



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

229 626

(11) (B1)

(51) Int. Cl.³ C 01 B 11/02

(61)

(22) Přihlášeno 19 09 79

(21) PV 6319 - 79

(23) Výstavní priorita

(32) (31) (33) Právo přednosti 19 09 78 (37 336/78)

Velká Británie

(40) Zveřejněno 15 09 83

(45) Vydáno 01 11 84

(72) (73)

Autor vynálezu
a současně
majitel patentu

SWINDELLS RICHARD, CALEDON,
COWLEY GERALD, MISSISSAUGA (KANADA)

ERCO INDUSTRIES LIMITED, ISLINGTON (KANADA)

(54)

Způsob kontinuální výroby oxidu chloričitého

Vynález se týká kontinuálního způsobu výroby oxidu chloričitého.

V patentu US 3 864 456 je popsán způsob výroby oxidu chloričitého spočívající v redukci chlorečnanu sodného ve vodném kyselém roztoku udržovaném na teplotě varu a pod tlakem nižším, než je tlak atmosferický. Reakční teplota je přitom vyšší než 30 °C a nižší než teplota, nad kterou dochází k podstatnému rozkladu oxidu chloričitého; s výhodou se používá teploty 60 až 80°C.

Redukčním prostředkem jsou chloridové ionty, jejichž přítomnost v reakční směsi se zajistí přidáním chloridu sodného, kyseliny chlorovodíkové nebo jejich směsi, přičemž k dosažení požadované kyselosti reakční směsi se jako kyseliny používá buď samotné kyseliny sírové v případě, že se jako zdroje chloridových iontů používá samotného chloridu sodného, nebo kyseliny sírové a kyseliny chlorovodíkové v případě, že se jako zdroje chloridových iontů používá samotné kyseliny chlorovodíkové nebo její směsi s chloridem sodným.

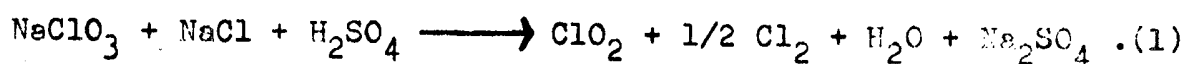
Uvedený způsob se provozuje kontinuálně při nepřetržitém dávkování reakčních složek do reakční směsi a při nepřetržitém odvádění plynné směsi oxidu chloričitého, chloru a vodní páry z reakční směsi. Reakční směs se udržuje na celkové normalitě kyselin 2 až 4,8 N, přičemž z reakčního prostředí nepřetržitě krystaluje bezvodý síran sodný, a to od

229 828

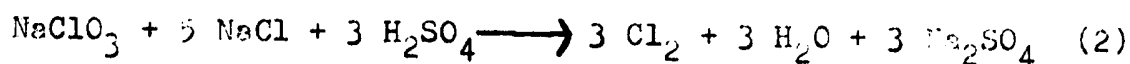
okamžiku, kdy se v reakční směsi dosáhne koncentrace síranu sodného odpovídající koncentraci přesycení reakční směsi touto sloučeninou; tento bezvodý krystalický síran sodný se z reakční směsi odstraňuje kontinuálně nebo periodicky.

Tento způsob výroby oxidu chloričitého je průmyslově výhodný v případě, že se tvorba oxidu chloričitého, odpařování vody a krystalizace síranu sodného provádí v jediné reakční nádobě; síran sodný přitom vzniká přímo v bezvodé formě a používá se relativně nízké normality kyselin. Tato skutečnost vedle k rozsáhlému využití tohoto způsobu výroby oxidu chloričitého.

. Z patentu US 3 563 702 je dále známo řešení, kterým lze zvýšit účinnost výroby oxidu chloričitého při výše uvedeném způsobu z 90 až 92 % na 97 až 98 % použitím katalyzátorů, tvořených zejména solemi stříbra. Pod pojmem účinnost se rozumí stupeň konverze chlorečnanu sodného dávkovaného do reakční směsi na produkovaný oxid chloričitý. Reakce tvorby oxidu chloričitého probíhá podle následující rovnice 1 :



Konkureční reakce, která nevede ke vzniku oxidu chloričitého, probíhá podle následující rovnice 2 :



Účinnost výše uvedeného způsobu je tedy podmíněna mírou, jakou reakce podle rovnice 1 převládá nad reakcí podle rovnice 2. Vzhledem k tomu, že pokles účinnosti uvedeného způsobu znamená menší stupeň využití chlorečnanu sodného, přičemž chlorečnan sodný a soli stříbra, používané při tomto způsobu jakožto katalyzátor, jsou relativně drahými surovinami, je žádoucí udržovat účinnost způsobu výroby oxidu chloričitého v každém časovém okamžiku na nejvyšší možné míře. Tuto účinnost může ovlivnit řada okolností, zejména obsah katalyzátoru v reakční směsi a v menší míře i molární poměr chlorečnanových iontů k chloridovým iontům v reakční směsi a samotná teplota reakční směsi.

Při kontinuálním provádění výše uvedeného způsobu se proto provádějí občasné manuální stanovení uvedené účinnosti, které mají za účel zajistit podmínky pro výrobu oxidu chloričitého při dosažení nejvyšší možné účinnosti; zjištěný pokles účinnosti produkce oxidu chloričitého se zpravidla kompenzuje přidáním dalšího množství katalyzátoru do reakční směsi.

K výše uvedenému účelu se mohou provést dva typy stanovení; první typ stanovení je založen na zjištění množství spotřebovaného chlorečnanu sodného a množství vyrobeného oxidu chloričitého. Tímto typem stanovení se zjistí procentická účinnost, s jakou chlorečnan sodný reaguje podle rovnice 1 na oxid chloričitý. Toto stanovení se provádí pouze zřídka v případě, že je zapotřebí znát hmotnostní bilan-

ci výrobního procesu. Hodnoty dávkovaného chlorečnanu sodného a produkovaného oxidu chloričitého se během určitého časového období zaznamenávají a uvedené stanovení se provádí z těchto hodnot.

Druhý typ občasného manuálního stanovení spočívá ve stanovení gramatomové procentické hodnoty oxidu chloričitého ($\text{GA \% ClO}_2$) v produkovaném plynném proudu. Tato hodnota se vypočte z následujícího vzorce 3 :

$$\text{GA \% ClO}_2 = \frac{\text{Cl v ClO}_2}{\text{Cl v ClO}_2 + \text{Cl v Cl}_2} \times 100 \quad (3)$$

na základě stanovení procentického obsahu atomů chloru v oxidu chloričitém a chloru, tvořících produkovaný plynný proud.

Hodnota $\text{GA \% ClO}_2$ představuje skutečnou chemickou účinnost výše uvedeného způsobu a 100% účinnosti se dosahuje při hodnotě $\text{GA \% ClO}_2$ rovné 50 % vzhledem k tomu, že chlor se vyrábí společně s oxidem chloričitým a je tedy přítomen v proudu produkovaného plynu, na rozdíl od těch způsobů výroby oxidu chloričitého, kde se vzniklý chlor redukuje in situ za vzniku chloridových iontů a kde tedy hodnota $\text{GA \% ClO}$ nepředstavuje skutečný ukazatel účinnosti.

Stanovení uvedené účinnosti jako hodnoty $\text{GA \% ClO}_2$ je jednodušší než stanovení založené na měření spotřeby

chlореčnanu sodného a množství produkovaného oxidu chloričitého, protože vyžaduje pouze odběr vzorku produkovaného plynného proudu a jeho chemickou analýzu za účelem stanovení obsahu oxidu chloričitého a chloru. Stanovení GA % ClO_2 se nicméně provádí v dlouhých časových intervalech a to obvykle jednou za jednu pracovní směnu nebo až jednou během jednoho pracovního týdne. Vzhledem k tomu, že proud produkovaného plynu má vysokou teplotu a tlak nižší, než je tlak atmosférický, je zapotřebí, aby vzorek produkovaného proudu plynu odebíral odborně vyškolený pracovník.

Kromě toho nejsou těmito občasnými stanoveními kompenzovány odchylky od optimální účinnosti, ke kterým dochází v časových úsecích mezi těmito stanoveními. S ohledem na to je celková účinnost uvedeného způsobu výroby oxidu chloričitého téměř vždy menší optimální účinnost, což vede k celkově nižší produkci oxidu chloričitého a ke vzrůstu spotřeby reakčních složek a katalyzátoru nad optimální hodnotu.

Jestliže se výroba oxidu chloričitého provádí v reaktoru s velkým objemem, potom je takový způsob výroby méně citlivý na změnu reakčních podmínek, například na změnu molárního poměru chlореčnanu sodného a chloridu sodného, změnu obsahu katalyzátoru v reakční směsi a změnu teploty v reaktoru, než jako je tomu v reaktorech s menším objemem, které mají stejnou výrobní kapacitu oxidu chloričitého. S ohledem na pořizovací náklady reaktorů pro výrobu oxidu

chlorigitého, které jsou obvykle zhotoveny z titanu, je snaha používat reaktory s menším objemem, což má za následek, jak již bylo výše uvedeno, větší citlivost provozu reaktoru na změnu uvedených provozních podmínek.

Za účelem dosažení vyšší celkové účinnosti produkce oxidu chlorigitého a nižší spotřeby chlorečnanu sodného a katalyzátoru, je zapotřebí provádět kontinuální a rychlé stanovení okamžité účinnosti tak, aby bylo možné všechny změny účinnosti ihned optimálně kompenzovat.

Výše uvedené nedostatky nemá kontinuální způsob výroby oxidu chlorigitého redukcí chlorečnanových iontů chloridovými ionty v nepřítomnosti redukčního prostředku pro chlor a v kyselém vodném reakčním prostředí za vzniku proudu plynného produktu obsahujícího oxid chlorigitý a chlor při řízení účinnosti výroby oxidu chlorigitého změnou alespoň jednoho výrobního parametru, modifikujícího účinnost výroby oxidu chlorigitého, v odezvu na stanovenou změnu účinnosti výroby oxidu chlorigitého, jehož podstata spočívá v tom, že se účinnost výroby oxidu chlorigitého stanovuje automaticky a kontinuálně nepřetržitým stanovováním koncentrací oxidu chlorigitého a chloru v proudu plynného produktu.

S výhodou se stanovení koncentrací oxidu chlorigitého a chloru v proudu plynného produktu, který má nižší tlak, než je tlak atmosférický, provádí analýzou proudu

plynného produktu za tlaku nižšího, než je subatmosférický tlak proudu plynného produktu.

Proud plynného produktu se s výhodou analyzuje chromatograficky.

Výhodně se redukce chlorečnanových iontů provádí chloridovými ionty při teplotě varu reakčního prostředí za tlaku nižšího, než je tlak atmosférický v přítomnosti alespoň jednoho katalyzátoru zlepšujícího účinnost výroby oxidu chloričitého, přičemž se zlepšení účinnosti výroby oxidu chloričitého provádí přidáním řízeného množství katalyzátoru do reakčního prostředí v odezvu na stanovený pokles uvedené účinnosti.

V případě, že se produkováný plynný proud, obsahující oxid chloričitý a chlor, uvádí do styku s vodou za vzniku vodného roztoku oxidu chloričitého, spočívá podstata způsobu podle vynálezu v tom, že se automaticky a kontinuálně stanovuje účinnost výroby oxidu chloričitého na základě kontinuálního zjišťování koncentrací oxidu chloričitého a chloru v proudu plynného produktu a okamžitá rychlost produkce oxidu chloričitého na základě kontinuálního zjišťování koncentrace oxidu chloričitého v jeho vodném roztoku a rychlosti přítoku vody, uváděné do styku s proudem plynného produktu, a získané hodnoty se kontinuálně porovnávají.

Výhodně se kontinuálně porovnává vypočítaná účinnost výroby oxidu chloričitého s rychlostí přivádění reakč-

ních složek do reakčního prostředí a indikuje se každá nezbytná změna alespoň jedné provozní podmínky modifikující účinnost výroby oxidu chloričitého jako odezva na pokles účinnosti výroby oxidu chloričitého.

V případě redukce chlorečnanových iontů chloridovými ionty při teplotě varu reakčního prostředí za tlaku nižšího, než je tlak atmosférický a v přítomnosti alespoň jednoho katalyzátoru zlepšujícího účinnost výroby oxidu chloričitého, potom se s výhodou zlepšení uvedené účinnosti provádí přidáním katalyzátoru do reakčního prostředí v odezvu na výše uvedeným způsobem stanovený pokles účinnosti výroby oxidu chloričitého.

S výhodou se při tom porovnává teoretická koncentrace iontů v reakčním prostředí s okamžitou, stanovenou koncentrací iontů v reakčním prostředí a provozní podmínky výroby oxidu chloričitého se upraví v odezvu na zjištěnou odchylku teoretické a okamžité koncentrace uvedených iontů v reakčním prostředí.

Předmětem vynálezu je rovněž zařízení k provádění výše uvedeného způsobu, jehož podstata spočívá v tom, že je tvořeno analyzátozem pro analýzu produkovaného proudu plynu a vytvoření oddělených signálů odpovídajících koncentracím oxidu chloričitého a chloru, počítačem pro převod uvedených oddělených signálů na signál odpovídající molárnímu poměru oxidu chloričitého k chloru ve vzorku, dalším

229 628

počítačem pro výpočet účinnosti konverze chlorečnanových iontů na oxid chloričitý a vytvoření odpovídajícího signálu a zapisovacím přístrojem pro záznam hodnot stanovené účinnosti.

Zařízení podle vynálezu obsahuje s výhodou uvedený analyzátor, který je tvořen plynovým chromatografem.

Zařízení podle vynálezu s výhodou obsahuje uvedený analyzátor a uvedený počítač pro převod oddělených signálů, vysílající pneumatické signály.

Uvedený zapisovací přístroj obsahuje s výhodou srovnávací zařízení pro porovnání zaznamenané účinnosti s její předem nastavenou hodnotou pro vysílání řídicího signálu v odezvu na předem stanovené změny zaznamenaných hodnot účinnosti.

Zařízení podle vynálezu s výhodou obsahuje centrální jednotku zahrnující množinu výrobně programovaných integrovaných obvodů, množinu individuálních analogových vstupů z analogové vstupní jednotky, množinu digitálních výstupů z digitální vstupní jednotky a z koncového stupně, množinu analogových výstupů pro řídicí modul, množinu digitálních výstupů pro digitální výstupní jednotku a množinu výstupů pro zapisovací přístroje.

Výhodou vynálezu je, že zprostředkuje zjišťování účinnosti výroby oxidu chloričitého kontinuální analýzou proudu produkovaného plynu a tak umožňuje provádět přesné

řízení provozních podmínek výroby oxidu chloričitého. Tímto způsobem se eliminuje možnost chyb způsobených lidským faktorem u manuálního stanovení účinnosti spočívající v chemické analýze vzorku proudu produkovaného plynu, přičemž se vyloučí obtíže vyplývající z tohoto periodického manuálního stanovení a celkově se zlepší účinnost výroby oxidu chloričitého, v důsledku čehož vzroste produkované množství oxidu chloričitého a klesne spotřeba výchozích surovin a katalyzátoru.

Při způsobu podle vynálezu se jednotlivé operace provádí nepřetržitě v cyklickém sledu. Vzorek proudu produkovaného plynu obsahující oxid chloričitý a chlor se automaticky analyzuje, s výhodou chromatograficky, přičemž se získají dva oddělené signály; jeden odpovídá množství oxidu chloričitého přítomnému ve vzorku a druhý odpovídá množství chloru přítomnému ve vzorku. Signály se strojově převádějí na signál odpovídající molárnímu poměru oxidu chloričitého a chloru přítomných ve vzorku. Chemická účinnost se vypočte z uvedeného signálu molárního poměru za použití následující rovnice:

$$\text{Účinnost} = \frac{6R}{2 + 5R},$$

ve které R znamená molární poměr oxidu chloričitého k chloru ve vzorku.

Stanovení účinnosti se zaznamenává, přičemž tento záznam může být také vizuální, takže operátor může identifi-

229 620

kovat pokles účinnosti, který může kompenzovat obvykle přidáním dalšího množství katalyzátoru k reakční směsi nebo změnou jiné provozní podmínky. Záznam účinnosti se může po případě elektronicky porovnávat s výsledkem předchozího stanovení, přičemž jakákoliv změna kompenzovat účinkem signálu, který aktivuje v požadovaném smyslu dávkovací ventil, zařazený do přítokového vedení katalyzátoru nebo jiný dávkovací ventil pro přívod jiné reakční složky.

Kromě toho umožňuje způsob podle vynálezu realizovat automaticky řízený způsob výroby oxidu chloričitého, který zahrnuje automaticky prováděné analýzy a jejich porovnávání k dosažení optimální účinnosti výroby oxidu chloričitého.

Jak již bylo uvedeno, je chemická účinnost E výroby oxidu chloričitého dána poměrem :

$$E(\%) = \frac{\text{Počet molů vzniklého oxidu chloričitého}}{\text{Počet molů spotřebovaného chlorečnanu sodného}} \times 100.$$

Je-li poměr oxidu chloričitého k chloru v proudu produkovaného plynu odcházejícího z reaktoru pro výrobu oxidu chloričitého R a znamená-li y množství chlorečnanu sodného spotřebovaného při reakci podle rovnice 1, potom na základě rovnic 1 a 2 pro každý mol spotřebovaného chlorečnanu platí :

$$R = \frac{y}{y/2 + 3(1-y)} = \frac{2y}{6-5y}$$

z čehož vyplývá, že

$$Y \quad y = \frac{6R}{2 + 5R} = \frac{E}{100} \quad (4)$$

229 628

Proto stanoví-li se molární poměr oxidu chloričitého k chloru v proudu produkovaného plynu, potom lze vypočítat chemickou účinnost z předcházející rovnice 4.

I když je možné aplikovat vynález zejména na způsob výroby popsáný v patentu US 3 864 456 a vynález bude v následující části popisu popsán v souvislosti s tímto způsobem, je možné použít vynálezu i při libovolném jiném způsobu výroby oxidu chloričitého, při kterém se chlorečnan redukuje za použití chloridových iontů jako jediného redukčního prostředku a kde se v podstatě nepoužije redukčního prostředku pro chlor. I když je způsob podle vynálezu obzvláště vhodný pro řízení výroby oxidu chloričitého, při kterém vzniká plynná směs oxidu chloričitého, chloru a vodní páry a reaktor se udržuje za tlaku nižšího než je tlak atmosférický, může být způsobu podle vynálezu použito i pro řízení výroby oxidu chloričitého, při které se používá atmosférického tlaku.

Způsob podle vynálezu lze zejména použít pro výrobu oxidu chloričitého, který je popsán v patentech US 3 929 974 a 4 075 308; při provádění těchto způsobů zajišťuje chlo-rovodík jak chloridové ionty, působící jako redukční prostředek, tak i kyselost reakčního prostředí. Při druhém z uvede-

ných způsobů se pracuje při teplotě varu reakčního prostředí a za tlaku nižšího než je tlak atmosférický; vedlejším reakčním produktem, který se sráží z reakčního prostředí, je chlorid sodný. Kyselost vyjádřená jako skutečná koncentrace vodíkových iontů je při tomto způsobu rovná 0,05 až 0,3 N.

V následující části popisu bude vynález popsán s odkazy na připojené výkresy, na kterých

-obr.1 znázorňuje blokové schema jednoho z možných provedení způsobu podle vynálezu;

-obr.2 znázorňuje zjednodušené blokové schema představující počítačem řízené výrobní zařízení pro výrobu oxidu chloričitého a

-obr.3 znázorňuje blokové schema kontrolního systému použitého u počítačem řízeného výrobního zařízení z obrázku 2.

Na obrázku 1 je uvedeno výhodné provedení způsobu podle vynálezu. V reaktoru 10 pro výrobu oxidu chloričitého se vyrábí plynná směs oxidu chloričitého, chloru a vodní páry a tato plynná směs se odvádí vedením 12 z vodného kyselého reakčního prostředí podle výše uvedeného patentu US 3 864 456; reaktor 10 se tedy provozuje za tlaku nižšího, než je tlak atmosférický a za teploty varu reakčního prostředí. Odpovídajícího podtlaku v reaktoru 10 se dosahuje odvá-

děním vzduchu z reaktoru 10 a tak proud produkovaného plynu ve vedení 12 obsahuje také malé množství vzduchu.

Do reaktoru 10 se dávkuje vedením 14 chlorečnan sodný, vedením 16 chlorid sodný a vedením 18 kyselina sírová. K tomu se používá libovolného běžného způsobu, který je například popsán v patentu US 3 895 100. V reakčním prostředí se udržuje celková normalita kyselin 2 až 4,8 N, s výhodou 2 až 4,4 N. Z reakčního prostředí se sráží bezvodý síran sodný, který se odvádí kontinuálně nebo v určitých intervalech odvodem 20

Do reaktoru 10 se vedením 21 dávkuje v požadovaných intervalech katalyzátor tvořený v daném případě dusičnanem sodným. Může se použít také jiného obvyklého katalyzátoru anebo se popřípadě může pracovat bez katalyzátoru, ale účinnost/výroby oxidu chloričitého bude potom odpovídajícím způsobem nižší.

Proud produkovaného plynu z vedení 12 se ochladí v chladiči 22, čímž se dosáhne kondenzace velkého objemu páry a zkondenzovaná voda spolu se zbývajícím plynnou fází se odvádí potrubím 32 do absorpční věže 24, kde se oxid chloričitý společně s určitým množstvím chloru rozpouští ve vodě přiváděné potrubím 26 za vzniku produkovaného roztoku oxidu chloričitého, který se odvádí vedením 28, a který se může použít k bělení buničiny, a proudu plynného chloru odváděného potrubím 30, který se potom může dále zpracovat známým způsobem.

Vzorky plynné fáze se odvádějí v určitých časových intervalech z uzavřeného prostoru potrubí 32 vedením 34 do analyzátoru 36, tvořeného plynovým chromatografem. Každý vzorek se po analýze vrací zpět do plynné fáze v potrubí 32 vedením 38, ve kterém je zabudován malý vakuový ejektor 40, prostřednictvím kterého se dosahuje pohybu vzorku skrze analyzátor 36.

Toto uspořádání umožňuje snadné odvádění vzorku z plynné fáze o vysoké teplotě a za tlaku nižšího, než je tlak atmosférický, k provedení analýzy, čímž se eliminuje jinak nezbytná přítomnost odborně vyškoleného pracovníka provádějícího odběr vzorku plynné fáze.

Analyzátor 36 provádí chromatografický rozbor vstupujícího vzorku proudu plynu a vysílá pneumatický výstupní signál 41 do detektorové jednotky 42, která zjišťuje maximální hodnoty tlaků (maxime piků) pneumatického výstupního signálu 41 odpovídající obsahům oxidu chloričitého a chloru ve vzorku a výsledky převádí na dva oddělené pneumatické nebo jiné signály (podle typu použité detekční jednotky) 43 a 44, které odpovídají analyzovanému množství oxidu chloričitého a chloru ve vzorku plynu a odpovídají tedy také množství těchto plynů v plynném proudu z potrubí 32 po zkon-
denzování vody.

Pro získání požadovaných výstupních signálů se mohou použít libovolné běžné analyzátory 36 a detektorové jednotky 42, které jsou způsobilé vykonávat výše popsanou funkci.

229 628

Oddělené pneumatické signály 43 a 44 se přenášejí z detektorové jednotky 42 do počítače 45, kde se tyto oddělené signály převádějí na společný signál odpovídající poměru molárních množství oxidu chloričitého a chloru ve vzorku plynného proudu z vedení 34.

Převod absolutních hodnot obsahu oxidu chloričitého a chloru, které se stanoví v detektorové jednotce 42, na jejich molární poměr je důležitý vzhledem k tomu, že eliminuje nulové odchylky a výškové odchylky piků, které vznikají následkem změn provozních parametrů analyzátoru, jako například teplotních a tlakových změn v použitém plynovém chromatografu.

Signál 47 molárního poměru se potom převádí v počítači 48 na signál 49 účinnosti. Počítač 48 vypočítává účinnost podle rovnice 4 :

$$E (\%) = \frac{6R}{2 + 5R} \times 100,$$

kde

E znamená procentickou účinnost a

R znamená molární poměr oxidu chloričitého k chloru.

Hodnota signálu 49 účinnosti se potom zaznamenává v zapisovacím přístroji 50, například pomocí zapisovacího pera. Takto zjištěná hodnota účinnosti představuje chemickou

229 638

účinnost konverze chlorečnanu sodného na oxid chloričitý v reaktoru 10 v okamžiku, kdy byl odebrán vzorek plynného proudu.

Ze zápisu zapisovacího přístroje 50 může obsluha poznat tendenci k poklesu účinnosti. Potom se vedením 21 na pokyn obsluhy zavede do reaktoru katalyzátor, čímž se dosáhne opět původní optimální účinnosti.

Zapisovací přístroj 50 může být popřípadě opatřen poplašným výstupem 51, který se uvádí do chodu, když je zapisovacím přístrojem 50 zaznamenán pokles účinnosti pod předem stanovenou hodnotu; poplašný signál tak upozorní obsluhu, že je zapotřebí přidat katalyzátor.

Provádí-li se výroba oxidu chloričitého bez použití katalyzátoru, potom může obsluha v případě zaznamenaného poklesu účinnosti měnit jiné provozní podmínky, jako například množství přiváděných reakčních složek do reaktoru 10.

Kromě vizuálního odčítání hodnot uvedené účinnosti ze zapisovacího přístroje 50 se může za účelem kompenzace nežádoucího poklesu účinnosti také uvádět automaticky do chodu dávkování katalyzátoru nebo/a výchozích surovin do reaktoru 10, přičemž je tato činnost zcela automatická a nevyžaduje žádnou obsluhu.

Někdy je zapotřebí úmyslně pracovat s nižší účinností

v případě, kdy se požaduje větší množství produkovaného chloru. I v tomto případě lze využít způsobu podle vynálezu. Oddělené signály 43 a 44 se mohou totiž nezávisle na činnosti počítače 46 a počítače 48 zaznamenávat zapisovacím přístrojem 50, a to prostřednictvím vedení 52 a 54.

Způsob podle vynálezu, ilustrovaný na obrázku 1, se může popřípadě použít také pro stanovení účinnosti produkce oxidu chloričitého v dlouhodobých časových intervalech, například jednou denně nebo dvakrát za den, a to za účelem zjištění dlouhodobých změn účinnosti, čímž se nahradí výše uvedené manuální stanovení hodnot $GA \% ClO_2$. Avšak hlavní výhoda způsobu podle vynálezu spočívá v jeho schopnosti provádět nepřetržitý záznam účinnosti výroby oxidu chloričitého v reaktoru 10 při odebírání vzorků v tak krátkých intervalech, v jakých je analyzátor 36 schopen vzorky zpracovat, například v intervalech 3 až 5 minut.

Nepřetržitý záznam účinnosti reaktoru 10 pro výrobu oxidu chloričitého tak významně pomáhá provádět přesnější regulaci účinnosti produkce oxidu chloričitého ve srovnání s dřívějším periodickým manuálním postupem, v důsledku čehož je možné dosáhnout vzrůstu produkce oxidu chloričitého při současném dosažení úspor surovinových nákladů. Tyto výsledky jsou obzvláště významné při použití maloobjemových kontinuálních reaktorů pro výrobu oxidu chloričitého s ohledem k jejich výše diskutované větší citlivosti na změnu provozních podmínek.

Příklad

220 030

Při tomto příkladném provedení způsobu podle vynálezu se provádí nepřetržitě a automaticky řada měření, z jejich výsledků se stanovují provozní podmínky výroby oxidu chloričitého, jako je účinnost a rychlost výroby oxidu chloričitého, na jejichž základě se provádí zásahy vedoucí k optimalizaci provozu výroby oxidu chloričitého.

Následující popis zařízení řízeného počítačem, které je zobrazeno na obrázcích 2 a 3, se vztahuje na katalytický způsob výroby oxidu chloričitého, při kterém se oxid chloričitý vyrábí postupem podle patentu US 3 864 450 a který již byl popsán v souvislosti s obrázkem 1. Mě-li se použít jiného způsobu výroby oxidu chloričitého, potom je zapotřebí provést určité modifikace tohoto zařízení.

Proud plynného produktu opouštějící reaktor pro výrobu oxidu chloričitého se v automatickém analyzátoru 110 strojově analyzuje za účelem stanovení koncentrace oxidu chloričitého, chloru a vzduchu v tomto plynném proudu. Ze získaných výsledků se v počítači 112 vypočítá účinnost výroby oxidu chloričitého, která se porovná s ostatními provozními podmínkami výroby v komparačním přístroji 114. Množství potřebného katalyzátoru se potom odečítá na ukazateli 116.

Vypočtená účinnost se porovnává s ostatními provoz-

229 626

ními podmínkami proto, aby se zjistilo, že stanovený pokles účinnosti není důsledkem nesprávné rychlosti přivádění některé z reakčních složek do reaktoru. Je-li zjištěný pokles účinnosti důsledkem takové nesprávné rychlosti, potom má přidání katalyzátoru jen malý nebo žádný účinek na změnu účinnosti směrem k optimální hodnotě. Pouze v případě, kdy je zjištěna správná rychlost přivádění reakčních složek do reaktoru, je možné na základě odečtu na ukazateli 116 kompenzovat zjištěný pokles účinnosti přidáním katalyzátoru.

Analýza plynu a výpočet účinnosti se mohou provádět za použití zařízení, jehož blokové schema je zobrazeno na obrázku 1 nebo použitím libovolného jiného vhodného automatického systému s kontinuálním provozem.

Koncentrace roztoku oxidu chloričitého se stanovuje v automatickém analyzátoru 118 a v přístroji 120 se měří rychlost přítoku chladicí vody do absorpční věže oxidu chloričitého. Takto zjištěné hodnoty se potom používají pro výpočet okamžité rychlosti výroby oxidu chloričitého, který se provádí v počítači 122.

Obsah oxidu chloričitého, chloru a vzduchu, stanovený v automatickém analyzátoru 110, se do výpočtu rychlosti výroby oxidu chloričitého, prováděného v počítači 122, také zahrnuje, přičemž se porovnává poměr oxidu chloričitého ke vzduchu s poměrem chloru ke vzduchu. Tento výpočet se také využívá pro ověření a kontrolu výpočtu, založenému na stano-

vení koncentrace roztoku oxidu chloričitého a rychlosti přítoku chladicí vody.

Výška hladiny roztoku oxidu chloričitého v zásobní nádrži se kontinuálně snímá zařízením 124, přičemž takto získaný údaj představuje závazný ukazatel pro určení požadované rychlosti výroby oxidu chloričitého a také případně signalizuje potřebu přerušit výrobu, pokud se zjistí, že zásoba roztoku oxidu chloričitého překračuje předem stanovenou maximální hodnotu. Okamžitá rychlost výroby stanovená počítačem 122 se porovnává s požadovanou rychlostí výroby v kompenzačním přístroji 126 a takto získané hodnoty se odečítají na ukazateli 128. Toto porovnání se provádí za tím účelem, aby se zjistilo, zda se dosahuje nebo nedosahuje požadované rychlosti výroby oxidu chloričitého.

Řídicí veličina rychlosti výroby z operátoru 130 s manuálním vstupem se porovnává s okamžitou rychlostí výroby v přístroji 126, což umožňuje regulaci rychlosti výroby podle vnějších faktorů.

Rychlost přivádění reakčních složek nebo jiných tekutých materiálů, jakož i tlak a teplota v reaktoru se kontinuálně zaznamenávají snímačem 132. Údaje o rychlosti přivádění reakčních složek se uplatňují v komparačním přístroji 114 při porovnávání rychlosti přivádění reakčních složek a účinnosti výroby, přičemž se stanoví, zda je či není zapotřebí kompenzovat pokles účinnosti přidáním kate-

lyzátoru do reaktoru.

229 020

V regulačním přístroji 134 se porovnávají jednotlivé provozní podmínky s kontrolními údaji nezbytnými k dosažení požadované rychlosti výroby, vyplývajících ze srovnání provedeného v komparačním přístroji 126.

Koncentrace jednotlivých látek v reakční kapalině přítomné v reaktoru se mohou měnit v důsledku změn v množství přiváděných reakčních složek do reaktoru a úbytku látek z reaktoru, ke kterým dochází například ve formě ztrát a tvorby vedlejšího pevného produktu. Každá taková změna má za následek buď příliš vysokou nebo příliš nízkou koncentraci látek v reakční kapalině, takže přesná celková materiálová bilance nemůže být vyhodnocena přímo. Proto je žádoucí porovnání teoretického složení reakční kapaliny v reaktoru se skutečným složením této reakční kapaliny.

Skutečná koncentrace látek v reakční kapalině obsažené v reaktoru se může analyticky stanovit pomocí analyzátoru 136 provozovaného buď automaticky nebo manuálně v periodických intervalech. Výsledek okamžité analýzy reakční kapaliny se porovnává v komparačním přístroji 137 s teoretickým složením této kapaliny, vypočteným v počítači 138 z provozních podmínek výroby a z porovnání účinnosti a rychlosti výroby, jak je to uvedeno v další části popisu.

Zjištěné rozdíly indikují změny koncentrací jednotlivých látek. Tyto rozdíly se převádí do regulačního přis-

228 028

troje 134 pro řízení výroby oxidu chloričitého a kompenzuje uvedené změny koncentrací vhodnou změnou rychlostí přivádění odpovídajících reakčních složek do reaktoru. Pokud rozdíly překročí předem stanovené hodnoty, indikuje to nesprávný průběh provozu, což může být signalizováno poplachovým signalizačním zařízením 139.

Analýza kapeliny v reaktoru nemusí být případně prováděna; nicméně je výhodné provádět tuto analýzu vzhledem k možnosti získat tímto způsobem dodatečné informace o průběhu výroby oxidu chloričitého.

Při porovnávání skutečných a požadovaných provozních podmínek v regulačním přístroji 134 mohou nastat tři možnosti; první možnost spočívá v nastavení provozních podmínek zařízením 140 na hodnoty odpovídající požadované rychlosti výroby.

Druhá možnost spočívá v pohotovostním přerušení výroby aparátem 142, jakožto důsledek signalizace dosažení maximální přípustné zásoby roztoku oxidu chloričitého. Při tomto pohotovostním přerušení výroby se přeruší přívod reakčních složek do reaktoru a rovněž se sníží přítok chladicí vody. Podtlak a reakční teplota se udržují na hodnotách, které dovolují bezprostřední obnovení výroby oxidu chloričitého, jakmile pomine důvod přerušení a dojde k obnovení přivádění reakčních složek do reaktoru.

Třetí možnost spočívá v úplném zastavení výroby zařízením 144, které je spojeno se zařízením 146 pro signa-

228 628

lizaci chyb. K signalizaci chyb může dojít při detekci nežádoucí nízké nebo vysoké teploty v reaktoru, vysoké teploty v chladiči pro kondenzaci vody z proudu plynu opouštějícího reaktor, nízkého tlaku topné páry a nízkého nebo ostatečného podtlaku v reaktoru. Po zastavení chodu zařízení se uvede v činnost čistící systém, zajišťující vyčištění potrubí od plynných a kapalných materiálů.

Kromě výše popsaného použití počítače 112 pro stanovení okamžité účinnosti výroby oxidu chloričitého a počítače 122 pro určení rychlosti uvedené výroby je také možné provádět periodické porovnání účinnosti a rychlosti výroby zařízením 148, jehož údaje se odečítají na ukazateli 150, přičemž rychlost výroby je zde vyjádřena jako procento účinnosti a údaje ukazatele 150 slouží jako informace o celkovém průběhu výroby oxidu chloričitého.

Analýza roztoku oxidu chloričitého prováděná automatickým analyzátozem 110, analýza reakční kapaliny v reaktoru prováděná analyzátozem 136 a/nebo vypočtená počítačem 138 a údaje o rychlosti přivádění reakčních složek do reaktoru zjištěné snímačem 132 se mohou periodicky nebo kontinuálně zpracovávat počítačem 152 za účelem výpočtu přibližné celkové hmotnostní bilance výroby oxidu chloričitého, přičemž vypočtenou hmotnostní bilanci je možné odečítat na ukazateli 154.

Údaje jednotlivých ukazatelů 128, 150 a 154 se mohou

220 020

zaznamenávat libovolným vhodným způsobem, jako například jejich zapsáním na displeji vizuálního zařízení a/nebo jejich zapsáním jakýmkoliv jiným zapisovacím zařízením pro nepřetržitý, periodický nebo střídavý záznam.

Na obrázku 3 je zobrazen komplex zařízení nezbytný k účinnému provozu pracovní soupravy podle obrázku 2.

Analogová vstupní jednotka 210 přijímá množinu analogových vstupních údajů: vedením 212 údaje o přítoku kyseliny, vedením 214 údaje o přítoku roztoku chlorečnanu sodného, vedením 216 údaje o úrovni hladiny kapaliny v reaktoru, vedením 218 údaje o hustotě kapaliny v reaktoru, vedením 220 údaje o průtoku topné páry, vedením 222 údaje o přítoku roztoku chloridu sodného, vedením 224 údaje o průtoku vody absorberem oxidu chloričitého, vedením 226 údaje o průtoku vzduchu, vedením 228 údaje o tlaku v reaktoru, vedením 230 údaje o výšce hladiny v zásobníku roztoku oxidu chloričitého, vedením 232 údaje o analýze produkovaného plynného proudu, vedením 234 údaje o koncentraci roztoku oxidu chloričitého a vedením 235 údaje o analýze kapaliny v reaktoru.

Tyto analogové vstupní údaje se zavádějí do centrální jednotky 236 řídící proces výroby oxidu chloričitého a ovládané registračními hodinami 238. Centrální jednotka 236 sestává z množiny integrovaných obvodů, které jsou programově řízené k provádění výpočtů, které byly popsány ve

229 628

spojitosti s obrázkem 2. Zpracováním uvedených analogových vstupních údajů v centrální jednotce 236 se získají signály pro řídicí modul 240, který řídí pomocí regulačních ventilů přítoky jednotlivými vedeními tak, aby se dosáhlo požadované účinnosti a rychlosti výroby nebo aby se zařízení odstavilo v odezvu na signál z vedení 230 indikující zvýšení hladiny roztoku oxidu chloričitého v zásobníku tohoto roztoku nad maximálně přípustnou mez.

Jednotlivé výstupy z řídicího modulu 240 ovládají vedením 242 přítok kyseliny, vedením 244 přítok roztoku chlorečnanu sodného, vedením 246 přítok roztoku chloridu sodného, vedením 248 průtok topné páry, vedením 250 průtok vody absorberem oxidu chloričitého, vedením 252 průtok vzduchu, vedením 254 tlak v reaktoru a vedením 256 přítok vody do reaktoru.

Koncový stupeň 258 dovoluje obsluze dodat do centrální jednotky 236 modifikované hodnoty provozních podmínek a/nebo modifikovat program řízení této centrální jednotky 236. Výstupní koncový stupeň 260 zajišťuje vedením 262 natištění získaných hodnot a vedením 264 vizuální sledování těchto hodnot na displeji.

Digitální vstupní jednotka 266 přijímá digitální signály, které indikují nesprávné provozní podmínky při výrobě oxidu chloričitého, v důsledku kterých je třeba úplně zastavit výrobu a opětovně seřídít optimální provoz zařízení.

220 020

Digitální vstupní jednotka 266 přijímá vedením 268 signál o nedostatečném tlaku, vedením 270 signál o nízkém tlaku páry, vedením 272 signál o nízké teplotě plynů v reaktoru, vedením 274 signál o vysoké teplotě plynu v reaktoru a vedením 276 signál o vysoké teplotě plynů v chladiči. Regulační signály týkající se průtoku páry a přivádění reakčních složek do reaktoru se přivádějí vedením 278 a vedením 280.

Uvedené digitální signály se zavádějí do centrální jednotky 236, kde se zpracovávají za účelem získání signálů pro digitální výstupní jednotku 282, která poskytuje množinu jednotlivých operačních signálů. Tyto signály ovládají vedením 284 regulační ventil průtoku kyseliny, vedením 286 regulační ventil průtoku roztoku chlorečnanu sodného, vedením 288 regulační ventil průtoku roztoku chloridu sodného, vedením 290 regulační ventil průtoku páry, vedením 292 regulační ventil průtoku proplachovacího média, vedením 294 pohonné jednotky a vedením 296 poplachovou signalizaci.

Přísná optimalizace účinnosti produkce oxidu chloričitého v každém časovém okamžiku v závislosti na kontinuálním zjišťování provozních podmínek způsobem podle vynálezu umožňuje plynulost a rovnoměrnost výroby oxidu chloričitého a optimální využití výchozích surovin. V důsledku získání roztoku oxidu chloričitého stabilní koncentrace je umožněno efektivnější řízení procesu bělení buničiny tímto roztokem a hospodárnější využití tohoto bělicího roztoku.

PŘÍDALEK VÝNÁLEZU

229 638

1. Způsob kontinuální výroby oxidu chloričitého redukcí chlorečnanových iontů chloridovými ionty v nepřítomnosti redukčního prostředku pro chlor a v kyselém vodném reakčním prostředí za vzniku proudu plynného produktu obsahujícího oxid chloričitý a chlor při řízení účinnosti výroby oxidu chloričitého změnou alespoň jednoho provozního parametru modifikujícího účinnost výroby oxidu chloričitého v odezvu na stanovenou změnu účinnosti výroby oxidu chloričitého, vyznačený tím, že se stanovuje automaticky a kontinuálně účinnost výroby oxidu chloričitého nepřetržitým stanovováním koncentrací oxidu chloričitého a chloru v proudu plynného produktu z reaktoru pro výrobu oxidu chloričitého.
2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se stanoví koncentrací oxidu chloričitého a chloru v proudu plynného produktu, který má nižší tlak než je tlak atmosférický, provádí analýzou proudu plynného produktu za tlaku nižšího, než je subatmosférický tlak proudu plynného produktu.
3. Způsob podle bodu 2, vyznačený tím, že se proud plynného produktu analyzuje chromatograficky.
4. Způsob podle ~~některého z~~ bodů 1 až 3, vyznačený tím, že se redukce chlorečnanových iontů chloridovými ionty provádí při teplotě varu reakčního prostředí za tlaku nižšího,

220 030

než je tlak atmosférický v přítomnosti alespoň jednoho katalyzátoru zlepšujícího účinnost výroby oxidu chloričitého a zlepšení účinnosti výroby oxidu chloričitého se provádí přidáním řízeného množství katalyzátoru do reakčního prostředí v odezvu na stanovený pokles účinnosti.

5. Spůsob podle bodu 1, při kterém se produkováný plynný proud, obsahující oxid chloričitý a chlor, uvádí do styku s vodou za vzniku vodného roztoku oxidu chloričitého, vyznačený tím, že se automaticky a kontinuálně stanovuje účinnost výroby oxidu chloričitého na základě kontinuálního zjišťování koncentrací oxidu chloričitého a chloru v proudu plynného produktu a okamžitá rychlost produkce oxidu chloričitého na základě kontinuálního zjišťování koncentrace oxidu chloričitého v jeho vodném roztoku a rychlosti přítoku vody uváděné do styku s proudem plynného produktu a získané hodnoty se kontinuálně porovnávají.

6. Spůsob podle bodu 5, vyznačený tím, že se kontinuálně porovnává vypočítaná účinnost výroby oxidu chloričitého s rychlostí přítoku reakčních složek do reakčního prostředí a indikuje se každá nezbytná změna alespoň jednoho provozního parametru modifikujícího účinnost výroby oxidu chloričitého v odezvu na pokles účinnosti výroby oxidu chloričitého.

7. Spůsob podle bodu 6, vyznačený tím, že se redukce

chlorečnanových iontů chloridovými ionty provádí při teplotě varu reakčního prostředí za tlaku nižšího než je tlak atmosférický a v přítomnosti alespoň jednoho katalyzátoru zlepšujícího účinnost výroby oxidu chloričitého a zlepšení účinnosti výroby oxidu chloričitého se provádí přidáním katalyzátoru do reakčního prostředí v odezvu na stanovený pokles účinnosti výroby oxidu chloričitého.

8. Způsob podle bodů 5 až 7, vyznačený tím, že se teoretické koncentrace iontů v reakčním prostředí porovnává s okamžitou stanovenou koncentrací iontů v reakčním prostředí a operační podmínky výroby oxidu chloričitého se upraví v odezvu na stanovenou odchylku teoretické a okamžité koncentrace iontů v reakčním prostředí.

9. Zařízení k provádění způsobu podle bodů 1 až 8, vyznačené tím, že je tvořeno analyzátozem (36) pro analýzu produkovaného plynného proudu a vytvoření oddělených signálů odpovídajících koncentracím oxidu chloričitého a chloru, počítatelem (46) pro převod uvedených oddělených signálů na signál odpovídající molárnímu poměru oxidu chloričitého k chloru ve vzorku produkovaného plynného proudu, počítatelem (48) pro výpočet účinnosti konverze chlorečnanových iontů na oxid chloričitý a vytvoření odpovídajícího signálu a zapisovacím přístrojem (50) pro záznam hodnot uvedené účinnosti.

10. Zařízení podle bodu 9, vyznačené tím, že jako ana-

lyzátor (36) obsahuje plynový chromatograf.

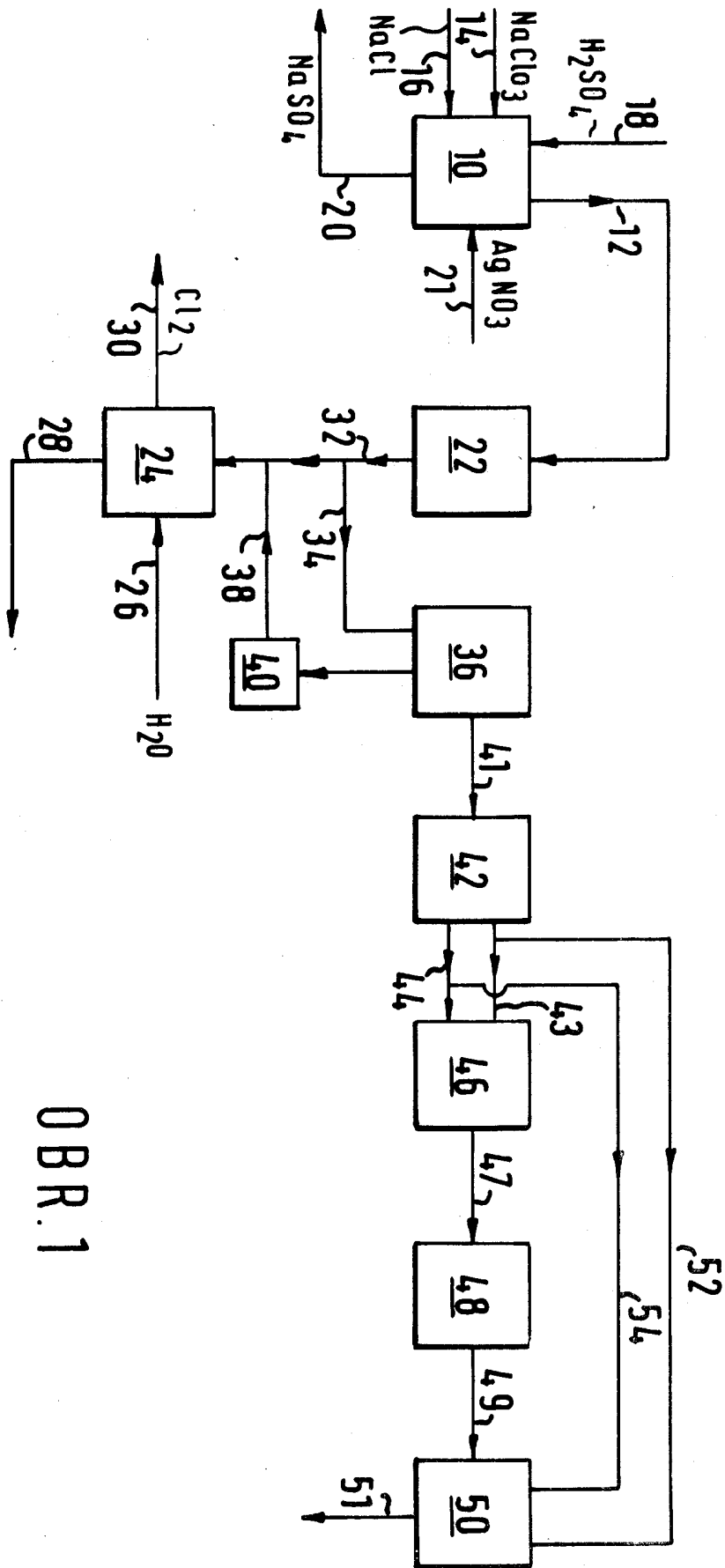
229 628

11. Zařízení podle bodu 9 nebo 10, vyznačené tím, že ~~anely~~ obsahuje analyzátor (36) a počítač (46) uzpůsobené pro vysílání pneumatických signálů.

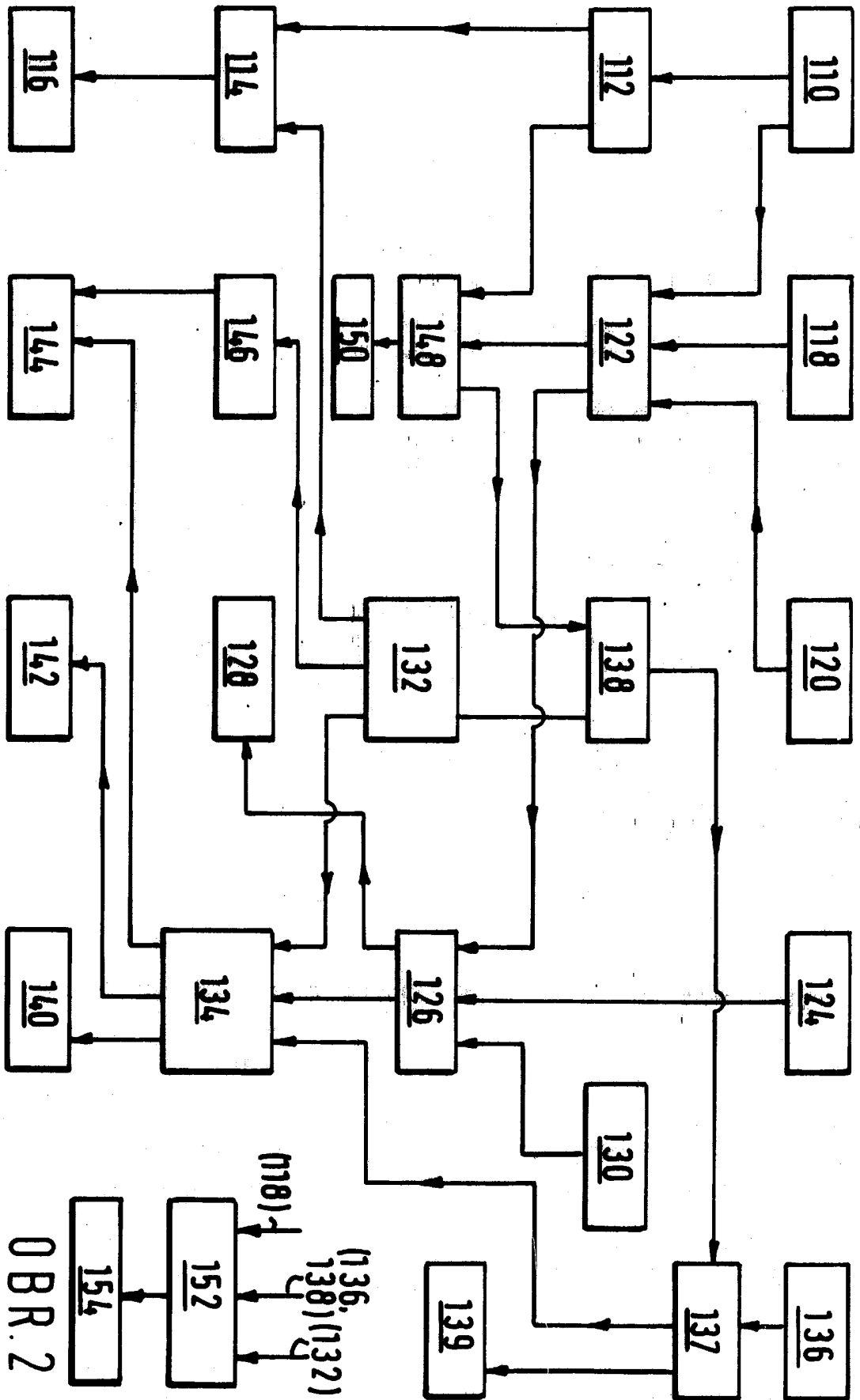
12. Zařízení podle bodů 9 až 11, vyznačené tím, že zapisovací přístroj (50) obsahuje měřicí srovnávací zařízení pro porovnání zaznamenané účinnosti s její předem nastavenou hodnotou pro vyvolání řídicího signálu v odezvu na předem stanovené změny zaznamenaných hodnot účinnosti.

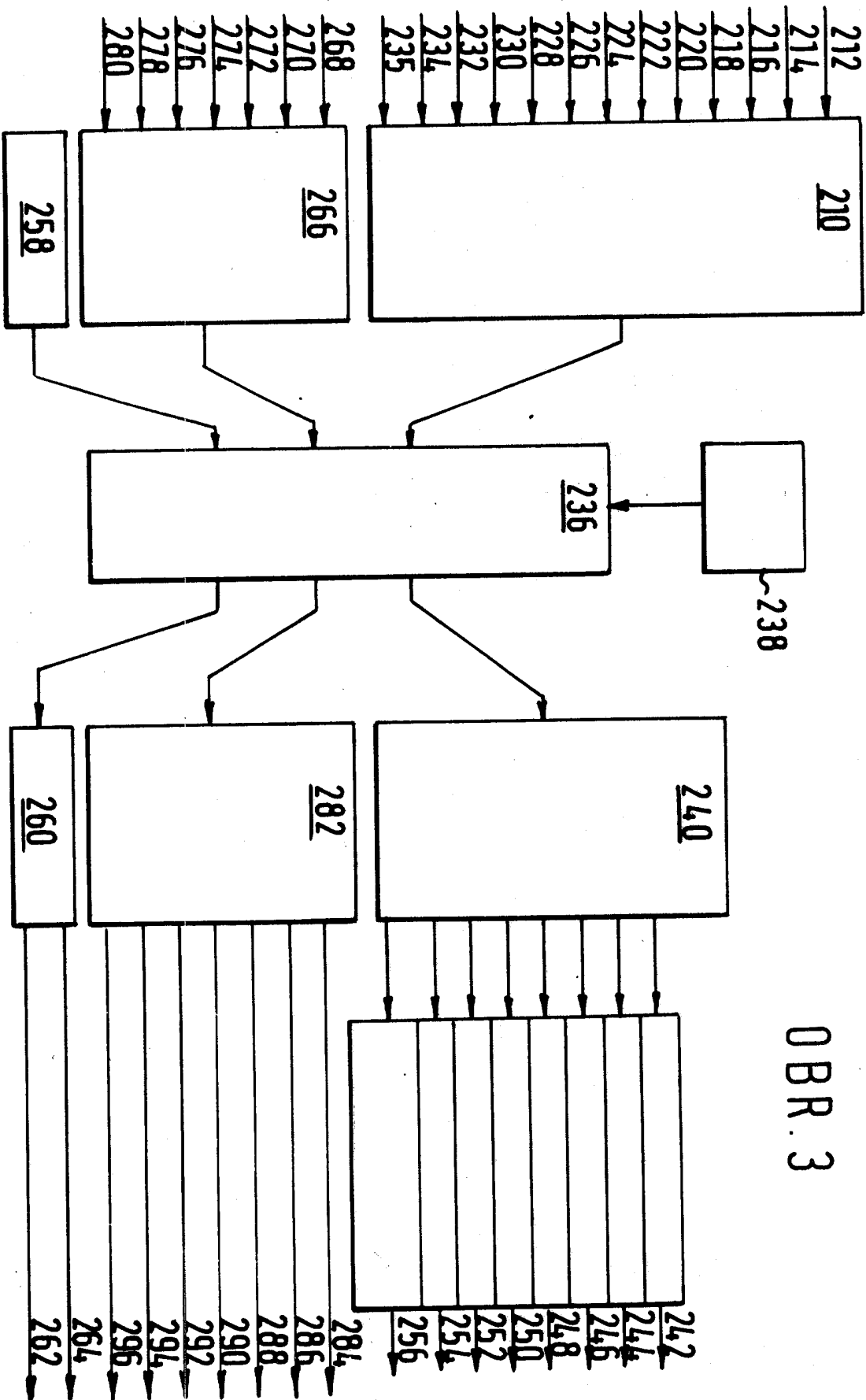
13. Zařízení podle bodu 9, vyznačené tím, že obsahuje centrální jednotku (236) zahrnující množinu výrobně programovaných integrovaných obvodů, množinu individuálních analogových vstupů od analogové vstupní jednotky (210), množinu digitálních vstupů od digitální vstupní jednotky (200) a od koncového stupně (258), množinu analogových výstupů pro řídicí modul (240), množinu digitálních výstupů pro digitální výstupní jednotku (282) a množinu výstupů pro zapisovací přístroje (262, 264).

3 výkresy



OBR.1





OBR. 3