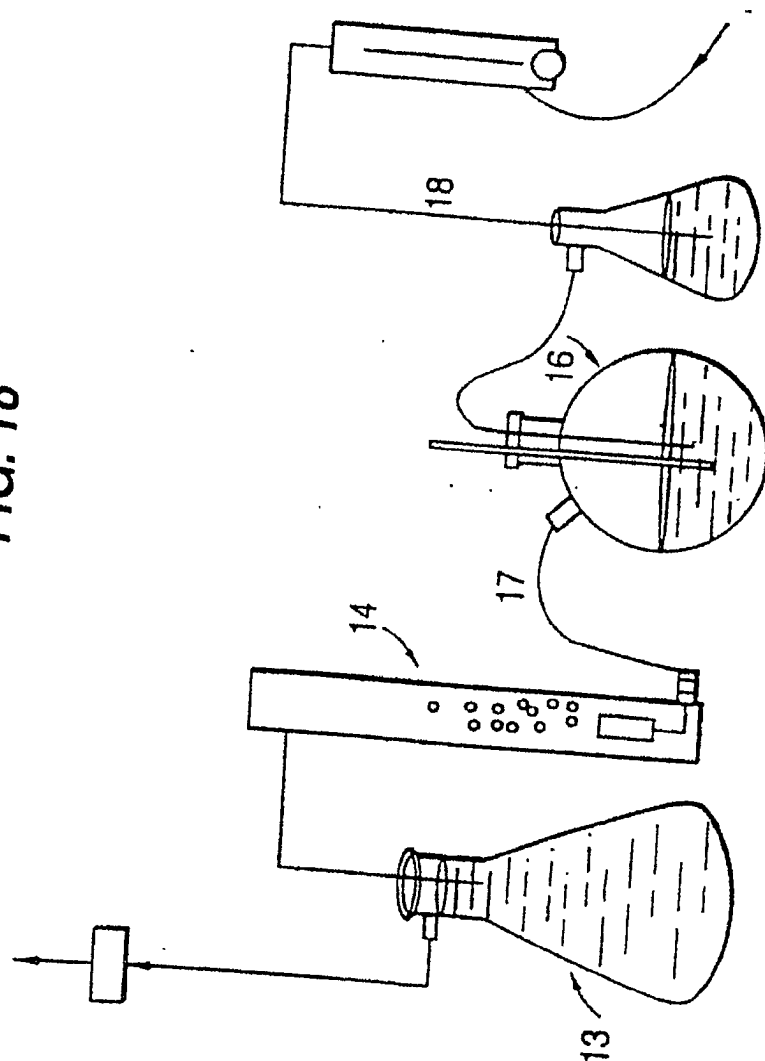


FIG. 19

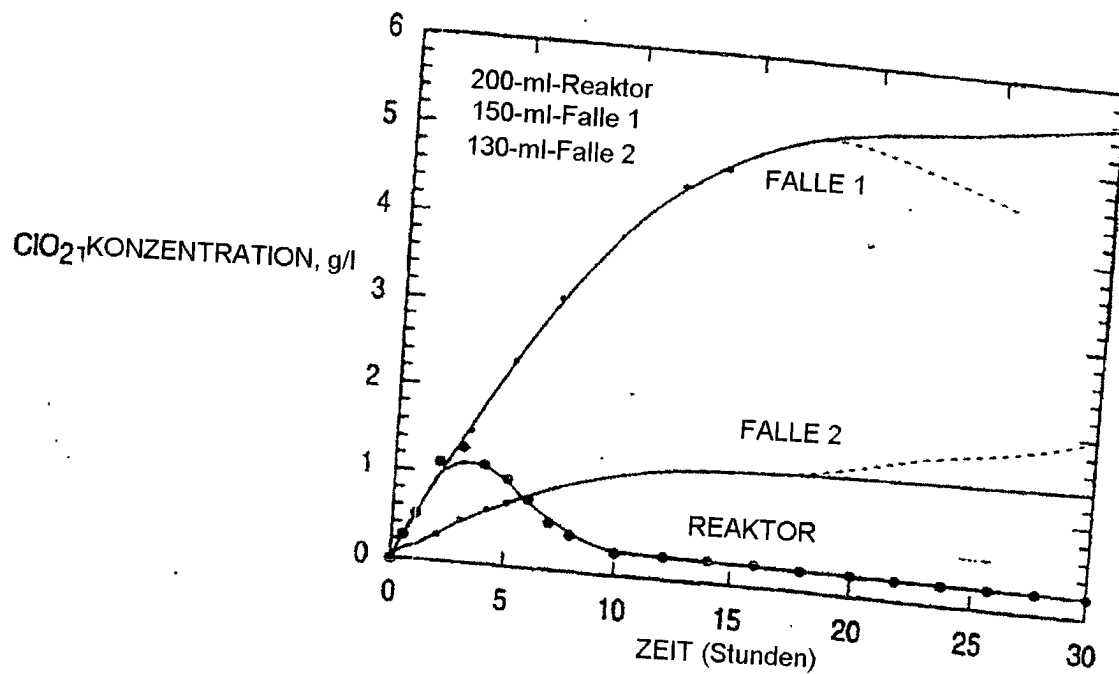


FIG. 20

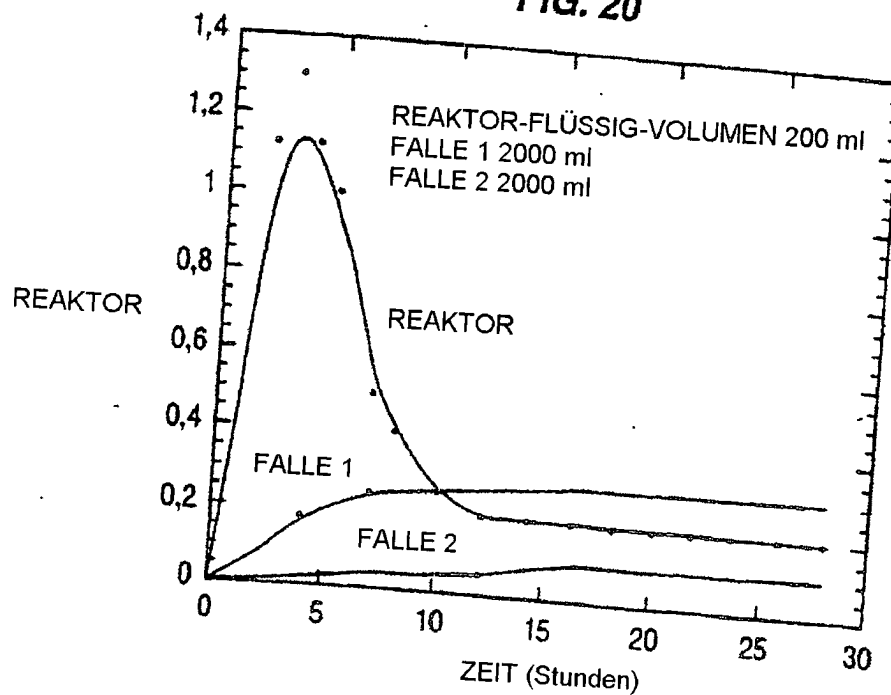


FIG. 21

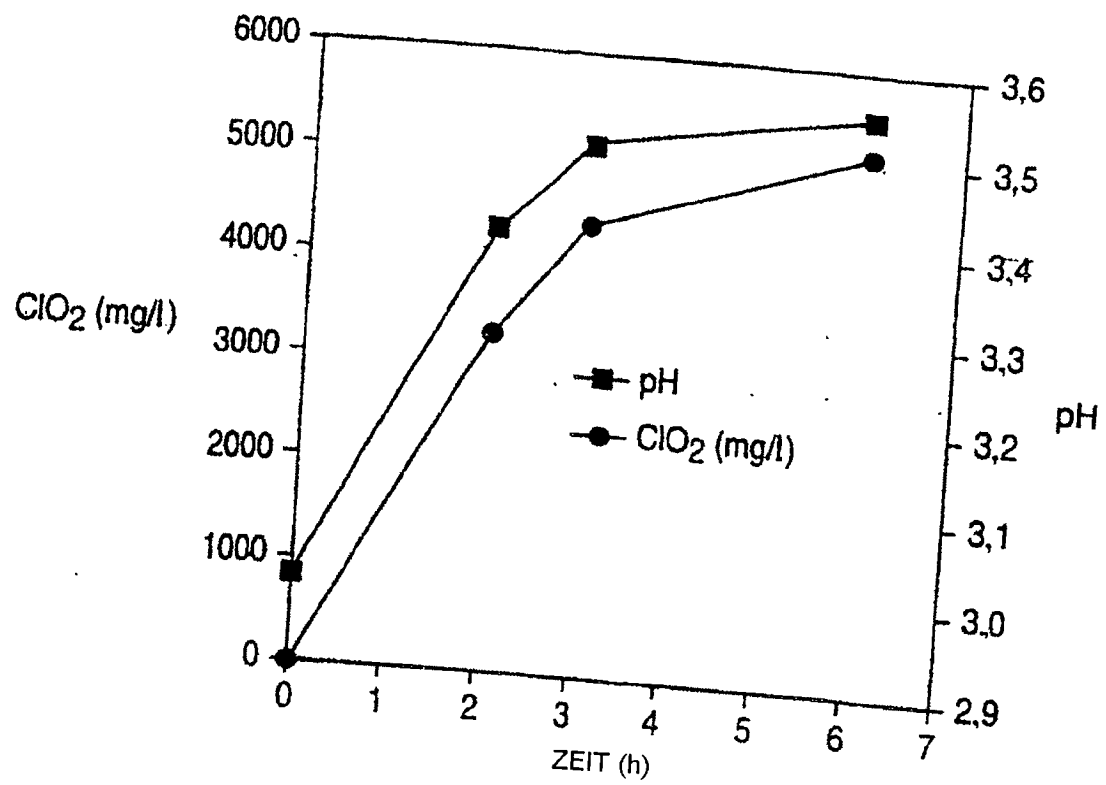


FIG. 22

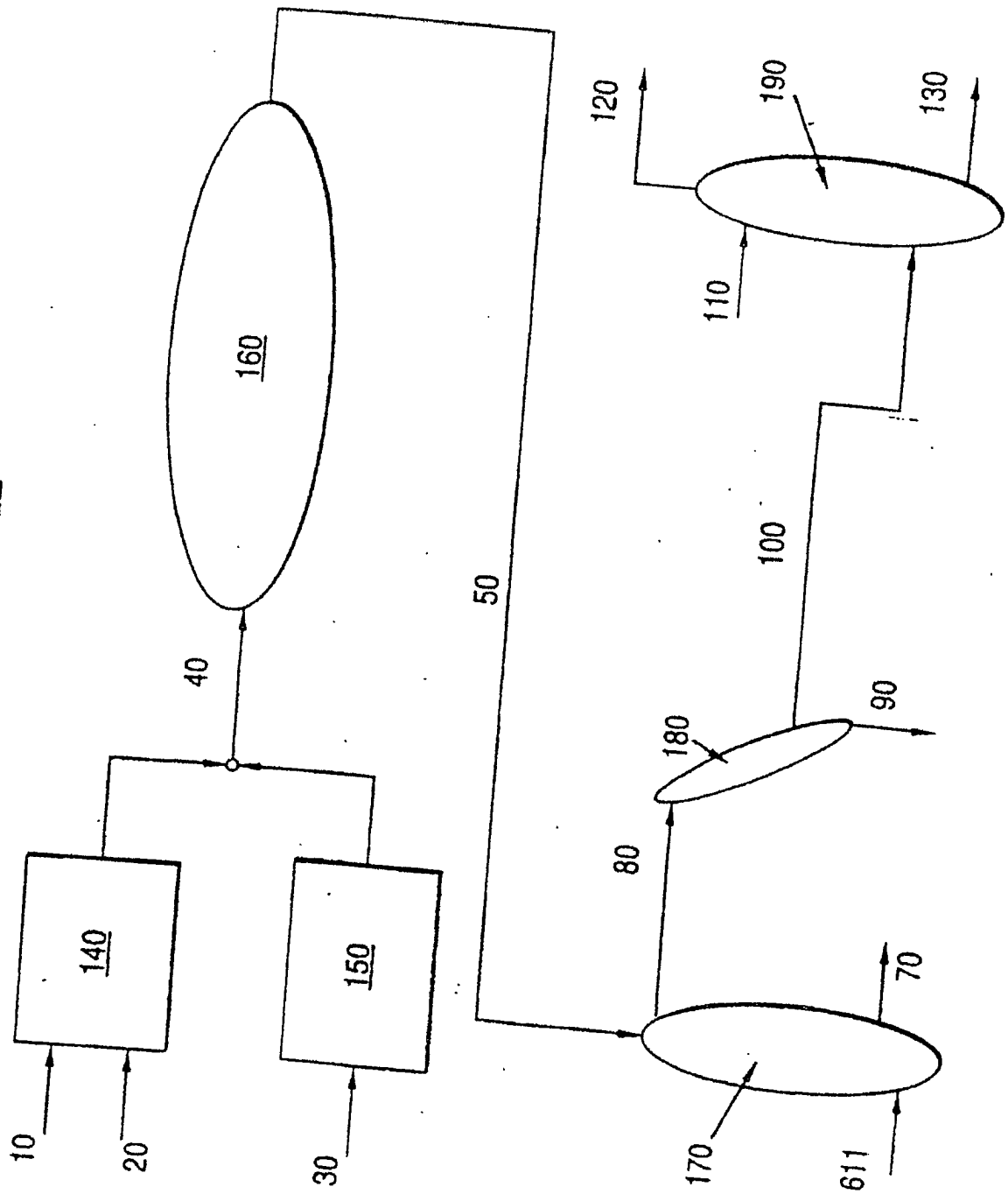


FIG. 23

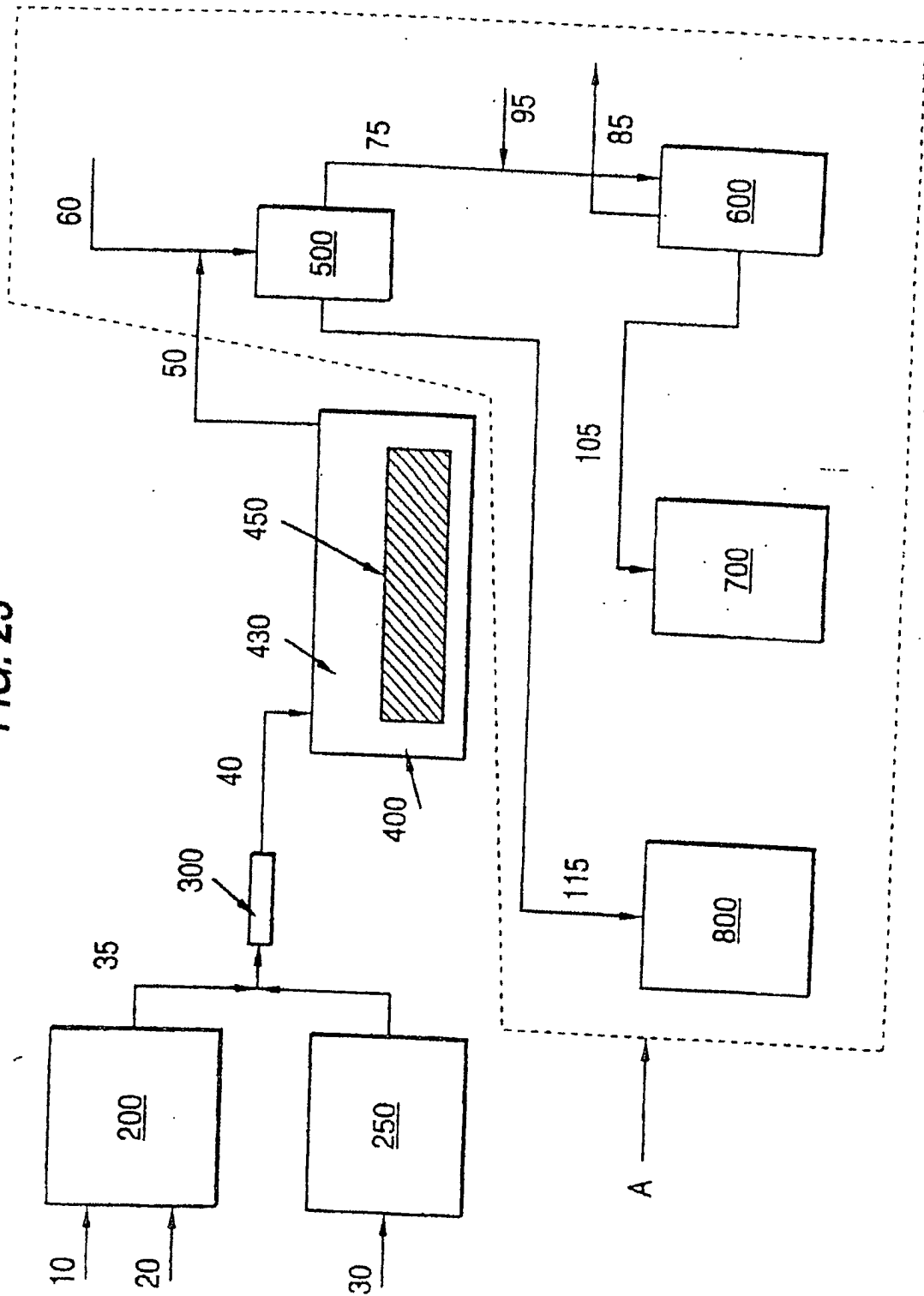


FIG. 24

