



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

228533
(11) (B2)

(51) Int. Cl.³
C 01 B 11/02

(22) Přihlášeno 11 09 81
(21) (PV 6721-81)
(32) (31) (33) Právo přednosti od 15 09 80
(360 362) Kanada
(40) Zveřejněno 15 09 83
(45) Vydáno 15 08 86

(72)

Autor vynálezu

SWINDELLS RICHARD, CALEDON, ONTARIO, FREDETTE MAURICE C. J.,
MISSISSAUGA, ONTARIO (Kanada)

(73)

Majitel patentu

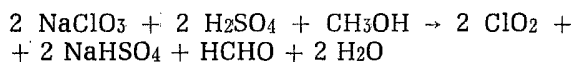
ERCO INDUSTRIES LIMITED, ISLINGTON, ONTARIO (Kanada)

(54) Způsob výroby oxidu chloričitého

1

Vynález se týká způsobu výroby oxidu chloričitého.

V patentu US 4 081 520 je popsán vysoce účinný způsob výroby oxidu chloričitého, při kterém se používá chlorečnanu sodného, kyseliny sírové a methanolu. Mechanismus, kterým se tvoří oxid chloričitý spočívá v tom, že chlor společně vznikající s oxidem chloričitým se nechá reagovat s methanolem za vzniku chloridových iontů, které potom redukují chlorečnanové ionty za vzniku oxidu chloričitého a chloru. Sumární reakce může být ilustrována následující rovnicí:



Reakční prostředí, ve kterém vzniká oxid chloričitý a které obsahuje chlorečnan sodný, methanol a kyselinu sírovou, se udržuje na teplotě varu, obvykle na teplotě 50 až 85 °C, za tlaku nižšího, než je tlak atmosférický. Odpařená voda slouží k ředění oxidu chloričitého při odvádění z reakční zóny. Reakční prostředí je značně kyselé; koncentrace kyseliny překračuje hodnotu 9N. Vedlejšími produkty vylučovanými z již nasyceného reakčního prostředí po uvedení reakce do chodu, jsou hydrogensíranu sod-

2

né, a to hydrogensíran sodný [NaHSO_4] nebo seskvisulfát sodný [$\text{Na}_2\text{H}(\text{SO}_4)_2$].

Způsob podle uvedeného patentu US je vysoce účinný při konverzi chlorečnanových iontů na oxid chloričitý, neboť se při něm dosahuje téměř 100% účinnosti. Oxid chloričitý odstraněný z reakční zóny, není znečištěn chlorem, což je výhodné v některých případech jeho dalšího použití.

Nevýhoda tohoto způsobu spočívá v charakteru pevného vedlejšího produktu; tato nevýhoda bránila zatím průmyslovému využití tohoto způsobu. Protože sraženina síranu sodného je v kyselé formě (hydrogensíran sodný), způsobuje odstraňování této sraženiny z reakční zóny pokles kyselosti v reakční zóně. Kromě toho je s hydrogensíranu sodnými obtížná manipulace v důsledku jejich fyzikálních vlastností a hygroskopičnosti.

Cílem vynálezu je překonat nedostatky dosavadních postupů výměnnou reakcí pevného hydrogensíranu sodného na neutrální síran sodný, čímž se zachová potřebná kyselost v reakční zóně.

Třebaže je způsob podle vynálezu popsán s ohledem na konverzi hydrogensíranu, vznikajícího při způsobu uvedeném ve zmíněném patentu US 4 081 520, na neutrální síran sodný, je způsob podle vynálezu po-

užitečný obecně ke konverzi pevného hydrogensíranu na síran, přičemž uvedený hydrogensíran může být získáván při libovolném postupu výroby oxidu chloričitého na bázi kyseliny sírové a reakčního prostředí s vysokou kyselostí, které se udržuje na teplotě varu a při tlaku nižším, než je tlak atmosférický, kdy se hydrogensíran sráží z reakčního prostředí v reakční zóně.

Způsob podle vynálezu lze například použít ke konverzi hydrogensíranů sodných tvořících vedlejší produkty získané z generátoru oxidu chloričitého, kde se přidávané chloridové ionty používají jako redukční prostředek při redukcí chlorečnanu v přítomnosti kyseliny sírové v prostředí s vysokou kyselostí, jak je to popsáno v kanadském patentu 825 084.

Kromě toho lze při tomto způsobu produkujícím oxid chloričitý současně s hydrogensíranem sodným použít oxidu siřičitého k redukcí současně produkovaného chloru na chloridové ionty analogickým způsobem jako se používá methanolu při způsobu podle výše uvedeného patentu US 4 081 520. Použití oxidu siřičitého je popsáno v patentu US 3 933 988.

Výše uvedené nedostatky tedy nemá způsob výroby oxidu chloričitého v reakční zóně redukcí chlorečnanových iontů ionty chloridovými ve vodném kyselém reakčním prostředí, obsahujícím kyselinu sírovou v koncentraci vyšší než 6N a udržovaným na teplotě varu a při tlaku nižším, než je tlak atmosférický, a vysrážením hydrogensíranu v reakční zóně, podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že se vysrážený hydrogensíran po odstranění z reakční zóny uvádí do styku s vodou v přítomnosti alkoholu nebo ketonu rozpustného ve vodě za vzniku pevného neutrálního síranu a vodné fáze obsahující kyselinu sírovou, přičemž uvedená vodná fáze se recirkuluje do reakční zóny.

Při způsobu podle vynálezu se s výhodou jako hydrogensíranu použije hydrogensíranu sodného, jako alkoholu rozpustného ve vodě se použije methanolu, přičemž se voda použije v hmotnostním poměru k hydrogensíranu sodnému, uvažovanému jako $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$, 1,4 : 1 a methanol se použije v hmotnostním poměru k hydrogensíranu sodnému, uvažovanému jako $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$, 0,01 až 2 : 1.

S výhodou je hmotnostní poměr vody k hydrogensíranu sodnému 0,6 až 0,8 : 1 a hmotnostní poměr methanolu k hydrogensíranu sodnému 0,3 až 0,8 : 1.

Reakční prostředí má výhodně koncentraci kyseliny vyšší než 9N a chloridové ionty v reakčním prostředí se tvoří redukcí chloru, který vzniká společně s oxidem chloričitým, methanolem.

Vodná fáze získávaná v kontaktním stupni po kontaktu hydrogensíranu s vodou se s výhodou rozděluje na dva proudy obsahující kyselinu sírovou a methanol, přičemž

jeden proud se recirkuluje do reakční zóny a z druhého proudu se odstraňuje methanol za vzniku methanolového proudu z vodného proudu, přičemž methanolový proud se recirkuluje do kontaktního stupně a vodný proud se recirkuluje do reakční zóny.

Výhodou vynálezu je, že při něm není zapotřebí odpařovat velké objemy methanolu a koncentrovat velké objemy kyseliny sírové, což příznivě ovlivňuje ekonomiku způsobu výroby oxidu chloričitého.

Na připojeném výkresu je zobrazeno blokové schéma způsobu podle vynálezu.

Již dříve bylo navrženo používat vodu a methanol nebo jiný alkohol nebo keton rozpustný ve vodě ke konverzi hydrogensíranu sodného na neutrální síran sodný. Takový způsob je popsán v patentu US 4 104 365. Způsob podle tohoto patentu je zaměřen na získávání neutrálního síranu sodného z vytékající kapalně fáze při postupu pro výrobu oxidu chloričitého, který je založen na použití kyseliny sírové s vysokou normalitou. Takový způsob se neprovádí za teploty varu reakčního prostředí a z reakčního prostředí v reakční nádobě nekrystalizuje vedlejší produkt — síran sodný. Výchozím materiálem při tomto dřívějším způsobu je vodný roztok hydrogensíranu sodného na rozdíl od pevného výchozího materiálu, používaného při způsobu podle vynálezu.

Dřívější výrobní postup zahrnuje počáteční odháněcí stupeň, to znamená operaci k odstranění rozpuštěných plynů a zbytkového chlorečnanu sodného, který jinak brání reakci. Taková operace se nevyžaduje při provádění způsobu podle vynálezu, protože výchozím materiálem jsou hydrogensírany sodné v pevné fázi, vznikající v reakční zóně, kde se vyrábí oxid chloričitý.

Způsob podle vynálezu se odlišuje od dřívějšího způsobu nejen z důvodů, že výchozí materiály jsou v odlišných fyzikálních formách, ale také proto, že objemy vody a methanolu potřebné pro přidání k vodné vytékající fázi za účelem vzniku pevné fáze neutrálního síranu sodného v dřívějším postupu jsou mnohem větší než ty, které jsou používány při způsobu podle vynálezu. Jako důsledek těchto velkých objemů vody a methanolu je zapotřebí značného odpařování při dřívějším postupu, především k dosažení odstranění veškerého použitého methanolu a dále ke zkoncentrování vodného roztoku kyseliny sírové na koncentrát, který je vhodný pro opětovné použití.

Způsob podle vynálezu je v dalším popise popsán s ohledem na použití methanolu, přičemž by namísto methanolu bylo možné použít i jiných alkoholů nebo ketonů rozpustných ve vodě.

Při způsobu podle vynálezu hmotnostní poměr vody k hydrogensíranům sodným [počítaným jako $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$] je 0,4 až 1,4 : 1, s výhodou 0,6 až 0,8 : 1. Poměr vody k uvedeným síranům v daném rozmezí je rozho-

dující pro způsob podle vynálezu, přičemž hmotnostní poměr menší než 0,4 : 1 vede pouze k omezené konverzi hydrogensíranů na neutrální síran, zatímco hmotnostní poměr větší než 1,4 : 1 vede k rozpouštění velkého množství síranu sodného ve vodné fázi. Při použití hmotnostního poměru v uvedeném rozmezí obsahuje vznikající vodná fáze kyselinu sírovou v dostatečné koncentraci umožňující její recirkulaci do procesu výroby oxidu chloričitého, aniž by bylo potřebné provádět koncentraci této kyseliny.

Jak již bylo uvedeno výše, mohou mít hydrogensírany sodné vysrážené z reakčního prostředí rozdílnou formu [jednou z nich je $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$], a to v závislosti na celkové normalitě kyseliny v reakčním prostředí. K výpočtu hmotnosti vody a methanolu, které se mají použít k účinné výměnné reakci hydrogensíranů sodných, musí se hmotnost hydrogensíranů sodných vyjádřit jako hmotnost, která je ekvivalentní hmotnosti $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$. V případě, že hydrogensírany sodné jsou ve formě jiné než $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$, například jako hydrogensíran sodný nebo jeho směs se seskvisulfátem sodným, potom se hmotnost hydrogensíranů sodných převede na ekvivalentní hmotnost $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$. Jestliže se hydrogensírany sodné vyskytují ve formě $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$, potom hmotnost základu pro výměnnou reakci je tvořena skutečnou hmotností tohoto hydrogensulfátu sodného.

Naproti tomu při typickém pracovním postupu podle patentu US 4 104 365 je hmotnostní poměr vody k hydrogensíranům sodným [uvažovaným jako $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$] asi 1,83 : 1 a hmotnost vody určené k odpaření, které umožňuje opětovné použití roztoku kyseliny sírové, je asi 3,61 kg na jeden kilogram získaného neutrálního síranu sodného (nebo asi 4,14 kg na jeden kilogram vzniklého oxidu chloričitého).

Hmotnostní poměr methanolu k hydrogensíranům sodným [počítáno jako $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$] je méně rozhodující, než hmotnostní poměr vody a může se měnit od tak nízkých hodnot jako je 0,01 až do 2 : 1. Hmotnostní poměr methanolu k hydrogensíranům sodným je s výhodou 0,3 až 0,8 : 1 pro výše uvedený výhodný poměr vody k hydrogensíranům sodným. S ohledem na mísitelnost methanolu s vodou, sníží přítomnost methanolu objem vody, ve kterém se síran sodný může rozpustit, a proto zabraňuje rozpuštění neutrálního síranu sodného ve vodné fázi.

Tou měrou jak hmotnostní poměr methanolu vzrůstá, klesá i podíl neutrálního síranu sodného rozpouštěného ve vodné fázi, dokud se nedosáhne hmotnostního poměru methanolu, nad kterým přidavkem dalšího množství methanolu již nevzrůstá výtěžek pevného neutrálního síranu sodného, přičemž výtěžek je omezen asi na 80 až 85 % hmotnosti. Proto nevzniká žádný užitek při zvýšení hmotnostního poměru methanolu k

hydrogensíranům sodným nad poměr 2 : 1.

Použije-li se výhodné formy způsobu podle vynálezu, totiž vyrábí-li se oxid chloričitý způsobem podle výše uvedeného patentu US 4 081 520 adoptovaného opatřeními podle vynálezu, potom se podíl vodní fáze získávané z výměnné reakce může recirkulovat přímo do reakční zóny, ve které vzniká oxid chloričitý, aby se získala alespoň část, s výhodou veškerý methanol. Recirkulovaný proud také uhradí část kyseliny sírové potřebné při výrobě oxidu chloričitého. Methanol, recirkulovaný do reakční zóny tímto způsobem, nemusí být získáván z recirkulovaného podílu vodné fáze. Methanol se odstraňuje ze zbytku vodné fáze, aby se získal roztok kyseliny sírové vhodný pro recirkulaci do reakční zóny.

Množství methanolu použitého podle vynálezu se zřetelně odlišuje od množství použitého při dřívějším postupu, který je popsán v patentu US 4 104 365, přičemž se používá typického hmotnostního poměru methanolu k hydrogensíranům sodným [uvažovaným jako $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$] asi 9,33 : 1 a methanol se musí opět rekuperovat pro jeho opětovné použití, přičemž se roztok kyseliny sírové musí koncentrovat na normalitu vhodnou pro recirkulaci tohoto roztoku do procesu výroby oxidu chloričitého.

Spotřeba páry při způsobu podle vynálezu k odpaření vodné fáze je omezena na odehnání methanolu. Množství vyžadované páry je tedy podstatně menší než při postupu podle patentu US 4 104 365, kde je zapotřebí tepla jak k odehnání v podstatě veškerého methanolu, tak i k zahuštění roztoku kyseliny sírové, což znamená takřka patnáctkrát vyšší náklady na páru, než při způsobu podle vynálezu.

Obvykle se voda a methanol přidávají k pevné fázi hydrogensíranů sodných jako roztok obsahující požadovaný poměr vody a methanolu. Avšak, protože methanol má výlučnou úlohu při poklesu rozpustnosti neutrálního síranu sodného ve vodné fázi, může se methanol přidávat po počátečním přidavku vody.

Výše popsaný způsob podle vynálezu se může provádět s použitím methanolu, vzhledem k jeho snadné dostupnosti a jeho účinnosti při způsobu podle vynálezu. Je-li zapotřebí, mohou se však také použít i jiné alkoholy a ketony rozpustné ve vodě, jako například methanol, n-propanol, isopropylalkohol a aceton.

Výměnná reakce používaná při způsobu podle vynálezu se může provádět v širokém rozmezí teplot, obvykle od 10 do 70 °C. Reakce probíhá účinně za teploty místnosti (asi 20 až 25 °C), i když se dává přednost zvýšeným teplotám, protože rychlost reakce vzrůstá se vzrůstem teploty. S výhodou se použije teploty 20 až 50 °C.

Výměnná reakce probíhající při způsobu podle vynálezu se může provádět některou

z obvyklých metod. I když se může postup provádět šaržovitě, dává se přednost kontinuálnímu postupu, protože způsob podle vynálezu navazuje na kontinuální způsob výroby oxidu chloričitého.

Výměnná reakce se může provádět v jednoduché reakční nádobě nebo v dekantačně promývací koloně, která je například detailně popsána v německém patentovém spise DOS 28 56 504.

Vzájemné mísení vodného roztoku methanolu s hydrogensíranu sodnými za účelem dosažení uvedené výměnné reakce může být provázeno mícháním v reakční nádobě. Hmotnost přiváděná do výměnné reakce nevyžaduje intenzivní rozmíchání; stačí použít pouze mírného míchání, i když se potom k rozmísení potřebuje delší doba.

Reakční doba nezbytná k úplnému průběhu výměnné reakce se může měnit v širokých mezích a obvykle je rovna asi 10 minutám při velmi intenzivním míchání až asi 60 minutám při průběhu reakce v dekantační pračce.

Vynález je detailněji popsán s odkazy na připojený obrázek, který zobrazuje průtokové schéma výhodné formy provedení způsobu podle vynálezu.

Z obrázku je zřejmé, že generátor **10** oxidu chloričitého produkuje plynou směs oxidu chloričitého a páry a tato směs se odvádí potrubím **12**, ze kterého se oxid chloričitý absorbuje do vody za vzniku jeho vodného roztoku vhodného pro použití při bělení buničiny nebo pro použití k jinému účelu.

Uvedený generátor **10** produkuje oxid chloričitý postupem popsaným v patentu US 4 081 520 z roztoku chlorečnanu sodného dávkovaného do generátoru **10** vedením **16**. Methanol se přivádí do generátoru **10** vedením **18**.

Vodné reakční prostředí s celkovou normalitou kyseliny vyšší než 9N se udržuje na teplotě varu, při kteréžto teplotě nedochází k podstatnému rozkladu oxidu chloričitého, obvykle na teplotě 30 až 85 °C a při tlaku nižším než je tlak atmosférický, přičemž se zpravidla používá tlaku 2,67 až 53,33 kPa. Hydrogensíran sodný se nepřetržitě sráží z reakčního prostředí, jakmile reakční prostředí dosáhne nasyceného stavu po uvedení reakce do chodu.

Objem reakčního prostředí v generátoru **10** se udržuje v podstatě konstantní vyrovnaním objemu vodné fáze vstupující do generátoru **10** objemem vody odpařované z reakčního prostředí ve formě par proudících potrubím **12** a objemu vody odstraňované jako suspenzní prostředí pro pevný hydrogensíran sodný.

Hydrogensíran sodný vysrážený z reakčního prostředí v generátoru **10** se vede přepouštěcím potrubím **20** do reaktoru **22**. Hydrogensíran sodný, tvořený obvykle seskvisulfátem sodným, se může odstraňovat z generátoru **10** ve formě suspenze v reakčním

prostředí a oddělovat z této suspenze filtrací provedenou před jeho zavedením do reaktoru **22**.

V reaktoru **22** se hydrogensíran sodný uvádí do styku s vodou dávkovanou napouštěcím potrubím **24** a methanolem dávkovaným vedením **26**. Hmotnostní poměr vody k hydrogensíranu sodnému [počítanému jako $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$] v reaktoru **22** je 0,4 až 1,4 : 1, s výhodou 0,6 až 0,8 : 1. Hmotnostní poměr methanolu k hydrogensíranu sodnému [počítanému jako $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$] je 0,01 až 2 : 1, s výhodou 0,3 až 0,8 : 1.

Teplota prostředí obsahujícího pevný hydrogensíran sodný v reaktoru **22** je výhodně 20 až 50 °C. Výměnnou reakcí se vyrábí pevný bezvodý neutrální síran sodný. Výměnná reakce hydrogensíranu sodného probíhá za vzniku kyseliny sírové a již uvedeného neutrálního síranu sodného. Neutrální síran sodný se oddělí od vodné fáze libovolným známým postupem, například filtrací. Neutrální síran sodný se odvádí odvodem **28** k požadovanému použití, obvykle k přípravě sloučenin sodíku a síry, použitelných při výrobě buničiny; generátor **10** oxidu chloričitého za tuto výrobu technologicky navazuje.

Vodná fáze s obsahem kyseliny sírové, methanolu a určitého množství rozpuštěného síranu sodného se odvádí odvodním potrubím **30** a rozděluje se do dvou proudů, přičemž zpravidla jedna třetina objemu vodné fáze se recirkuluje potrubím **32** do vedení **18**, aby se získala alespoň část, s výhodou veškerý podíl, methanolu potřebného v generátoru **10** oxidu chloričitého. Zbytek potřebného methanolu se případně dávákuje z přívodu **33** do vedení **18**. Obsah kyseliny sírové z vodné fáze v potrubí **32** poskytuje část kyseliny sírové potřebné v reakčním prostředí generátoru **10** oxidu chloričitého.

Zbývající objem vodné fáze (obvykle dvě třetiny tohoto objemu) se vedou odvodním potrubím **34** do methanolového striperu **36**, kde se z vodné fáze odděluje methanol. Methanolové páry procházejí spojovacím potrubím **38** do kondenzátoru **40**, kde se uведенé páry kondenzují za vzniku kapalného methanolu, který se odvádí potrubím **42** do vedení **26** pro dávkování methanolu do reaktoru **22** za účelem výměnné reakce. Methanol, potřebný k vyrovnaní požadovaného množství methanolu v reaktoru **22**, se dávákuje přívodem **44**.

Roztok kyseliny sírové zbavený methanolem se recirkuluje potrubím **46** do proudu kyseliny sírové dávkované do generátoru **10** oxidu chloričitého vedením **16**. Dodatečně potřebná kyselina sírová se dávákuje přívodem **48** kyseliny sírové ústícím do vedení **16**.

Při způsobu podle vynálezu se tedy vyrábí oxid chloričitý, který je v podstatě prostý chloru, s vysokou účinností a bez potřeby

přidávání katalytických přísad do reakčního prostředí. Současně se jako vedlejší produkt získává síran sodný, s výhodou v bezvodé formě; v důsledku toho se vznikem vedlejšího produktu neztrácí ze systému žádná kyselina sírová.

Vynález je dále ilustrován následujícími příklady.

Příklad 1

Tento příklad ilustruje způsob výroby hydrogensíranu sodného podle postupu z US patentu č. 4 081 520.

Generátor oxidu chloričitého se provozuje za vzniku oxidu chloričitého z chlorečnanu sodného, kyseliny sírové a methanolu. Reakční prostředí se udržuje na teplotě varu, při tlaku nižším než je atmosférický, přičemž z reakčního prostředí se vylučuje seskvisulfát sodný.

Výrobní parametry jsou uvedeny v následující tabulce I.

Tabulka I

Výrobní podmínky:

teplota	74 °C
tlak	17,956 kPa

Reakční podmínky a rychlost dávkování:

methanol	33 %, 3,4 ml/min
H ₂ SO ₄	9M, 3,6 ml. min ⁻¹
NaClO ₃	6,74 M, 10,5 ml. min ⁻¹

Koncentrace kapalin v generátoru:

H ₂ SO ₄	9,3 N
NaClO ₃	1,1M
Krystaly, pevná fáze	Na ₃ H(SO ₄) ₂

Tabulka II

Pokus číslo	Hmotnostní poměr		Výtěžek		H ₂ SO ₄ v pevném podílu (%)
	H ₂ O : : Na ₃ H(SO ₄) ₂	CH ₃ OH : : Na ₃ H(SO ₄) ₂	hmotnost (%)	(g)	
1	0	1,1	99	(1)	15,2
2	0,125	0,7	93,3	(1)	18,4
3	0,25	0,6	84,5	(1)	10,4
4	0,4	0,6	64,2	77	0,92
5	0,5	0,4	67,3	81	0,84

Poznámka:

(1) Hodnota výtěžku je bezvýznamná s ohledem na vysoký obsah kyseliny v produktu.

Výsledky z tabulky II jasně dokládají, že je podstatné dosáhnout hmotnostního poměru vody k seskvisulfátu sodnému alespoň

Produkovaný oxid chloričitý:

rychlost	0,48 g.l ⁻¹ .min ⁻¹
účinnost vztažená na chlorečnan	>99 %
plynová analýza	ClO ₂ > 99% Cl ₂ < 1 %.

Příklad 2

Tento příklad ilustruje výměnnou reakci seskvisulfátu sodného za různých podmínek.

Provádí se řada pokusů, ve kterých se pevný seskvisulfát sodný uvádí do styku s vodou a/nebo methanolem za teploty místnosti (20 °C), přičemž suspenze se pomalu míchá po dobu asi 15 minut. Řada pokusů je prováděna za účelem stanovení kritických omezení postupu výměnné reakce a také optimálních výrobních podmínek. V každém případě se stanoví hmotnost získaného síranu sodného a podíl kyseliny sírové zbývající v síranu sodném. Se zřetelem na účinnost způsobu, zbytková koncentrace kyseliny sírové pod asi 1 % dokládá v podstatě 100% konverzi hydrogensíranu sodného na neutrální síran sodný.

a) Kritická dolní hranice hmotnostního poměru vody k hydrogensíranu sodnému

Výsledky provedených pokusů ukazující rozhodující význam dolní hranice hmotnostního poměru vody k Na₃H(SO₄)₂ 0,4 : 1 jsou reprodukovány v dále uvedené tabulce II.

0,4 : 1, aby se dosáhlo úplné výměnné reakce na neutrální sůl.

b) Kritická horní hranice hmotnostního poměru vody k hydrogensíranu sodnému

Výsledky provedených pokusů ukazující rozhodující význam horní hranice hmotnostního poměru vody k Na₃H(SO₄)₂ 1,4 : 1 jsou reprodukovány v dále uvedené tabulce III.

Tabulka III

Pokus číslo	Hmotnostní poměr		Výtěžek		H ₂ SO ₄ v pevném podílu [%]
	H ₂ O : : Na ₃ H(SO ₄) ₂	CH ₃ OH : : Na ₃ H(SO ₄) ₂	hmotnost (g)	(%)	
6	1,2	0,6	47,9	56	0,86
7	1,4	0,6	39,8	48	0,97
8	1,6	0,6	Není sraženiny		—

Výsledky z tabulky III jasně dokládají, že je podstatné dosáhnout hmotnostního poměru vody k seskvisulfátu sodnému, který není vyšší než 1,4 : 1, aby se z reakčního prostředí získala sraženina.

c) Rozhodující význam přítomnosti methanolu během výměnné reakce

Výsledky provedených pokusů ukazující rozhodující význam přítomnosti methanolu během reakce jsou reprodukovány v dále uvedené tabulce IV.

Tabulka IV

Pokus číslo	Hmotnostní poměr		Výtěžek		H ₂ SO ₄ v pevném podílu [%]
	H ₂ O : : Na ₃ H(SO ₄) ₂	CH ₃ OH : : Na ₃ H(SO ₄) ₂	hmotnost (g)	(%)	
9	0,75	0	16,8	20,2	1,0
10	0,75	0,1	57,3	69	1,1
11	0,875	0,1	37,5	45	0,73
12	0,75	0,2	52,3	63	0,94

Výsledky z tabulky IV dokládají významný vzrůst výtěžku neutrálního síranu sodného při hmotnostním poměru methanolu k seskvisulfátu sodnému 0,1 : 1.

poměru methanolu k seskvisulfátu sodnému

Výsledky provedených pokusů ukazující rozhodující význam horní hranice hmotnostního poměru methanolu k seskvisulfátu sodnému jsou reprodukovány v dále uvedené tabulce V.

d) Kritická horní hranice hmotnostního

Tabulka V

Pokus číslo	Hmotnostní poměr		Výtěžek		H ₂ SO ₄ v pevném podílu [%]
	H ₂ O : : Na ₃ H(SO ₄) ₂	CH ₃ OH : : Na ₃ H(SO ₄) ₂	hmotnost (g)	(%)	
13	0,75	1,0	64,5	77	0,43
14	0,75	2,0	67,5	81	0,27
15	0,75	2,5	66,8	80	0,47

Jak je zřejmé z výsledků uvedených v tabulce V, když molární poměr methanolu k seskvisulfátu sodnému překročí 2 : 1, nedosáhne se dalšího zvýšení výtěžku.

Výsledky provedených pokusů za podmínek mezi kritickými hranicemi H₂O : : Na₃H(SO₄)₂ a CH₃OH : Na₃H(SO₄)₂, ukazující optimální výsledky, jsou uvedeny dále v tabulce VI.

e) Výsledky ve výhodném rozmezí

Tabulka VI

Pokus číslo	Hmotnostní poměr		Výtěžek		H ₂ SO ₄ v pevném podílu [%]
	H ₂ O : : Na ₃ H(SO ₄) ₂	CH ₃ OH : : Na ₃ H(SO ₄) ₂	hmotnost (g)	(%)	
16	0,645	0,34	63,3	76	0,53
17	0,75	0,4	64,5	77	0,56
18	0,75	0,6	67,3	81	0,34
19	0,75	0,8	70,7	85	0,13

Jak může být zřejmé z výsledků tabulky VI, při hmotnostním poměru $\text{H}_2\text{O} : \text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ ve výhodném rozmezí od 0,6 do 0,8 : 1 a molárním poměru $\text{CH}_3\text{OH} : \text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ ve výhodném rozmezí od 0,3 do 0,8 : 1 se dosahuje výtěžek produktu větší než 75 % při obsahu kyseliny menším než 0,6 % H_2SO_4 .

Tabulka VII

Rozpouštědlo	Hmotnostní poměr		Hmotnost získaného Na_2SO_4 [g]	% H_2SO_4 v Na_2SO_4	Normalita vodné fáze
	$\text{H}_2\text{O} : \text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$	Rozpouštědlo: $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$			
Aceton	0,75 : 1	0,4 : 1	62,4	1,6	5,1
Ethanol	0,75 : 1	0,4 : 1	75,9	0,13	5,1

Výsledky z tabulky VII uvedené výše ilustrují použití acetonu a ethanolu při výměnné reakci.

Souhrnně lze uvést, že vynález poskytuje

Příklad 3

Tento příklad ilustruje použití jiných alkoholů nebo ketonů než methanolu.

Způsob z příkladu 2 se opakuje s tím rozdílem, že se methanol nahradí acetone a ethanolu při dvou pokusech prováděných za teploty 20 °C po dobu 10 minut za pomalého míchání. Výsledky jsou reprodukovány v dále uvedené tabulce VII.

vysoce účinný způsob výroby oxidu chloričitého, při kterém vzniká oxid chloričitý nezamořený chlorem a jako vedlejší produkt se dostává neutrální síran sodný.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob výroby oxidu chloričitého v reakční zóně redukcí chlorečnanových iontů ionty chloridovými ve vodném kyselém reakčním prostředí, obsahujícím kyselinu sírovou v koncentraci vyšší než 6N a udržovaným na teplotě varu při tlaku nižším, než je tlak atmosférický, a vysrážením hydrogensíranu v reakční zóně, vyznačený tím, že se vysrážený hydrogensíran po odstranění z reakční zóny uvádí do styku s vodou v přítomnosti alkoholu nebo ketonu rozpustného ve vodě za vzniku pevného neutrálního síranu a vodné fáze obsahující kyselinu sírovou, přičemž uvedená vodná fáze se recirkuluje do reakční zóny.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se jako hydrogensíran zpracovává hydrogensíran sodný, přičemž se jako alkohol používá methanolu a voda se používá ve hmotnostním poměru k hydrogensíranu sodnému, uvažovanému jako $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$, 0,4 až 1,4 : 1 a methanol se používá ve hmotnostním poměru k hydrogensíranu sodnému, uvažovanému jako $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$, 0,01 až 2 : 1.

3. Způsob podle bodu 2, vyznačený tím, že hmotnostní poměr vody k hydrogensíranu sodnému je 0,6 až 0,8 : 1 a hmotnostní poměr methanolu k hydrogensíranu sodnému je 0,3 až 0,8 : 1.

4. Způsob podle bodů 1 až 3, vyznačený tím, že reakční prostředí obsahuje kyselinu sírovou v koncentraci vyšší než 9N a chloridové ionty v reakčním prostředí se produkuje redukcí chloru, který vzniká společně s oxidem chloričitým, methanolem.

5. Způsob podle bodu 4, vyznačený tím, že se vodná fáze, produkovaná v kontaktním stupni po kontaktu hydrogensíranu s vodou, rozděluje na dva proudy obsahující kyselinu sírovou a methanol, kde jeden proud se recirkuluje do reakční zóny a z druhého proudu se odstraňuje methanol za vzniku methanolového proudu a vodného proudu, přičemž methanolový proud se recirkuluje do kontaktního stupně a vodný proud se recirkuluje do reakční zóny.

1 list výkresů

