

[19]中华人民共和国专利局

[11] 授权公告号 CN 1029778C



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 91104631.3

[51]Int.Cl⁶

C01B 11/02

[45]授权公告日 1995年9月20日

[24]颁证日 95.6.25

[21]申请号 91104631.3

[22]申请日 91.6.20

[30]优先权

[32]90.6.20 [33]CA[31]2,019,389

[73]专利权人 加拿大施特雷灵有限公司

地址 美国得克萨斯州

[72]发明人 M·C·J·弗雷代

T·D·比戈斯卡斯

E·J·贝克堡格

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 魏金玺

说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 基于甲醇的二氧化氯生产方法

[57]摘要

高效率生产二氧化氯是通过在总酸当量浓度低于7的酸性反应介质水溶液中,用甲醇还原氯酸钠,反应介质维持在其沸点上,同时向其施加负压,并且具有至少约2.0摩尔的氯酸盐浓度。由于采用了这样的条件,在不外加氯化物离子的情况下,消除了反应经历硫排状态的倾向。这样,也就消除了由此源产生的产品二氧化氯水溶液的含氯量。

权 利 要 求 书

1. 一种用甲醇在反应区内含硫酸的反应介质水溶液中还原氯酸盐生产二氧化氯的方法，维持所述反应介质在其沸点的同时，向其施加负压，由所述反应区排除混有蒸汽的气体二氧化氯，再于反应区内沉积副产物酸式硫酸钠；其特征在于所述反应介质具有从5到低于7N的总酸当量浓度和含有2.0-6.0 摩尔的氯酸盐离子浓度，和此氯酸盐离子浓度亦不大于可导致从所述反应介质中生产二氧化氯的周期性随机损失的浓度，从而生产二氧化氯的效率高于90%。

2. 权利要求 1 所述方法，其特征在于所述氯酸盐离子浓度足够高，从而生产二氧化氯的效率高于95%。

3. 权利要求 1 或 2 所述方法，其特征在于所述反应介质具有的氯酸盐离子浓度3.0-4.0 摩尔。

4. 权利要求 1 或 2 所述方法，其特征在于在基本上不向所述反应介质加入氯化物离子时，所述方法仍有效。

5. 权利要求 1 或 2 所述方法，其特征在于所述硫酸钠是以与废反应介质的浆液形式由反应区排除，所述硫酸钠与所述废反应介质分离，将所述氯酸钠和甲醇加入所述废反应介质，得到的循环液流被加热至其沸点其后加入所述硫酸，在所述反应区后面和将所述得到的循环液流加热至其沸点之前的一位置上加入所述甲醇。

6. 权利要求 1 或 2 所述方法，其特征在于所述反应区的负压为100-300 mmHg。

7. 权利要求 6 的方法，其特征在于所述反应区的负压为120-200 mmHg。

8. 权利要求 1 或 2 所述方法，其特征在于所述反应介质保持的反

应温度高于60℃。

9. 权利要求8的方法，其特征在于所述反应介质保持反应温度为65-80℃。

10. 权利要求1或2所述方法，其特征在于所述氯酸盐离子是由氯酸钠提供的。

11. 权利要求1或2所述方法，其特征在于向所述反应区提供空气吹洗以提供二氧化氯在所述气体混合物中的分压低于90mmHg。

12. 权利要求1或2所述方法，其特征在于向所述反应介质加入的甲醇量不超过每生产1吨二氧化氯0.2吨。

13. 权利要求12的方法，其特征在于向所述反应介质加入的甲醇量不超过每生产1吨的二氧化氯0.13-0.16吨。

14. 权利要求1或2的方法，其特征在于所述方法可连续进行。

基于甲醇的二氧化氯生产方法

本发明涉及生产二氧化氯,尤其是使用甲醇生产二氧化氯。

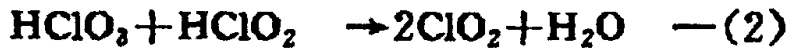
已知用甲醇还原酸性氯酸钠水溶液可生产二氧化氯,如 US2,881,052 所描述的。然而,该过程是很缓慢的,必须包含处理大量的废液,而且该法的效率也是很低的。最近出版的 US4,081,520(已转让给本发明的受让人),由于使用单一容器发生器—蒸发器—结晶器,使以前的方法存在的问题得以克服。后一方法能以高效率运行,不产生废液并具有令人满意的产率。

用上述方法大批量生产时,商业上的名称为“R8”法。经常观测二氧化氯生产周期性随机的全部损失,称为“疏排”(“white-outs”)。按 US4,465,658(已转让给本发明的申请人),通过连续向反应介质添加氯化物离子可克服这一问题。由于有意地向反应介质添加氯化物离子,保证始终存在着氯化物离子,从而避免了疏排的可能发生。

以这种方式引入氯化物的离子,能引起少量的氯与二氧化氯一道形成,而且形成的氯溶解在二氧化氯的溶液中,二氧化氯中溶有这样的氯,对于一些纸浆厂来说是不希望有的。

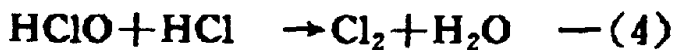
令人惊奇地发现,有可能消除对向反应介质连续供给氯化物离子的需要,以致于除去了二氧化氯水溶液中由此产生的氯,于是提供了一种生产二氧化氯的方法,它能连续高产二氧化氯而不易产生疏排。

在基于甲醇的二氧化氯生产方法中,与二氧化氯生产有关的反应表示如下:



正如所见,反应(1)消耗氯化物离子的同时反应(3)予以补充,结果通过控制与反应(3)有关的反应(1)的速度,疏排就能被控制住。

另外,如果反应(1)产生的 HClO 比反应(3)消耗的快,则 HClO 由于竞争反应就可损失掉:



本发明提供一种新型的基于甲醇的二氧化氯的生产方法,该法能以令人满意的高效率运转而不出现疏排,原因在于反应介质总酸当量浓度低于约 7,氯酸盐离子浓度一般高于 2 摩尔。

图 1 是本发明一最佳实施例提供的二氧化氯生产方法的示意图;

图 2 是生产二氧化氯不同条件下所获得的实验数据的图示,和

图 3 是生产二氧化氯不同条件下所获得的纸浆厂数据的图示。

如上所讨论的,按基于甲醇的二氧化氯生产法产生的二氧化氯的机理,包括三个相互有关的化学反应以及第 4 个竞争反应。该方法操作参数(包括反应物的浓度)的变化,对不同化学反应的影响还不清楚,因此多少有点不可预测。

如上所述,通过控制反应(1)和(3)的速度,可以达到对疏排

的控制。只要反应(1)(消耗氯化物的离子)不超过反应(3)(它产生氯化物离子)则疏排的条件就不会出现。很明显较低的酸度以及较低的氯酸盐可减慢反应(1)。

然而,当酸度降低时,采用较低的或相同的氯酸盐浓度,倾向降低效率。我们已经发现,采用较低的酸度和较高的氯酸盐浓度时,仍然能充分地减慢反应(1),结果在不存在外加氯化物条件下,仍不会产生疏排的条件,同时,保持二氧化氯生产的高效率。尽管如此,还是存在一个能使疏排条件实现的较高氯酸盐浓度,因此最好是避免它。

因此,在本发明的方法中,为了获得效率高于 90%的二氧化氯,在硫酸存在下,总酸当量浓度低于约 7N 且氯酸盐离子浓度高于约 2.0 摩尔,用甲醇还原氯酸盐水溶液。相比之下,用 R8 法获得这样的效率,则需总酸当量浓度大于 9N 且氯酸盐离子浓度约 1 摩尔。

含水反应介质保持在其沸点的同时,向反应区施加合适的负压。反应介质通常维持在至少约 60℃ 的反应温度上,最好约 65℃—约 80℃。施加反应区的压力通常是在约 100—约 300mmHg 范围内,最好约 120—约 200mmHg,实际压力取决于反应温度。

希望向反应区提供空气吹洗,以保持二氧化氯在产品气流中的分压低,最好在约 90mmHg 以下。

本发明的酸性含水反应介质具有的总酸当量浓度低于约 7N,最好降至 5N 左右,氯酸盐浓度至少约 2.0 摩尔,最好约 3.0—约 4.0 摩尔。对于维持至少约 90%,最好至少约 95%的二氧化氯生产效率(即将 1 摩尔的氯酸盐转化成二氧化氯的百分比)

来说,氯酸盐浓度和总酸当量浓度是相互有联系的。例如,当总酸当量浓度刚好低于约 7N 时,为了保持大于 95% 的效率,需要的氯酸盐浓度约为 2.5 摩尔,而在总酸当量浓度约 6N 时维持相同效率,氯酸盐离子的浓度约 3.5 摩尔。

氯酸盐离子浓度不应过高,因为反应介质中的氯化物离子耗尽时会由于反应(1)的作用引起“疏排”条件的产生。实际上氯酸盐离子浓度的最高界限取决于其它操作参数,并且很容易被测定。通常,氯酸盐离子浓度不超过约 6.0 摩尔。

本发明方法中所用氯酸盐,通常是氯酸钠,然而其它碱金属氯酸盐也可使用。钠离子与硫酸的共同存在,导致付产物硫酸钠的形成,开始之后其浓度增加,直到在反应介质中饱和并在发生器内结晶。沉淀的硫酸钠的形式取决于反应介质的总酸当量浓度,但通常包含倍半硫酸钠,即 $\text{Na}_2\text{H}(\text{SO}_4)_2$ (或 NaHSO_4 、 Na_2SO_4)。

通过在本文描述的低酸度和高氯酸盐浓度条件下操作,不仅排除必需连续地加入氯化物,以便从产品二氧化氯溶液中去掉此来源产生的氯,而且还使二氧化氯生产的化学效率保持在高水平。另外,二氧化氯生产还维持在工业化可接受的速率上。

甲醇是作为氯酸盐的还原剂加到反应介质中,按照反应(2)可产生二氧化氯,向反应器通入甲醇的位置对工艺来说并不严格。当在本发明的条件下操作时,最为便利地是将甲醇通入循环回路,即二氧化氯发生反应区中倍半硫酸钠结晶区之后再沸器之前。

通常,每生产 1 吨二氧化氯,甲醇消耗量不超过约 0.2 吨,每生产 1 吨二氧化氯最好的消耗量在约 0.13—约 0.16 吨的范围内。

参照附图,二氧化氯发生器单元 10 具有蒸发器—结晶器容器 12,它具有上部出口管 14,用于回收单元 10 的产品二氧化氯。产品二氧化氯作为气态混合物被排出,其中混有容器 12 中的反应介质产生的蒸汽,而且还可能含有一些氯,这取决于二氧化氯的生产效率。容器 12 承受负压以维持其中的反应介质在沸点上。施加反应区的负压一般范围约 100—约 300mmHg,最好约 120—约 200mmHg。管线 14 中的产品气流经处理生成一种用于后续用途如纸浆厂漂白的二氧化氯水溶液。

结晶的付产物硫酸钠在废反应介质中的浆液,经管 16 由容器排~~除~~,通过管 17 进入过滤器 18 以除去固相,母液经管线 19 返回循环管 16。由管线 20 回收的付产物固体硫酸钠一般是倍半硫酸钠型。

氯酸钠经管线 22 被加到循环管 16 中,以弥补工艺过程中消耗的氯酸钠。氯酸钠是以其水溶液的形式加到所述循环管 16 中的,一般浓度约为 3—约 7.5 摩尔,最好约 5—约 6.5 摩尔。

补偿氯酸钠溶液的进料产生一种循环溶液,具有氯酸钠的浓度一般至少约 2 摩尔,最好约 2.5—4.0 摩尔。氯酸钠在反应介质中的浓度与反应介质的总酸当量浓度是协调的,为的是能获得至少约 90%,最好至少约 95%的二氧化氯生产效率。

甲醇在循环回路底部附近通过管线 23 加入循环液流中,加入量足以引起二氧化氯由反应物发生。

然后循环混合物用泵 26 打入再沸器 24 再到文丘里管 28。循环混合物通过再沸器 24 加热至一般在约 60°—约 90℃,最好约 65°—约 80℃的反应温度。

文丘里管 28 上游 侧喉管 30 会聚而向循环液流施加背压防

止该混合物在再沸器 24 中沸腾。

在喉管 30 处,通过管线 32 将硫酸加入循环液流。作为硫酸加入的结果,产生了二氧化氯并与废反应介质一道流入管线 36 返回容器 12。

通常硫酸以浓酸形式通过管线 32 加到文丘里管喉管 30 处,最好的浓度约为 30—约 36N。将硫酸加入文丘里管喉管 30 处时的流速要足够大,以便使发生器 12 中的反应介质达到要求的总酸当量浓度,一般约 5—约 7N。

与 US4,465,658 所描述的步骤对比,没有向发生器 12 中的反应介质故意加入氯化物的离子,也没有经历疏排的状态倘若维持氯酸盐离子浓度低于某些浓度,通常低于约 6 摩尔条件。

实 例

例 1

在 125mmHg 的绝对压力下,在平均 7.48N 的酸度以及沸点为 66℃的 2.06M NaClO₃,控制发生标称 10L 的 ClO₂。计量加入 H₂SO₄、NaClO₃ 和 CH₃OH,以产生大约 15gClO₂/分钟。由消耗 25.4 摩尔的 NaClO₃ 产生总共 24.3 摩尔的 ClO₂,表观产率为 95.6%。

加入的 Cl 原子总数对比得出的 ClO₂ 或 Cl₂ 为 103.1%。校正的产率为

$$\frac{95.6}{103.1} \times 100\% = 92.7\%$$

这与产生的证明反应效率为 93.7%的 ClO₂ 与 Cl₂ 比值相比是一致的。

上述用于该实例的条件不在本发明的范围之内,能产生 >

90%的产率,但达不到最佳产率 95+%。

例 2

在 125mmHg 和 66℃ 沸点温度下完成类似的操作,但平均酸度为 6.47N 和 NaClO_3 为 2.62M。基于制得的 23.8 摩尔的 ClO_2 ,产率为 95.2%。这样,用于本例的条件,在本发明的范围内,能产生 >95% 的产率。

例 3

采用如例 1 和 2 使用的相同设备和一般在约 125mmHg 和大约 67℃ 下,对多次操作所得数据作图,获得产率 >95% 所必需的 $\text{H}^+/\text{ClO}_3^-$ 对,如图 2 所示。

例 4

30TPD 生产能力的工业化工厂以 25TPD 运转,然而将酸度由 9N 降至 6N,氯酸盐浓度由 1M 增至 4M。以类似于例 3 的方法对数据作图,还有在确定的和观察的疏排区域内作图的另外数据。压力保持在 120mmHg 和反应介质沸点在约 70℃。甲醇在再沸器的出口处加至文丘里管。数据列于图 3 中。

上述实例表明的酸度是在 7N 或低于此值,使用至少为 2M 最好至少为 2.5M 的氯酸盐浓度,仍然可得到令人满意的产率。使用低于 6M,最好低于 4M 的氯酸盐浓度,能避免疏排状态。

概括本说明书,本发明提供了一种基于甲醇的新型生产二氧化氯的方法,其效率高于约 90%,通过使用 7N 以下的总酸当量浓度配合以至少约 2.0 摩尔的氯酸盐浓度,该法能消除为避免疏排状态而加入氯化物的必要性。可在本发明的范围内进行变更。

说明书附图

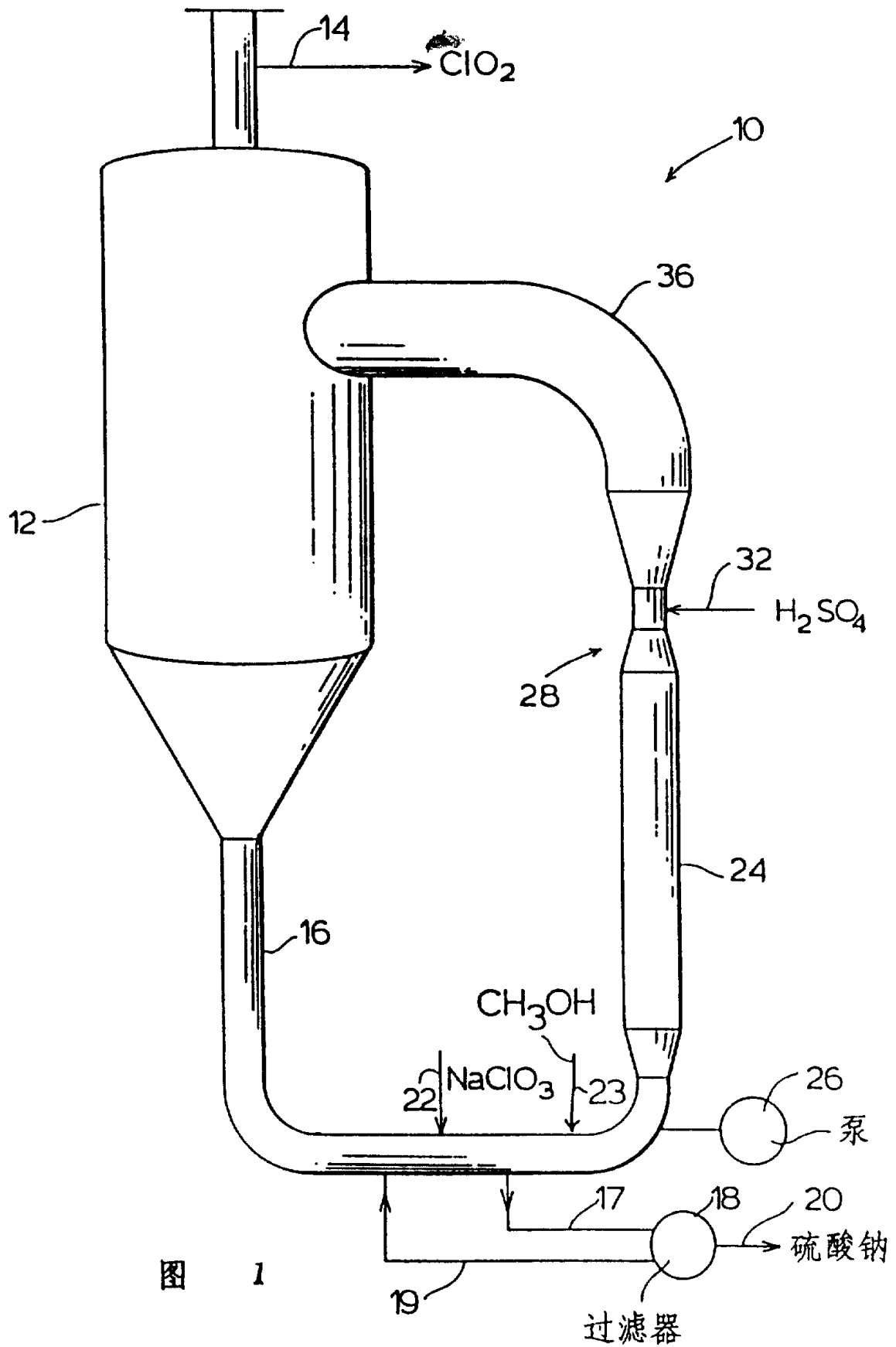


图 2

95% 产率的 H^+/ClO_3^- 对

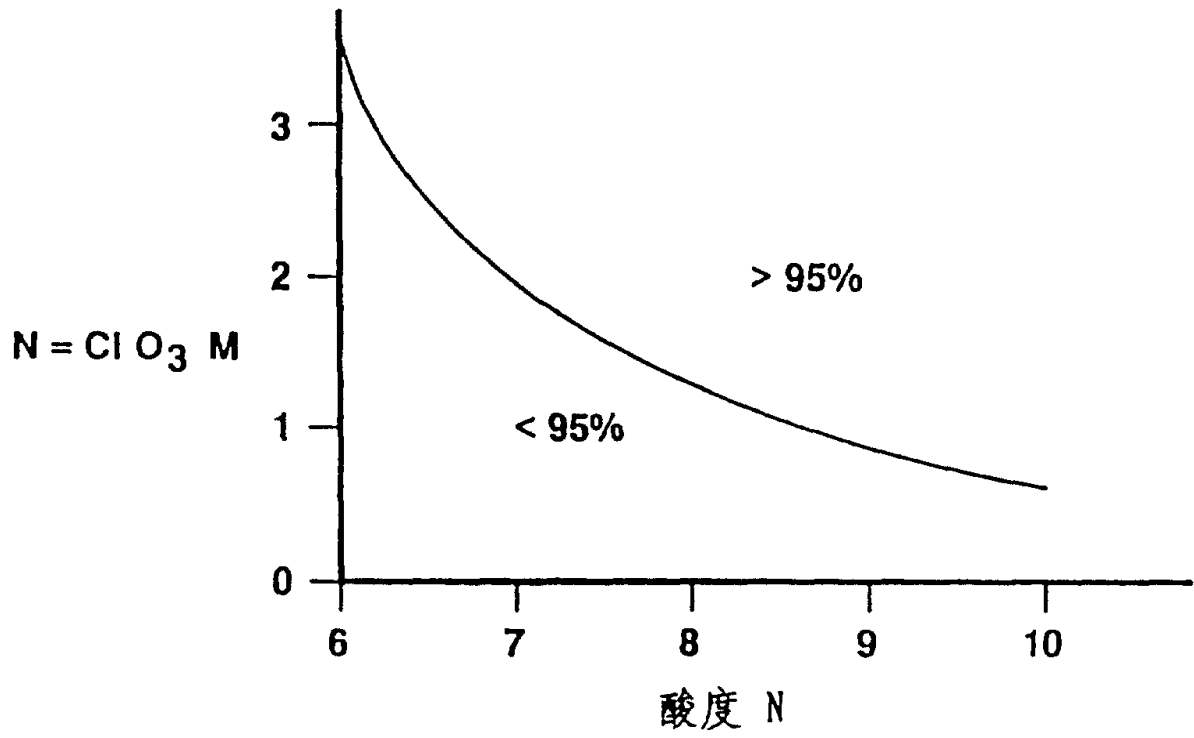


图 3
氯酸盐和酸浓度对产率的影响

