NORGE

Utlegningsskrift nr. 116846

Int. Cl. C 01 b 11/02 Kl. 12i-11/02

STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN

Patentsøknad nr. 159.152 Inngitt 30.VII 1965
Løpedag -
Søknaden alment tilgjengelig fra 1.VII 1968
Søknaden utlagt og utlegningsskrift utgitt 2.VI 1969
Prioritet begjært fra: 13.VIII-64 Storbritannia, nr. 33.092/64

Electric Reduction Company of Canada, Ltd.,
137 Wellington Street West, Toronto, Ontario, Canada.

Oppfinner: William Howard Rapson, 53 Pine Crescent, Toronto, Ontario, Canada.

Fullmektig: Mag. scient. Per Aubert.

Fremgangsmåte til kontinuerlig fremstilling av klordioksyd og klor.

Foreliggende oppfinnelse vedrörer en fremgangsmåte til kontinuerlig fremstilling av klordioksyd og klor.

Klordioksyd har vært og blir produsert sammen med noe klor ved kontinuerlig innföring av en vandig opplösning bestående av natriumklorat, natriumklorid og konsentrert svovelsyre i en reaksjonsbeholder. Klor og klordioksyd fremstilt på denne måte fjernes fra den reagerende opplösning av en luftström eller ved hjelp av evakuering og de andre reaksjonsproduktene og syreoverskuddet som må til for å bevirke en reaksjonsutvikling med en tilstrekkelig höy overlöpshastighet fra reaksjonsbeholderen, blir kassert eller gjenvunnet. Reaksjonsforlöpet kan uttrykkes ved fölgende ligninger:

$NaClO_3 + NaCl + H_2SO_4 \longrightarrow ClO_2 + 1/2\ Cl_2 + Na_2SO_4 + H_2O$ ....(1)

$NaClO_3 + 5NaCl + 3H_2SO_4 \longrightarrow 3Cl_2 + 3Na_2SO_4 + 3H_2O$ .....(2)

Reaksjon (1), som forårsaker en maksimum produksjon av ClO_2, begunstiges av en ekvimolekulær mengde $NaClO_3$ og NaCl. Andre syrer enn H_2SO_4 kan benyttes.

Idet denne prosess virker meget effektivt, 95% eller mer av det tilsatte natriumklorat blir omdannet til klordioksyd når $NaClO_3$ og NaCl forekommer i omtrent ekvimolekylære mengder, må reaksjonsopplösningen hele tiden ha en höy surhetsgrad, ca. 10-normal i tilfelle av svovelsyre hvis alt kloratet og kloridet skal reagere, for å gjöre tapet av disse reaktanter i den utströmmende opplösning så liten som mulig. Dette betyr at ca. 3.2 kg svovelsyre går tapt i den utströmmende opplösning sammen med ca. 2.1 kg natriumsulfat per kg fremstilt klordioksyd.

I situasjoner hvor den utströmmende syre og natriumsulfat kan gjenvinnes og brukes på en nyttig måte, er denne prosess meget ökonomisk og blir meget benyttet. For eksempel i en kraftmassefabrikk hvor klordioksyd til bleking av papirmasse blir produsert på denne måte, blir ofte den utströmmende syre benyttet til surgjöring av talloljesåpe for fremstilling av tallolje. Etter å ha skilt av talloljen, föres den vandige opplösning inn i kraftmassefabrikkens kjemiske gjenvinningssystem og får dermed utnyttet natriumsulfatet i den utströmmende opplösning.

I andre situasjoner hvor syreverdien ikke kan gjenvinnes på en slik måte, kan den utströmmende opplösning föres direkte inn i kraftmassefabrikkens kjemiske gjenvinningssystem for å gjenvinne verdien av natriumsulfatet.

I noen tilfeller er syren også verdifull i og med at den medvirker til å opprettholde sulfiditeten i kokevæsken. I andre tilfeller ansees syren som unödvendig og har ingen verdi.

Det har videre vært forslag om å krystallisere et surt natriumsulfat fra den utströmmende opplösning fra reaksjonsbeholderen, og tilbakeföre den resulterende modervæsken. Et slikt forslag forekommer i kanadisk patent nr. 543 589. Foreliggende oppfinnelse er basert på den oppfatning at det er mulig å utföre den type prosess, i det följende kalt Rapson-prosessen, beskrevet i det nevnte kanadiske patent, ved så lave vannkonsentrasjoner i forhold til $NaClO_3$ og NaCl i fremstillingsanordningen, at fast natriumsalt av svovelsyre bunnfelles innen fremstillingsanordningen.

I forbindelse med oppfinnelsen er det nå oppdaget at det er mulig å drive ikke bare like ökonomisk, men med forbedrede ökonomiske vilkår, sammenlignet med den nåværende Rapson-prosess, ved följende prosesstrinn: valg av betingelser fra de mange betingelser foreslått i nevnte kanadiske patent, som vil före til fellingen av et natriumsalt av svovelsyre innen fremstillingsanordningen, og uavbrutt eller periodisk fjerning av bunnfallet fra fremstillingsanordningen. Denne fremgangsmåte gjör det mulig for gjenvinningen av sulfatverdien å bli utfört ved hjelp av en enklere prosess, som krever mindre utstyr enn det som er foreslått hittil.

Ifölge foreliggende oppfinnelse er det således tilveiebragt en fremgangsmåte til kontinuerlig fremstilling av klordioksyd og klor med gjenvinning av alkalimetallsalt, som omfatter kontinuerlig tilsetning av et alkalimetallklorat, et alkalimetallklorid og en sterk syre til en reaksjonsbeholder i de mengder som er nödvendige for å utvikle klordioksyd og klor fra reaksjonsblandingen, og hvor kloratkonsentrasjonen i reaksjonsblandingen er fra 0.005 til 3 molar, kloridkonsentrasjonen er fra 0.001 til 2 molar og svovelsyrekonsentrasjonen er fra 1 til 6 molar, opprettholdelse av en temperatur i reaksjonsblandingen som er höy nok til å sikre utvikling av klordioksyd og klor fra reaksjonsblandingen, men ikke så höy at klordioksydet spaltes, idet vann fordampes fra reaksjonsblandingen med en hastighet som er tilstrekkelig til å bevirke krystallisering av alkalimetallsaltet av syren i reaksjonsbeholderen, kjennetegnet ved at fordampningen oppnåes ved at det holdes et partielt vanndamptrykk i reaktoren, hvilket oppnåes på i og for seg kjent måte, enten ved å regulere totaltrykket eller ved å före en törr gass gjennom reaktoren.

For å sikre at krystallisering av saltet finner sted i utviklingsbeholderen, må vannets partialtrykk i denne være under atmosfæretrykket. Dette bevirkes fortrinnsvis ved å opprettholde et partielt vakuum i utviklingsbeholderen. Til dette formål kan det med fordel benyttes et vann-injektor-strålerör, i hvilket vannet tjener til å frembringe det nödvendige vakuum, til å kondensere vanndampen og til å löse opp klordioksyd og klor som er dannet, for dermed å gi en opplösning som kan benyttes direkte til bleking av papirmasse eller til andre formål, som f.eks. vannbehandling. Vanndampen som kokes av i utviklingsbeholderen, tjener til å fortynne ClO_2 og således gjöre risikoen for en eksplosiv spaltning så liten som mulig.

Istedenfor å oppnå det for vannet önskede partialtrykk ved

hjelp av et partielt vakuum, kan det benyttes en ström av en inert gass, som f.eks. luft eller nitrogen ved atmosfæretrykk. Denne metode har imidlertid den ulempe at ClO_2 blir sterkt fortynnet med den inerte gass. En tredje mulighet er å oppnå det önskede partialtrykk ved hjelp av en inert gass ved et trykk som ligger mellom atmosfæretrykket og det som ville være nödvendig hvis ingen inert gass ble tilfört. I dette tilfelle trenges det en mindre mengde inert gass pro rata, og följelig blir ClO_2 mindre fortynnet.

Alkalimetallsaltene som benyttes i fremgangsmåten er normalt natriumsalter. Natriumkloratet og natriumkloridet kan tilsettes som en vandig opplösning inneholdende et hvilket som helst forhold av de to reaktanter eller som to opplösninger hver for seg. Det er også mulig å tilsette disse salter i törr tilstand. I hvertfall settes disse reaktanter kontinuerlig til reaksjonsbeholderen. En adskilt ström av den sterke syre (som normalt er svovelsyre med hvilken som helst önsket konsentrasjon), inkludert konsentrasjoner over 100%, det er opplösninger som inneholder opplöst SO_3 i svovelsyre, settes også kontinuerlig til reaksjonsbeholderen. Sammensetningen til opplösningen i beholderen kan varieres over et stort område med hensyn til surhetsgrad, kloratkonsentrasjon og kloridkonsentrasjon, og kan opprettholdes ved forskjellige temperaturer som varierer over et meget stort område. Kloratkonsentrasjonen i den reagerende opplösning kan eksempelvis være i området fra 0.005 til 3 molar, kloridkonsentrasjonen kan være i området fra 0.001 molar til 2 molar, svovelsyrekonsentrasjonen kan være fra 1 til 6 molar og temperaturen til den reagerende opplösning kan være mellom $-25^{\circ}C$ og $+100^{\circ}C$, forutsatt at den er lavere enn den ved hvilken dannet ClO_2 i noen grad ville spaltes ved de forhold som råder i utviklingsbeholderen. For hver temperatur og hver sammensetning av opplösningen, vil det kreves et spesielt partialtrykk for vann i reaksjonsbeholderen for å fordampe vannet med den nödvendige hastighet. Tilföringshastigheten av total energi i systemet forholder seg til temperaturen som er valgt, det tilsvarende vakuum, systemets geometri, hastigheten med hvilken vann tilsettes systemet etter at "Steady state" forhold er oppnådd, og hastigheten med hvilken vannet fjernes i form av krystallvann.

Ved å velge passende forhold for temperatur, surhetsgrad og konsentrasjon av natriumklorat og klorid i reaksjonsopplösningen, kan den faste fase som utkrystalliseres være $NaHSO_4$, $NaHSO_4 \cdot H_2O$,

$Na_3H(SO_4)_2$ eller $Na_3H(SO_4)_2 \cdot H_2O$. Krystallene kan fjernes fra reaksjonsbeholderen i form av en gröt, skilles fra væsken ved filtrering eller sentrifugering og vaskes med vann hvis nödvendig, idet den vandige opplösning föres tilbake til reaksjonsbeholderen-evaporator-krystallisatoren.

Ved utförelsen av prosessen velges forholdet klorat til klorid i tilförsel, ifölge det önskede forhold ClO_2 til Cl_2 i produktet. Faktoren som bestemmer hvilket sulfat som blir dannet er svovelsyrekonsentrasjonen og denne velges i samsvar med dette, normalt ved pröving og feiling. En fremherskende faktor som bestemmer reaksjonshastigheten er også syrekonsentrasjonen, men hvis denne må være lav for at et önsket sulfat skal dannes, kan reaksjonshastigheten ökes i noen grad ved å öke temperaturen. "Steady state"-konsentrasjonene til klorat og klorid regulerer seg selv for å tilpasse seg reaksjonshastigheten.

I enkelte tilfeller, f.eks. hvor svovelsyre må til for å lage tallolje, kan det være fordelaktig å fjerne noe av den utströmmende opplösning fra systemet istedenfor å före alt gjennom gjentatte kretslöp. Dette vil redusere hastigheten med hvilken vann behöver å fordampes fra utviklingsbeholderen.

Andre klorater og klorider enn natriumklorat og natriumklorid kan benyttes. Således kan kalium og litiumkloråter og -klorider anvendes. Fosforsyre kan benyttes istedenfor svovelsyre, og i dette tilfelle er det faste stoffet, som dannes i utviklingsbeholderen, et fosfat istedenfor et sulfat, som antatt ovenfor.

Det molare forhold klorid til klorat i tilföringsopplösningene til kombinasjonen reaksjonsbeholder-evaporator-krystallisator, kan varieres over et stort område. Fra et praktisk synspunkt vil det vanligvis være mellom ca. 1 : 1 og 6 : 1. Avhengig av surhetsgraden til reaksjonsopplösningen i kombinasjonen reaksjonsbeholder-evaporator-krystallisator og temperaturen til reaksjonsopplösningen, kan bruken av tilföringsopplösninger, hvori det molare forhold klorid til klorat er nær 1 : 1 eller 6 : 1, lede til felling av natriumklorat eller natriumklorid resp., som vil gjenvinnes sammen med alkalimetallsaltet av syren som er benyttet til prosessen. Dette kan unngås ved å forandre sammensetningen på tilföringsopplösningene, slik at det molare forhold klorid til klorat kommer nærmere midten av området 1 : 1 til 6 : 1. For fremstilling av klordioksyd foretrekkes det tilföringsopplösninger som har et molart forhold med störrelses-

orden fra 1.0 : 1 til 1.3 : 1. Hastigheten med hvilken klorat, klorid og syre tilföres beholderen, velges dermed for å gi den önskede fremstillingshastighet av ClO_2, Cl_2 og alkalimetallsalt. Surhetsgrad og temperatur står i forhold til hverandre og velges for å oppnå det önskede alkalisalt og den önskede fremstillingshastighet av dette salt, ClO_2 og Cl_2.

Fig. 1 er en skjematisk tegning av apparatur som kan benyttes ved utförelsen av foreliggende oppfinnelse. På denne figur er det vist en reaksjonsbeholder-evaporator-krystallisator 10. Noe av reaksjonsopplösningen 26, som kan inneholde noen krystaller, blir fört ut fra det nedre kammer på reaksjonsbeholder-evaporator-krystallisatoren 10 via ledningene 11 gjennom en pumpeanordning 12 og varmeutveksler 13, og sluttlig fört tilbake til det övre kammer på beholderen 10. Svovelsyre blir fört kontinuerlig via ledningen 14 og videre via ledningen 11 til beholderen 10.

Vandige opplösninger bestående av natriumklorat og natriumklorid blir fört kontinuerlig via ledningen 15 og videre via ledningen 11, pumpeanordningen 12 og varmeutveksleren 13 til beholderen 10. Varme kan tilföres reaksjonsopplösningen 26 via varmeutveksleren 13 eller ved oppvarmning av tilföringsopplösningene.

En gröt bestående av krystaller og reaksjonsopplösningen 26 föres ut av beholderen 10 via ledninger 16 og en pumpeanordning 27 til en filtrerings- og vaskeanordning 17, krystallene blir vasket med vann som innföres via en ledning 19, som er forbundet med en vannforsyningsanordning (ikke vist), de vaskede krystallene blir fört ut via en ledning 18, og den fraskilte reaksjonsopplösning og vaskevannet föres tilbake via ledninger 20, en pumpeanordning 21, ledningene 11, pumpeanordningen 12 og varmeutveksleren 13 til beholderen 10. Pumpeanordningen 21 kan også benyttes for å skaffe vakuumet som kan være nödvendig for driften av filtrerings- og vaskeanordningen 17.

Et vakuum anvendes på det övre kammer på beholderen 10 via en ledning 22 fra en venturidyse 23 forbundet via en ledning 24 til en vannforsyningsanordning. En ledning 25 er uttaket for venturidysen 23.

Klordioksyd, klor og vanndamp blir fört fra reaksjonsbeholder-evaporator-krystallisatoren 10 via ledningen 22 til dysen 23, vanndampen kondenseres og en opplösning bestående av klordioksyd og klor opplöst i vann föres ut via ledningen 25. Et barometerrör som leder til en forseglet beholder kan benyttes istedenfor det nedre

kammer på reaksjonsbeholder-evaporator-krystallisatoren 10.

Foreliggende oppfinnelse illustreres ved følgende eksempel:

En reaksjonsbeholder-evaporator-krystallisator-beholder for en samtidig fremstilling av klordioksyd, klor og krystallinsk natriumsulfatsalt, ble holdt i kontinuerlig drift i en periode på 10 timer.

I löpet av denne periode ble en opplösning bestående av 3.31 molar $NaClO_3$ og 3.44 molar NaCl tilfört reaksjonsbeholder-evaporator-krystallisatoren med en hastighet på 13.6 ml/minutt. På samme tid ble en 93% svovelsyreopplösning tilfört reaksjonsbeholder-evaporator-krystallisatoren med en hastighet på 3.73 ml/minutt. Varme ble tilfört reaksjonsbeholder-evaporator-krystallisatoren med en hastighet som var tilstrekkelig til å fordampe alt vann som var tilsatt, eller dannet ved reaksjon i denne beholder. Således ble væskevolumet i reaksjonsbeholder-evaporator-krystallisatoren opprettholdt helt konstant på omtrent følgende verdier: temperatur ca. 60°C, absolutt trykk ca. 100 mm kvikksölv, surhetsgrad i utviklingsbeholderen ca. 4.95 molar H_2SO_4.

Det ble opprettholdt vakuum i reaksjonsbeholder-evaporator-krystallisatoren ved hjelp av en vanndyse, som var virksom ved en vannströmningshastighet på 23.5 liter/minutt. Dysevannet tjente til å kondensere vanndampen som var fjernet fra reaksjonsbeholder-evaporator-krystallisatoren og også til å löse opp alt klordioksyd og klor som var fremstilt.

Analyse av dysevannet viste 0.134 g ClO_2 per liter vann og 0.085 g Cl_2 per liter vann, og dette viser en fremstillingseffekt av klordioksyd fra natriumklorat på 97.4%.

På samme tid ble våte krystaller fjernet fra reaksjonsbeholder-evaporator-krystallisatoren med en hastighet på ca. 429 g/time. Analyse viste at disse hovedsakelig var natriumsesquisulfat, $Na_3H(SO_4)_2$.

P a t e n t k r a v

Fremgangsmåte til kontinuerlig fremstilling av klordioksyd og klor med gjenvinning av alkalimetallsalt, som omfatter kontinuerlig tilsetning av et alkalimetallklorat, et alkalimetallklorid og en sterk syre til en reaksjonsbeholder i de mengder som er nödvendige for å utvikle klordioksyd og klor fra reaksjonsblandingen, og hvor kloratkonsentrasjonen i reaksjonsblandingen er fra 0.005 til 3 molar, kloridkonsentrasjonen er fra 0.001 til 2 molar og svovelsyrekonsen-

trasjonen er fra 1 til 6 molar, opprettholdelse av en temperatur i reaksjonsblandingen som er höy nok til å sikre utvikling av klordioksyd og klor fra reaksjonsblandingen, men ikke så höy at klordioksydet spaltes, idet vann fordampes fra reaksjonsblandingen med en hastighet som er tilstrekkelig til å bevirke krystallisering av alkalimetallsaltet av syren i reaksjonsbeholderen, k a r a k t e r i s e r t v e d at fordampningen oppnåes ved at det holdes et partielt vanndamptrykk i reaktoren, hvilket oppnåes på i og for seg kjent måte, enten ved å regulere totaltrykket eller ved å före en törr gass gjennom reaktoren.

Anførte publikasjoner:

U.S. patent nr. 2.373.830 og 2.737.451
Canadisk patent nr. 543.589

116846

