



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 24.02.77 (P. 196228)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 28.08.78

Opis patentowy opublikowano: 28.02.1981



Int. Cl.² C01B 11/02

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: ERCO Industries Limited, Islington (Kanada)

Sposób wytwarzania dwutlenku chloru

1

Przedmiotem wynalazku jest wysokowydajny sposób wytwarzania dwutlenku chloru.

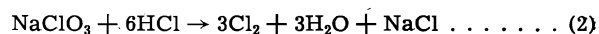
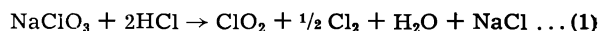
Znany jest z kanadyjskiego opisu patentowego nr 913 328 sposób wytwarzania dwutlenku chloru na drodze redukcji chloranu sodowego jonami chlorkowymi w wodnym, kwaśnym środowisku reakcyjnym, w którym kwasowość i obecność jonów chlorkowych uzyskuje się przez wprowadzenie kwasu solnego. Produkcja ta może być prowadzona w sposób ciągły przy utrzymywaniu mieszaniny reakcyjnej w temperaturze wrzenia pod odpowiadającym jej ciśnieniem bezwzględnym, podczas gdy w strefie reakcyjnej utrzymuje się zwykle ciśnienie obniżone rzędu około 20—400 mm Hg. Temperatura wrzenia, utrzymywana poniżej temperatury, w której zachodzi wyraźny rozkład dwutlenku chloru, powoduje odparowanie z mieszaniny reakcyjnej wody, która działa w stosunku do dwutlenku chloru oraz chloru jak gaz rozcieńczający. Z mieszaniny reakcyjnej odparowuje się wystarczającą ilość wody, aby zrównoważyć ilość wody wprowadzonej z reagentami i powstającej w mieszaninie reakcyjnej i w ten sposób utrzymuje się w strefie reakcyjnej stały poziom cieczy.

Po rozpoczęciu reakcji, mieszanina reakcyjna nasycza się produktem ubocznym — chlorkiem sodowym, który wytrąca się z roztworu. W warunkach stanu ustalonego procesu ciągłego chlorek sodowy wytrąca się w miarę postępu reakcji i jest usuwany

2

ze strefy reakcyjnej w sposób ciągły, lub periodycznie.

W mieszaninie reakcyjnej zachodzą równocześnie dwie reakcje, zgodnie z następującymi równaniami (1) i (2).



Wydajność konwersji chloranu sodowego do dwutlenku chloru zależy od tego, w jakim stopniu reakcja zgodna z równaniem (1) przewyższa reakcję zgodną z równaniem (2), gdyż w tej ostatniej nie tworzy się dwutlenek chloru. Wysokowydajne wytwarzanie dwutlenku chloru zależy więc od tego, na ile reakcja zgodna z równaniem (1) będzie dominowała nad reakcją zgodną z równaniem (2).

Sposób według wynalazku stanowi ulepszenie sposobu opisanego w opisie patentowym kanadyjskim nr 913 328 i dotyczy wytwarzania, z wysoką wydajnością dwutlenku chloru z chloranu sodowego przez utrzymywanie pewnych parametrów reakcji wytwarzania dwutlenku chloru w ściśle określonych granicach, jak szczegółowo podano powyżej. Wytrącenie się chlorku sodowego z mieszaniny reakcyjnej w warunkach stanu ustalonego procesu ciągłego, w temperaturach dominujących w procesie, wynika z nasycenia mieszaniny reakcyjnej chlorkiem sodowym. Dla konkretnych warunków procesowych istnieje zatem pewne okreś-

łone stężenie chlorku sodowego w mieszaninie reakcyjnej zawierającej chloran sodu i kwas solny. Rzeczywista rozpuszczalność chlorku sodowego, a przez to jego stężenie, zależy od temperatury mieszaniny reakcyjnej, od stężenia zawartego w niej chloranu sodowego i od zawartości w niej jonów wodorowych w podany poniżej sposób.

W danej temperaturze rozpuszczalność chlorku sodowego zmniejsza się ze wzrostem stężenia chloranu sodowego, aż do nasycenia mieszaniny reakcyjnej obydwoma wymienionymi składnikami. Punkt nasycenia roztworu chloranem sodowym, który może być nazwany punktem „eutektycznym”, odpowiada najmniejszemu możliwemu stężeniu rozpuszczania chlorku sodowego w danej temperaturze i przy danym stężeniu jonów wodorowych, a zatem największemu stosunkowi molowemu jonów chloranowych do chlorkowych w mieszaninie reakcyjnej.

Stwierdzono, że gdy zmienia się stosunek molowy jonów chloranowych do chlorkowych, zmienia się również stopień konwersji chloranu sodowego do dwutlenku chloru i chloru według równania (1) jako reakcji przeciwstawnej do konwersji chloranu do chloru, zgodnie z równaniem (2). A zatem „skuteczność” reakcji i „procent gramoatomowy” dwutlenku chloru zmienia się w mieszaninie dwutlenku chloru i chloru wytworzonej w reakcji ze zmianą stosunku molowego jonów chloranowych do chlorkowych zawartych w mieszaninie reakcyjnej, przy czym wydajność wzrasta ze wzrostem stosunku molowego jonów chloranowych do chlorkowych.

Termin „procent gramoatomowy dwutlenku chloru” w skrócie G.A. % ClO_2 jest miarą ilościową wydajności konwersji chloranu sodowego do dwutlenku chloru i chloru zgodnej z równaniem (1) i ujmuje ilość atomów chloru w utworzonym dwutlenku chloru jako procent całkowitej ilości atomów chloru utworzonej w danej mieszaninie gazowej, I tak:

$$\text{G. A. \% ClO}_2 = \frac{\text{Cl w ClO}_2}{\text{Cl w ClO}_2 + \text{Cl w Cl}_2} \cdot 100 \quad (3)$$

Z równania 3 wynika, że największy osiągalny procent gramoatomowy dwutlenku chloru wynosi 50%, co odpowiada wydajności 100% to jest przypadkowi, gdy redukcja całej ilości chloranu kwasem solnym przebiega według reakcji zgodnej z równaniem (1). Zależność między wydajnością i G. A. % ClO_2 przedstawiona jest na fig. 1 nałączonych rysunkach.

Jak wyżej wspomniano, ze wzrostem stosunku molowego chloranu do chlorku w mieszaninie reakcyjnej, wzrasta procent gramoatomowy utworzonego dwutlenku chloru. Ponieważ stosunek molowy chloranu do chlorku wzrasta ze wzrostem stężenia chloranu, aż do punktu eutektycznego, utrzymywanie mieszaniny reakcyjnej przy maksymalnej rozpuszczalności chloranu sodowego i chlorku sodowego, to jest przy maksymalnym stosunku molowym jonów chloranowych do chlorkowych, pozwala uzyskać najwyższą możliwą wydajność przemiany chloranu sodowego do dwutlenku chloru w

danej temperaturze reakcji i przy danym stężeniu jonów wodorowych.

Ponieważ rozpuszczalność chloranu sodu w mieszaninie reakcyjnej wzrasta z temperaturą, podczas gdy rozpuszczalność chlorku sodu jest prawie stała, lub zmniejsza się, wydaje się korzystne prowadzenie procesu w możliwie najwyższych temperaturach, celem otrzymania najwyższego stosunku molowego jonów chloranowych do chlorkowych, a zatem najwyższego G. A. % ClO_2 .

Jednakże wiadomo, że dwutlenek chloru rozkłada się w wysokich temperaturach. Należałoby się więc spodziewać, że wydajność wytwarzania dwutlenku chloru może być zwiększona przez podwyższanie temperatury powodujące wzrost stosunku molowego jonów chloranowych do chlorkowych w punkcie nasycenia, aż do osiągnięcia temperatury rozkładu, w której wydajność gwałtownie spadnie. Jednakże stwierdzono, zaskakujący fakt, że wydajność nie zwiększa się i nie zmniejsza w opisanym sposób, tylko wzrasta ze wzrostem temperatury, po czym po osiągnięciu maksimum, powoli spada przy dalszym podwyższaniu temperatury.

Powody tego nieoczekiwanego zachowania się nie są w pełni zrozumiałe, ale teoretycznie można przyjąć, że w wyniku pewnego mechanizmu w wyższych temperaturach reakcja zgodna z równaniem (2) staje się bardziej aktywna, co przeważa korzystny efekt zmniejszania stosunku molowego jonów chloranowych do chlorkowych.

Należy zatem tak przyjąć temperaturę i stosunek molowy jonów chloranowych do chlorkowych, by otrzymać wysoką wydajność wytwarzania dwutlenku chloru, mierzoną za pomocą G. A. % ClO_2 cieczonego w uzyskanej mieszaninie gazowej.

W sposobie według wynalazku, jako zadawalającą wydajność przemiany chloranu sodowego na dwutlenek chloru uważa się 39–50 G. A. % ClO_2 . Aby uzyskać taką wydajność wytwarzania dwutlenku chloru w mieszaninie reakcyjnej nasyconej chlorkiem sodowym i w znacznym stopniu nasyconej chloranem sodowym, należy temperaturę mieszaniny reakcyjnej utrzymywać w granicach około 30°–85°C przy stosunku molowym jonów chloranowych do chlorkowych w granicach około 5,9 : 1–2,1 : 1.

Korzystnym jest, gdy G. A. % ClO_2 przekracza 40, co wymaga utrzymania temperatury na poziomie około 50°–80°C i molowych stosunków jonów chloranowych do chlorkowych około 5,3 : 1–2,7 : 1. Korzystniej, gdy temperatura mieszaniny reakcyjnej zawarta jest w granicach 60°–75°C, a stosunek molowy wynosi około 4,8 : 1–3,3 : 1. Warunki optymalne dla otrzymania maksymalnej wydajności to temperatura około 65°–70°C i stosunek molowy jonów chloranowych do chlorkowych około 4,0 : 1–3,3 : 1.

Prowadzenie procesu w punkcie nasycenia mieszaniny reakcyjnej zarówno chloranem sodu jak i chlorkiem sodowym może prowadzić przy małych fluktuacjach temperatury do wytrącania pewnej ilości chloranu sodowego razem z chlorkiem sodowym. Obecność chloranu sodowego w usuwanej z naczynia reakcyjnego fazie stałej może być szkodliwa i dlatego może być korzystniejsze prowadzenie

nie procesu w mieszaniu reakcyjnej stanowiącej roztwór lekko nienasycony wobec chloranu sodowego, aby zapobiec wytrącaniu się go. Na ogół mieszanina reakcyjna stanowi roztwór nasycony chloranem sodowym w co najmniej 85% korzystnie w około 90%, a używane w stosunku do stężeń chloranu sodowego określenie w znacznym stopniu nasycony odnosi się do tych wartości.

Chloran sodowy i kwas solny podaje się w sposób ciągły z szybkością zapewniającą środowisku reakcyjnemu warunki stanu ustalonego.

Chloran sodowy wprowadza się na ogół w postaci wodnego roztworu, korzystnie utworzonego in situ w wyniku elektrolizy roztworu chlorku sodowego.

Kwas solny może mieć dowolne stężenie, ale korzystnie zawiera się ono w granicach około 30—37,5% HCl, aby ograniczyć ilość wody wprowadzanej wraz z kwasem do środowiska reakcji. Jest również możliwe, ewentualne wprowadzenie do środowiska reakcji gazowego chlorowodoru.

Dla każdej temperatury środowiska reakcji i stężeń jonów chloranowych i chlorkowych, całkowita normalność kwasowa jest w stanie ustalonym i nie może być zmieniona bez zmiany innych parametrów.

Wprowadzenie do środowiska reakcji kwasu solnego czy chlorowodoru nadaje mieszaninie reakcyjnej pewną kwasowość, która pozostaje niemal stała. Określenie kwasowości ma szereg znaczeń, ale zwykle oznacza całkowitą kwasowość, którą oznacza się przez miareczkowanie roztworem wodorotlenku sodowego o znacznym stężeniu, aż do wybranego punktu pH. Ta definicja kwasowości jest wyrażona przez normalność, to znaczy, odpowiednią ilość gramów jonów wodorowych na litr roztworu odpowiadającego kwasowością roztworowi miareczkowanemu. W ten sposób określona kwasowość jest dalej nazwana całkowitą kwasową normalnością.

W roztworach wodnych, w których obecne są aniony kwasów wielozasadowych, zdolne do tworzenia innych substancji anionowych z jonami wodorowymi, ale skądinąd obojętne w stosunku do układu reakcyjnego, przy innych substancjach anionowych mających małe stałe dysocjacji w uwalnianiu jonów wodorowych, całkowita normalność kwasowa nie reprezentuje stężenia jonów wodorowych zdolnych do reakcji ze względu na powstanie substancji anionowych zawierających związane jony wodorowe. Stężenie jonów wodorowych mogących wziąć udział w reakcji, określa się, jako rzeczywiste stężenie jonów wodorowych. Związane jony wodorowe, chociaż nie występujące w roztworze jako zdysocjowane lub rzeczywiste jony wodorowe, zawarte są w obliczonej normalności wprowadzonej z wartości otrzymanej z miareczkowania przy oznaczaniu całkowitej kwasowości.

Całkowita normalność kwasowa nie jest więc zawsze prawdziwą miarą rzeczywistego stężenia jonów wodorowych, to jest stężenia jonów wodorowych gotowych do reakcji. Rzeczywiste stężenie jonów wodorowych stanowi wartości oznaczone na pH-metrze kalibrowanym 0,1 normalnym roztworem kwasu solnego, przy założeniu, że roztwór ten

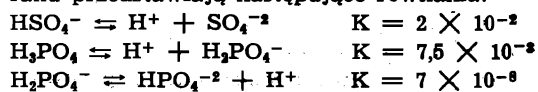
jest w 100% zdysocjowany przy danym stężeniu. Wartość tą można wyrazić jako pH lub normalność, to znaczy przez liczbę gramów jonów wodorowych na litr roztworu odpowiadającego określonej pH.

Szybkość reakcji chloranu sodowego zgodnie z równaniami (1) i (2) determinują rzeczywiste stężenie jonów wodorowych, a nie całkowita normalność kwasowa. Ale, gdy układ reakcyjny, w którym wytwarza się dwutlenek chloru zawiera jedynie jony chloranowe, chlorkowe i wodorowe, wówczas rzeczywiste stężenie jonów wodorowych jest niemal równe całkowitej normalności kwasowej w środowisku reakcji, a jak stwierdzono normalności kwasowe w zakresie około 0,05—0,3 zapewniają zadawalające szybkości wytwarzania dwutlenku chloru.

Gdy obecne są aniony kwasów wielozasadowych opisanego powyżej typu, dla uzyskania zadawalających szybkości wytwarzania dwutlenku chloru niezbędne jest utrzymanie stężeń jonów wodorowych w zakresie normalności od około 0,05—0,3. Tak więc, w sposobie według wynalazku, rzeczywiste stężenie jonów wodorowych w środowisku reakcji powinno być zawarte w zakresie normalności około 0,05—0,3 bez względu na obecność, czy nieobecność anionów wielozasadowych.

Aniony kwasów wielozasadowych, które mogą tworzyć inne aniony z jonami wodorowymi to na przykład ewentualnie obecne jony siarczanowe, fosforanowe i jednowodorofosforanowe. Aniony te są zwykle dodawane jako sole metali alkalicznych, zwykle sodu, i zwykle obecny jest tylko jeden z nich.

Wpływ siarczanu, fosforanu i jednowodorofosforanu przedstawiają następujące równania:



Dodatek siarczanu sodu do układu reakcyjnego dwutlenku chloru w tym wykonaniu można traktować jako ilustrację wynalazku.

Sól można dodać do roztworu reakcyjnego na początku szarży w ilości poniżej stężenia odpowiadającego nasyceniu mieszaniny reakcyjnej. Gdy sól rozpuści się w mieszaniu reakcyjnej, dalsze jej ilości dodawane w sposób ciągły, czy periodyczny, mogą być małe, lub można soli nie uzupełniać, gdyż nie strąca się ona i nie jest też, poza małymi ilościami, usuwana z roztworu w inny sposób.

Strącony w strefie reakcyjnej chlorek sodowy i usunięty z niej, może być użyty do tworzenia roztworu chloranu sodowego, zwracanego do strefy reakcji przez elektrolizę wodnego roztworu chlorku sodowego.

Dla zwiększenia efektywności wytwarzania chloranu w procesie elektrolizy stosuje się zwykle dwuchromian sodowy. W tym przypadku zwracany do generatora chloran sodowy zawiera rozpuszczony dwuchromian sodowy, a więc, w ten sposób do generatora wchodzi również dwuchromian. Wprowadzenie dwuchromianu sodowego powoduje wzrost jego stężenia, aż do osiągnięcia nasycenia mieszaniny reakcyjnej, po czym zaczyna on krystalizować razem z chlorkiem sodowym.

Gdy strącony chlorek sodowy zostaje wprowadzony do komory chloranowej, wodny roztwór chloranu będzie również zawierać strącony dwuchromian. W ten sposób, w warunkach stanu ustalonego, gdy roztwór z komory chloranowej wprowadza się do generatora, a dwuchromian sodowy jest używany w komorze chloranowej, mieszanina reakcyjna jest nasycona dwuchromianem sodowym, zaś dwuchromian sodowy konieczny w komorze chloranowej jest do niej wprowadzany razem z roztworem chlorku sodowego, przygotowanym ze strąconego w generatorze osadu.

Chlorek sodowy może być również użyty do otrzymania wodorotlenku sodowego i chloru dla urządzeń bielących przez elektrolizę jego roztworu wodnego. Gdy nie ma potrzeby elektrolitycznego przerobu chlorku sodowego, można go usunąć.

Podobnie, jak w sposobie podanym w kanadyjskim opisie patentowym nr 913 328, utrzymywana jest stała objętość mieszaniny reakcyjnej przez równoważenie wody odprowadzanej w postaci pary, wodą wprowadzaną z roztworem chloranu sodowego i wodą utworzoną w reakcji. Małe ilości wody mogą zostać usunięte razem z chlorkiem sodowym, ale następnie zostają zwrócone.

Para wodna rozcieńcza dwutlenek chloru i chlor wytworzony w reakcji, a powstała mieszanina zostaje usunięta ze strefy reakcyjnej. Ponieważ strefa reakcyjna nie jest utrzymywana pod doskonałą próżnią, istnieją przecieki powietrza, co powoduje, że usunięta ze strefy reakcyjnej mieszanina gazu zawiera obok pary wodnej, chloru i dwutlenku chloru, małe ilości powietrza.

Stosunek objętościowy pary wodnej do dwutlenku chloru w mieszaninie gazowej uzyskanej ze strefy reakcyjnej może się wahać w szerokich granicach, chociaż w sposobie według wynalazku utrzymywany jest zawsze powyżej wartości, poniżej której zachodzi znaczny rozkład dwutlenku chloru.

Dwutlenek chloru wydziela się z mieszaniny gazowej w postaci wodnego roztworu, który może być użyty do bielenia miazgi drzewnej.

Z opisu patentowego kanadyjskiego nr 969735 wiadomo, że można poprawić wydajność redukcji chloranu sodowego kwasem solnym do dwutlenku chloru przez zastosowanie różnych katalizatorów metalicznych takich, jak jony srebrne, manganowe, arsenowe, dwuchromianowe i pięciotlenek wanaadu.

Jak wspomniano wyżej, wydajność wytwarzania dwutlenku chloru w sposobie według wynalazku została polepszona w wyniku stwierdzenia zjawiska pozwalającego na ustalenie odpowiednich parametrów procesowych mieszaniny reakcyjnej. Gdy jest to możliwe, można dalej podwyższyć wydajność wytwarzania, zwykle do odpowiednika 50 G. A. % ClO_2 przez stosowanie jednego lub więcej wymiennych katalizatorów.

W pewnych przypadkach jednak obecność wymiennych katalizatorów w mieszaninie reakcyjnej może być niepożądana. Na przykład, gdy obecne są jony srebrne i gdy strącony chlorek sodowy, po usunięciu ze strefy reakcyjnej, jest użyty do sporządzenia wodnego roztworu, który poddaje się elektrolizie celem otrzymania chloranu sodowego,

zawracanego dalej do strefy reakcji dwutlenku chloru, zawarte w osadzie chlorku sodowego srebro, katalizuje rozkład produktów elektrolizy do tlenu.

Wynalazek ilustrują następujące przykłady:

Przykład I. W jednokomorowym generatorze dwutlenku chloru zasilanym strumieniami roztworu chloranu sodowego i kwasu solnego prowadzono proces ciągły pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze wrzenia mieszaniny reakcyjnej równej około 63°C. Mieszanina reakcyjna była nasycona chlorkiem sodowym przez cały czas, a stosunek molowy jonów chlorkowych do chloranowych zmieniano przez zmiany stężenia chloranu sodowego w mieszaninie reakcyjnej poprzez odpowiednie sterowanie zasilaniem. Wydajność przemiany chloranu do dwutlenku chloru, wyrażoną w G. A. % ClO_2 , określono dla każdego stosunku molowego, a wyniki przedstawiono na wykresie fig. 2.

Jak można zauważyć na fig. 2, G. A. % ClO_2 wzrasta ze wzrostem stosunku molowego jonów chloranowych do jonów chlorkowych. Z tych wartości i ze znanej rozpuszczalności chloranu sodowego i chlorku sodowego w wodzie w różnych temperaturach, można ekstrapolować przybliżoną, teoretyczną maksymalną wartość G. A. % ClO_2 opartą na molowym stosunku jonów chloranowych do chlorkowych w tych temperaturach.

Następująca tablica ukazuje dane rozpuszczalności i ekstrapolacje.

Tablica

Temperatura °C	NaClO_3 M*	NaCl M*	$\frac{\text{ClO}_3^-}{\text{Cl}^-}$	G.A. % ClO_2
40	5,54	2,26	2,4	39,7
50	6,24	2,14	2,9	40,5
60	6,95	1,98	3,6	41,3
70	7,63	1,71	4,5	42,2
80	8,28	1,44	5,9	43,1
90	9,03	1,55	7,7	44,0
100	9,82	0,72	14,3	45,6

* — Wartości te oznaczają rozpuszczalności w wodzie.

W przypadku mieszaniny reakcyjnej stosowanej przy wytwarzaniu dwutlenku chloru, obecność kwasu solnego, dwutlenku chloru i chloru w mieszaninie reakcyjnej obniża nieco te wartości.

Przykład II. Dalszą serię prób przeprowadzono w temperaturach 70°C i wyższych, z mieszaniną reakcyjną nasyconą w każdym przypadku chloranem sodowym i chlorkiem sodowym. Dla każdej temperatury określono G. A. % ClO_2 , a wyniki przedstawiono graficznie na fig. 3.

Jak widać na fig. 3, G. A. % ClO_2 odzyskiwalny gwałtownie maleje powyżej temperatury 85°C, mimo wzrostu stosunku molowego jonów chloranowych do chlorkowych.

Wzajemną zależność dwóch zmiennych, temperatury i stosunku molowego oraz ich wpływ na uzyskiwany G. A. % ClO_2 wykreślona jest na fig. 4. Rysunek jest sporządzony przez kombinację wykresów z fig. 2 i 3. Jak widać na fig. 4, przy wartości 41,7% istnieje całkiem wyraźne maksimum uzyska-

nego G. A. % ClO_2 odzyskiwanego, odpowiadające stosunkowi molowemu jonów chloranowych do chlorkowych równego 4,0 : 1 w roztworze nasycenym względem NaClO_3 i NaCl w temperaturze $67^\circ\text{--}68^\circ\text{C}$.

Z fig. 4 można również wywnioskować, że w celu osiągnięcia wysokiej wydajności wytwarzania dwutlenku chloru należy wybrać wąski zakres temperatury i stosunku molowego.

Celem zapobieżenia osadzaniu chloranu sodowego w środowisku reakcyjnym, należy prowadzić proces przy 90% nasyceniu roztworu reakcyjnego chloranem sodowym, co powoduje zmniejszenie stosunku molowego o około 12% i stratę o około 0,6% G. A. % ClO_2 . W tych warunkach maksymalny osiągalny stosunek molowy G. A. % ClO_2 wynosi 41,1% ClO_2 w temperaturze 67°C i przy stosunku molowym jonów chloranowych do chlorkowych 3,6 : 1.

Przykład III. Prowadzono proces w układzie produkującym dwutlenek chloru, w którym jednokomorowy generator dwutlenku chloru zasilany strumieniami roztworu chloranu sodowego i kwasu solnego pracował w sposób ciągły pod zmniejszonym ciśnieniem i w temperaturze wrzenia mieszaniny reakcyjnej. W roztworze nie były obecne żadne dodatkowe aniony, a rzeczywiste stężenie jonów wodorowych odpowiadało roztworowi 0,1 normalnemu.

Dodano siarczanu sodowego do uzyskania stężenia 0,34 molarnego i mieszanina reakcyjna stała się bezbarwna, co wskazywało na przerwanie wytwarzania dwutlenku chloru. Jak obliczono, rzeczywiste stężenie jonów wodorowych odpowiadało roztworowi około 0,007 normalnemu.

Dodano dodatkową porcję kwasu solnego zwiększając rzeczywiste stężenie jonów wodorowych do normalności 0,053, po czym zabarwienie roztworu wróciło wskazując na ponowne rozpoczęcie reakcji. Całkowita normalność, po dodaniu kwasu solnego, wynosiła 0,3.

Przykład IV. W układzie wytwarzania dwutlenku chloru podobnym do opisanego w przykładzie III, prowadzono proces bez dodatku anionów, przy rzeczywistym stężeniu jonów wodorowych odpowiadającym normalności 0,13. Dodano siarczanu sodowego otrzymując roztwór 1,0 molarny. Tak, jak w przykładzie III, mieszanina reakcyjna stała się bezbarwna, co wskazało na zatrzymanie wytwarza-

nia dwutlenku chloru. Jak obliczono, rzeczywiste stężenie jonów wodorowych odpowiadało roztworowi 0,002 normalnemu.

Następnie dodano kwas solny w ilości wystarczającej do zwiększenia stężenia jonów wodorowych do ich początkowego stężenia odpowiadającego normalności 0,13. Mieszanina znów zabarwiła się, co wskazało, że reakcja rozpoczęła się ponownie. Całkowita normalność kwasowa po dodaniu kwasu solnego odpowiadała roztworowi 1,0 normalnemu.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania dwutlenku chloru przez redukcję chloranu sodowego kwasem solnym w wodnym środowisku reakcji w temperaturze wrzenia mieszaniny reakcyjnej pod zmniejszonym ciśnieniem, **znamienny tym**, że mieszaninę reakcyjną utrzymuje się zasadniczo w stanie nasycenia chloranem sodowym, utrzymuje się rzeczywiste stężenie jonów wodorowych odpowiadające normalności około 0,05—0,3, temperaturę w granicach około $30^\circ\text{--}85^\circ\text{C}$ oraz zmniejszone ciśnienie do około 20—400 mm Hg.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że mieszaninę reakcyjną również utrzymuje się w stanie nasycenia dwuchromianem sodowym.

3. Sposób według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że do środowiska reakcji wprowadza się sól zawierającą anion kwasu wielozasadowego, obojętny w stosunku do układu reakcyjnego, ale zdolny do utworzenia z jonami wodorowymi innych anionów, przy czym inne aniony charakteryzują się małą stałą dysocjacji przy uwalnianiu jonów wodorowych.

4. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że stosuje się sól zawierającą anion taki jak siarczan, fosforan lub jednowodorofosforan.

5. Sposób według zastrz. 3 albo 4, **znamienny tym**, że na początku szarży do środowiska reakcji wprowadza się sól zawierającą anion w ilości koniecznej do uzyskania stężenia odpowiadającego nasyceniu mieszaniny reakcyjnej w panujących warunkach reakcji.

6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że utrzymuje się stosunek molowy jonów chloranowych do chlorowych w granicach 5,9 : 1—2,1 : 1.

7. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że chlorek sodowy strąca się w generatorze i następnie z niego usuwa.

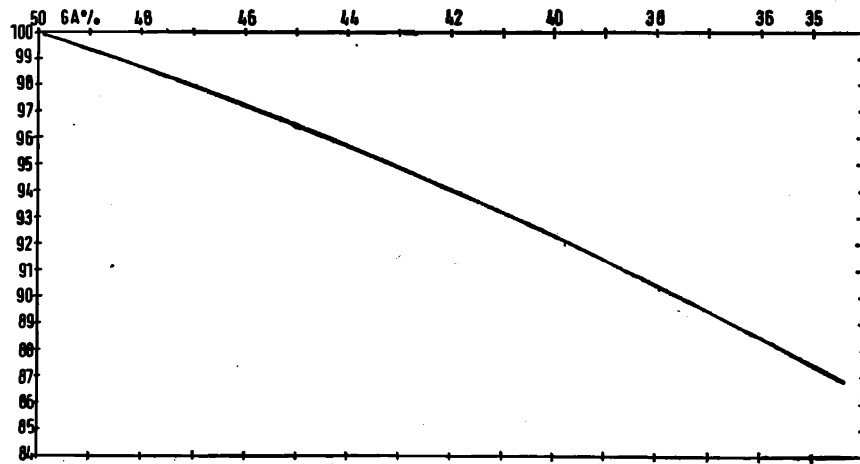


FIG 1

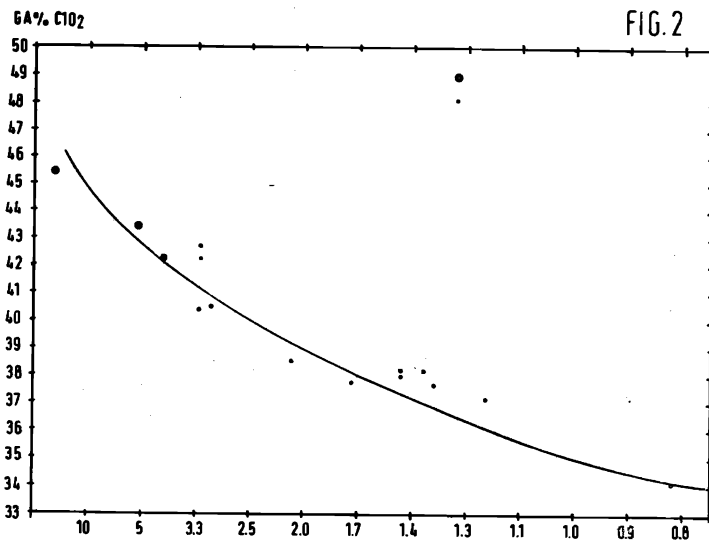


FIG. 2

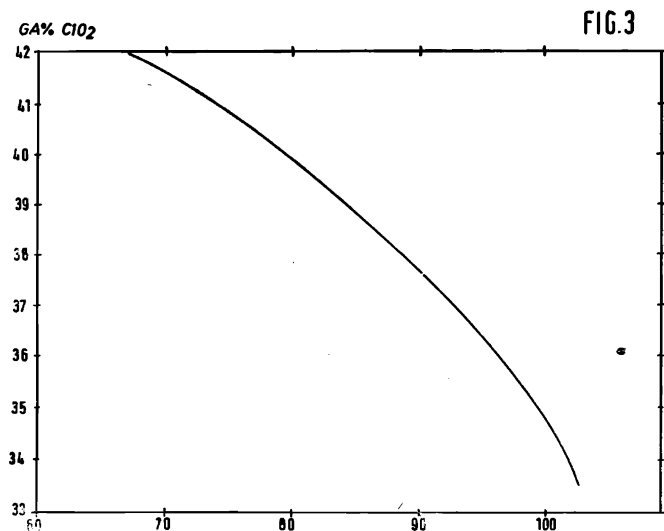


FIG. 3

