



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102712471 B

(45) 授权公告日 2015. 02. 18

(21) 申请号 201180005814. 9

(22) 申请日 2011. 01. 14

(30) 优先权数据

10150944. 6 2010. 01. 18 EP

61/295, 881 2010. 01. 18 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012. 07. 11

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2011/050430 2011. 01. 14

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/086147 EN 2011. 07. 21

(73) 专利权人 阿克佐诺贝尔化学国际公司

地址 荷兰阿默斯福特

(72) 发明人 K·H·T·佩林

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 彭飞 林柏楠

(51) Int. Cl.

C01B 11/02 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1968602 A, 2007. 05. 23, 说明书第 4 页第
6-14 行、第 1 页第 19-21 行.

US 4105751 A, 1978. 08. 08, 权利要求 2, 10.

CN 1216514 A, 1999. 05. 12, 权利要求 32.

US 5145660 A, 1992. 09. 08, 全文.

GB 2051758 A, 1981. 01. 21, 全文.

CN 1968602 A, 2007. 05. 23, 说明书第 4 页第
6-14 行、第 1 页第 19-21 行.

US 4925645 A, 1990. 05. 15, 全文.

US 5458858 A, 1995. 10. 17, 全文.

US 20070104637 A1, 2007. 05. 10, 全文.

US 5009875 A, 1991. 04. 23, 全文.

US 5324497 A, 1994. 06. 28, 全文.

审查员 袁超

(54) 发明名称

制造二氧化氯的方法

(57) 摘要

本发明涉及制造二氧化氯的方法, 包括形成
包含二氧化氯的水溶液, 将至少一部分所述包含
二氧化氯的水溶液在少于 60 分钟的平均停留时
间内送往其最终用途, 并将一部分所得包含二氧
化氯的水溶液保存在至少一个储罐中。

权利要求书1页 说明书6页 附图2页

1. 通过在酸性的水性反应介质中使用甲醇作为还原剂还原氯酸根离子而制造二氧化氯的方法,所述方法包括:通过从所述水性反应介质中提取包含二氧化氯的气体和将二氧化氯从所述气体吸收到水中而形成包含二氧化氯的水溶液,将至少一部分所述包含二氧化氯的水溶液在少于 60 分钟的平均停留时间内送往其最终用途,并将一部分所得包含二氧化氯的水溶液保存在至少一个储罐中。

2. 如权利要求 1 中所述的方法,其中所述平均停留时间少于 30 分钟。

3. 如权利要求 1 中所述的方法,其中在所述至少一个储罐中的平均停留时间为 1 天至 8 周。

4. 如权利要求 2 中所述的方法,其中在所述至少一个储罐中的平均停留时间为 1 天至 8 周。

5. 如权利要求 1 或 3 中所述的方法,进一步包括将所述包含二氧化氯的水溶液送往泵罐和将至少一部分水溶液由泵罐送往最终用途。

6. 如权利要求 2 或 4 中所述的方法,进一步包括将所述包含二氧化氯的水溶液送往泵罐和将至少一部分水溶液由泵罐送往最终用途。

7. 如权利要求 5 中所述的方法,其中在泵罐中的平均停留时间比在所述至少一个储罐中的平均停留时间短。

8. 如权利要求 6 中所述的方法,其中在泵罐中的平均停留时间比在所述至少一个储罐中的平均停留时间短。

9. 如权利要求 7 中所述的方法,其中在泵罐中的平均停留时间为 1 至 40 分钟。

10. 如权利要求 8 中所述的方法,其中在泵罐中的平均停留时间为 2 至 20 分钟。

11. 如权利要求 1 至 4 或 7 至 10 任一项中所述的方法,其中用于吸收二氧化氯的水的温度为 0 至 16°C。

12. 如权利要求 1 至 4 或 7 至 10 任一项中所述的方法,其中将所述至少一个储罐中的所述包含二氧化氯的水溶液保持在比送入其中的所述包含二氧化氯的水溶液的温度低的温度。

13. 如权利要求 1 至 4 或 7 至 10 任一项中所述的方法,其中将所述包含二氧化氯的水溶液在所述至少一个储罐中的温度保持在 0 至 12°C。

14. 如权利要求 1 至 4 或 7 至 10 任一项中所述的方法,进一步包括将送往所述至少一个储罐的所述包含二氧化氯的水溶液在进入所述储罐之前净化。

15. 如权利要求 14 中所述的方法,其中所述净化包括从所述水溶液中汽提出二氧化氯气体,然后将二氧化氯吸收到水中以获得送往所述至少一个储罐的净化的水溶液。

制造二氧化氯的方法

[0001] 本发明涉及制造二氧化氯的方法。

[0002] 有许多不同的二氧化氯制造方法。商业应用中的大多数大规模方法在纸浆厂进行,并涉及碱金属氯酸盐在酸性含水反应介质中与还原剂(例如过氧化氢、甲醇、氯离子或二氧化硫)连续反应形成二氧化氯,将其以气体形式从反应介质中提取,然后吸收在水中,将其在用于最终用途(通常是纸浆漂白)之前送往储罐中。此类方法的综述可见于 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Chlorine Oxides and Chlorine Oxygen Acids, DOI:10.1002/14356007.a06_483.pub2, Article Online Posting Date:2010 年 4 月 15 日,第 17-25 页。

[0003] 在一类方法中,将反应介质在亚大气压下在沸腾条件下保存在单反应器中,其中使该酸的碱金属盐沉淀并作为盐饼取出。在美国专利 5091166、5091167、5366714 和 5770171 以及在 WO 2006/062455 中描述了此类方法的实例。也可以如例如美国专利 5674466 和 6585950 中所述用水或另一溶剂洗涤该盐饼。

[0004] 在另一类方法中,将反应介质通常在基本大气压下保持在非结晶条件下。在大多数情况下,使来自第一反应器的贫化反应介质进入第二反应器以进一步反应产生二氧化氯。从最终反应器中取出的贫化反应介质通常被称作残留酸,含有酸、酸的碱金属盐和通常一些未反应的碱金属氯酸盐。该残留酸有时可至少部分用于制浆工艺。在 EP 612686、WO 2006/033609、JP03-115102 和 JP 88-008203 中描述了非结晶二氧化氯生成法的实例。

[0005] 还已经公开了电化学处理贫化反应介质或溶解的盐饼,如例如美国专利 4129484、5478446、5487881、5858322 和 6322690 中所述。

[0006] 在例如用于水净化用途或小型漂白装置的小规模二氧化氯生成法中,通常不将二氧化氯与反应器中的水性反应介质分离。相反,从反应器中提取包含二氧化氯、盐、过量酸和任选未反应的氯酸盐的产物流,并通常将其在排放管或吸收塔中稀释。稀释的产物流可直接使用,或在气体和液体组分分离后使用。在美国专利 2833624、4534952、5895638、6387344、6790427 和在美国专利申请公开 Publ. No. 2004/017532、Publ. No. 2003/0031621、Publ. No. 2005/0186131 和 Publ. No. 2006/0133983、Publ. No. 2007-0116637 和 Publ. No. 2007-0237708 中描述了此类方法的实例。

[0007] 通常难以足够快地控制二氧化氯的制造率以符合需求变化,特别是对大规模装置而言,例如将二氧化氯输送至纸浆厂中的漂白装置的那些。此外,二氧化氯的制造可能中断,而快速停止其中使用二氧化氯的漂白装置是非常困难和昂贵的。由于这些原因,通常使用相对较大的储罐,通常等于 6-14 小时的运行。但是,在该储罐中,会由化学反应和脱气造成二氧化氯损失。脱气造成的损失可以回收,但化学反应造成的损失通常较大和不可回收。

[0008] 已经发现,储罐中的二氧化氯的损失速率与时间不呈线性关系,相反,损失速率随时间越来越小。因此,大多数损失在储存前期发生,即前几个小时。因此,通过降低储存时间,损失较低,而最终如果没有储存时间,则会将损失最小化至在送往最终用途的管道中不可避免发生的损失。另一方面,在二氧化氯溶液较长时间储存(例如数周)时,损失速率变得越来越小。考虑到这些发现,已经发现可以提供符合需求变化、工艺波动和储存要求但具有

较低的二氧化氯总损失的二氧化氯制造方法。

[0009] 进一步发现,二氧化氯在水溶液中的损失速率是二氧化氯浓度、杂质浓度和类型以及温度的函数。因此,杂质越少和溶液越冷,预计其越稳定。

[0010] 因此,本发明涉及以甲醇作为还原剂由氯酸根离子制造二氧化氯的方法,所述方法包括:形成包含二氧化氯的水溶液,将至少一部分所述包含二氧化氯的水溶液在少于 60 分钟的平均停留时间内送往其最终用途,并将一部分所得包含二氧化氯的水溶液保存在至少一个储罐中。由于至少一部分所述包含二氧化氯的水溶液具有非常短的停留时间,因此可以将二氧化氯的损失减至最低。

[0011] 所述包含二氧化氯的水溶液在下文中可能被称作二氧化氯水。但是,应该理解的是,二氧化氯水还可包含其它组分,例如来自二氧化氯制造的副产物或其它杂质,例如来自原材料的杂质,例如用于吸收二氧化氯的工艺水。

[0012] 在少于 60 分钟的平均停留时间内被送往最终用途的二氧化氯水在下文中可能被称作直接送往最终用途的二氧化氯水。平均停留时间从形成所述包含二氧化氯的水溶液(例如在吸收器中)开始起计算,至其用于最终用途为止。平均停留时间优选少于 30 分钟或少于 15 分钟或甚至少于 10 分钟。有利地具有尽可能低的停留时间,但出于实用理由,根据例如管道的长度等,其通常为至少 1 分钟或至少 5 分钟。

[0013] 二氧化氯的最终用途可以例如为漂白或水净化。在大规模制造二氧化氯(例如每天 2 至 100 吨,这是用于纸浆漂白时常见的)的情况下,本发明特别有利。

[0014] 该方法优选连续进行。优选地,将获得的但未直接送往最终用途的二氧化氯水送往至少一个储罐。在对二氧化氯的需求量高时,可以将包含二氧化氯的水溶液全部直接送往最终用途,如果必要,用来自储罐的二氧化氯补充。另一方面,在对二氧化氯的需求量低时,可以将一部分所得包含二氧化氯的水溶液送往储罐。此外,如果二氧化氯的制造中断,最终用途可以用来自所述至少一个储罐的二氧化氯继续运行。类似地,如果最终用途停工,可以将所得包含二氧化氯的水溶液全部送往至少一个储罐直至又需要二氧化氯,或者,可以以受控方式停止二氧化氯的制造。

[0015] 在本发明的一个实施方案中,该方法进一步包括将送往所述至少一个储罐的所述包含二氧化氯的水溶液在进入所述储罐之前净化。该净化可包括例如通过吹送空气或任何其它惰性气体从所述水溶液中汽提出二氧化氯气体,然后将二氧化氯吸收到水中以获得送往所述至少一个储罐的净化的水溶液。或者,可以将汽提出的二氧化氯直接吸收到所述至少一个储罐中的二氧化氯水中。该净化还可以包括在汽提之前将水溶液的 pH 提高至例如 6 至 8 的范围。可以通过添加任何种类的碱性物质,例如碱金属氢氧化物,例如氢氧化钠,来提高 pH。

[0016] 通过净化水溶液,可以提高储存稳定性。可除去的杂质的实例包括甲酸、氯单质、无机盐等。

[0017] 在使用多于一个储罐的情况下,可以将净化的包含二氧化氯的水溶液送往第一储罐,并可以将未净化的水溶液送往第二和任选地其它储罐。这样,第一储罐中的二氧化氯就具有非常高储存稳定性,并主要用于在二氧化氯的制造存在较长中断的情况,而第二和或其它储罐中的二氧化氯可用于应对需求和制造的变化。第一储罐中的二氧化氯也可用于需要非常纯的二氧化氯的用途。

[0018] 优选地,所述至少一个储罐具有相当于最终用途中的 6 至 14 小时总消耗的总尺寸。可以例如运行该方法以使在所述至少一个储罐中的平均停留时间为 1 天至 8 周或更久,或 1 周至 5 周。在储罐中的长停留时间是有利的,因为生成的大部分二氧化氯之后可被送往最终用途而不会有不必要的延迟。

[0019] 由于流入所述至少一个储罐的二氧化氯水的量在大多数情况下相对非常低,因此与将生成的所有二氧化氯水送往至少一个储罐的常规制造装置相比,其可以保持在低温下并具有较低能耗。因此,可以有利地将所述至少一个储罐中的二氧化氯水保持在比送入其中的二氧化氯水的温度低的温度下。例如,所述至少一个储罐中的温度可以保持在 0 至 12°C 或 2 至 4°C。储罐的适当数量取决于二氧化氯制造能力,并可以例如为 1 至 4 个,例如 2 或 3 个。

[0020] 一种可能的运行模式包括将所述包含二氧化氯的水溶液送往泵罐、将至少一部分水溶液由泵罐送往最终用途,和根据实际需求,将来自泵罐的一部分水溶液送往所述至少一个储罐。在泵罐中的平均停留时间优选比在所述至少一个储罐中短,并可以例如为 1 至 40 分钟或 2 至 20 分钟。由于停留时间短,因此通常不需要进一步冷却其中的水溶液。在这种运行模式中,直接送往最终用途的二氧化氯水的总平均停留时间在大多数情况下为在泵罐中的平均停留时间加上在送往最终用途的管道中的平均停留时间。

[0021] 所述包含二氧化氯的水溶液的形成包括在优选为酸性的含水反应介质中用甲醇还原氯酸根离子以形成二氧化氯。该反应介质可以例如具有 0.5 至 14N 的酸度。在甲醇单独作还原剂或与任何其它还原剂混合用作还原剂时,可能在之后形成可能在储存时与二氧化氯反应的副产物。可以通过向反应介质中连续供入碱金属氯酸盐(例如氯酸钠)、氯酸或它们的任何混合物来提供氯酸根离子。可以通过向反应介质中连续供入无机酸,如硫酸、盐酸、氯酸或它们的任何混合物,来提供酸。

[0022] 在一个实施方案中,所述包含二氧化氯的水溶液的形成进一步包括从水性反应介质中提取包含二氧化氯的气体和将二氧化氯从所述气体吸收到水中。由于相当大部分的所述包含二氧化氯的水溶液没有长时间储存,因此不必使用于吸收二氧化氯的水保持像常规方法中那样冷,由此节省在进入的工艺水具有较高温度的情况下冷却所需的一部分能量。用于吸收二氧化氯的水的温度可以例如为 0 至 16°C 或 4 至 12°C。

[0023] 形成所述包含二氧化氯的水溶液所需的所有工艺步骤可以如前面提到的文献中所述和如商业工艺(例如 **SVP-LITE[®]**、**SVP-HP[®]**、**SVP[®]-SCW**、**SVP[®]-HClO₃**、**SVP[®] Total HCl**、**HP-A[®]**、Mathieson、Solvay、R2、R3、R8、R10)和综合二氧化氯/氯酸盐工艺中所述那样运行。因此,可以在以亚大气压和结晶条件运行的单容器工艺中、以及在以基本大气压和非结晶条件运行的工艺中形成二氧化氯。

[0024] 在本发明的一个实施方案中,该方法在结晶条件下运行。下面描述运行这种方法的一种模式:

[0025] 使反应介质在反应器中保持在亚大气压下,通常为大约 8 至大约 80kPa 绝对压力。以足以使反应介质的温度保持在沸点(根据压力,通常为大约 15 至大约 100°C)的速率使反应介质循环经过循环导管和加热器(常称作“再沸器”)并回到反应器。将氯酸钠水溶液、酸(例如硫酸或盐酸)和还原剂(例如甲醇)的进料流供入循环导管的各种位置,如果适当,也可以直接将其供入反应器。也可以将进料流的一个或多个预混合。反应介质中保持的氯酸盐

浓度可以在宽限度内变动,例如大约 0.25 摩尔 / 升至饱和。反应介质的酸度优选保持在大约 0.5 至大约 12N。在反应介质中,氯酸钠、还原剂和酸反应,形成二氧化氯、所述酸的钠盐(例如硫酸钠)和取决于所用还原剂的任选其它副产物。将二氧化氯和其它气态产物与蒸发水一起以气体形式取出。所述酸的钠盐根据反应介质的酸度作为基本中性或酸性的盐沉淀,并通过使反应介质循环经过过滤器而以盐饼(例如 Na_2SO_4 (固)或 $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ (固))的形式取出。将从反应器中取出的气体送往冷却器,然后送往吸收器,向吸收器供应溶解二氧化氯的水,以形成二氧化氯水,并将未溶解的气体组分以气体形式取出。将在吸收器中获得的至少一部分二氧化氯水在少于 60 分钟的平均停留时间内送往最终用途。

[0026] 在本发明的另一实施方案中,该方法以非结晶法运行。下面描述运行这种方法的一种模式:

[0027] 初级反应器将反应介质保持在非沸腾条件下。氯酸钠水溶液、硫酸和还原剂(例如过氧化氢)的进料流单独或作为其中两种或更多种的混合物进入初级反应器,同时将惰性气体(例如空气)吹入底部。在反应介质中,氯酸钠、还原剂和酸反应,形成二氧化氯、所述酸的钠盐和取决于所用还原剂的任选其它副产物。将二氧化氯和其它气态产物与惰性气体一起以气体形式取出。将贫化的反应介质送往次级反应器,也向该次级反应器供应还原剂和惰性气体(例如空气)的进料流。在此也在反应介质中产生二氧化氯,将其与惰性气体一起和与其它气态产物一起以气体形式取出,并将贫化的反应介质送往汽提器,向该汽提器供应惰性气体,例如空气,以从该液体中除去基本所有气体。反应器内保持的绝对压力优选为大约 50 至大约 120kPa,最优选在基本大气压下,优选温度为大约 30 至大约 100℃。反应器中反应介质的酸度优选保持在大约 4 至大约 14N。反应介质中的碱金属氯酸盐浓度在第一反应器中优选保持在大约 0.05 摩尔 / 升至饱和,在第二反应器中优选为大约 9 至大约 75 毫摩尔 / 升。将来自初级和次级反应器和汽提器的气体送往如结晶法中那样运行的吸收器。将在吸收器中获得的至少一部分二氧化氯水在少于 60 分钟的平均停留时间内送往最终用途。

[0028] 借助示意性显示本发明不同实施方案的附图 1 和 2 进一步图解本发明。

[0029] 参照图 1,通过任何方法,例如如上所述的方法,连续生成二氧化氯,并将其作为气体 ClO_2 (气)送往吸收塔 1,在此其被水 H_2O (液)吸收,并获二氧化氯水溶液,被称作二氧化氯水。借助吸收泵 2 将二氧化氯水送往具有相对较短停留时间的泵罐 3,并借助二氧化氯进料泵 5 将其进一步经由管道 4 送往最终用途 6,例如纸浆厂的漂白装置。从吸收塔 1 中排出未吸收的气体 G。当对二氧化氯的需求低于实际产量时,将一部分二氧化氯水经由管道 7 送往二氧化氯水储罐 10。借助储存循环泵 8 使储罐 10 中的二氧化氯水循环经过冷却器 9,由此使其保持在低温。如果存在多于一个储罐,可以将它们平行布置,并可以一次冷却一个或一起冷却。当对二氧化氯的需求量高于实际产量时,将二氧化氯水从储罐 10 经由管道 11 送往泵罐 3,然后进一步送往最终用途。该方法也可以以没有泵罐的类似方式运行。

[0030] 参照图 2,生成二氧化氯,并在第一吸收塔 1 中获得其水溶液,借助吸收泵 2 将其送往泵罐 3,和如联系图 1 所述借助二氧化氯进料泵 5 进一步经由管道 4 送往最终用途 6。当对二氧化氯的需求量低于实际产量时,一部分二氧化氯水经由管道 7 输送,然后进一步分成两份。将一份送往汽提器 20,在此借助空气 25 汽提出气态二氧化氯。任选地,可以首先将送往汽提器 20 的二氧化氯水的 pH 调节至在 6 至 8 的范围内,以降低酸性杂质的挥发

性。将气态二氧化氯经由管道 21 送往第二吸收塔 22, 在此其被吸收到水中, 以形成净化的二氧化氯水, 将其经由管道 23 和通过泵 24 送往第一储罐 10A。将料流 7 的另一份(在大多数情况下其大于第一份)送往第二储罐 10B。与第二储罐 10B 中的二氧化氯水相比, 第一储罐 10A 含有具有较高纯度和由此较高储存稳定性的二氧化氯水。从储罐 10A、10B 中排出汽提器 20 中所用的空气 25, 以回收从其中的二氧化氯水中脱气的二氧化氯。将出自汽提器 20 的残留液体经由管道 26 和泵 27 送往第一吸收塔 1, 以回收其中的任何二氧化氯。也可以通过将其送往最终用途来利用其中的残留二氧化氯。将来自第二吸收塔 22 的未被吸收的气体经由管道 28 送往第一吸收塔 1, 以回收其中的任何二氧化氯。借助储存循环泵 8A、8B 使各储罐 10A、10B 中的二氧化氯水循环经过冷却器 9A、9B, 由此将它们保持在低温。当对二氧化氯的需求高于实际产量时, 将二氧化氯水从第二储罐 10B 和 / 或第一储罐 10A 经由管道 11 送往泵罐 3, 然后进一步送往最终用途。如果需要, 也可以将二氧化氯经由管道 29 从第一储罐 10A 送往第二储罐 10B, 或反之亦然。在大多数情况下, 有利地利用来自第二储罐 10B 的二氧化氯水, 以符合正常的需求量变化。第一储罐 10A 中的二氧化氯水更稳定, 通常只需要对其进行非常少的净化。

[0031] 在无意构成限制的下述实施例中进一步例证本发明。除非另行指明, 份数和 % 分别涉及重量份和重量 %

[0032] 实施例

[0033] 实施例 1

[0034] 将浓度为大约 $5\text{g}/\text{dm}^3$ 但不含甲酸、甲醇和氯的二氧化氯溶液从 Mathieson 装置的吸收器收集到 1 升深棕色玻璃瓶中。在无任何添加的样品中和在每克二氧化氯已添加大约 0.15 克甲酸的样品中测量二氧化氯稳定性。该瓶子储存在温度 23°C 的暗室中。在 22 天期间内在 1、3 和 22 天后以分光光度法测量各样品中的 ClO_2 含量。结果显示在下表中:

[0035] 表 1

[0036]	储存时间 (天)	无添加物的 ClO_2 水 % 残留 ClO_2	添加有甲酸的 ClO_2 水 % 残留 ClO_2
	0	100	100
	1	99.4	98.1
	3	95.5	93.4
	8	96.2	93.6
	22	95.0	88.5

[0037] 可以看出二氧化氯损耗速率在第一天高于此后的时间。还可以看出甲酸(来自使用甲醇作为还原剂的方法的二氧化氯水中的常见杂质)的存在增大了二氧化氯的损失。在 8 天后测得的浓度比 3 天后的浓度高, 这可能在分析的误差容限内。

[0038] 实施例 2

[0039] 在 **SVP®** 工艺反应器中通过用甲醇还原氯酸钠制造二氧化氯, 所述反应器在 20kPa 绝对压力和 78°C 运行。添加的氯酸钠的量平均为每吨二氧化氯 1.669 吨氯酸钠。反应介质的酸度为 6N。将生成的气态二氧化氯吸收在水中以形成二氧化氯水溶液, 在到达其

最终用途(在 8-12 小时的时间内)之前将其送去储存。配置根据本申请的设置,其中将生成的二氧化氯水溶液在少于 30 分钟内送往其最终用途。在下表 2 中可以清楚看出,只需要添加平均 1.623 吨氯酸钠 / 吨二氧化氯就能在最终用途中实现相同量的生成的二氧化氯水溶液。

[0040] 表 2

[0041]

月	消耗 (吨氯酸钠/吨二氧化氯)	三个月的平均值 (吨氯酸钠/吨二氧化氯)
改变前 3 个月	1.681	1.669
改变前 2 个月	1.657	
改变前 1 个月	1.669	
改变后 1 个月	1.627	1.623
改变后 2 个月	数据不可得	
改变后 3 个月	1.618	
改变后 4 个月	1.624	

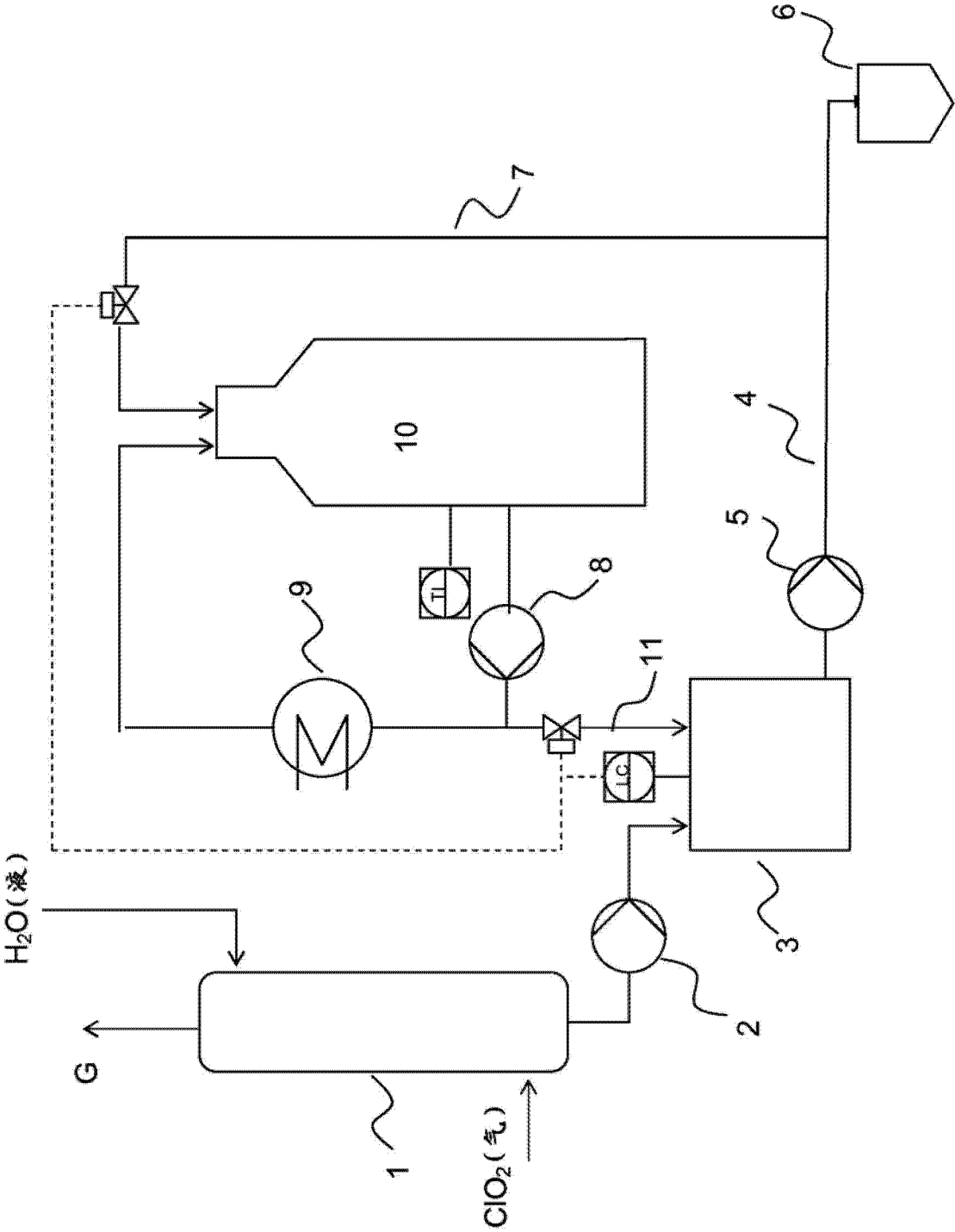


图 1

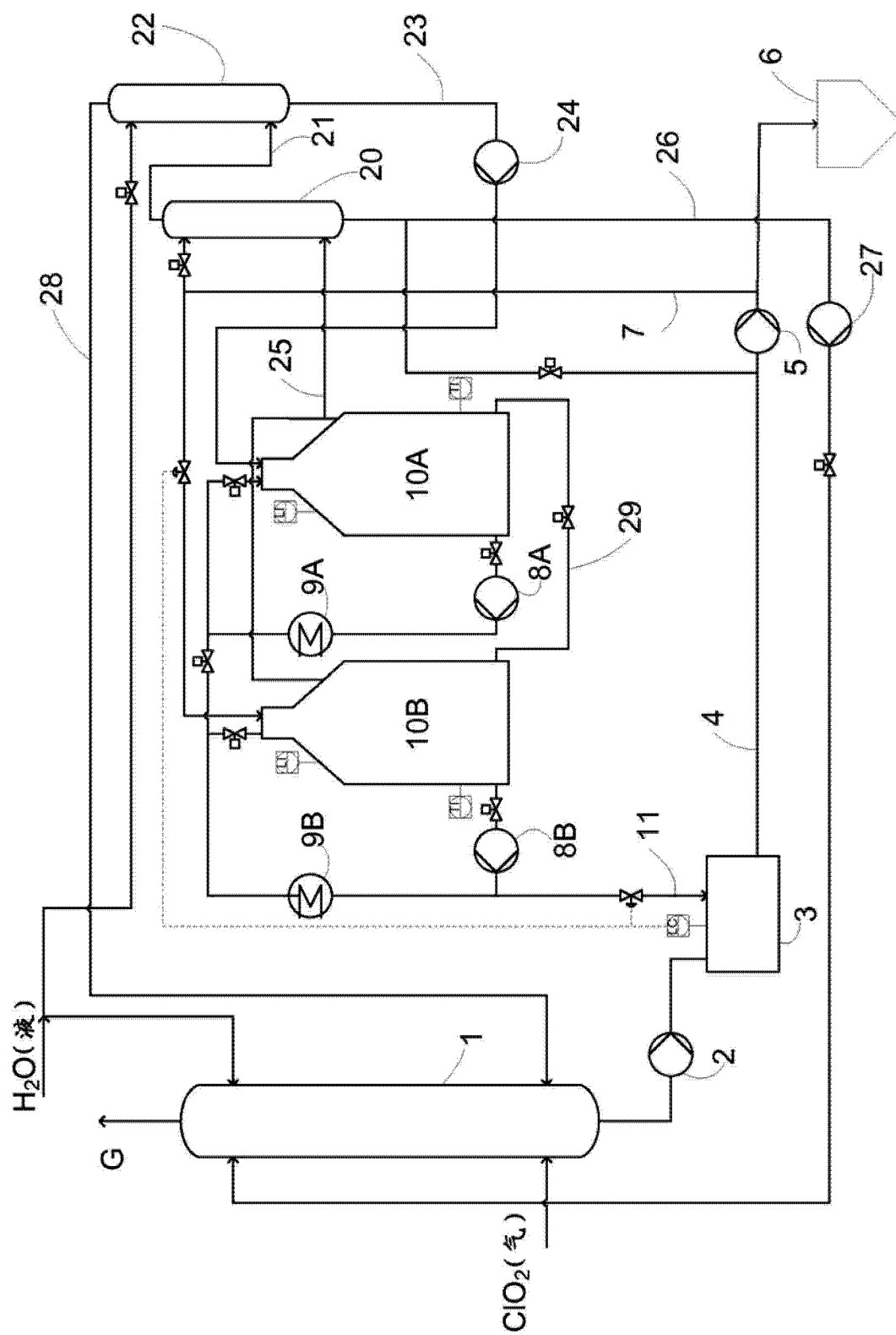


图 2