I273089

公告本

發明專利說明書

（本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫）

※ 申請案號：P3104728

※ 申請日期：P3.2.27　　※IPC 分類：C01B11/02

壹、發明名稱：（中文/英文）

製備二氧化氯之方法

Process for producing chlorine dioxide

貳、申 請 人：（共 1 人）

姓名或名稱：（中文/英文）

阿克左諾貝爾公司/ AKZO NOBEL N.V.

代表人：（中文/英文）

約翰・奈安得 / NYANDER, JOHAN

住居所或營業所地址：（中文/英文）

荷蘭 NL-6800 SB 阿恩罕 郵政信箱 9300 號

P.O. Box 9300, NL-6800 SB Arnhem, The Netherlands

國　籍：（中文/英文）

荷蘭/The Netherlands

參、發明人：（共 2 人）

發明人 1

姓　名：（中文/英文）

托馬斯 E. 伍德魯夫 / WOODRUFF, THOMAS E.

住居所地址：（中文/英文）

美國喬治亞州 30066, 馬利耶塔市, 威廉路 425 號#123 公寓

425 Williams Drive, Apt. # 123, MARIETTA, GA 30066, USA

國　籍：（中文/英文）

美國 / USA

發明人 2

姓　名：（中文/英文）

詹姆士 L. 傑佛森 / JEFFERSON, JAMES L.

住居所地址：（中文/英文）

美國喬治亞州 30157,達拉斯市, 杭特路 15 號

15 Hunters Pass, DALLAS, Georgia 30157, USA

國　籍：（中文/英文）

美國 / USA

肆、聲明事項：

☐ 本案係符合專利法第二十條第一項☐第一款但書或☐第二款但書規定之期間，其日期為： 年 月 日。

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 V 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 美國；2003.03.03；10/376,261
2.
3.
4.
5.

☐ 主張國內優先權(專利法第二十五條之一)：

【格式請依：申請日；申請案號數 順序註記】

1.
2.

☐ 主張專利法第二十六條微生物：

☐ 國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

玖、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種從礦酸、鹼金屬氯酸鹽與過氧化氫製備二氧化氯的方法與裝置。

【先前技術】

本發明之背景

二氧化氯可用於各種的應用，像是紙漿漂白、脂肪漂白、水的純化以及從工業廢料中移除有機物質。因二氧化氯儲存並不穩定，故其必須現場製備。

可將鹼金屬氯酸鹽與礦酸，較佳為硫酸，於水性反應媒介中與還原劑反應來製備二氧化氯。對於在小型單位中製備，像是水純化的應用或小的漂白工廠，最好是不將二氧化氯從反應媒介中分離出來，而直接從反應器回收含有二氧化氯的溶液，視需要在用水稀釋之後。此種方法已描述於美國專利第 2833624、4534952、5895638 號、WO 00/76916 及 WO 03/000586 中。美國專利申請案公開號第 2003/0031621 號中描述一種類似的方法，其教示反應物應被注入球狀的反應腔室中。

商業化操作的經驗顯示，供給與混合化學品的方式會影響方法的效率。直到現在仍被相信的是，操作此方法的最適當方式是使用大體上為垂直的反應器，其內部放置具有孔洞的圓盤或類似元件，其中將鹼金屬氯酸鹽與過氧化氫的預混合溶液從圓盤上方供入，而將硫酸從圓盤下方供入，並使其流經孔洞，然後與鹼金屬氯酸鹽和過氧化氫混

合。此種配置係描述於 WO 03/000586 中。

使用高濃度，較佳為高於約 90 重量%的硫酸是令人滿意的，因為此硫酸較不具腐蝕性，且較高稀釋等級可更容易在市面上取得。然而，除非二氧化氯的產量很低，吾人已發現假使使用高濃度的硫酸，要在沒有經常分解二氧化氯的情況下達成穩定操作是困難的。

【發明內容】

本發明之概述

本發明之一目的在於提供一種製備二氧化氯的方法，其可於無實質分解二氧化氯的情況下操作。

本發明之另一目的在於提供一種製備二氧化氯的方法，其中可使用高濃度的硫酸。

本發明之又一目的在於提供一種對上述目的有用的裝置。

本發明之簡單說明

吾人出人意外地發現，藉由提供一種包含以下步驟之連續製備二氧化氯的方法可符合這些目的：

用水將原始濃度超過約 90 重量%的硫酸稀釋至較佳為約 60 至約 90 重量%的濃度，最佳為約 65 至約 88 重量%的濃度；

使稀釋硫酸的溫度低於約 100°C，較佳為約 5 至約 95°C，最佳為約 30 至約 65°C 的溫度；

經由第一進料噴嘴將溫度約低於 100°C，較佳約 5 至約 95°C，最佳約 30 至約 65°C 的稀釋硫酸供入反應器；

經由第二進料噴嘴將含有鹼金屬氯酸鹽與過氧化氫的水溶液供入該反應器，其中該第一與第二進料噴嘴彼此相對且指向對方；

將鹼金屬氯酸鹽與礦酸和過氧化氫反應，以形成含有二氧化氯的產物流；以及

從反應器取出產物流。

較佳地使從反應器取出的產物流流至與反應器出口連接的析出器，產生使其中包含任何液體、泡沫和氣體之產物流流入析出器並與流動水混合而形成含有二氧化氯的稀釋溶液的吸力。可使用任何適當樣式的析出器，像是 WO 03/000586 中所描述的那些。

可使用任意的裝置來達成硫酸的稀釋，於其中硫酸與水混合，尤其更好的是靜態混合器。如果稀釋後的硫酸溫度超過 100°C，則必須冷卻，此可用任何移除熱能的傳統方式來達成。吾人發現尤其有利的是使用內部流動水的滑流作為析出器冷卻媒介的熱交換器。較佳地，每 kg 所製備的 ClO_2，係供入約 1 至約 6 kg 的 H_2SO_4，最佳為約 2 至約 4 kg 的 H_2SO_4。

較好的反應器為最好大體上是管狀的貫流容器或管路。然後使第一和第二進料噴嘴適當地位於靠近反應器的一端，而產物流於另一端取出。較佳地，第一和第二進料噴嘴係位於反應器的相對側且指向沿著反應器的中心線，亦即指向反應器截面的中心。雖然不是必須的，但可使用另外的硫酸及鹼金屬氯酸鹽與過氧化氫的溶液用的進料噴嘴

。反應器亦可具有在維修過程中用以沖洗與排水的噴嘴，最佳的是將反應器大體上與較佳位於靠近其底部的第一和第二進料噴嘴垂直排列，所以流經反應器的主流方向是向上的，而在反應器頂部取出產物流。

所使用的反應器長度（在主流方向上）較佳為約 50 至約 800 mm，最佳為約 200 至約 650 mm。吾人發現使用內徑約 25 至約 300 mm，較佳約 70 至約 200 mm、大體上為管狀的反應器是有利的。尤其有利的是使用長度對內徑的較佳比約 12：1 至約 1：1，最佳約 8：1 至約 4：1 之大體上為管狀的反應器。在大部分的例子中，於反應器的適當平均滯留時間為約 1 至約 1000 秒，較佳為約 2 至約 40 秒。

經由第二進料噴嘴所供入含有鹼金屬氯酸鹽和過氧化氫的水溶液可具有如 WO 00/76916 中所述的組成物，此係以引用方式納入本文。此種組成物可以是含有約 1 至約 6.5 莫耳/升，較佳約 3 至約 6 莫耳/升的鹼金屬氯酸鹽，約 1 至約 7 莫耳/升，較佳約 3 至約 5 莫耳/升的過氧化氫，以及保護膠體、自由基清除劑或基於磷酸的錯合劑中至少一種的水溶液，其中適當的水溶液 pH 值是約 0.5 至約 4，較佳為約 1 至約 3.5，最佳約 1.5 至約 3。較佳地，存在至少一個基於磷酸的錯合劑，其量較佳為約 0.1 至約 5 毫莫耳/升，最佳約 0.5 至約 3 毫莫耳/升。如果存在保護膠體，其濃度較佳為約 0.001 至約 0.5 莫耳/升，最佳約 0.02 至約 0.05 莫耳/升。如果存在自由基清除劑，其濃度較佳為約 0.01 至約 1 莫耳/升，最佳約 0.02 至約 0.2 莫耳

/升。尤佳的組成物包含至少一種基於磷酸的錯合劑，其係選自由 1-羥基亞乙基-1,1-二膦酸、1-胺基乙烷-1,1-二膦酸、胺基三(亞甲基膦酸)、乙二胺四(亞甲基膦酸)、己二胺四(亞甲基膦酸)、二伸乙基三胺五(亞甲基膦酸)、二伸乙基三胺六(亞甲基膦酸)、1-胺基烷-1,1-二膦酸(像是嗎啉基甲烷酸、N,N-二甲基胺基二甲基二膦酸、胺甲基二膦酸)、其反應產物及鹽類（較佳為鈉鹽）所組成之族群。可用的保護膠體包括錫化合物，像是鹼金屬錫酸鹽，尤其是錫酸鈉($Na_2(Sn(OH)_6$)。常用的自由基清除劑為吡啶羧酸，像是 2,6-吡啶羧酸。適當的是，氯離子的量低於約 300 毫莫耳/升，較佳低於約 50 毫莫耳/升，更佳低於約 5 毫莫耳/升，最佳低於約 0.5 毫莫耳/升。

鹼金屬氯酸鹽、礦酸與過氧化氫的反應導致反應器中產物流的形成，正常是包含液體和泡沫，以及含有二氧化氯、氧、礦酸的鹼金屬鹽與（大部分的情況下）某些殘存來自進料化學品的未反應物種，像是鹼金屬氯酸鹽和礦酸。二氧化氯和氧可以溶於液體與氣泡兩種方式存在。吾人發現有可能使氯酸鹽至二氧化氯的轉化率達到約 75 至 100%，較佳約 80 至 100%，最佳約 95 至 100%。

在普通壓力下，將反應器內的溫度適當地維持在反應物與產物流的沸點之下，較佳約 20 至約 80°C，最佳約 30 至約 60°C。將反應器內的壓力適當地維持在稍微低於大氣壓，較佳約 30 至約 100 kPa 絕對壓力，最佳約 65 至約 95 kPa 絕對壓力。

本發明更關於一種適合依照上述方法製備二氧化氯的裝置。本裝置包括用以稀釋硫酸的機構，較佳為靜態混合器，用以冷卻所稀釋硫酸的機構，較佳為熱交換器，一個內部有為第一礦酸安置之第一進料噴嘴與為包含鹼金屬氯酸鹽和過氧化氫之水溶液安置之第二進料噴嘴的反應器，其中該第一與第二進料噴嘴彼此相對且指向對方，且反應器更具有一個為含二氧化氯之產物流所用之出口。

本裝置的較佳具體實例由本方法的以上說明以及以下參照概要圖式的說明而變得明白，然而，本發明並非僅限於圖式中所示之具體實例，而可包含很多在申請專利範圍內的其他變化。

圖式詳細說明

請參照圖 1，於靜態混合器 10 中用水稀釋高濃度，例如 90 重量%以上，且溫度適度，例如約 0 至約 50°C 的硫酸，以產生濃度為 65 至 88 重量%，而且由於稀釋產生的熱，一般溫度約 95 至約 115°C 的硫酸流 11。使稀釋的硫酸流 11 流到熱交換器 12，於此較佳將其冷卻至低於約 95°C，最佳約 30 至約 65°C 的溫度。然後將冷卻的硫酸流 1 供入垂直的貫流管狀反應器 5 中，預混合的氯酸鈉與過氧化氫的水溶液亦經由管線 2 供入管狀反應器 5 中。在反應器 5 中，進料流混合並且反應而形成包含二氧化氯、氧、硫酸鈉及一些殘存硫酸和氯酸鈉的液體、泡沫和氣體的產物流。從進料管線 15 供應流動水至析出器 14，並產生亞大氣壓力，使產物流從反應器 5 流出並流入析出器 14，於此其

與流動水混合而形成稀釋的產物水溶液。此稀釋溶液含有二氧化氯和其他來自反應器 5 的成份，且被取出當作最終產物。流動水 15 的支流 16 係用作熱交換器 12 中的硫酸冷卻媒介。一個提供冷卻水的迴流 17 所用足夠驅流動的有效方式是在管線 16 和 17 之間的流動水流 15 製造一個壓力降，例如使用孔盤（未顯示）。

請參照圖 2 和圖 3，將插入物 6 置於靠近反應器 5 底部處，並配備與硫酸用進料管線 1 連接的第一進料噴嘴 3，以及與氯酸鈉/過氧化氫溶液用進料管線 2 連接的第二進料噴嘴 4。將第一和第二進料噴嘴 3、4 相對放置於距離反應器 5 截面中心實質上等距離處。每一噴嘴 3、4 較佳具有約 20 至約 180 度，最佳約 60 至約 135 度的噴霧圖樣。較佳地，噴嘴不會使液體霧化成個別的小滴。將硫酸與氯酸鈉/過氧化氫溶液彼此噴霧朝向反應器 5 的截面中心。混合之後，產生二氧化氯的反應開始產生液體、泡沫和氣體的產物流，經由反應器 5 頂部的出口 7 將此物流取出，再使其流至析出器 14（圖 1）。

本方法的設備，包括反應器 5 和析出器 14，宜製自抗過氧化氫、氯酸鈉、硫酸與二氧化氯之材料。此種材料例如包括玻璃、鉭、鈦、玻璃纖維強化塑膠、氟塑膠，像是 PVDF(聚偏二氟乙烯)、CPVC(氯化聚氯乙烯)、PTFE(聚四氟乙烯)、PFA(全氟烷氧基聚合物)、ECTFE(乙烯氯三氟乙烯)或 FEP(氟化乙烯丙烯)。或者，此種材料可用作襯裡材料至結構材料，像鋼或不銹鋼。適當的氟塑膠係以註冊商標

Kynar®、Teflon®或 Halar®銷售。

圖 4 顯示先前技藝之配置。反應器 5 本身與圖 2 中的相同，但是供入化學品的機構不同。因此，取代彼此相對的進料噴嘴，係將具有孔動之分配盤 21 置於反應器 5 的較低部位，但高於從硫酸用進料管線 1 來的入口。預混合的氯酸鈉和過氧化氫溶液用的進料管線 2 終止於位於反應器截面中心正好在分配盤上的分配噴嘴 20。然後將氯酸鈉和過氧化氫溶液噴在反應器 5 內的截面上，而硫酸則向上流經分配盤 21 中的孔動並與分配盤 21 上的氯酸鈉和過氧化氫混合。混合之後，產生二氧化氯的反應開始產生液體、泡沫和氣體的產物流，經由反應器 5 頂部的出口 7 取出此物流。然而，已經發現此種配置較本發明之配置提供較不穩定的操作。

【實施方式】

進一步經由下列實施例來說明本發明。除非另有說明，否則所有的份與百分比係指重量份與百分比。

實施例：以 93 重量%硫酸以及經基於磷酸的錯合劑(以註冊商標 Purate®銷售，Eka Chemical Inc.)穩定的 40 重量%氯酸鈉和 10 重量%過氧化氫的水溶液來操作如圖 1-3 所述建立之本發明方法。在供入反應器 5 之前，93 重量%硫酸係於靜態混合器 10 中被稀釋至 78 重量%，並於熱交換器 12 中冷卻至 30°C。相對的進料噴嘴 3、4 具有 120 度的噴霧圖樣，而管狀反應器 5 長度為 610 mm，直徑為 76 mm。將反應器 5 維持於溫度 50°C 及壓力 50 kPa。亦無冷卻稀

釋硫酸來進行實驗，故當稀釋硫酸被供入反應器 5 時溫度約 104°C。為作比較，本方法亦以同類反應器但具有如圖 4 所示的硫酸和氯酸鈉/過氧化氫溶液的進料機構，亦即分配盤 21 與分配噴嘴 20 來進行。結果列於下表：

進料機構	冷卻(C)/稀釋(D)	ClO_2 產量（磅/小時）	穩定進行而無 ClO_2 分解
相對噴嘴	C/D	35 (15.9 公斤/小時)	是
相對噴嘴	C/D	8 (3.6 公斤/小時)	是
相對噴嘴	D	35 (15.9 公斤/小時)	否
相對噴嘴	D	8 (3.6 公斤/小時)	否
分配盤	C/D	35 (15.9 公斤/小時)	否
分配盤	C/D	8 (3.6 公斤/小時)	否
分配盤	D	35 (15.9 公斤/小時)	否
分配盤	D	8 (3.6 公斤/小時)	否

【圖式簡單說明】

（一）圖式部分

圖 1 為本發明較佳方法之概要流程圖，圖 2 顯示本發明二氧化氯反應器之側邊剖示圖，圖 3 顯示反應器進料噴嘴之頂部剖示圖，而圖 4 顯示先前技藝之二氧化氯反應器示意圖。

（二）元件代表符號

1　硫酸之進料管線

2　氯酸鈉和過氧化氫之進料管線

3　第一進料噴嘴

4　第二進料噴嘴

5　反應器

6	反應器插入物
7	反應器出口
10	靜態混合器
11	硫酸流
12	熱交換器
14	析出器
15	流動水之進料管線
16	流動水之支流
17	冷卻水之迴流
20	分配噴嘴
21	分配盤

伍、中文發明摘要：

本發明係關於一種連續製備二氧化氯的方法，包括以下步驟：

用水稀釋原始濃度超過約 90 重量%的硫酸；

使稀釋硫酸的溫度低於約 100°C；

經由第一進料噴嘴將溫度低於約 100°C 的稀釋硫酸供入一反應器中；

經由第二進料噴嘴將一含有鹼金屬氯酸鹽與過氧化氫的水溶液供入該反應器中，其中該第一與第二進料噴嘴彼此相對且指向對方；

將鹼金屬氯酸鹽與礦酸和過氧化氫反應，以形成含有二氧化氯的產物流；以及

從反應器取出產物流。本發明更進一步關於一種製備二氧化氯之裝置。

陸、英文發明摘要：

The invention relates to a process for continuously producing chlorine dioxide comprising the steps of:

diluting sulfuric acid of an initial concentration exceeding about 90 wt% with water;

bring the diluted sulfuric acid to a temperature below about 100°C;

feeding to a reactor the diluted sulfuric acid having a temperature below about 100°C through a first feeding nozzle;

feeding to said reactor an aqueous solution comprising alkali metal chlorate and hydrogen peroxide through a second feeding nozzle, wherein said first and second feeding nozzles are opposite to and directed against each other;

reacting the alkali metal chlorate with the mineral acid and the hydrogen peroxide to form a product stream containing chlorine dioxide; and

withdrawing the product stream from the reactor. The invention further relates to an apparatus for producing chlorine dioxide.

圖 1

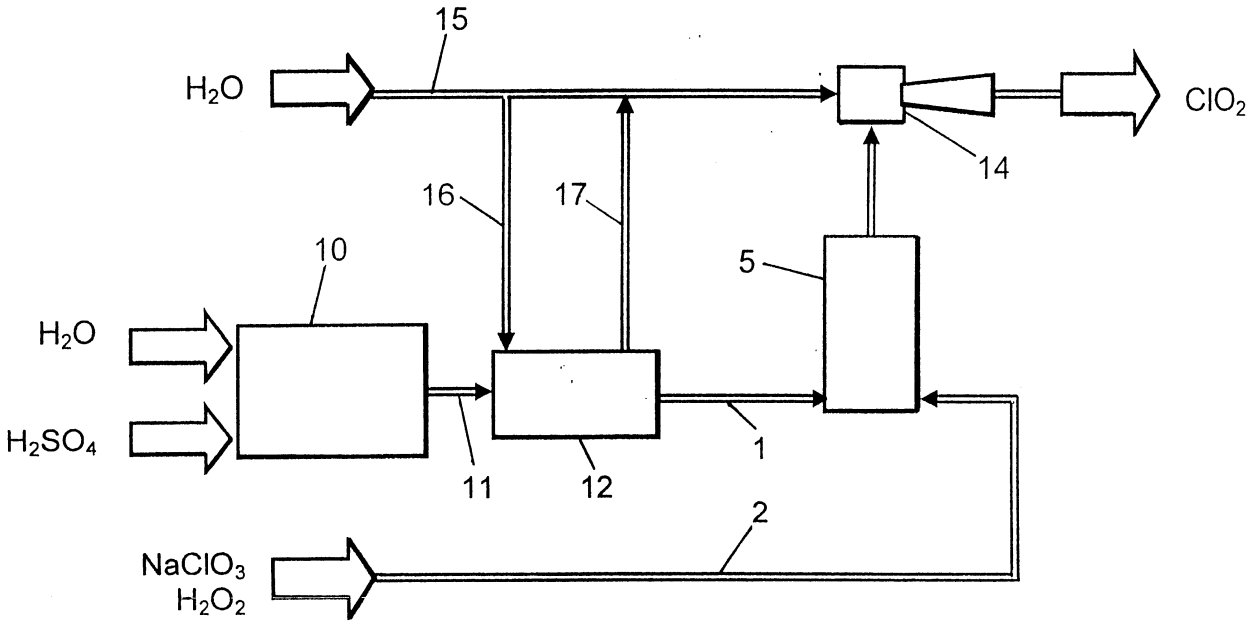

15
H_2O
ClO_2
14
16
17
10
5
H_2O
H_2SO_4
11
12
1
2
$NaClO_3$
H_2O_2

圖 2

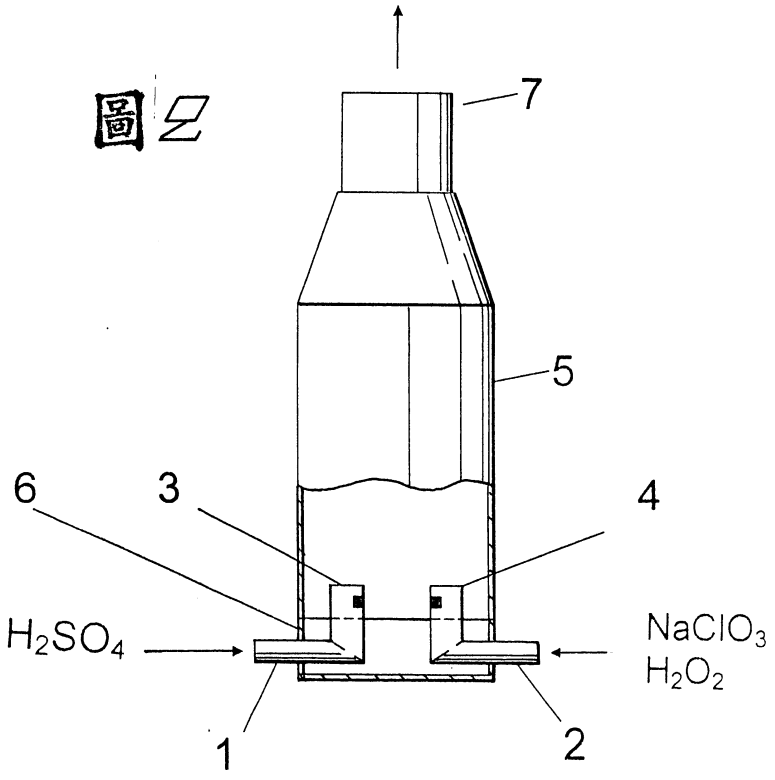

7
5
6
3
4
H_2SO_4
$NaClO_3$
H_2O_2
1
2

圖3

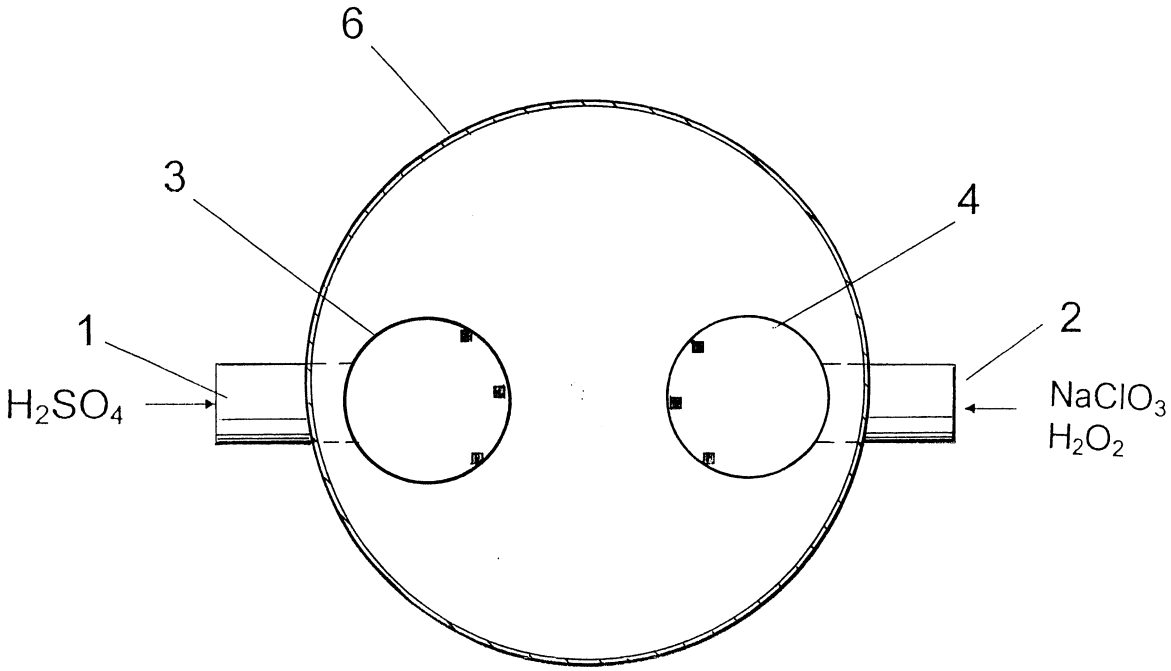
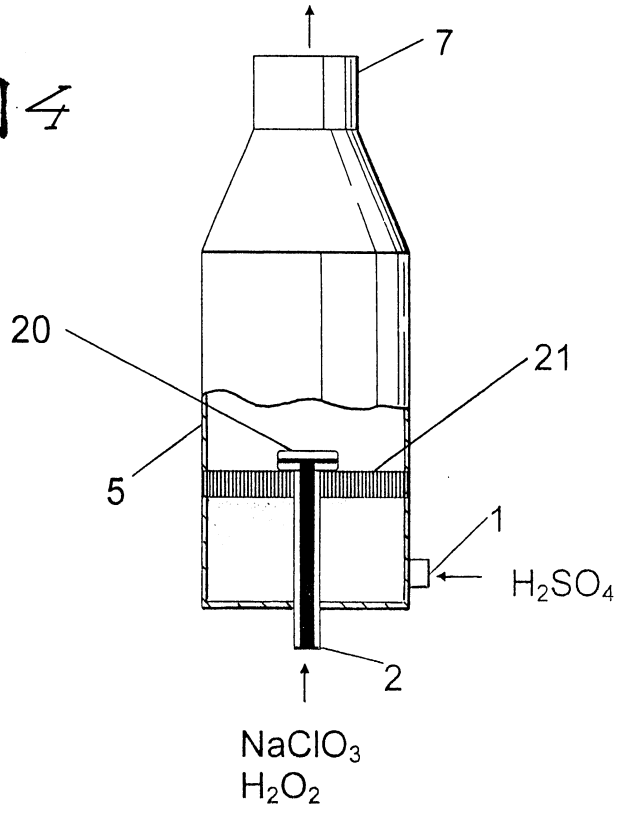


圖4



柒、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（ 1 ）圖。

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明:

1 硫酸之進料管線

2 氯酸鈉和過氧化氫之進料管線

5 反應器

10 靜態混合器

11 硫酸流

12 熱交換器

14 析出器

15 流動水之進料管線

16 流動水之支流

17 冷卻水之迴流

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

（無）

97年3月3日修(更)正替換頁

拾、申請專利範圍：

1.一種連續製備二氧化氯的方法，包括以下步驟：

用水將原始濃度超過約90重量%的硫酸稀釋到約60至約90重量%之濃度；

使稀釋硫酸的溫度低於約100°C；

經由第一進料噴嘴(3)將溫度低於約100°C的稀釋硫酸供入反應器(5)中；

經由第二進料噴嘴(4)將一含有鹼金屬氯酸鹽與過氧化氫的水溶液供入該反應器(5)中，其中該第一與第二進料噴嘴(4)係彼此相對且指向對方；

將鹼金屬氯酸鹽與礦酸和過氧化氫反應，以形成含有二氧化氯的產物流；以及

從反應器(5)取出該產物流。

2.如申請專利範圍第1項所述之方法，其中使從反應器(5)取出的產物流流至析出器(14)，於此以流動水稀釋該產物流，以形成含有二氧化氯的水溶液。

3.如申請專利範圍第1項所述之方法，其中使稀釋硫酸至約5至約95°C的溫度。

4.如申請專利範圍第1至3項任一項所述之方法，其中係用靜態混合器(10)將硫酸以水稀釋。

5.如申請專利範圍第1至3項任一項所述之方法，其中於熱交換器(12)利用析出器(14)之流動水的滑流作為冷卻媒介來冷卻稀釋硫酸。

6.如申請專利範圍第1至3項任一項所述之方法，其

中反應器(5)為貫流式容器或管路。

7.如申請專利範圍第 6 項所述之方法，其中反應器(5)大體上為管狀的。

8.如申請專利範圍第 6 項所述之方法，其中第一與第二進料噴嘴(3, 4)係位於靠近反應器(5)的一端，而產物流係於反應器(5)的另一端取出。

9.如申請專利範圍第 6 項所述之方法，其中反應器(5)大體上係垂直放置。

10.如申請專利範圍第 9 項所述之方法，其中第一與第二進料噴嘴(3,4)係位於靠近反應器(5)的底部，故經過反應器(5)的主流方向是向上的，且產物流係於反應器(5)頂部取出。

11.如申請專利範圍第 6 項所述之方法，其中第一與第二進料噴嘴(3, 4)係位於反應器(5)的相對側，且指向沿著反應器(5)的中心線。

12.一種可用於連續製備二氧化氯的裝置，其包括用以稀釋硫酸之機構(10)，用以冷卻稀釋硫酸的機構(12)，一反應器(5)，其內部有為礦酸安置之第一進料噴嘴(3)和為包含鹼金屬氯酸鹽和過氧化氫之水溶液安置之第二進料噴嘴(4)，其中該第一與第二進料噴嘴(3,4)彼此相對且指向對方，且反應器(5)更具有一個含有二氧化氯之產物流所用之出口。

95年3月3日修(更)正替換頁

拾壹、圖式：

如次頁