



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

216940
(11) (B2)

(51) Int. Cl.³
C 01 B 11/02

(22) Přihlášeno 28 08 80
(21) [PV 5886-80]
(32), (31), (33), Právo přednosti od 28 08 79
[7929780] Velká Británie
(40) Zveřejněno 31 08 81
(45) Vydáno 15 01 85

(72)
Autor vynálezu

SWINDELLS RICHARD, CALEDON, ONTARIO (Kanada)

(73)
Majitel patentu

ERCO INDUSTRIES LIMITED, ISLINGTON, ONTARIO (Kanada)

(54) Způsob nepřetržité výroby oxidu chlorigitého

1

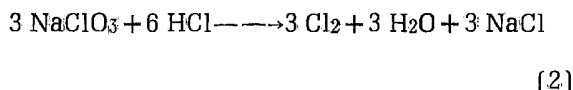
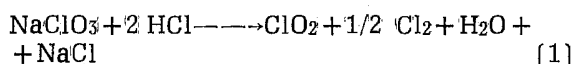
2

Účinnost výroby oxidu chlorigitého z chlorečnanu sodného a kyseliny chlorovodíkové, které se dávkují do výrobního systému za teploty varu reakčního prostředí při tlaku nižším, než je tlak atmosférický za srážení chloridu sodného, se zlepší kombinací parametrů teploty, tlaku, koncentrace chlorečnanu a molárního poměru chlorečnanu k chloridu a přítomností omezeného množství rozpuštěné palladnaté soli v reakčním prostředí.

Tento vynález se týká způsobu výroby oxidu chloričitého.

Z kanadského patentu č. 913 328 je známo, že se oxid chloričitý a chlor vyrábějí redukcí chlorečnanu sodného chloridovými ionty v kyselém vodném prostředí, do kterého se chloridové ionty a kyselost zavádějí kyselinou chlorovodíkovou.

Reakce, které zahrnuje redukce chlorečnanu kyselinou chlorovodíkovou, představují tyto rovnice:



Postup podle dřívějšího vynálezu se provádí v jediné uzavřené nádobě sloužící jako generátor, odparka a krystalizér, kde se nepřetržitým postupem z reakčního prostředí udržovaného v reakční nádobě tvoří oxid chloričitý. Reakční prostředí se udržuje za teploty varu při obvyklém absolutním tlaku v reakční nádobě a při teplotě pod kterou dochází k podstatnému rozkladu oxidu chloričitého. Reakční nádoba se udržuje za tlaku nižšího než je tlak atmosférický, aby se udrželo reakční prostředí za teploty varu a voda odpařovaná z reakčního prostředí se používá jako ředicí plyn pro oxid chloričitý a chlor. Po zahájení reakce se tvoří jako vedlejší produkt chlorid sodný a jeho koncentrace vzrůstá dokud se jím nenasytí reakční prostředí. Chlorid sodný se usazuje z reakčního prostředí v reakční nádobě, ze které se po dosažení nasycenosti odstraňuje.

Postup se obvykle provádí za podmínek ustáleného stavu, při kterém množství vody zaváděné do reakční nádoby s reakčními složkami je v rovnováze s množstvím vody, která se z reakční nádoby odstraňuje a to hlavně jako ředicí plyn pro oxid chloričitý a chlor, tak, že úroveň kapaliny v reakční nádobě se udržuje v podstatě konstantní.

Určité množství chlorečnanu, které reaguje podle shora uvedené rovnice (2), produkuje toliko chlor a proto při tomto postupu je neúčinné. Účinnost způsobu výroby oxidu chlorečnatého je pokládána za rozsah, ve kterém se chlorečnan sodný převádí na oxid chloričitý podle reakce vyjádřené rovnicí (1).

Účinnost se může vyjadřovat procentuálně nebo jako „procento gramatomů oxidu chloričitého“ (zkracováno jako GA % ClO₂), které je kvantitativním vyjádřením vztahu účinnosti konverze chlorečnanu sodného na oxid chloričitý při reakci podle rovnice (1) a vztahuje se k množství atomů chloru vzniklých jako oxid chloričitý a jako procento z celkového množství atomů chloru vzniklých v jednotlivé plynné směsi. Podle toho tedy

$$\text{GA \% ClO}_2 = \frac{\text{Cl v ClO}_2}{\text{Cl v ClO}_2 + \text{Cl v Cl}_2} \times 100 \quad (3)$$

Z rovnice (3) vyplývá, že maximální procento gramatomů oxidu chloričitého, které je možné dosáhnout, je 50 %, což je rovno účinnosti 100 %.

Způsob podle kanadského patentu číslo 913 328 je účinný méně než 100 %, přičemž účinnost vyjádřená jako GA % ClO₂ je v rozsahu od 30 do 44 %. Každá účinnost konverze chlorečnanu na oxid chloričitý, která je menší než 100 % ukazuje, že část chlorečnanu sodného nevytváří požadovaný produkt a představuje úhrnnou ztrátu. Chlorečnan sodný je relativně drahá chemikálie, představuje významnou položku v celkových výrobních nákladech oxidu chloričitého. Účinnější způsob výroby oxidu chloričitého snižuje náklady na suroviny z hlediska chlorečnanu a proto je cena vyráběného oxidu chloričitého nižší. I jednoprocenní vzrůst účinnosti představuje úsporu nákladů na tunu oxidu chloričitého, kterážto úspora představuje značnou částku pro zařízení o typické velikosti 15 tun oxidu chloričitého na den.

V minulosti byly podány návrhy používat kovové látky ke zvýšení účinnosti výroby oxidu chloričitého. Původní udělený patent chránící takové pokusy je US-patent číslo 3 101 253, který popisuje použití iontů manganu a/nebo stříbra ke zvýšení účinnosti výroby oxidu chloričitého z chlorečnanu sodného a kyseliny chlorovodíkové. Kyselina chlorovodíková se může přidávat přímo do reakčního prostředí, jako v případě kanadského patentu č. 913 328 nebo se tvoří in situ z kyseliny sírové a chloridu sodného. Reakce se provádí za atmosférického tlaku a reakčním prostředím se vede inertní plyn, aby se zředily plyny, které se produkuje. Podmínky používané při postupu jsou proto poněkud odlišné od podmínek použitých v kanadském patentu č. 913 328.

Následně udělený US-patent č. 3 563 702 se týká zvýšení účinnosti způsobu, při kterém se jako reakčních složek používá chlorečnanu sodného, chloridu sodného a kyseliny sírové, reakční prostředí se udržuje za teploty varu k zajištění páry jako ředicího plynu pro oxid chloričitý a chlor, přičemž reakční nádoba se udržuje za tlaku nižšího, než je tlak atmosférický, síran sodný krystaluje z reakčního prostředí v reakční nádobě a používá se celkové normalitní kyselosti asi od 2 do 4 N. Zvýšení účinnosti se dosahuje přítomností oxidu vanadičného, nebo iontů stříbra, manganu, dvojchromanu nebo arsenu. V tomto patentu je popsána rozsáhlá množina použitelných katalyzátorů. Použité reakční složky a produkováný vedlejší produkt v tomto patentu se liší od složek a vedlejšího produktu z kanadského patentu č. 913 328. V US-patentu se z kyseli-

ny sírové připravuje reakční prostředí a chlorid sodný tvoří reakční složku; v kanadském patentu obě tyto funkce zastává kyselina chlorovodíková. Kromě toho vedlejší produkt v US patentu je síran sodný, zatímco vedlejší produkt v kanadském patentu č. 913 328 je chlorid sodný.

Kanadský patent č. 906 732 popisuje použití ionů palladia ke zvýšení účinnosti výroby oxidu chloričitého. Jsou zde zevrubně uvedeny rozsáhlé reakční podmínky, včetně teploty 0 až 100 °C a množství iontů palladia od asi 0,0005 do 2 % hmotnosti chlorečnanu. Reakční prostředí může tvořit chlorečnan sodný, chlorid sodný a kyselina sírová — podle údajů z US patentu č. 3 563 702 uvedeného výše — nebo chlorečnan sodný a kyselina chlorovodíková, jak je popsáno v kanadském patentu č. 913 328. Pro použití poslední kombinace reakčních složek kanadský patent uvádí podmínky 10 až 55 % chlorečnanu sodného s 10 až 35 % kyseliny chlorovodíkové, tyto podmínky jsou ekvivalentní 1 až 5 M NaClO_3 a 3 až 11 NHCl . Hodnota kyselosti je značně vyšší než je horní hranice 1 N popsaná v kanadském patentu č. 913 328.

Kanadský patent č. 969 735 je podobný jako US patent č. 3 563 702 v tom ohledu, že účinnost výroby oxidu chloričitého se zvyšuje katalyzátory a reakčními podmínkami, které se mohou používat, ale liší se v tom, že reakční prostředí se tvoří z chlorečnanu sodného a kyseliny chlorovodíkové, celková normalitní kyselost je asi 0,05 až asi 1,9 N a krystalizující solí je chlorid sodný. Tento patent proto využívá postup a podmínky z kanadského patentu č. 913 328.

US patent č. 4 051 229 popisuje použití komplexu dvojmocného palladia s β -diketonem jako katalyzátorem pro způsob výroby oxidu chloričitého. Tento patent zdůrazňuje, že výroba oxidu chloričitého se snáze řídí při nižší hodnotě celkové normalitní kyselosti a nižším molárním poměru chlorečnanu k chloridu a ukazuje, že palladium- β -diketonový katalyzátor je nejúčinnější ze známých druhů katalyzátoru za těchto podmínek. Také jsou popsány rozmanité změny výrobních podmínek.

US patent č. 4 154 810 popisuje použití komplexu dvojmocného palladia a amino-kyseliny nebo její alkalické soli, jako katalyzátoru při způsobu výroby oxidu chloričitého. Údaje z tohoto patentu jsou velmi podobné údajům z US patentu č. 4 051 229 s ohledem na nízkou hodnotu celkové normalitní kyselosti a nízký molární poměr chlorečnanu k chloridu. Opět zde jsou popsány velmi různorodé výrobní podmínky.

US patent č. 4 178 356 popisuje použití chlorpalladnatého komplexního katalyzátoru ke zvýšené účinnosti výroby oxidu chloričitého podle postupu popsaného v kanadském patentu č. 913 328. Popsuje se zde široký rozsah výrobních podmínek.

Tento vynález zajišťuje rozhodující výběr

výrobních parametrů pro výrobu oxidu chloričitého z násady tvořené chlorečnanem sodným a kyselinou chlorovodíkovou při vysoké účinnosti se zmenšeným množstvím rozpustné soli palladia jako katalyzátoru.

Výše uvedené nedostatky nemá způsob nepřetržité výroby oxidu chlorečnatého redukcí chlorečnanových iontů ionty chloridovými v kyselém vodném prostředí získávaném z dávkovaného chlorečnanu sodného a kyseliny chlorovodíkové za teploty varu reakčního prostředí při tlaku nižším, než je tlak atmosférický, za vzniku produkované plyné směsi oxidu chloričitého, chloru a páry a usazování chloridu sodného z reakčního prostředí, jakmile se dosáhne nasycení po zahájení výroby, jehož podstata spočívá v tom, že se používá teploty 30 až 85 °C za tlaku 2,666 až 53,329 kPa, koncentrace chlorečnanu sodného, která představuje alespoň 75 % nasycení reakčního prostředí za obvyklé reakční teploty, molárního poměru chlorečnanových iontů k iontům chloridovým 1 : 1 až 6 : 1, skutečné koncentrace vodíkových iontů v reakčním prostředí v rozmezí 0,05 až 0,3 N a rozpustné soli palladia jako katalyzátoru, rozpuštěné v reakčním prostředí v množství 5 až 25 mg palladia na litr reakčního prostředí.

Jako rozpustné soli palladia se s výhodou použije chloridu palladnatého. Soli palladia se s výhodou použije v množství 5 až 10 mg palladia na litr reakčního prostředí. Koncentrace chlorečnanu v reakčním prostředí s výhodou přesahuje koncentraci 5 M. Molární poměr chlorečnanových iontů k iontům chloridovým je s výhodou 1,2 : 1 až 5,5 : 1 a reakční teplota je s výhodou 50 až 80 °C.

Výhodou způsobu podle vynálezu je, že se jím významně zvýší účinnost produkce oxidu chloričitého.

Aby se stanovila minimální potřeba katalyzátoru je nezbytné nejprve určit podmínky, při kterých se dosahuje nejvyšší účinnosti v nepřítomnosti katalyzátoru. Tyto podmínky tvoří kombinace teploty, tlaku, koncentrace chlorečnanových a chloridových iontů a koncentrace vodíkových iontů uvedené výše a dochází se k nim z dále uvedených úvah.

Usazování chloridu sodného z reakčního prostředí za podmínek ustáleného stavu při nepřetržitém výrobním postupu a obvyklé výrobní teplotě vyplývá z nasycení reakčního prostředí chloridem sodným. Tak je dána pevná koncentrace chloridu sodného v reakčním prostředí obsahujícím chlorečnan sodný a kyselinu chlorovodíkovou pro jednotlivé provedení výrobních podmínek. Skutečná rozpustnost chloridu sodného a tudíž jeho koncentrace závisí na teplotě reakčního prostředí, na koncentraci chlorečnanu přítomného v reakčním prostředí a na skutečné koncentraci vodíkových iontů v reakčním prostředí, jak je uvedeno dále.

Za dané teploty rozpustnost chloridu sod-

ného klesá se vzrůstající koncentrací chlorečnanu sodného až do bodu, kdy je reakční prostředí nasyceno jak chlorečnanem sodným, tak chloridem sodným. Bod nasycení roztoku chlorečnanem sodným se může označit jako „eutektický bod“ a také odpovídá minimální koncentraci rozpuštěného chloridu sodného možné za obvyklé teploty a skutečné koncentrace vodíkových ionů, a proto maximálnímu molárnímu poměru chlorečnanových ionů k chloridovým ionům v reakčním prostředí.

Bylo nalezeno, že jak kolísá molární poměr chlorečnanových ionů k chloridovým ionům v reakčním prostředí, stupeň konverze chlorečnanu sodného na oxid chloričitý a chlor podle reakce vyjádřené rovnicí (1) se mění v protikladu ke konverzi chlorečnanu sodného na chlor podle reakce vyjádřené rovnicí (2). Tak účinnost reakce se mění s molárním poměrem chlorečnanových ionů k chloridovým ionům, přičemž účinnost vzrůstá se vzrůstem molárního poměru chlorečnanu k chloridu.

Protože molární poměr chlorečnanu k chloridu vzrůstá s růstem koncentrace až k eutektickému bodu, výroba v reakčním prostředí při maximální rozpustnosti chlorečnanu sodného a chloridu sodného, to jest za maximálního molárního poměru chlorečnanových ionů k ionům chloridovým způsobuje vysokou účinnost konverze chlorečnanu sodného na oxid chloričitý, jaká je možná za běžné reakční teploty a skutečné koncentrace vodíkových ionů.

Kromě toho, protože rozpustnost chlorečnanu sodného v reakčním prostředí vzrůstá s teplotou, zatím co rozpustnost chloridu sodného zůstává v podstatě stejná nebo klesá, bylo by žádoucí vyrábět při nejvyšší možné teplotě, aby se dosáhlo nejvyššího molárního poměru chlorečnanových ionů k ionům chloridovým, a proto nejvyššího GA % ClO_2 .

Avšak je známo, že oxid chloričitý se za zvýšené teploty rozkládá. Mohlo by se očekávat, že účinnost výroby oxidu chloričitého poroste se vzrůstem teploty jako výsledek vzrůstu molárního poměru chlorečnanových ionů k ionům chloridovým za nasycení až do teploty rozkladu, při které by účinnost prudce poklesla. Avšak s překvapením bylo objeveno, že účinnost nevzrůstá ani neklesá tímto způsobem, ale účinnost spíše vzrůstá se zvyšující se teplotou až dosáhne vrcholu a potom pomalu klesá s dále zvyšovanou teplotou.

Příčina tohoto neočekávaného úkazu není zcela zřejmá, avšak byla vypracována teorie, že existuje určitý mechanismus, podle kterého reakce podle rovnice (2) se stává účinnější při vysokých teplotách, a popírá se dobrý účinek poklesu molárního poměru chlorečnanových ionů k ionům chloridovým.

Proto rovnováha teploty a molárního poměru chlorečnanových ionů k ionům chloridovým musí být žádoucí k dosažení vysoké

účinnosti produkce oxidu chloričitého, stanoveného pomocí GA % ClO_2 , přítomného v získávané plynné směsi. Při tomto vynálezu je podstatné, aby teplota reakčního prostředí byla 30 až 85 °C a molární poměr chlorečnanových ionů k ionům chloridovým byl mezi asi 1 : 1 a 6 : 1. Pro udržení reakčního prostředí za teploty varu při reakční teplotě v tomto rozmezí se používá vhodného reakčního tlaku nižšího, než je tlak atmosférický, přitom se v reakční nádobě používá tlaku asi 2,666 až asi 53,329 kPa.

Je výhodné použít teploty 50 až 80 °C a molárního poměru chlorečnanových ionů k ionům chloridovým 1,2 : 1 až 5,5 : 1. S výhodou je teplota reakčního prostředí od 60 do 75 °C a molární poměr od asi 1,4 : 1 do asi 5,0 : 1.

Výroba v reakčním prostředí při bodu nasycení jak chlorečnanem sodným, tak chloridem sodným může vést k usazení určitého množství chlorečnanu sodného spolu s chloridem sodným za menšího kolísání teploty. Přítomnost takového chlorečnanu sodného v pevné fázi odstraňované z reakční nádoby může být škodlivá, a proto může být vhodné vyrábět v reakčním prostředí, které je slabě podsyčeno, aby se snížilo na minimum takového usazování chlorečnanu sodného. Obecně je reakční prostředí nasyceno alespoň ze 75 % chlorečnanem sodným a s výhodou je nasyceno asi ze 85 %. Výraz „v podstatě nasycený“, jak se používá pro koncentraci chlorečnanu sodného je určen pro tyto hodnoty.

Podsycenost s ohledem na chlorečnan sodný je také důležitá ke snížení úbytku katalyzátoru z reakčního prostředí a tento jev je podrobněji diskutován dále. Koncentrace chlorečnanu v reakčním prostředí v absolutní hodnotě je obvykle větší než asi 5 M, co je zřetelně odlišné od údajů z předchozích citací uvedených výše a co bude podrobněji rozebráno dále.

Kyselina chlorovodíková dávkovaná do reakčního prostředí může mít libovolnou požadovanou koncentraci, ale s výhodou má koncentraci asi 30 až asi 37,5 % HCl , aby se omezilo množství vody zaváděné do reakčního prostředí z tohoto zdroje. Je-li zapotřebí, může se také do reakčního prostředí plyný chlorovodík.

Při určité dané teplotě reakčního prostředí a koncentraci chlorečnanových a chloridových ionů v reakčním prostředí je celková kyselost pevná a nemůže se měnit, aniž by se změnily ostatní parametry.

Kyselina chlorovodíková nebo chlorovodík, které se dávkuje do reakčního prostředí, vnáší do reakčního prostředí určitou „kyselost“, která zůstává v podstatě konstantní. Výraz „kyselost“ má řadu možných vysvětlení, ale běžný význam je celkově přítomná kyselost, jak se stanoví titrací roztokem hydroxidu sodného o známé koncentraci na předem zvolený konečný bod pH. To-

to stanovení kyselosti se vyjadřuje výrazem normalita, to jest ekvivalentním počtem gramatomů vodíkových iontů na litr roztoku odpovídajícího titrované hodnotě. Kyselost stanovená tímto způsobem se zde označuje jako „celková normalitní kyselost“.

Ve vodném systému, ve kterém jsou přítomné anionty vícesytných kyselin, celková normalitní kyselost nepředstavuje koncentraci vodíkových iontů dostupných pro reakci v důsledku vzniku aniontových druhů obsahujících „vázané vodíkové ionty“. Koncentrace vodíkových iontů dostupných pro reakci se zde označuje jako „skutečná koncentrace vodíkových iontů“. Vázané vodíkové ionty, ačkoliv nejsou v roztoku přítomné jako disociované neboli skutečné vodíkové ionty, jsou zahrnuty do výpočtu normality odvozeného z titrované hodnoty při stanovení celkové kyselosti.

Celková normalitní kyselost proto není nezbytně opravdovým měřítkem „skutečné koncentrace vodíkových iontů“, to jest koncentrace vodíkových iontů dostupných pro reakci. Výraz „skutečná koncentrace vodíkových iontů, jak se zde používá, je hodnotou stanovenou pH-metrem kalibrovaným na 0,1 N roztoku kyseliny chlorovodíkové a je založen na předpokladu, že takový roztok je při této koncentraci disociován ze 100 %. Tato hodnota může být vyjádřena jako pH nebo výrazem normalita, to jest počet gramatomů skutečné koncentrace vodíkových iontů na litr roztoku odpovídající zjištěné hodnotě pH.

Jde o skutečnou koncentraci vodíkových iontů, která určuje rychlost reakce chlorečnanu sodného podle shora uvedených rovnic (1) a (2) spíše než celková normalitní kyselost. Jestliže systém oxidu chloričitého obsahuje pouze chlorečnanové, chloridové a vodíkové ionty, potom skutečná koncentrace vodíkových iontů je v podstatě stejná jako celková normalitní kyselost reakčního prostředí a bylo shledáno, že normalitní kyselost v oblasti asi 0,05 až asi 0,3 N je možná k dosažení uspokojivé rychlosti výroby oxidu chloričitého.

Jsou-li přítomné anionty vícesytných kyselin, je zapotřebí pro dosažení dostatečné rychlosti výroby oxidu chloričitého, aby skutečná koncentrace vodíkových iontů byla v rozmezí asi 0,05 až asi 0,3 N. Proto bez ohledu na přítomnost nebo nepřítomnost aniontů vícesytných kyselin, skutečná koncentrace vodíkových iontů v reakčním prostředí podle tohoto vynálezu se udržuje v rozmezí asi 0,05 až asi 0,3 N.

Kromě parametrů spočívajících v teplotě, tlaku a koncentraci chlorečnanových, chloridových a vodíkových iontů zmíněných výše, při tomto vynálezu se také vyžaduje přítomnost rozpustné palladnaté soli v reakčním prostředí. Bylo objeveno, že přítomnost rozpustné palladnaté soli v reakčním prostředí v množství postačujícím k dosažení koncentrace asi 5 až asi 25 mg palladia na

litr reakční směsi zvyšuje účinnost výroby oxidu chloričitého na vysokou úroveň.

Přítomnost zvýšeného množství iontů palladia v reakčním prostředí za daného souboru podmínek v rozsahu diskutovaném výše způsobuje zvýšení účinnosti; pokud se nepřidá další množství palladnaté soli, nedosáhne se dalšího vzrůstu účinnosti. Množství palladnaté soli použité v reakčním prostředí závisí na požadované účinnosti a účinnosti systému, když nejsou přítomny ionty palladia. S výhodou množství použité palladnaté soli, nepřekračuje asi 10 mg palladia na litr reakčního prostředí.

Příklady rozpustných palladnatých solí, které se mohou použít podle vynálezu, zahrnují chlorid a síran palladnatý, kde chlorid palladnatý se používá obvykle jako dihydrát, a tyto soli jsou výhodné z hlediska dostupnosti a tohož že chloridové ionty jsou již přítomny v reakčním prostředí.

Protože se sráží pevná fáze a odstraňuje se z reakčního prostředí, ztráty katalyzátoru nevyhnutelně nastanou absorbováním v reakčním prostředí. Toto reakční prostředí se obvykle vymývá z pevné fáze a vrací do generátoru, takže celková ztráta katalyzátoru je nízká. Určité množství chlorečnanu sodného, které se společně usazuje s chloridem sodným se může také vymýt z chloridu sodného, aby se vrátilo do reakčního prostředí. Ke snížení dodatkového množství promývací vody potřebného pro rozpuštění takto společně usazeného chlorečnanu sodného je výhodné vyrábět za neúplného nasycení chlorečnanem sodným.

Chlorid sodný ukládaný v reakční zóně a z ní odstraňovaný se může použít, po promytí k odstranění strženého reakčního prostředí a po elektrolýze, jako vodný roztok chlorečnanu sodného pro recirkulaci do reakční zóny.

Je-li zapotřebí, chlorid sodný se také může používat ve formě hydroxidu sodného a chloru pro bělicí zařízení při elektrolýze jeho vodného roztoku. Není-li zapotřebí provádět tyto elektrolytické postupy, chlorid sodný se může vyvážet na skládku.

Pára vznikající varem reakčního prostředí ředí oxid chloričitý a chlor vznikající v reakčním prostředí a výsledná plynná směs se odstraňuje z reakční zóny. Protože se v reakční zóně nevyrábějí za dokonalého vakuu, odvádění vzduchu se zajišťuje s plynnou směsí odstraňovanou z reakční zóny, která obsahuje v malé koncentraci vzduch, vedle páry, oxidu chloričitého a chloru.

Objemový poměr páry k oxidu chloričitému v plynné směsi odstraňované z reakční zóny může být různě veliký, i když podle tohoto vynálezu se vždy udržuje hodnota větší než menší, při které dochází k podstatnému rozkladu oxidu chloričitého.

Oxid chloričitý se získává z plynné směsi ve formě vodného roztoku, který se může použít například k bělení buničiny.

Kombinace parametrů podrobně diskutovaných výše proto umožňuje provozovat způsob výroby oxidu chloričitého z kanadského patentu č. 913 328 s vysokou účinností s minimem použitého katalyzátoru. Způsob podle vynálezu se zřetelně liší od dřívějších postupů uvedených výše.

Například ve srovnání s US patentem číslo 3 563 702 se podle tohoto vynálezu používá kyseliny chlorovodíkové, místo chloridu sodného a kyseliny sírové uvedené v americkém patentu. Podle tohoto patentu se používá palladnatých iontů na rozdíl od katalyzátoru uvedeného v americkém patentu a koncentrace chlorečnanu použitého u tohoto vynálezu je ve značném přebytku nad horní hranicí 2,5 M NaClO_3 uvedenou v nárocích amerického patentu.

Z katalyzátorů shrnutých v US patentu č. 3 563 702 bylo shledáno, že nejvhodnější při postupu popsaném v uvedeném patentu jsou stříbrné ionty. Chlorid stříbrný je pouze omezeně rozpustný v roztocích obsahujících chloridové ionty. Ačkoliv rozpustnost je poněkud větší v roztocích obsahujících velká množství chloridových iontů jako výsledek vzniku komplexních druhů anionů například AgCl_2^- , tento účinek je větší než náhrada, když roztok je nasycen chloridovými ionty, díky společnému srážení chloridu stříbrného například s chloridem sodným. Společné srážení způsobuje rychlé odstraňování stříbrných iontů z roztoku a potřebu nepřetržitého přidávání většího množství stříbrných iontů do kapaliny v generátoru, aby se udrželo dostatečné zlepšení účinnosti. Nutnost takového nepřetržitého přidávání velkého množství nákladní chemikálie je významnou nevýhodou postupu popsaného v kanadském patentu č. 969 735.

Usazený chlorid stříbrný odstraňovaný společně s chloridem sodným z reakčního prostředí je obtížné oddělovat pro získání chloridu stříbrného a stříbrné ionty přítomné v roztoku chloridu sodného elektrolyzovaném za vzniku roztoku chlorečnanu sodného jsou škodlivé v tom, že katalyzují rozklad produktů elektrolyzy a tím klesá účinnost výroby chlorečnanu.

Jak již bylo uvedeno, podle tohoto vynálezu se používá rozpustné palladnaté soli a určité malé množství palladia zůstává v chloridu sodném po promytí, aniž by mělo zhoubný vliv na elektrolytické postupy, je-li chlorid sodný použit tímto postupem.

S ohledem na kanadský patent č. 906 732 je třeba poznamenat, že je zde uvedena koncentrace chlorečnanu asi 1 až 5 M a celková normalitní kyselost 3 až 11 N HCl . Koncentrace chlorečnanu je nižší, než jaká se používá podle tohoto vynálezu a hodnota skutečné koncentrace vodíkových iontů je významně větší než ta, které se používá podle tohoto vynálezu.

Dále v citovaném kanadském patentu není uvedeno, že reakční prostředí se udržuje za teploty varu a tlaku nižšího, než je tlak

atmosférický, ani že se usazuje z reakčního prostředí chlorid sodný, co jsou základní znaky tohoto vynálezu. S ohledem na to již bylo poznamenáno, že hodnota skutečné koncentrace vodíkových iontů může dosáhnout pouze velmi nízké úrovně, když se použije sráženého systému.

Kromě toho kanadský patent uvádí různé materiály, jako palladiovou čern a dusičnan palladnatý, které nemohou být vhodné jako zdroj rozpuštěných iontů palladia, s ohledem na kovový charakter palladiové černi a na skutečnost, že se dusičnan palladnatý ve vodném prostředí rozkládá.

Dále citovaný patent uvádí velmi široké rozmezí přidávání iontů palladia, od 0,005 do 2 % hmotnosti chlorečnanu. Tento vynález se týká přítomnosti množství, která jsou na dolním konci tohoto širokého rozmezí. Například za podmínky minimální koncentrace chlorečnanu (5 M) a maximální koncentrace palladia (25 mg) maximální množství palladia vztažené na chlorečnan je podle tohoto vynálezu si 0,05 % hmotnostních.

US patenty č. 4 051 229 a 4 154 810 popisují použití komplexu dvojmocného palladia a β -diketonu a komplexu dvojmocného palladia a aminokyseliny pro katalýzu reakce k výrobě oxidu chloričitého, zatím co podle tohoto vynálezu se nepoužívá takových komplexů, ale rozpustné soli palladia. Postupy podle dřívějších způsobů jsou určeny pro reakční podmínky jak nízké kyselosti, tak nízkého molárního poměru chlorečnanu k redukčnímu prostředku, protože výroba oxidu chloričitého se za takových podmínek snáze řídí. V souvislosti s absolutní koncentrací chlorečnanu se uvádí, že se vyžaduje koncentrace této sloučeniny pod 5 molů na litr, jinak reakce nastane příliš rychle pro bezpečnost výroby a ztráty chlorečnanu vzrůstají.

V protikladu k údajům z těchto dřívějších citací se při tomto vynálezu pracuje za vysokého molárního poměru chlorečnanových k chloridovým iontům a pracuje se za absolutní koncentrace chlorečnanu nad 5 M, bez potíží s řízením nebo reakční rychlostí a ztrátami chlorečnanu uvedenými v předchozích publikacích. Nechá-li se reagovat chlorečnan sodný s kyselinou chlorovodíkovou za vysrážení chloridu sodného podle tohoto vynálezu, není zapotřebí omezovat se na znaky kryté popisem známého stavu techniky. Schopnost použít vysokého molárního poměru a vysoké úrovně chlorečnanu podle tohoto vynálezu umožňuje použít hospodárného množství katalyzátoru, když zároveň se dosáhne uspokojivé výroby oxidu chloričitého.

Uvedené množství katalyzátoru široce kolísá od 10^{-5} do 10^{-1} M. Množství katalyzátoru zde používané je na dolním konci rozsahu a činí asi 5×10^{-5} až 25×10^{-1} M palladia, a proto zahrnuje jen velmi malý podíl tohoto rozmezí.

US patent č. 4 178 356 se částečně podobá a uvádí použití chlorpalladnatého komplexu v širokém rozmezí množství 10^{-5} až 10^{-3} M. Horní hranice koncentrace chlorečnanu je opět 5 M.

Příklad 1

Generátor pro výrobu oxidu chloričitého se provozuje za použití reakčního prostředí nasyceného chloridem sodným za teploty asi 72 °C za tlaku nižšího, než je tlak atmosférický, který v generátoru udržuje reakční prostředí za teploty varu. Do generátoru se nepřetržitě dává roztok chlorečnanu sodného a kyseliny chlorovodíkové, aby se do-

sáhlo skutečné koncentrace vodíkových iontů 0,05 N, koncentrace chlorečnanu sodného asi 6,4 M a koncentrace chloridu sodného asi 2 M v reakčním prostředí, co odpovídá molárnímu poměru $\text{Cl}^- : \text{ClO}_3^-$ 0,031 a koncentraci chlorečnanu, která je 84 % nasycení za reakční teploty. Plynná směs oxidu chloričitého, chloru a páry se odstraňuje z generátoru a plynovou analýzou se stanoví účinnost výroby oxidu chloričitého.

K reakčnímu prostředí se během zkušebního období přidává vzrůstající množství chloridu palladnatého a pro každé přidání množství se stanovuje účinnost výroby oxidu chloričitého. Stanovené výsledky jsou uvedeny v tabulce I.

Tabulka I

Celkově PdCl_2 přidáno mg Pd/l	GA % ClO_2	Chemická účinnost Ekvivalent hodnotě GA % ClO_2
0	38	90,5
3	42,3	94,3
6	44,5	96,2
9	45,5	96,9
18	46,6	97,7
24	46,6	97,7

Jak dokládají výsledky z tabulky I uvedené shora, přítomnost chloridu palladnatého z počátku zvyšuje účinnost výroby oxidu chloričitého zvýšením jeho množství, ale zvýšení dosahuje maxima při asi 10 mg palladia na litr reakční směsi a další zvýšení množství chloridu palladnatého účinnost nezvyšuje.

Příklad 2

Postup z příkladu 1 se opakuje s tím roz-

Tabulka II

Celkově PdCl_2 přidáno mg Pd/l	Ga % ClO_2	Chemická účinnost Ekvivalent hodnotě GA % ClO_2
0	33,2	86
3	38,3	90,8
6	39,7	92,2
12	42,0	94,0
24		95,4

Výsledky z tabulky II uvedené výše dokládají, že se vyžaduje větší množství palladnaté soli ke zvýšení účinnosti na úroveň, která se dokonce přibližuje účinnosti docílené postupem z příkladu 1.

Souhrnně uvedeno, tento vynález umožňuje

vyrábět oxid chloričitý s vysokou účinností za hospodárných podmínek výroby z chlorečnanu sodného a kyseliny chlorovodíkové za použití rozpustné palladnaté soli jako katalyzátoru.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob nepřetržité výroby oxidu chloričitého redukcí chlorečnanových iontů ionty chloridovými v kyselém vodném prostředí získávaném z dávkovaného chlorečnanu sodného a kyseliny chlorovodíkové za teploty varu reakčního prostředí při tlaku nižším, než je tlak atmosférický, za vzniku produkované plynné směsi oxidu chloričitého, chloru a páry a usazování chloridu sodného z reakčního prostředí jakmile se dosáhne nasycení po zahájení výroby, vyznačující se tím, že se používá teploty 30 až 85 °C za tlaku 2,666 až 53,329 kPa, koncentrace chlorečnanu sodného, která představuje alespoň 75 % nasycení reakčního prostředí za obvyklé reakční teploty, molárního poměru chlorečnanových iontů k iontům chloridovým 1:1 až 6:1, skutečné koncentrace vodíkových iontů v reakčním prostředí v rozmezí 0,05 až 0,3 N a rozpustné soli palladia

jako katalyzátoru, rozpuštěné v reakčním prostředí v množství 5 až 25 mg palladia na litr reakčního prostředí.

2. Způsob podle bodu 1 vyznačující se tím, že se jako rozpustné soli palladia použije chloridu palladnatého.

3. Způsob podle bodu 1 nebo 2 vyznačující se tím, že se použije soli palladia v množství 5 až 10 mg palladia na litr reakčního prostředí.

4. Způsob podle některého z bodů 1 až 3 vyznačující se tím, že se použije koncentrace chlorečnanu v reakčním prostředí převyšující 5 M.

5. Způsob podle některého z bodů 1 až 4 vyznačující se tím, že se použije molárního poměru chlorečnanových iontů k iontům chloridovým 1,2:1 až 5,5:1 a reakční teploty 50 až 80 °C.