

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[ 51 ] Int. Cl<sup>7</sup>

C01B 11/02

C01B 11/08 B01J 39/04

B01J 41/04



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02817001.6

[43] 公开日 2004 年 11 月 24 日

[11] 公开号 CN 1549791A

[22] 申请日 2002.7.29 [21] 申请号 02817001.6

[30] 优先权

[32] 2001.8.2 [33] US [31] 09/919,918

[86] 国际申请 PCT/US2002/023992 2002.7.29

[87] 国际公布 WO2003/011750 英 2003.2.13

[85] 进入国家阶段日期 2004.2.27

[71] 申请人 理查德·桑普森

地址 美国得克萨斯

共同申请人 阿利森·桑普森

[72] 发明人 理查德·桑普森 阿利森·桑普森

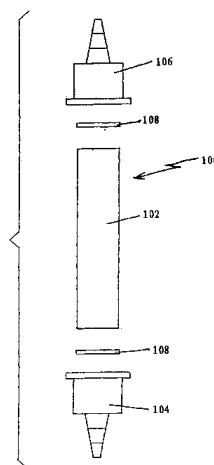
[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利  
商标事务所  
代理人 龙传红

权利要求书 4 页 说明书 19 页 附图 2 页

[54] 发明名称 亚氯酸和二氧化氯的制备方法

[57] 摘要

由亚氯酸盐前体、氯酸盐前体或这两者的组合通过离子交换而产生亚氯酸。所述离子交换材料通过同时从溶液中脱除不想要的阳离子并向溶液中加入氢离子而有利于产生亚氯酸。通过催化作用由亚氯酸以可控方式产生二氧化氯。可以在亚氯酸产生之后或者在产生亚氯酸的同时产生二氧化氯。对于亚氯酸催化为二氧化氯来说，可以通过离子交换或者以常规的方式产生亚氯酸。所述离子交换材料也可以用于纯化亚氯酸和二氧化氯溶液，从而在亚氯酸和二氧化氯溶液中使用想要的离子如稳定离子交换不想要的离子，并调节亚氯酸和二氧化氯溶液的 pH 值，而不造成所述溶液的质量降低。



I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种由亚氯酸制备二氧化氯的方法,所述方法包括在湿润环境中使亚氯酸与催化材料接触足够时间,从而形成二氧化氯。
2. 一种制备亚氯酸的方法,所述方法包括在湿润环境中使亚氯酸盐前体与氢型阳离子交换材料接触足够时间,从而形成亚氯酸。
3. 权利要求2所述的方法,其中所述阳离子交换材料与添加剂混合。
4. 一种制备亚氯酸的方法,所述方法包括在湿润环境中使氯酸盐前体与氢型阳离子交换材料接触足够时间,从而形成亚氯酸。
5. 权利要求4所述的方法,其中所述阳离子交换材料与添加剂混合。
6. 一种制备亚氯酸的方法,所述方法包括在湿润环境中使氯酸盐前体和酸与还原离子型阴离子交换材料接触足够时间,从而形成亚氯酸。
7. 权利要求6所述的方法,其中所述阴离子交换材料与添加剂混合。
8. 一种制备亚氯酸的方法,所述方法包括在湿润环境中使酸与氯酸根型阴离子交换材料接触足够时间,从而形成亚氯酸。
9. 权利要求8所述的方法,其中所述阴离子交换材料与添加剂混合。
10. 一种制备亚氯酸和二氧化氯的方法,所述方法包括在湿润环境中使亚氯酸盐前体与氢型阳离子交换材料和催化材料接触足够时间,从而一起形成亚氯酸和二氧化氯。
11. 权利要求10所述的方法,其中所述催化材料位于所述阳离子交换材料上。
12. 权利要求10所述的方法,其中所述催化材料为离子交换材料。
13. 一种制备亚氯酸和二氧化氯的方法,所述方法包括在湿润环境中使亚氯酸盐前体和酸与催化材料接触足够时间,从而一起形成亚氯

酸和二氧化氯。

14. 权利要求 13 所述的方法，其中所述催化材料位于所述阳离子交换材料上。

15. 权利要求 13 所述的方法，其中所述催化材料为离子交换材料。

16. 一种制备亚氯酸和二氧化氯的方法，所述方法包括在湿润环境中使氯酸盐前体与氢型阳离子交换材料和催化材料接触足够时间，从而一起形成亚氯酸和二氧化氯。

17. 权利要求 16 所述的方法，其中所述催化材料位于所述阳离子交换材料上。

18. 权利要求 16 所述的方法，其中所述催化材料为离子交换材料。

19. 一种制备亚氯酸和二氧化氯的方法，所述方法包括在湿润环境中使氯酸盐前体和酸与催化材料接触足够时间，从而一起形成亚氯酸和二氧化氯。

20. 权利要求 19 所述的方法，其中所述催化材料位于所述离子交换材料上。

21. 权利要求 19 所述的方法，其中所述催化材料为离子交换材料。

22. 权利要求 19 所述的方法，其中所述催化材料为还原离子型离子交换材料。

23. 一种制备亚氯酸和二氧化氯的方法，所述方法包括在湿润环境中使酸与氯酸根型阴离子交换材料和催化材料接触足够时间，从而一起形成亚氯酸和二氧化氯。

24. 权利要求 23 所述的方法，其中所述催化材料位于所述阴离子交换材料上。

25. 权利要求 23 所述的方法，其中所述催化材料为离子交换材料。

26. 权利要求 23 所述的方法，其中所述酸为还原剂。

27. 权利要求 23 所述的方法，其中所述酸与还原剂混合。

28. 一种纯化亚氯酸溶液的方法，所述方法包括在湿润环境中使所述亚氯酸溶液与离子交换材料接触足够时间，从而从所述亚氯酸溶液中脱除不想要的离子。

29. 权利要求 28 所述的方法，其中所述离子交换材料与添加剂混合。

30. 一种纯化二氧化氯溶液的方法，所述方法包括在湿润环境中使所述二氧化氯溶液与离子交换材料接触足够时间，从而从所述二氧化氯溶液中脱除不想要的离子。

31. 权利要求 30 所述的方法，其中所述离子交换材料与添加剂混合。

32. 一种在亚氯酸溶液中使用想要的离子替代不想要的离子的方法，所述方法包括在湿润环境中使所述亚氯酸溶液与含有所述想要的离子的离子交换材料接触足够时间，从而在所述亚氯酸溶液中使用所述想要的离子替代所述不想要的离子。

33. 权利要求 32 所述的方法，其中所述离子交换材料与添加剂混合。

34. 权利要求 32 所述的方法，其中所述想要的离子为稳定离子。

35. 一种在二氧化氯溶液中使用想要的离子替代不想要的离子的方法，所述方法包括在湿润环境中使所述二氧化氯溶液与含有所述想要的离子的离子交换材料接触足够时间，从而在所述二氧化氯溶液中使用所述想要的离子替代所述不想要的离子。

36. 权利要求 35 所述的方法，其中所述离子交换材料与添加剂混合。

37. 权利要求 35 所述的方法，其中所述想要的离子为稳定离子。

38. 一种调节亚氯酸溶液 pH 值的方法，所述方法包括在湿润环境中使所述亚氯酸溶液与离子交换材料接触足够时间，从而调节所述亚氯酸溶液的 pH 值。

39. 权利要求 38 所述的方法，其中所述离子交换材料与添加剂混合。

40. 一种调节二氧化氯溶液 pH 值的方法，所述方法包括在湿润环境中使所述二氧化氯溶液与离子交换材料接触足够时间，从而调节所述二氧化氯溶液的 pH 值。

41. 权利要求 40 所述的方法，其中所述离子交换材料与添加剂混合。

42. 一种制备亚氯酸的方法，所述方法包括在湿润环境中使酸与亚氯酸根型阴离子交换材料接触足够时间，从而形成亚氯酸。

43. 权利要求 42 所述的方法，其中所述阴离子交换材料与添加剂混合。

44. 一种制备亚氯酸和二氧化氯的方法，所述方法包括在湿润环境中使酸与亚氯酸根型阴离子交换材料和催化材料接触足够时间，从而一起形成亚氯酸和二氧化氯。

45. 权利要求 44 所述的方法，其中所述催化材料位于所述阴离子交换材料上。

46. 权利要求 44 所述的方法，其中所述催化材料为离子交换材料。

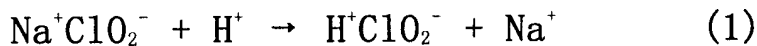
## 亚氯酸和二氧化氯的制备方法

## 发明领域

本发明涉及一种由亚氯酸盐水溶液或氯酸盐水溶液或者这两种溶液的组合产生亚氯酸的方法。本发明还涉及利用亚氯酸催化产生二氧化氯的方法，所述方法在由亚氯酸盐/氯酸盐溶液制备亚氯酸之后或者与之同时进行。

## 发明背景

通过如下反应用酸对亚氯酸盐水溶液或稳定的二氧化氯水溶液(稳定的亚氯酸盐溶液)进行酸化而产生亚氯酸是公知的：

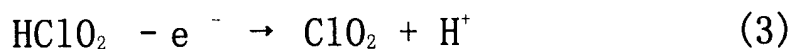


另外公知的是随着时间的变化，亚氯酸通过如下反应慢慢分解为二氧化氯：

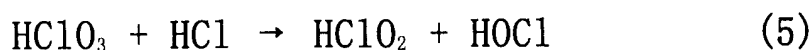
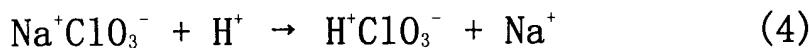


在低酸和高亚氯酸根浓度下反应(2)占主导地位，使得反应很难控制，特别是在高碱性水源中时。另外，这种分解是很慢的。当亚氯酸根浓度高于 20,000 mg/L 时，在 pH<0.5 时反应速率为 5 分钟。但当相同亚氯酸盐溶液的 pH 值增加至 >1.0 时，60 分钟后反应还没有完成。

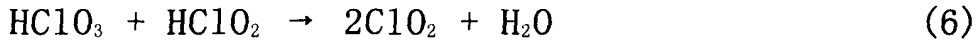
另外公知的是在氧化环境中，如在氯或阳极的存在下，可以通过如下反应由亚氯酸制备二氧化氯：



另外已知的是通过如下两步反应由氯酸盐的酸化产生亚氯酸：



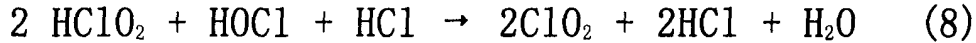
在该反应中，次氯酸即氯在水中的离子化形式也在反应(5)中产生。通过如下机理中的一种产生二氧化氯：



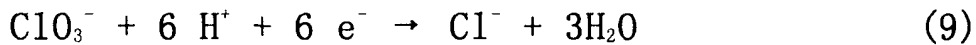
+



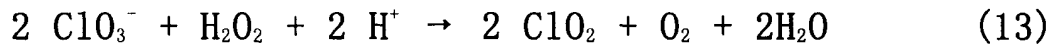
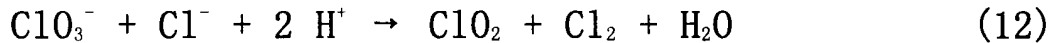
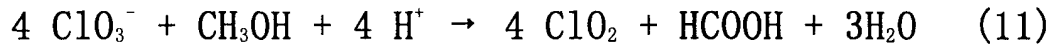
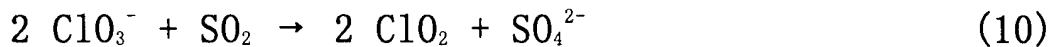
或



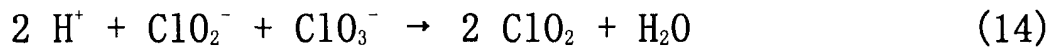
但由氯酸盐生产二氧化氯很难控制。在实践中，需要过量酸度来开始反应，但如果酸度过高，下列副反应占主要地位，只产生很少或者不产生二氧化氯。



在实践中，应用下列还原反应由氯酸盐产生二氧化氯。必须应用高浓度的所有前体来开始反应，但当反应没有完成时，不希望的副产品或未反应的前体物质会污染二氧化氯溶液。另外，为了产生二氧化氯，必须存在氯离子，不管它是由氯酸根分解产生的还是加入的氯离子本身。由氯酸根产生二氧化氯的全部反应如下：



另外已知的是亚氯酸盐和氯酸盐的混合物在氢离子的存在下会由如下总反应产生二氧化氯：



该反应还以不同的形式在反应(6)中给出。但是亚氯酸盐至二氧化氯的反应速率比氯酸盐至二氧化氯的反应速率快100倍。

由于不能控制反应化学并且在溶液中反应效率不高致使二氧化氯在许多用途中的应用受到局限。由于二氧化氯是不稳定的气体，即使在溶液中也是这样，因此其必须原位产生并且产生后很快应用。大体积的工业应用如纸浆和纸的漂白、城市污水预处理和消毒、食品处理消毒、以及冷却塔消毒已经获得成功，这是由于在这些应用中能够安全地处理浓缩的和侵蚀性的氧化剂和酸。

某些消费和医疗用途也已经获得成功。亚氯酸盐基牙膏、漱口水、以及皮肤消毒凝胶应用口中的 pH 值或者弱酸活化剂来轻微酸化亚氯酸盐，从而形成一些亚氯酸。然后亚氯酸通过反应(2)慢慢分解为二氧化氯。

在 US 6,200,557 B1 中也描述了在针对处理 HIV 而设计的主题方案中，在 pH 值为 6-7.4 的条件下，磷酸盐的化学加入将会延迟二氧化氯从溶液中消失。在该主题应用中这一点是特别有利的，从而增加了二氧化氯在皮肤表面上的接触时间，进而可以更好地治疗 HIV。

但是在所有现有技术的方法中，控制反应仍是一个主要的障碍。另外，不希望将未反应的前体组分和反应的副产品带入产品溶液中。另外，在许多例子中，由于溶液中过量酸的存在，使得产品的 pH 值太低，以至于其在某些用途中不能应用。

#### 发明概述

按照本发明已经发现，可以按可控方式由亚氯酸盐水溶液或氯酸盐水溶液或这两者的组合通过离子交换而产生亚氯酸。另外进一步发现，通过应用至少一种催化材料可以由亚氯酸产生二氧化氯。亚氯酸向二氧化氯的转化可以按照本发明通过离子交换反应进行，或者通过常规的酸化进行。按照本发明，优选的催化剂包括铂、钨、二氧化锰、碳和离子交换材料。

亚氯酸可以在第一个步骤中单独产生，并随后在第二个步骤中被催化形成二氧化氯，或者可以在所必须的催化剂的存在下在相同的反应环境下同时产生亚氯酸和二氧化氯。所述方法可以按连续方式或间歇方式进行，并且反应必须在水溶液中或者在含水的湿润环境中进行，即在水或水蒸汽的存在下进行。

在本发明的一种优选实施方案中，通过亚氯酸盐或氯酸盐或者两者组合的盐阳离子/氢离子交换产生亚氯酸，然后在湿润环境中亚氯酸被催化随后或同时形成二氧化氯。另外，按照本发明已经发现，由亚氯酸盐或氯酸盐或两者组合的化学酸化所产生的亚氯酸也可以在湿润环境中被催化随后或同时形成二氧化氯。



另外，按照本发明已经发现，附加的前体可以与亚氯酸盐溶液或氯酸盐溶液一起应用以增强亚氯酸在湿润环境中的催化作用，从而随后或同时形成二氧化氯。这类前体包括高锰酸根离子、氯离子、酸式亚硫酸钠、过氧化物和醇，但不局限于此。

另外，按照本发明还发现，阴离子交换材料是优选的亚氯酸根和/或氯酸根离子源，其在湿润的酸性环境中与相对的阴离子交换以形成亚氯酸，并且在湿润环境中进一步被催化，从而随后或同时形成二氧化氯。通过离子交换，通过盐阳离子/氢离子的交换可以由亚氯酸盐和/或氯酸盐产生亚氯酸溶液。另外，通过离子交换也可以脱除亚氯酸和/或二氧化氯溶液中所含的其它离子污染物，并且通过离子交换也可以向亚氯酸和/或二氧化氯溶液中加入离子稳定剂。另外，通过离子交换也可以调节亚氯酸和/或二氧化氯溶液的 pH 值。

因此，本发明的一个目的是在至少一种催化材料的存在下在水溶液或者含水的湿润环境中以连续或间歇方法由亚氯酸产生二氧化氯。

本发明的另一个目的是在水溶液或者含水的湿润环境中以连续或间歇方法产生除了氢离子外通常不含阳离子的亚氯酸溶液。

本发明的另一个目的是在至少一种催化材料的存在下在水溶液或者含水的湿润环境中以连续或间歇方法同时产生亚氯酸和二氧化氯。

本发明的更进一步的目的是在水溶液或者含水的湿润环境中以连续或间歇方法利用阴离子交换材料来提供亚氯酸根离子和/或氯酸根离子，从而产生亚氯酸。

本发明的更进一步目的是通过离子交换以连续或间歇方法纯化所得到的亚氯酸和/或二氧化氯溶液，从而脱除任何离子污染物。

本发明的另一个目的是通过离子交换以连续或间歇方法调节亚氯酸溶液和/或二氧化氯溶液的 pH 值。

在这里描述的本发明的最后一个目的是通过离子交换以连续或间歇方法向亚氯酸溶液和/或二氧化氯溶液中加入离子稳定剂。

这些目的与其它目的和优点一起，随后将会变得更加明显，它们存在于本技术的细节中，这些细节在下文中将更为全面地进行描述和

要求，参照作为本发明一部分的附图，在附图中相似的数字贯穿始终代表相似的部分。

#### 附图的简要描述

图1给出了在本申请中所描述的实施例1-11的实验中所应用的塑料试管的分解正视图。

图2的图线给出了二氧化氯浓度与亚氯酸溶液分解时间的关系图，其中所述亚氯酸溶液通过离子交换产生。

#### 发明的详细描述

在本发明的描述中，为了清楚起见，将会应用具体的术语。但本发明并不打算局限于所选择的具体术语或所公开的具体实施方案。应该理解的是每一个具体的术语均包括所有的技术等价方案，它们以类似的方式进行操作，从而达到类似的目的，而具体实施方案用于描述本发明的广泛的技术应用以及适用性，而不是对其进行限制。

正如这里所应用的，术语“溶液”指通过一种方法形成的一种混合物，通过所述方法固体、液体或气体物质与液体物质进行混合，而不管所述液体是液滴、气雾、蒸汽或薄雾。另外，正如这里所应用的，术语“湿润环境”指发生反应的环境含有水分，范围为稍微潮湿的环境到完全润湿的环境。另外，正如这里所应用的，术语“前体”用来指用于产生亚氯酸和/或二氧化氯的任何溶液和/或溶液组合物。

对于了解二氧化氯生产的人来说，公知的是通过反应(1)、(4)和(5)由亚氯酸盐和/或氯酸盐酸化而形成亚氯酸。在这些反应中，放置氢离子于溶液中，而在溶液中氢离子部分酸化亚氯酸盐和/或氯酸盐。但由于在溶液中存在钠离子，溶液的平衡条件阻止了亚氯酸盐和/或氯酸盐的完全酸化。目前已经令人惊奇地发现，如果利用阳离子交换材料用氢离子替代钠离子，则溶液的平衡条件将会改变，并有可能实现亚氯酸盐和/或氯酸盐的完全酸化，从而制备纯的亚氯酸溶液。

亚氯酸和含有亚氯酸的水溶液在其中希望在很长时间内进行低浓度消毒的应用中是特别有用的。某些这类应用包括皮肤、口腔和牛奶头的消毒。另外，亚氯酸具有相对低的挥发水平，使得其可以用于可

能释放有害气体的环境中的表面消毒。但由于亚氯酸溶液中残余的亚氯酸根含量相对较高，并且由于它们不能迅速消毒，所以在饮用水、冷却塔、食品、以及表面消毒等应用中优选的是二氧化氯。另外，对于氧化饮用水中的有机污染物和降低其中铁和锰的含量方面，二氧化氯是理想的。

另外，已经令人惊奇地发现亚氯酸溶液可以很容易被催化，从而形成二氧化氯。亚氯酸溶液的来源可以通过离子交换产生或者通过常规酸化而产生。如果是后者，则亚氯酸催化转化成二氧化氯会促使酸化反应完成或基本完成。

由定义可知，催化剂通过改变反应的活化能而起作用，所谓活化能即发生反应所需的最小能量。通过提供一个新的可以进行反应的机理或反应路径可以实现这一点。当新反应路径具有较低的活化能时，反应速率加快，则可以说反应得到催化。当在本发明中应用催化作用由亚氯酸产生二氧化氯时，令人惊奇的是并不需要高浓度的前体溶液或高浓度的亚氯酸来引发反应。另外，还令人惊奇地发现，反应朝着完成迅速进行，因而减少了不希望的副产品或未反应前体材料污染二氧化氯溶液的机会。

在本发明的范围内可以应用多种催化剂。它们包括铂、钨、二氧化锰、碳和离子交换材料，但不局限于此。另外，公知的是将这些催化剂沉积于各种基质如沸石上通过增加表面积而有助于催化作用。这些催化剂是可商购的，并且对本领域的熟练技术人员来说，选择合适的催化材料和/或基质来催化亚氯酸为二氧化氯在其知识范围之内。

另外也已经发现，阴离子交换材料可以用于对前体、亚氯酸溶液和/或二氧化氯溶液的阴离子量进行控制。例如，对由氯酸盐前体产生亚氯酸来说，必须存在氯离子。虽然由氯酸根的分解可以产生必须的氯离子，但是也可以应用氯离子型阴离子树脂来向酸化的氯酸盐前体提供附加的氯离子。

离子交换材料也可以用来从前体、亚氯酸和/或二氧化氯溶液中脱除不想要的离子。例如，如果生成二氧化氯的反应没有完成，在二氧

化氯溶液中将存在未反应的亚氯酸根和/或氯酸根阴离子。可以应用阴离子交换材料来脱除亚氯酸根和/或氯酸根离子。另外，如果前体溶液被化学酸化，在二氧化氯溶液中将存在过量的钠离子。可以应用阳离子交换材料来脱除钠离子。

对本领域的熟练技术人员来说，离子交换材料如无机和有机树脂、膜、粉末、凝胶以及溶液是公知的，并且所应用的离子交换材料的类型并不限制本发明。所述离子交换材料的例子为弱酸阳离子树脂和粉末、强酸阳离子树脂和粉末、弱碱阴离子树脂和粉末、强碱阴离子树脂和粉末、磺化的聚苯乙烯溶液、阳离子和阴离子选择性膜。据认为具体的离子交换材料的选择在本领域技术人员的技能之内。

在本发明的一种形式中，应用阳离子交换材料使亚氯酸盐前体中的盐阳离子与氢离子交换，从而形成亚氯酸。然后使所得到的亚氯酸与催化材料接触足够时间以形成二氧化氯。如果所选择的催化剂能够进行氧化，例如在绿砂表面上载带的二氧化锰，则反应(3)占主导地位，并且100%的亚氯酸可以转化为二氧化氯。但如果所选择的催化剂不能进行氧化，例如铂，则反应(2)占主导地位，并且仅有80%的亚氯酸可以转化为二氧化氯。

在本发明的另一种形式中，向亚氯酸盐前体中加入酸以形成亚氯酸，但在溶液中仍存在盐的阳离子。然后使亚氯酸与催化材料接触足够时间以形成二氧化氯。选择应用那种酸取决于具体的用途。例如，当亚氯酸和/或二氧化氯溶液用于食品处理用途时，优选的酸可以为乙酸。而当亚氯酸和/或二氧化氯溶液用于高纯度工业用途时，则可以应用电学产生的酸。对本技术领域的熟练技术人员来说，酸的选择在其知识范围内。

在本发明的另一种形式中，当使氯酸盐前体与催化材料接触足够时间从而同时产生亚氯酸和二氧化氯时，向氯酸盐前体中加入酸性还原剂前体。如果应用盐酸，则其同时提供反应所需的酸度和氯离子。但是可以应用任何酸源，并且所必需的氯离子可以来自氯酸根离子的分解。

在本发明的另一种形式中，当使氯酸盐前体与催化材料接触足够时间从而同时产生亚氯酸和二氧化氯时，向氯酸盐前体中加入酸前体和还原剂前体。可以应用任何酸源，并且所必需的氯离子可以来自氯酸根离子的分解。

在本发明的另一种形式中，使氯酸盐前体与已经与催化材料混合的离子交换材料接触。当氯酸盐前体与阳离子交换材料和催化材料同时接触足够时间从而同时产生亚氯酸和二氧化氯时，氯酸盐前体中的盐阳离子与氢离子进行交换。如果需要，可以与氯酸盐前体一起计量加入其它前体如氯化钠，从而有助于反应。

在本发明的另一种形式中，在氯酸盐前体与催化材料接触之前或者当所述前体与催化材料接触足够时间以形成二氧化氯时，使还原剂与氯酸盐前体接触。在本发明的这种形式中，催化材料有助于反应(10)、(11)、(12)和(13)。

在本发明的另一种形式中，当其与催化材料接触足够时间以形成二氧化氯时，使混合的亚氯酸盐前体和氯酸盐前体酸化。

#### 具体实施方案和实施例的描述

##### 实施例 1-6 的前体溶液

在实施例 1-6 中，对所有的实施例均应用单一的亚氯酸盐前体溶液。通过用反渗透水稀释 25% 的亚氯酸钠水溶液而制备亚氯酸盐前体溶液。用 Hach Sension 1 pH 计测得所形成的溶液的 pH 值为 8.5。应用 Hach 数字滴定计即氯的碘量测试组件 (Digital Titrator, Iodometric Test Kit for Chlorine) 测得在前体溶液中亚氯酸根浓度为 823 mg/L。为了开始测量，将 100 ml 反渗透水置于 250 ml 的 Erlenmeyer 烧瓶中，并将 2 ml 前体溶液样品加入到反渗透水中。向烧瓶内的溶液中加入一个碘化钾粉末枕 (Potassium Iodide Powder Pillow) 和一个溶氧试剂 3 枕 (Dissolved Oxygen Reagent 3 Pillow)，搅拌从而混合，并置于暗处 10 分钟以使反应完成。在数字滴定计中应用 0.113 N 的硫代硫酸钠筒 (Cartridge)，溶液被滴定为浅黄色。然后加入淀粉指示剂溶液直到溶液变蓝。再一次滴定溶液直到溶液在 30 秒

内保持无色。记录滴定计读数，并除以 800 从而确定所应用滴定液的毫升数。然后将所述值用于下式中，确定前体溶液中亚氯酸根的浓度：

$$\frac{\text{滴定液的 ml 数} \times \text{硫代硫酸钠的当量浓度} \times 67,450}{\text{样品的 ml 数} \times 4}$$

### 实施例 1-10 的塑料试管

在本申请的实施例 1-10 中进行所述实验应用的塑料试管的一种样品如图 1 所示，并且其总体用参考数字 100 代表。塑料试管 100 包括一个总的圆柱状主体 102，该主体具有在其每一端安装的常规连接封头，即为底部入口连接 104 和顶部出口连接 106。切割 Porex 载体介质以匹配圆柱管 102 的内径，并且将 Porex 盘 108 置于圆柱管 102 端部和各端封头 104 和 106 之间，以用作填料的支撑。进料管与底部入口连接 104 相连，而出料管从顶部出口连接 106 伸出。

### 实施例 1

#### 由阳离子交换产生亚氯酸

在实施例 1 中，用管卡使如图 1 所示的一个 30 ml 塑料试管 100 固定于墙壁上。进料管从含有前体溶液的贮罐连至所述试管的底部。产品管从所述试管的顶部连至棕色样品瓶中。在本实施例中，所述试管用商购的氢型强酸有机阳离子树脂填充，从而使试管充满，其中所述树脂以商品名 Resintech CG-8 出售。

亚氯酸盐前体溶液的连续物流向上流过试管，从而使其流量为 30 ml/min。从试管的顶端取出 250 ml 溶液样品并置于棕色瓶中，密封并贮存在暗室中。在 8 小时内，以 1 小时的间隔应用 Hach 2010 分光光度计来测试所贮存样品的二氧化氯，所述分光光度计应用方法 8138 测量二氧化氯 (0-700mg/L)。

前述实验的结果证实：首先，当与阳离子交换材料接触时，由亚氯酸盐前体可以产生亚氯酸。再者，在本实验中亚氯酸随时间转化为二氧化氯的过程示于图 2 中，这表明亚氯酸分解为二氧化氯为慢反应

时间。

## 实施例 2

通过阳离子交换由亚氯酸盐前体产生亚氯酸

以及随后催化产生二氧化氯

在实施例 2 中，用管卡使如图 1 所示的两个相同的 30 ml 塑料试管 100 固定于墙壁上。互相连接的塑料管从第一试管连至第二试管，从而使溶液从每个试管的底部流到顶部。进料管从含有前体溶液的贮罐连至第一试管的底部。产品管从第二试管的顶部连至 Hach 2010 分光光度计的流通池，所述分光光度计应用方法 8138 测量二氧化氯 (0-700 mg/L)。

(A) 第一试管用氢型 Resintech CG-8 强酸有机阳离子树脂填充，从而使试管充满。第二试管用商购的氢型无机阳离子树脂填充，从而使试管充满，其中所述树脂以商品名 Resintech SIR-600 出售，并且带有位于所述无机阳离子树脂表面上的铂催化剂。为了在 Resintech SIR-600 树脂的表面上载带铂，制备 100 ml 氯化铂溶液，从而使所述溶液含有 1 g 铂。然后将氯化铂溶液以细雾喷撒于 1 升 Resintech SIR-600 树脂的表面上，从而形成均匀的涂层。然后涂覆后的 Resintech SIR-600 树脂置于 550° F 的烤箱中 3 个小时。虽然在本实验中应用了氯化铂，但是也可以应用任何其它可溶铂盐来作涂覆材料。对催化领域的熟练技术人员来说，这些盐及方法是公知的，并且许多均可以作为标准产品得到。亚氯酸盐前体溶液的连续物流顺序流过第一试管和第二试管，从而使其流量为 30 ml/min。

(B) 第一试管用氢型 Resintech CG-8 强酸有机阳离子树脂填充，从而使试管充满。第二试管用酸洗后的碳颗粒填充，从而使干燥管充满。亚氯酸盐前体溶液的连续物流顺序流过第一试管和第二试管，从而使其流量为 30 ml/min。

(C) 第一试管用氢型 Resintech CG-8 强酸有机阳离子树脂填充，从而使试管充满。第二试管用酸洗后的碳颗粒填充，从而使试管充满，其中所述碳颗粒具有位于酸洗碳表面上的铂催化剂。通过上述实施例

2(A)中所述在阳离子树脂的表面上沉积铂的相同方法，在酸洗碳颗粒的表面上载带铂。亚氯酸盐前体溶液的连续物流顺序流过第一试管和第二试管，从而使其流量为 30 ml/min。

(D) 第一试管用氢型 Resintech CG-8 强酸有机阳离子树脂填充，从而使试管充满。第二试管用再生的锰绿砂填充，从而使试管充满。亚氯酸盐前体溶液的连续物流顺序流过第一试管和第二试管，从而使其流量为 30 ml/min。

(E) 第一试管用氢型 Resintech CG-8 强酸有机阳离子树脂填充，从而使试管充满。第二试管用 Resintech SIR-600 无机阳离子交换树脂填充，从而使试管充满，其中所述无机阳离子交换材料的表面上载带有二氧化锰。为了在 Resintech SIR-600 树脂的表面上载带二氧化锰，制备 100 ml 硫酸锰溶液，从而所述溶液含有 1 g 锰。然后将硫酸锰溶液以细雾喷撒于 1 升 Resintech SIR-600 树脂的表面上，从而形成均匀的涂层。然后涂覆后的 Resintech SIR-600 树脂置于 550° F 的烤箱中 3 个小时，在其中将锰转化为二氧化锰。虽然在本实验中应用了硫酸锰，但是也可以应用任何其它可溶锰盐来作涂覆材料。对催化领域的熟练技术人员来说，这些盐及方法是公知的，并且许多均可以作为标准产品得到。亚氯酸盐前体溶液的连续物流顺序流过第一试管和第二试管，从而使其流量为 30 ml/min。

(F) 第一试管用氢型 Resintech CG-8 强酸有机阳离子树脂填充，从而使试管充满。第二试管用亚氯酸根再生型商购有机阴离子交换材料填充，从而使试管充满，其中所述树脂以商品名 Lewatit K7333 由 Bayer Corporation 出售，并且在所述树脂上带有钡。当购买时，所述树脂为羟基型，但是在本实施例中，该树脂用亚氯酸钠溶液再生，从而使树脂为亚氯酸根型。亚氯酸盐前体溶液的连续物流顺序流过第一试管和第二试管，从而使其流量为 30 ml/min。

实施例 2(A)到 2(F)的实验结果示于下表 1。



表 1

实施例序号	二氧化氯浓度(mg/L)
2(A)	575
2(B)	427
2(C)	526
2(D)	549
2(E)	804
2(F)	284

表 1 给出了在实施例(A)至(F)的实验中, 在来自第一试管的亚氯酸已经在第二试管中催化转化成二氧化氯后的二氧化氯浓度, 。

当与实施例 1 所示的已知的化学分解进行比较时, 正如所有实施例 2(A)到 2(F)所显示的, 将会看出的是, 在催化剂的存在下亚氯酸明显更易于转化为二氧化氯, 而在实施例 1 中, 8 小时后二氧化氯浓度仅达到约 130mg/L, 参见图 2。

### 实施例 3

#### 通过组合阳离子交换与催化作用

#### 由亚氯酸盐前体同时产生亚氯酸和二氧化氯

在实施例 3 中, 用管卡使如图 1 所示的一个 30 ml 塑料试管 100 固定于墙壁上。进料管从含有前体溶液的贮罐连至所述试管的底部。产品管从所述试管的顶部连至 Hach 2010 分光光度计的流通池, 所述分光光度计应用方法 8138 测量二氧化氯(0-700 mg/L)。在本实施例中, 试管 100 用 50/50 的树脂混合物填充, 从而使试管充满, 所述树脂混合物由氢型 Resintech CG-8 强酸有机阳离子树脂和氢型 Resintech SIR-600 无机阳离子树脂混合而成, 其中后者带有按实施例 2(A)中所述的方法载带在所述无机阳离子树脂表面上的铂催化剂。

亚氯酸盐前体溶液的连续物流流过试管, 从而使其流量为 30 ml/min。由试管得到的二氧化氯浓度为 522 mg/L。因此可以看出在阳离子交换材料和合适催化剂的存在下, 由亚氯酸盐前体溶液可以很容易地同时产生亚氯酸和二氧化氯。

## 实施例 4

### 通过组合酸化作用与催化作用

#### 由亚氯酸盐前体同时产生亚氯酸和二氧化氯

在实施例 4 中，用管卡使如图 1 所示的一个 30 ml 塑料试管 100 固定于墙壁上。进料管从含有前体溶液的贮罐连至所述试管的底部。产品管从所述试管的顶部连至 Hach 2010 分光光度计的流通池，所述分光光度计应用方法 8138 测量二氧化氯 (0-700 mg/L)。在本实施例中，试管 100 用氢型 Resintech SIR-600 无机阳离子树脂填充，从而使试管充满，其中所述无机阳离子树脂带有按实施例 2(A) 中所述的方法载带在其表面上的铂催化剂。

亚氯酸盐前体溶液的连续物流被酸化至 pH 值为 2.5 并流过试管，从而使其流量为 30 ml/min。由试管得到的二氧化氯浓度为 522 mg/L。因此可以看出在合适催化剂的存在下，由酸化的亚氯酸盐前体溶液可以很容易地同时产生亚氯酸和二氧化氯。

## 实施例 5

### 通过离子交换纯化二氧化氯溶液

(A) 在实施例 5(A) 中，用管卡使如图 1 所示的两个 30 ml 塑料试管 100 固定于墙壁上。互相连接的塑料管从第一试管连至第二试管，从而使溶液从每个试管的底部流到顶部。进料管从含有前体溶液的贮罐连至第一试管的底部。产品管从第二试管的顶部连至 Hach 2010 分光光度计的流通池，所述分光光度计应用方法 8138 测量二氧化氯 (0-700 mg/L)。第一试管用氢型 Resintech CG-8 强酸有机阳离子树脂填充，从而使试管充满。第二试管用氢型 Resintech SIR-600 无机阳离子树脂填充，从而使试管充满，并且其中所述无机阳离子树脂带有按实施例 2(A) 中所述的方法载带在其表面上的铂催化剂。亚氯酸盐前体溶液的连续物流顺序流过试管，从而使其流量为 30 ml/min。

(B) 在实施例 5(B) 中，用管卡使如图 1 所示的三个 30 ml 塑料试管 100 固定于墙壁上。互相连接的塑料管从第一试管连至第二试管并且从第二试管连至第三试管，从而使溶液从每个试管的底部流到顶部。

进料管从含有前体溶液的贮罐连至第一试管的底部。产品管从第三试管的顶部连至 Hach 2010 分光光度计的流通池，所述分光光度计应用方法 8138 测量二氧化氯 (0-700 mg/L)。第一和第二试管按实施例 5(A) 中所述填充。第三试管用 50/50 的树脂混合物填充，从而使试管充满，所述树脂混合物由氢型 Resintech CG-8 强酸有机阳离子树脂和羟基型商购弱碱有机阴离子树脂混合而成，其中所述弱碱有机阴离子树脂以商品名 Resintech WBMP 出售。亚氯酸盐前体溶液的连续物流顺序流过试管，从而使其流量为 30 ml/min。

实施例 5(A) 和 5(B) 的实验结果示于下表 2。

表 2

实施例序号	二氧化氯浓度 (mg/L)
5(A)	546
5(B)	542

表 2 给出了通过离子交换纯化前 (实施例 5(A)) 和通过离子交换纯化后 (实施例 5(B)) 的二氧化氯浓度。因此可以看出当通过离子交换对二氧化氯溶液进行纯化时，二氧化氯浓度不受影响。

### 实施例 6

#### 通过离子交换调节二氧化氯溶液的 pH 值

(A) 在实施例 6(A) 中，用管卡使如图 1 所示的两个 30 ml 塑料试管 100 固定于墙壁上。互相连接的塑料管从第一试管连至第二试管，从而使溶液从每个试管的底部流到顶部。进料管从含有前体溶液的贮罐连至第一试管的底部。产品管从第二试管的顶部连至 Hach 2010 分光光度计的流通池，所述分光光度计应用方法 8138 测量二氧化氯 (0-700 mg/L)。第一试管用氢型 Resintech CG-8 强酸有机阳离子树脂填充，从而使试管充满。第二试管用氢型 Resintech SIR-600 无机阳离子树脂填充，从而使试管充满，并且其中所述无机阳离子树脂带有按实施例 2(A) 中所述的方法载带在其表面上的铂催化剂。亚氯酸盐前体溶液的连续物流顺序流过试管，从而使其流量为 30 ml/min。所形成的溶液的 pH 值为 2.4。

(B)在实施例 6(B)中,用管卡使如图 1 所示的三个 30 ml 塑料试管 100 固定于墙壁上。互相连接的塑料管从第一试管连至第二试管并且从第二试管连至第三试管,从而使溶液从每个试管的底部流到顶部。进料管从含有前体溶液的贮罐连至第一试管的底部。产品管从第三试管的顶部连至 Hach 2010 分光光度计的流通池,所述分光光度计应用方法 8138 测量二氧化氯(0-700 mg/L)。第一和第二试管按实施例 6(A)中所述填充。第三试管用碳酸根型无机阴离子树脂即水滑石填充,从而使干燥管充满。亚氯酸盐前体溶液的连续物流顺序流过试管,从而使其流量为 30 ml/min。所形成的溶液的 pH 值为 8.1。

实施例 6(A)和 6(B)的实验结果示于下表 3。

表 3

实施例序号	二氧化氯浓度(mg/L)
6(A)	546
6(B)	541

表 3 给出了 pH 值调节前后的二氧化氯浓度。因此可以看出当通过离子交换调节二氧化氯溶液的 pH 值时,二氧化氯浓度不受影响。

### 实施例 7

#### 向二氧化氯溶液中加入稳定离子

(A)在实施例 7(A)中,用管卡使如图 1 所示的两个 30 ml 塑料试管 100 固定于墙壁上。互相连接的塑料管从第一试管连至第二试管,从而使溶液从每个试管的底部流到顶部。进料管从含有前体溶液的贮罐连至第一试管的底部。产品管从第二试管的顶部连至 Hach 2010 分光光度计的流通池,所述分光光度计应用方法 8138 测量二氧化氯(0-700 mg/L)。第一试管用氢型 Resintech CG-8 强酸有机阳离子树脂填充,从而使试管充满。第二试管用氢型 Resintech SIR-600 无机阳离子树脂填充,从而使试管充满,并且其中所述无机阳离子树脂带有按实施例 2(A)中所述的方法载带在其表面上的铂催化剂。亚氯酸盐前体溶液的连续物流顺序流过试管,从而使其流量为 30 ml/min。所形成的溶液的 pH 值为 2.4。

(B)在实施例 7(B)中,用管卡使如图 1 所示的三个 30 ml 塑料试管 100 固定于墙壁上。互相连接的塑料管从第一试管连至第二试管并且从第二试管连至第三试管,从而使溶液从每个试管的底部流到顶部。进料管从含有前体溶液的贮罐连至第一试管的底部。产品管从第三试管的顶部连至 Hach 2010 分光光度计的流通池,所述分光光度计应用方法 8138 测量二氧化氯(0-700 mg/L)。第一和第二试管按实施例 7(A)中所述填充。第三试管用磷酸根型无机阴离子树脂即水滑石填充,从而使试管充满。亚硝酸盐前体溶液的连续物流顺序流过试管,从而使其流量为 30 ml/min。所形成的溶液的 pH 值为 7.8。

实施例 7(A)和 7(B)的实验结果示于下表 4。

表 4

实施例序号	二氧化氯浓度(mg/L)
7(A)	546
7(B)	544

表 4 给出了加入稳定离子前后的二氧化氯浓度。因此可以看出当向二氧化氯溶液中加入稳定离子如磷酸根时,二氧化氯浓度不受影响。

#### 实施例 8

通过组合阳离子交换与催化作用

由氯酸盐前体同时产生亚氯酸和二氧化氯

在实施例 8 中,制备含有氯酸根离子和氯离子的前体溶液,从而使溶液的浓度为氯酸根 7,830 mg/L、氯离子 4087 mg/L。然后将前体溶液置于贮罐中并使之流过设备。

用管卡使如图 1 所示的一个 30 ml 塑料试管 100 固定于墙壁上。进料管从含有前体溶液的贮罐连至所述试管的底部。产品管从所述试管的顶部连至 Hach 2010 分光光度计的流通池,所述分光光度计应用方法 8138 测量二氧化氯(0-700 mg/L)。在本实施例中,所述试管与实施例 3 相同填充。

氯酸盐前体溶液的连续物流流过试管,从而使其流量为 30 ml/min。由试管得到的二氧化氯浓度为 93 mg/L。因此可以看出在阳

离子交换材料和合适催化剂的存在下，由氯酸盐前体溶液可以同时产生亚氯酸和二氧化氯。

### 实施例 9

通过离子交换和盐酸前体同时产生亚氯酸和二氧化氯

在实施例 9 中，用管卡使如图 1 所示的一个 30 ml 塑料试管 100 固定于墙壁上。进料管从含 150 ml 30% 盐酸前体溶液的洗气瓶连至所述试管的底部。产品管从所述试管的顶部连至含 200 ml 反渗透水的第二洗气瓶。所述试管用氯酸根再生型商购有机阴离子交换材料填充，从而使试管充满，其中所述有机阴离子交换材料以商品名 Lewatit K7333 由 Bayer Corporation 出售，并且在所述树脂上带有钡。当购买时，所述树脂为羟基型，但是在本实施例中，该树脂用氯酸钠溶液再生，从而使树脂为氯酸根型。用压缩空气从盐酸前体溶液中汽提出盐酸蒸气，并且随后使蒸气流过试管。来自试管的最终产品喷射入第二洗气瓶内的水中。应用 Hach 2010 分光光度计测定来自第二洗气瓶的所形成的溶液中的二氧化氯，所述分光光度计利用方法 8138 测量二氧化氯 (0-700 mg/L)。

盐酸前体蒸气的连续物流流过试管 5 分钟。5 分钟后，在第二洗气瓶中测量二氧化氯浓度。在第二洗气瓶中所收集的来自试管的所形成的二氧化氯的浓度为 187 mg/L。因此可以看出在酸性还原剂、合适的催化剂以及氯酸根型阴离子交换材料的存在下，可以同时产生亚氯酸和二氧化氯。

### 实施例 10

通过离子交换和酸式亚硫酸钠前体

同时产生亚氯酸和二氧化氯

在实施例 10 中，用管卡使如图 1 所示的一个 30 ml 塑料试管 100 固定于墙壁上。进料管从含 150 ml 20% 酸式亚硫酸钠 ( $\text{NaHSO}_3$ ) 前体溶液的洗气瓶连至所述试管的底部。产品管从所述试管的顶部连至含 200 ml 反渗透水的第二洗气瓶。所述试管用与实施例 9 所述相同的在树脂上带有钡的氯酸根型有机阴离子交换材料填充，从而使试管充满。用

压缩空气从从酸式亚硫酸钠前体溶液中汽提出酸式亚硫酸钠蒸气，并且随后使酸式亚硫酸钠蒸气流过试管。来自试管的最终产品喷射入第二洗气瓶内的水中。应用 Hach 2010 分光光度计测定来自第二洗气瓶的所形成的溶液中的二氧化氯，所述分光光度计利用方法 8138 测量二氧化氯 (0-700 mg/L)。

酸式亚硫酸钠前体蒸气的连续物流流过试管 5 分钟。5 分钟后，在第二洗气瓶中测量二氧化氯浓度。在第二洗气瓶中收集的来自试管的所形成的二氧化氯的浓度为 576 mg/L。因此可以看出在酸性还原剂、合适的催化剂以及氯酸根型阴离子交换材料的存在下，可以同时产生亚氯酸和二氧化氯。

### 实施例 11

#### 通过离子交换催化剂和酸式亚硫酸钠前体 同时产生亚氯酸和二氧化氯

在实施例 11 中，用管卡使如图 1 所示的一个 30 ml 塑料试管 100 固定于墙壁上。进料管从含 150 ml 20% 酸式亚硫酸钠 ( $\text{NaHSO}_3$ ) 前体溶液的洗气瓶连至所述试管的底部。产品管从所述试管的顶部连至含 200 ml 反渗透水的第二洗气瓶。所述试管用一种已知的被再生为氯酸根型的无机阴离子树脂即水滑石填充，从而使干燥管充满。用压缩空气从从酸式亚硫酸钠前体溶液中汽提出酸式亚硫酸钠蒸气，并且随后使酸式亚硫酸钠蒸气流过试管。来自试管的最终产品喷射入第二洗气瓶内的水中。应用 Hach 2010 分光光度计测定来自第二洗气瓶的所形成的溶液中的二氧化氯，所述分光光度计利用方法 8138 测量二氧化氯 (0-700 mg/L)。

酸式亚硫酸钠前体蒸气的连续物流流过试管 5 分钟。5 分钟后，在第二洗气瓶中测量二氧化氯浓度。在第二洗气瓶中收集的来自试管的所形成的二氧化氯的浓度为 318 mg/L。因此可以看出在酸性还原剂和氯酸根型催化阴离子交换材料的存在下，可以同时产生亚氯酸和二氧化氯。

### 实施例 12

### 通过离子交换和盐酸前体同时产生亚氯酸和二氧化氯

在实施例 12 中，用管卡使如图 1 所示的一个 30 ml 塑料试管 100 固定于墙壁上。进料管从含 150 ml 30% 盐酸前体溶液的洗气瓶连至所述试管的底部。产品管从所述试管的顶部连至含 200 ml 反渗透水的第二洗气瓶。所述试管用亚氯酸根再生型商购有机阴离子交换材料填充，从而使试管充满，其中所述有机阴离子交换材料以商品名 Lewatit K7333 由 Bayer Corporation 出售，并且在所述树脂上带有钡。当购买时，所述树脂为羟基型，但是在本实施例中，该树脂先用亚氯酸钠溶液再生，从而使树脂为亚氯酸根型。用压缩空气从盐酸前体溶液中汽提出盐酸蒸气，并且随后使蒸气流过试管。来自试管的最终产品喷射入第二洗气瓶内的水中。应用 Hach 2010 分光光度计测定来自第二洗气瓶的所形成的溶液中的二氧化氯，所述分光光度计利用方法 8138 测量二氧化氯 (0-700 mg/L)。

盐酸前体蒸气的连续物流流过试管 5 分钟。5 分钟后，在第二洗气瓶中测量二氧化氯浓度。在第二洗气瓶中所收集的来自试管的所形成的二氧化氯的浓度为 676 mg/L。因此可以看出在酸性试剂、合适的催化剂以及亚氯酸根型阴离子交换材料的存在下，可以同时产生亚氯酸和二氧化氯。

应该认为前面的描述和实施例仅是对本发明的原理的描述。由于对本领域的熟练技术人员来说，本发明的各种应用是很容易想到的，因此不希望本发明局限于这里所公开的具体实施例或者所给出和描述的确切构造和操作。而是可以求助于所有落在本发明范围内的合适的改进和等价方案。



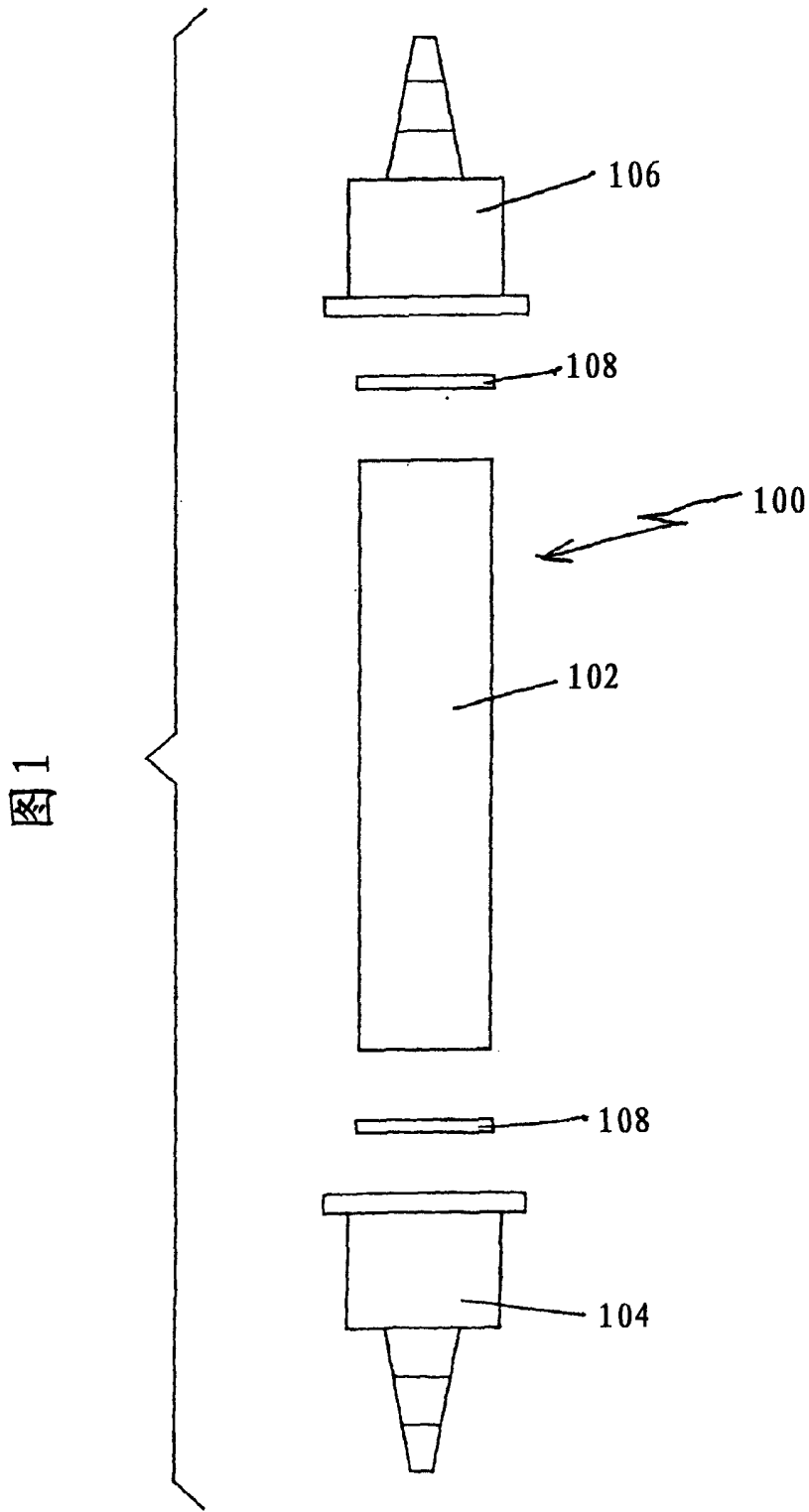


图2

