[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
C01B 11/02

# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 98105733.0

[45] 授权公告日 2004 年 9 月 22 日

[11] 授权公告号 CN 1167608C

[22] 申请日 1998.3.19 [21] 申请号 98105733.0

[30] 优先权

[32] 1997. 3.20 [33] US [31] 821164

[71] 专利权人 阿克佐诺贝尔公司

地址 荷兰阿纳姆

[72] 发明人 J·藤尼

审查员 崔 震

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所

代理人 李华英

权利要求书 2 页 说明书 6 页

[54] 发明名称 生产二氧化氯的方法

[57] 摘要

本发明涉及一种生产二氧化氯的方法，它是通过用过氧化氢还原剂在管状反应器中还原氯酸盐离子，优选在一无机酸存在下，其中优选在反应器中从氯酸盐到二氧化氯的转化程度在约 75％以上，优选从约 80 到 100％。

ISSN1008-4274

知识产权出版社出版

1.一种用过氢化氢作还原剂在管状反应器中还原氯酸根离子连续生产二氧化氯的方法，其特征在于包含步骤:

(a)在管状反应器的一端进料过氧化氢，和一种金属氯酸盐或氯酸或其混合物，形成一反应混合物;

(b)在所述管状反应器中还原反应混合物中的氯酸盐离子生成二氧化氯；和

(c)在所述管状反应器的另一端回收含二氧化氯的产物;

其中加入到管状反应器中的 $H_2O_2$: $ClO_3^-$的摩尔比是从 0.5: 1 到 2: 1。

2.一种如权利要求 1 所要求的方法，其中在所述反应器中从氯酸盐到二氧化氯的转化程度从 75％到 100％。

3.一种如权利要求 1 所要求的方法，其中加入到管状反应器中的 $H_2O_2$: $ClO_3^-$的摩尔比从 0.5: 1 到 1: 1。

4.一种如权利要求 1－3 中任何一个所要求的方法，其中步骤（a）包括加入一金属氯酸盐和一无机酸。

5.一种如权利要求 1－3 中任何一个所要求的方法，其中步骤（a）还包括向管状反应器中进料浓度从 70 到 96 重量％的硫酸。

6.一种如权利要求 5 所要求的方法，其中硫酸进料温度从 20 到 50 ℃。

7.一种如权利要求 5 所要求的方法，其中生产每千克 $ClO_2$ 加入 $H_2SO_4$ 从 2 到 10 千克。

8.一种如权利要求 7 所要求的方法，其中生产每千克 $ClO_2$ 加入 $H_2SO_4$ 从 3 到 5 千克。

9.一种如权利要求 1－3 中任何一个所要求的方法，其中基本上没有步骤（c）产物中未反应的氯酸盐或无机酸再循环回反应器。

10.一种如权利要求 1－3 中任何一个所要求的方法，其中管状反应器的内径从 25 到 250mm。

11.一种如权利要求 1－3 中任何一个所要求的方法，其中管状反应器长度对内径的比例从 12：1 到 1：1。

12.一种如权利要求 1－3 中任何一个所要求的方法，其中管状反应器中的压力从 125 到 900mmHg，即从 16.7 到 120KPa。

13.一种如权利要求 1－3 中任何一个所要求的方法，其中整个反应器中的反应混合物含从 0 到 2 摩尔/升的氯酸根离子和从 3 到 10 摩尔/升的硫酸。

14.一种如权利要求 13 所要求的方法，其中整个反应器中的反应混合物含从 0 到 0.1 摩尔/升的氯酸根离子。

15.一种如权利要求 1－3 中任何一个所要求的方法，其中在管状反应器中的反应混合物是在没有任何明显的浓度梯度下进行反应的。

16.一种如权利要求 1－3 中任何一个所要求的方法，其中没有明显量的氯离子加入到反应器中。

# 生产二氧化氯的方法

本发明涉及一种用过氧化氢做还原剂，在管状反应器中还原氯酸根离子生产二氧化氯的方法。

二氧化氯主要用于纸浆漂白，但其也用于其它应用如水纯化、脂肪漂白或从工业废料中除去苯酚的兴趣正日益增长。由于二氧化氯对贮藏不稳定，所以它必须就地生产。

二氧化氯的大规模生产通常是由碱金属氯酸盐或氯酸与还原剂如氯离子、甲醇或过氧化氢在低于一个大气压下反应完成的，例如，象在欧洲专利 445493、美国专利 5091166 和美国专利 5091167 中所述。这些方法非常高效，但只适合大规模生产，例如在纸浆厂要消耗相当大量的二氧化氯进行漂白。在小规模的使用中，例如水纯化，二氧化氯通常是由亚氯酸钠与酸反应生产的。

欧洲专利 612686 公开了由碱金属氯酸盐和过氧化氢基本上在大气压力下生产二氧化氯。

美国专利 5376350 公开了一种由氯酸根离子和还原剂在适合小规模生产的活塞式流动反应器中生产二氧化氯的方法。虽然此方法运作很好，但仍希望进一步提高效率。

本发明的一个目的就是提供一种改进的适合金属氯酸盐或氯酸和还原剂小规模生产二氧化氯的方法。尤其，其目的之一是在仅需很小空间的反应器中提供一种二氧化氯产率高而化学药品消耗低的方法。这些目的是通过在管状反应器中用过氧化氢作还原剂还原氯酸根离子连续地生产二氧化氯的方法实现的，优选在无机酸的存在下，最优选硫酸，其中在反应器中优选的氯酸盐转化成二氧化氯的程度为约 75 % 以上，优选从约 80 到 100 %，最优选从约 95 到 100 %。

根据本发明的一个方面，此方法包含的步骤是:

(a)在管状反应器的一端进料过氧化氢和一种金属氯酸盐或氯酸或它们的

混合物，和任选的一种无机酸，形成一反应混合物；

(b)在所述管状反应器中还原反应混合物中的氯酸根离子生成二氧化氯，其中在所述反应器中氯酸盐转化成二氧化氯的程度为从约 75 % 到 100 %；和

(c)在所述管状反应器的另一端回收含有二氧化氯的产物。

根据本发明的另一方面，此方法包含的步骤是：

(a)在管状反应器的一端进料过氧化氢和一金属氯酸盐或氯酸或它们的混合物，和任选的一无机酸，形成一反应混合物，其中加入反应器中的 $H_2O_2$： $CO_3^-$ 的摩尔比是从约 0.5： 1 到约 2： 1，优选从约 0.5： 1 到约 1： 1；

(b)在所述管状反应器中还原反应混合物中的氯酸根离子生成二氧化氯；和

(c)在所述管状反应器的另一端回收含有二氧化氯的产物。

在步骤（ a ）中，特别优选进料过氧化氢，一种金属氯酸盐、优选碱金属氯酸盐如氯酸钠，和一种无机酸，优选硫酸。为了实现高的氯酸盐转化程度，通常建议以超过化学计算量数量加入过氧化氢，其为每摩尔 $CO_3^-$ 0.5 摩尔 $H_2O_2$。但是却令人惊奇地发现太多的过氧化氢对氯酸盐的转化有负作用。

根据本发明的另一方面，此方法包含的步骤是：

(a)在管状反应器的一端进料过氧化氢，一种金属氯酸盐，优选碱金属氯酸盐如氯酸钠，和硫酸，形成一反应混合物，其中硫酸进料浓度从约 70 到约 96 % 重量%，优选从约 75 到约 85 重量%，而且优选的温度从约 0 到 100 ℃，最优选从约 20 到约 50 ℃；

(b)在所述管状反应器中还原反应混合物中的氯酸根离子生成二氧化氯；和

(c)在所述管状反应器的另一端回收含二氧化氯的产物。

已经发现，如果硫酸进料的浓度在指定范围，不需外部加热或冷却，来自稀释的能量足以使反应器绝热运行。还发现，指定的温度范围有利于此方法的稳定运行。

根据本发明的又一方面，此方法包含的步骤是：

(a)在管状反应器的一端进料过氧化氢，一金属氯酸盐、优选碱金属氯酸盐如氯酸钠，和硫酸，形成一反应混合物；

(b)在所述管状反应器中还原反应混合物中的氯酸根离子生成二氧化氯；和

(c)在所述管状反应器的另一端回收含二氧化氯的产物，其中每生产 1 千克 $ClO_2$ 加入硫酸从约 2 到约 10 千克，优选从约 3 到约 5 千克。令人惊奇地发现，尽管加入了相对较低量的硫酸，仍可实现约 75 % 以上的氯酸盐转化程度。

根据一特别优选的实施方案，本发明涉及一种用过氧化氢还原剂在管状反应器中还原氯酸根离子生产二氧化氯的方法，包含的步骤是：

(a)在管状反应器的一端进料过氧化氢，一种金属氯酸盐，优选碱金属氯酸盐如氯酸钠，和硫酸，形成一反应混合物，其中加入反应器中的 $H_2O_2$：$ClO_3^-$ 的摩尔比从约 0.5： 1 到约 2： 1，优选从约 0.5： 1 到约 1： 1，而且其中硫酸进料浓度从约 70 到约 96 重量%，优选从约 75 到约 85 重量%，并且优选的温度从约 0 到约 100 ℃，最优选从约 20 到约 50 ℃；

(b)在所述管状反应器中还原反应混合物中的氯酸根离子生成二氧化氯；和

(c)在所述管状反应器的另一端回收含二氧化氯的产物，其中每生产 1 千克 $ClO_2$ 加入硫酸从约 2 到约 10 千克，优选从约 3 到约 5 千克。

显然可合并上述所有方面和实施方案的特征。现在将叙述本发明的所有方面和实施方案中其它特别优选的特征。

回收的产物含有二氧化氯、氧和一种任选的无机酸的金属盐。通常它还含有未反应的化学品如无机酸和少量氯酸根离子。但是，已发现可以避免任何显著的氯的生成。

操作时优选不从产物中循环未反应的化学品如氯酸盐或硫酸再回到反应器。在很多的应用中，全部产物混合物可不经分离地使用，如在水纯化中。另一选择是分离气体产物，即二氧化氯和氧，并用含氯酸盐的液体做为另一二氧化氯发生器的进料，如在前述欧洲专利 445493、美国专利 5091166 和美国专利 5091167 中所述的方法。

尽管理想的管状反应器通常是在具有活塞式流动的无任何反混中进

行的，但是已发现本发明的方法是非常有效的，即使它是在反应器中没有任何明显的浓度梯度的进行的。

在整个反应器中的反应混合物优选含从0到约2、最优选从0到约0.1摩尔/升的氯酸根离子，和从约3到约10、最优选从约4到约6摩尔/升的硫酸。优选保持氯酸根和硫酸根的浓度低于饱和，以避免其金属盐的结晶。

所有进料的化学品，即过氧化氢、金属氯酸盐或氯酸和无机酸优选以水溶液的形式供给。已发现体系中太多的水增加能耗并降低化学效率，而太少的水导致稳定性的丧失。因此，过氧化氢料液优选浓度从约30到约70重量%，最优选从约40到约60重量%。氯酸盐料液、优选碱金属氯酸盐如氯酸钠的适宜浓度从约0.5摩尔/升到饱和，优选从约3到约6摩尔/升，最优选从约4.5到约5.5摩尔/升。无机酸料液、优选硫酸，优选浓度从约50到约96重量%，最优选从约75到约85重量%。优选不加入任何明显量的氯离子至反应器中，除了总是以杂质的形式存在于氯酸盐进料中的氯化物之外。优选通常所用的不额外加入氯化物的碱金属氯酸盐，通常含低于约0.5、经常低于约0.05、优选低于约0.02，最优选低于约0.01重量%的碱金属氯化物，按在$NaClO_3$中的NaCl计算。

已发现通过高的操作压可提高化学效率，尽管太高的压力可能导致高的二氧化氯分压从而出现安全问题。反应器中适宜的压力从约125到约900mmHg（大约16.7到约120KPa），优选从约350到约760mmHg（约46.7到约101KPa），最优选从约500到约650mmHg（约66.7到约86.7KPa）。二氧化氯的分压被氧和/或反应器中形成的水蒸汽进一步降低。尽管通常不需要，但也可额外提供惰性气体如空气。温度优选保持在从约30℃到反应混合物的沸点，最优选在沸点附近。

已发现反应试剂混合的程度影响效率，并且优选氯酸盐进料在反应器入口处基本均匀地分散于无机酸中，以避免在反应器截面上任何明显的径向浓度梯度。还优选氯酸盐进料在被分散进无机酸之前与过氧化氢混合。为了最大限度降低径向浓度梯度，已发现使用内径从约25到约250mm，优选从约70到约130mm的管状反应器是有利的。

令人惊奇地发现在一比较短的管状反应器中、优选的长度从约50

到约 500mm，最优选从约 100 到约 300mm 可实现非常高的二氧化氯生产速率，优选从约 0.2 到约 7 千克/小时，最优选从约 0.45 到约 4.5 千克/小时，和高的氯酸盐转化程度。还发现使用长度对内径的比例为从约 12：1 到约 1： 1 的管状反应器是有利的，最优选从约 3： 1 到约 1.5： 1。在反应器中适宜的平均停留时间从约 1 到约 100 分钟，优选从约 4 到约 40 分钟。

小规模的生产车间通常仅包括一个管状反应器，但也可以安排几个，例如最多并联约 10 个管状反应器，例如就象一束管子。

现在本发明将连同下面的实施例进一步叙述，然而，它们不能解释为限制本发明的范围。

实施例 1：根据本发明的一种方法，它是通过连续地向内径 100mm 和长度 300mm 的管状反应器中进料 45 毫升/分钟的 5M 氯酸钠水溶液，46 毫升/分钟的 78 重量% 的硫酸和 10 毫升/分钟的 50 重量% 的过氧化氢进行的。反应器是在 630mmHg 压力和 50 ℃温度下操作的。在 $H_2O_2$ 对 $NaClO_3$ 的不同摩尔比下进行的实验表明氯酸盐的转化程度受到很大影响，如下表中所显示的：

| 摩尔比 $H_2O_2$:$NaClO_3$ | Kg$H_2O_2$ 每 Kg $ClO_2$ | $ClO_2$ 生产速率 (千克/小时) | $ClO_3$ 转化程度 (%) |
|---|---|---|---|
| 0.75 | 0.38 | 0.91 | 98 |
| 0.76 | 0.38 | 0.91 | 99 |
| 0.78 | 0.38 | 0.91 | 100 |
| 0.82 | 0.39 | 0.86 | 97 |
| 1.19 | 0.95 | 0.91 | 63 |
| 2.40 | 1.70 | 0.86 | 70 |

实施例 2：一种在两个 300mm 长的不同管状反应器中进行的方法。反应器的内径分别是 100 和 150mm。连续地向反应器中进料 5M 氯酸钠水溶液， 78 重量% 的硫酸和 50 重量% 的过氧化氢。反应器在 630mmHg 压力和 60 ℃温度下操作。已发现反应器的大小影响氯酸盐转化温度，如下表所示：

| 反应器内径 (mm) | Kg$H_2SO_4$每 Kg $ClO_2$ | $ClO_2$生产速率 (千克/小时) | $ClO_3$转化程度 (%) |
|---|---|---|---|
| 150 | 5.97 | 0.91 | 83 |
| 150 | 7.14 | 3.75 | 84 |
| 100 | 5.36 | 2.70 | 93 |
| 100 | 4.60 | 0.87 | 97 |

实施例 3：一种通过连续地向内径 100mm 和长度 300mm 的管状反应器中进料 5M 氯酸钠水溶液， 78 重量％的硫酸和 50 ％重量％的过氧化氢进行的方法。反应器是在 630mmHg 压力和 60 ℃温度下操作的。改变硫酸进料的量以获得反应器中反应混合物的不同组成。结果示于下表：

| $[H_2SO_4]$ (m) | $[NaClO_3]$ (M) | $NaClO_3$毫升/分钟 | $H_2SO_4$毫升/分钟 | $H_2O_2$毫升/分钟 | $ClO_2$生产速率(千克/小时) | $ClO_3^-$转化程度(%) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 4.59 | 0.040 | 22.7 | 20.4 | 5.1 | 0.45 | 100 |
| 4.77 | 0.000 | 22.7 | 20.4 | 5.1 | 0.45 | 98 |
| 5.20 | 0.003 | 22.7 | 20.4 | 5.1 | 0.45 | 100 |
| 5.59 | 0.140 | 113.7 | 130.0 | 25.5 | 2.27 | 94 |
| 5.37 | 0.120 | 113.7 | 130.0 | 25.5 | 2.27 | 94 |
| 6.25 | 0.045 | 113.7 | 130.0 | 25.5 | 2.13 | 97 |
| 6.30 | 0.065 | 113.7 | 130.0 | 25.5 | 2.18 | 96 |