



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

# POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

207601  
(11) (B2)

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 01 B 11/02

(22) Přihlášeno 18 03 77  
(21) (PV 1817-77)  
(32) (31) (33) Právo přednosti od 19 03 76  
(11123) Velká Británie  
(40) Zveřejněno 30 06 80  
(45) Vydáno 15 02 84

(72)  
Autor vynálezu SWINDELLS RICHARD, CALEDON a FREDETTE MAURICE C. J.,  
MISSISSAUGA, ONTARIO (Kanada)  
(73)  
Majitel patentu ERCO INDUSTRIES LTD., ISLINGTON, ONTARIO (Kanada)

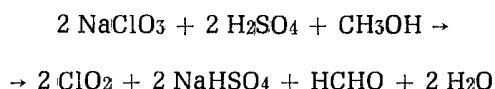
## (54) Způsob výroby kysličníku chloričitého

1

Tento vynález se týká způsobu výroby kysličníku chloričitého.

Z amerického patentu čí. 2 881 052 je známo, že kysličník chloričitý vzniká redukcí kyselého vodného roztoku chlorečnanu za použití methanolu. Avšak reakce probíhá velmi pomalu, vyžaduje setrvání při výrobě v řadě reaktorů a výsledkem jsou velké objemy kapalinných odpadů, obsahujících kyselinu sírovou, nezreagovaný chlorečnan sodný a síran sodný, jako vedlejší produkt. Účinnost konverze chlorečnanu na kysličník chloričitý je velmi malá a obecně nepřesahuje asi 90 %. Reakčním prostředím se obvykle vede vzduch, aby se zředil kysličník chloričitý.

Celková reakce zahrnující tento dříve známý postup, obecně známý jako Solvayův způsob, se může vyjádřit tímto vztahem:



(1)

S překvapením bylo objeveno, že účinek Solvayova způsobu se může podstatně zlepšit při použití vysoké celkové normality kyseliny a při provádění reakce v jednokomo-

2

rové nádobě, sloužící jako generátor, odparka a krystalizátor, jak je detailněji popsáno dále.

Bylo pozorováno, že účinnost methanolu využívaného při tomto vynálezu ke konverzi chlorečnanu na kysličník chloričitý často dosahuje 100 %. Ukazuje se, že oxidační produkty methanolu, totiž formaldehyd a kyselina mravenčí, mají také svoji úlohu při účinné produkci kysličníku chloričitého podle tohoto vynálezu. Při tomto vynálezu se může používat formaldehyd, kyselina mravenčí a jiná organická redukující činidla pro chlorečnan sodný.

V jednokomorové nádobě, sloužící jako generátor, odparka a krystalizátor, která se používá podle vynálezu, se kysličník chloričitý získává kontinuálním způsobem z reakčního prostředí, které je v reakční nádobě a je udržováno při svém bodu varu při obvyklém absolutním tlaku v reakční nádobě a teplotě pod teplotou, za které dochází k podstatnému rozkladu kysličníku chloričitého. Reakční nádoba se udržuje za tlaku nižšího, než je tlak atmosférický, aby se reakční prostředí udrželo při bodu varu, a z reakčního prostředí se odpařuje voda používaná jako ředící plyn pro kysličník chloričitý. Po zahájení reakce se tvoří jako vedlejší produkt sůl, vznikající z kationu

chlorečnanu a anionu dávkované kyseliny. Její koncentrace vzrůstá, až dojde k nasycení reakčního prostředí, a sůl se z reakčního prostředí ukládá v reakční nádobě; jakmile se dosáhne nasycení, sůl se začne odstraňovat.

Postup se obvykle provádí za konstantních podmínek, kdy množství vody zaváděné do reakční nádoby s reakčními složkami je v rovnováze s množstvím vody odstraňovaným z reakční nádoby, a to zejména jako ředící plyn pro kysličník chloričitý, takže hladina kapaliny v reakční nádobě se udržuje v podstatě konstantní.

Při tomto vynálezu se chlorečnan, s výhodou ve formě sodné soli, kyselina sírová a methanol zavádějí do reakčního prostředí.

Reakční prostředí má vysokou aciditu. Výraz „acidita“ neboli kyselost se obvykle bere v úvahu ve vztahu k celkové aciditě, jak se stanoví titrací roztokem hydroxidu sodného o známé koncentraci na předem zvolené pH konce titrace. Zjištěná hodnota se vyjadřuje jako „normalita“, to jest ekvivalentní počet valů vodíku na litr roztoku odpovídajícího titrované hodnotě a uvádí se jako „celková normalita kyselin“. Pojem „celková normalita kyselin“, jak se zde používá, definuje aciditu ve smyslu shora popsaném.

Reakční prostředí používané podle přítomného vynálezu má vysokou celkovou normalitu kyselin, a to alespoň 9 val/l. Bylo zjištěno, že bez záměrně přidávaných chloridových ionů se vzrůstem celkové normality kyseliny sírové účinnost konverze chlorečnanu sodného na kysličník chloričitý vzrůstá.

Dále bylo nalezeno, že za konstantních podmínek je proměnné množství chloridu sodného v reakčním prostředí a množství přítomného chloridu sodného podstatně klesá se vzrůstem celkové normality kyselin.

Účinnost konverze chlorečnanu sodného na kysličník chloričitý podle reakce (1) uvedeného shora může vystoupit až na velmi vysokou úroveň, obvykle od 99 do 100 %, a proto významně předčí účinnost dosažovanou při obvyklém Solvayově způsobu.

Čistota vzniklého kysličníku chloričitého

s ohledem na znečištění chlorem vzrůstá se vzrůstem celkové normality kyseliny, přičemž se ukazuje vzrůstající sklon k reakci podle vztahu (1) se vzrůstem celkové normality kyselin.

Při tomto vynálezu je síran sodný jako vedlejší produkt, který se ukládá z reakčního prostředí v reakční nádobě ve formě kyselého síranu sodného vzorce  $\text{NaHSO}_4$  nebo seskvisulfátu sodného vzorce  $\text{Na}_2\text{H}(\text{SO}_4)_2$ .

Pro zužitkování kyseliny z tohoto síranu sodného se může přidávat k reakčnímu prostředí při jiném postupu výroby kysličníku chloričitého, ve kterém chlorečnan sodný a chlorid sodný a/nebo kyselina chlorovodíková reagují v kyselém vodném prostředí při celkové normalitě kyselin méně než asi 4,8 val/l kyselý síran sodný, čímž se využívá celé množství nebo část kyseliny. Takovýto tandemový způsob výroby kysličníku chloričitého je detailněji popsán v americkém patentu čís. 3 789 108.

Způsobem podle tohoto vynálezu se nejen zlepší účinnost Salvayova způsobu, ale odpadne potřeba zacházet s odpadající kapalinou obsahující kyselinu sírovou, síran sodný a určité množství chlorečnanu sodného a potřeba používat vnějších zdrojů ředícího plynu, jako když se používá obvyklého Solvayova způsobu.

Následující příklad blíže ilustruje vynález.

#### Příklad

Generátor pro výrobu kysličníku chloričitého se nechá pracovat za rozdílných reakčních podmínek a pro každý případ se stanoví účinnost výroby kysličníku chloričitého a jeho čistota. Do generátoru se v každém případě přivádí jako násada pouze roztok chlorečnanu sodného, kyselina sírová a methanol. Reakční prostředí se udržuje při bodu varu za tlaku nižšího, než je tlak atmosférický, a dochází k usazování kyselého síranu sodného z reakčního prostředí.

Provedou se tři samostatné operace. Podmínky a výsledky jsou shromážděny v následující tabulce.

## TABULKA

| Pokus čís.                              | 1                                   | 2                                                | 3                                                |
|-----------------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------------------|--------------------------------------------------|
| teplota                                 | 64 °C                               | 66 °C                                            | 74 °C                                            |
| tlak                                    | 15,196 kPa                          | 14,130 kPa                                       | 17,996 kPa                                       |
| rychlost přidávání kapalin:             |                                     |                                                  |                                                  |
| CH <sub>3</sub> OH                      | 100 %<br>5,1 ml/min                 | 33 %<br>3,8 ml/min                               | 33 %<br>3,4 ml/min                               |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>          | 18 mol/l<br>2,9 ml/min              | 9 mol/l<br>7,0 ml/min                            | 9 mol/l<br>3,6 ml/min                            |
| NaClO <sub>3</sub>                      | 1,8 mol/l<br>19,1 ml/min            | 1,8 mol/l<br>38,7 ml/min                         | 6,74 mol/l<br>10,5 ml/l                          |
| Tekutiny v generátoru:                  |                                     |                                                  |                                                  |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>          | 4,40 val/l                          | 8,04 val/l                                       | 9,3 val/l                                        |
| NaClO <sub>3</sub>                      | 1,56 mol/l                          | 0,87 mol/l                                       | 1,1 mol/l                                        |
| NaCl*                                   | 0,39 mol/l                          | 0,04 mol/l                                       | 0,003 mol/l                                      |
| Krystaly                                | 60% Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | Na <sub>2</sub> H(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> | Na <sub>2</sub> H(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> |
| Produkce kysličníku                     | 40% NaHSO <sub>4</sub>              |                                                  |                                                  |
| chloridického                           | 0,21 g/l/min                        | 0,36 g/l/min                                     | 0,48 g/l/min                                     |
| Plynová analýza                         | 84 % ClO <sub>2</sub>               | 88 % ClO <sub>2</sub>                            | > 99% ClO <sub>2</sub>                           |
| účinnost vztažená                       | 16% Cl <sub>2</sub>                 | 12% Cl <sub>2</sub>                              | < 1% Cl <sub>2</sub>                             |
| na chlorečnan                           | 87,7%                               | 78%                                              | > 99%                                            |
| účinnost vztažená na CH <sub>3</sub> OH | 14%                                 | 87%                                              | 127%                                             |
| množství potřebné k produkci            | 1,72                                | 0,28                                             | 0,19 kg . CH <sub>3</sub> OH                     |
| 1 kg ClO <sub>2</sub>                   |                                     |                                                  |                                                  |

## Poznámka:

\* Na počátku se úmyslně nepřidává žádný chlorid sodný, i když se chlorid sodný nepřetržitě dává jako nečistota v množství asi 0,003 kg NaCl na 1 kg NaClO<sub>3</sub>.

Z výsledků uvedených v tabulce shora je zřejmé, že jak celková normalita kyselin v reakčním prostředí vzrůstá, rychlost produkce kysličníku chloridického vzrůstá, čistota kysličníku chloridického také vzrůstá, množství chloridu sodného v reakčním prostředí klesá a účinnost produkce kysličníku chloridického s ohledem na spotřebu chlorečnanu vzrůstá.

Typický Solvayův způsob výroby kysličníku chloridického je účinný se zřetelem na konverzi chlorečnanu na kysličník chloridický asi z 89 % s methanolem potřebným v množství 0,20 kg methanolu na 1 kg produkovaného kysličníku chloridického. Ze svrchu uvedených výsledků je zřejmé, že při postupu za podmínek pokusu čís. 3, to jest při normalitě kyselin asi nad 9 val/l, se může dosáhnout podstatného zlepšení účinnosti.

Tento vynález proto představuje výrazné zlepšení staršího Solvayova způsobu výroby kysličníku chloridického. Modifikace jsou možné ve smyslu tohoto vynálezu.

## PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob výroby kysličníku chloridického redukcí chlorečnanu organickým redukčním činidlem ve vodném reakčním prostředí obsahujícím kyselinu sírovou při celkové normalitě kyseliny alespoň 9 val/l, vyznačující

se tím, že se reakční prostředí udržuje při teplotě varu za tlaku nižšího, než je tlak atmosférický, a je nasyceno síranem kationtu výchozího chlorečnanu, přičemž se tento síran v pevné fázi odděluje.