



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0018343
(43) 공개일자 2024년02월13일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 211/63 (2006.01) B01J 19/24 (2006.01)
C01B 11/06 (2006.01) C07C 209/68 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C07C 211/63 (2013.01)
B01J 19/243 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2022-7039831
- (22) 출원일자(국제) 2022년06월07일
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2022년11월14일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2022/022882
- (87) 국제공개번호 WO 2022/260025
국제공개일자 2022년12월15일
- (30) 우선권주장
JP-P-2021-094936 2021년06월07일 일본(JP)

- (71) 출원인
가부시끼가이샤 도꾸야마
일본 야마구치켄 슈난시 미카게쵸 1-1
- (72) 발명자
사이토 아키히로
일본 야마구치켄 슈난시 미카게쵸 1-1 가부시끼가
이샤 도꾸야마 나이
모치즈키 나오토
일본 야마구치켄 슈난시 미카게쵸 1-1 가부시끼가
이샤 도꾸야마 나이
- (74) 대리인
특허법인코리아나

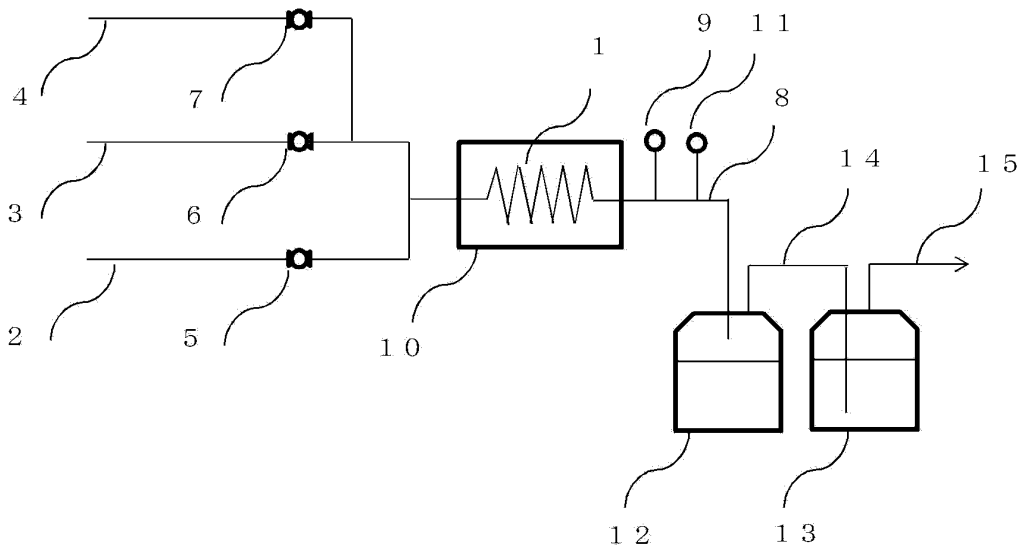
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 할로젠산소산의 제조 방법 및 그 제조 장치

(57) 요약

효율적 또한 품질이 양호한, 공업적으로 우수한 할로젠산소산 용액의 제조 방법 및 제조 장치를 제공한다. 구체적으로는, 반응관의 일단으로부터 타단을 향하여 유기 알칼리 용액 및 할로젠을 연속적으로 공급하고, 반응관의 이송 통로 내에 액상부와 기상부를 교대로 반복 존재시키고, 상기 액상부 및/또는 기상부에 있어서 유기 알칼리 용액 및 할로젠을 기액 혼합하는 공정을 포함하는, 할로젠산소산의 제조 방법 및 제조 장치를 제공한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C01B 11/06 (2013.01)

C07C 209/68 (2013.01)

B01J 2219/00772 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

반응관의 일단으로부터 타단을 향하여 유기 알칼리 용액 및 할로젠을 연속적으로 공급하고, 반응관의 이송 통로 내에 액상부와 기상부를 교대로 반복 존재시키고, 상기 액상부 및/또는 기상부에 있어서 유기 알칼리 용액 및 할로젠을 기액 혼합하는 공정을 포함하는, 할로젠산소산의 제조 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 반응관에 공급하는 유기 알칼리 용액의 체적 유량에 대한, 할로젠의 체적 유량의 비율이 1 ~ 50 인, 할로젠산소산의 제조 방법.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 반응관은, 그 일단으로부터 타단으로 신장하는 방향을 축으로 하고, 그 축을 중심으로 하여 선회하면서 축 방향으로 연신하는 것인, 할로젠산소산의 제조 방법.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 반응관이, 대략 수평 방향으로 연장되도록 배치되는, 할로젠산소산의 제조 방법.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 반응관이, 그 일단으로부터 타단으로 신장하는 방향을 축으로 하고, 그 축을 나선축으로 하여 나선상으로 형성된 반응관인, 할로젠산소산의 제조 방법.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 반응관이, 불소 수지를 포함하는 반응관인, 할로젠산소산의 제조 방법.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 반응관의 평균 내경이, 5 mm 이상인, 할로젠산소산의 제조 방법.

청구항 8

그 일단으로부터 타단으로 신장하는 방향을 축으로 하고, 그 축을 중심으로 하여 선회하면서 축 방향으로 연신하는 반응관을 구비하고, 그 반응관은, 상기 축이 대략 수평 방향으로 연장되도록 배치되고, 상기 일단으로부터 타단을 향하여 유기 알칼리 용액 및 할로젠을 연속적으로 공급하고, 반응관의 이송 통로 내에 액상부와 기상부를 교대로 반복 존재시키고, 상기 액상부 및/또는 기상부에 있어서, 유기 알칼리 용액 및 할로젠을 기액 혼합하는 구성을 갖는, 할로젠산소산의 제조 장치.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 반응관에, 유기 알칼리 용액의 체적 유량에 대해, 할로겐의 체적 유량의 비율이 1 ~ 50 이 되는 비율로, 유기 알칼리 용액 및 할로젠을 공급하는 수단을 구비하는, 할로젠산소산의 제조 장치.

청구항 10

제 8 항 또는 제 9 항에 있어서,

상기 반응관이, 나선상으로 형성된 반응관이며, 그 반응관의 나선축이 대략 수평 방향으로 연장되도록 배치되는, 할로젠산소산의 제조 장치.

청구항 11

제 8 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 반응관이, 불소 수지를 포함하는 반응관인, 할로젠산소산의 제조 장치.

청구항 12

제 8 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 반응관의 평균 내경이, 5 mm 이상인, 할로젠산소산의 제조 장치.

청구항 13

제 8 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 반응관이, 유기 알칼리 용액의 액체재(液滯在) 시간이 5 초 내지 30 분이도록 구성되는, 할로젠산소산의 제조 장치.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 유기 알칼리 용액 및 할로젠을 반응관 중에 동시에 공급하고, 이들을 관 내에서 기액 혼합하여 용해시켜, 공업적으로 우수한 할로젠산소산 용액을 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 종래, 대상으로 한 액에 대해 용해성을 나타내는 가스를 혼합하여, 목적으로 한 처리를 달성하는 방법으로서 여러 가지 형식이 시도되어 왔다. 예를 들어, 조 중에 액을 순환하면서 가스를 흡수시켜, 소정 농도의 액을 얻는 방법(특허문헌 1)을 들 수 있다. 이것을 보다 효율적으로 실시할 목적으로, 장치로서 조를 이용하지 않고, 관상의 형태가 취해지는 것도 알려져 있다. 예를 들어 유통하는 물에 대해 오존을 취입하는 오존수의 생성(특허문헌 2), 혹은, 알칼리 폐수에 대해 탄산 가스를 취입하는 중화 처리(특허문헌 3) 등을 들 수 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0003] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 2005-21798호
- (특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 2010-221180호
- (특허문헌 0003) 일본 공개특허공보 소53-118278호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 상기 서술한 가스의 용해 방법은, 액에 대해 완전히 용해할 수 있는 가스의 사용량의 범위 내의 경우에는 문제 없지만, 어느 방법도 대유량의 가스를 액에 용해하는 프로세스로는 결점을 가지고 있었다. 즉, 대상으로 한

액에 대해 용해성이 낮은 가스를 사용한 경우, 미용해의 가스가 계 외로 누설되기 때문에, 필요량 이상의 가스를 낭비해 버리는 것이다. 만일 오존, 할로젠 등 환경에 대한 부하가 높은 가스가 계 외로 누설된 경우, 무해화를 향한 누설 대책을 강구해야 한다. 예를 들어, 액에 대한 가스의 용해성을 높이는 것을 목적으로 하여, 가스와 액이 접촉하는 시간이나 빈도를 높이는 방법을 들 수 있다. 단, 그러기 위해서는 장치의 용적을 크게 하거나, 혹은, 공정 중에 교반을 목적으로 한 라인 믹서를 설치하는 등의 방법을 채용해야 한다. 이들 방법은 모두 장치가 커지는 데다가 구조가 복잡해져, 비용면이나 품질에 대한 영향도 아울러 커진다.

[0005] 따라서, 본 발명은, 유기 알칼리 용액에 대한 할로젠의 용해성에 주목하여, 라인 믹서를 이용하지 않아도, 이들을 관 내에서 기액 혼합하여 용해시키는 것에 도달한 것이다. 본 발명에 의해, 장치를 크게 하지 않고, 구조도 복잡하지 않게 된다. 또, 본 발명에 의해 미반응 할로젠이 적고 효율적이며 또한 품질이 양호한, 공업적으로 우수한 할로젠산소산 용액의 제조 방법 및 제조 장치를 제공할 수 있다.

과제의 해결 수단

[0006] 본 발명자들은, 상기 목적을 달성하기 위해서 연구를 거듭한 결과, 반응관의 일단으로부터 타단을 향하여 유기 알칼리 용액 및 할로젠을 연속적으로 공급함과 함께, 반응관의 이송 통로 내에 액상부와 기상부를 교대로 반복 존재시킴으로써, 그 액상부 및/또는 기상부에 있어서 유기 알칼리 용액 및 할로젠을 기액 혼합시켜, 보다 안정적, 효율적으로 할로젠산소산을 공업적으로 제조하는 방법, 및 그 제조 장치를 알아내어, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[0007] 즉, 본 발명의 구성은 이하와 같다.

[0008] 항 1 반응관의 일단으로부터 타단을 향하여 유기 알칼리 용액 및 할로젠을 연속적으로 공급하고, 반응관의 이송 통로 내에 액상부와 기상부를 교대로 반복 존재시키고, 상기 액상부 및/또는 기상부에 있어서 유기 알칼리 용액 및 할로젠을 기액 혼합하는 공정을 포함하는, 할로젠산소산의 제조 방법.

[0009] 항 2 상기 반응관에 공급하는 유기 알칼리 용액의 체적 유량에 대한, 할로젠의 체적 유량의 비율이 1 ~ 50 인, 항 1 에 기재된 할로젠산소산의 제조 방법.

[0010] 항 3 상기 반응관은, 그 일단으로부터 타단으로 신장하는 방향을 축으로 하고, 그 축을 중심으로 하여 선회하면서 축 방향으로 연신하는 것인, 항 1 또는 2 에 기재된 할로젠산소산의 제조 방법.

[0011] 항 4 상기 반응관이, 대략 수평 방향으로 연장되도록 배치되는, 항 1 ~ 3 중 어느 한 항에 기재된 할로젠산소산의 제조 방법.

[0012] 항 5 상기 반응관이, 그 일단으로부터 타단으로 신장하는 방향을 축으로 하고, 그 축을 나선축으로 하여 나선상으로 형성된 반응관인, 항 1 ~ 4 중 어느 한 항에 기재된 할로젠산소산의 제조 방법.

[0013] 항 6 상기 반응관이, 불소 수지를 포함하는 반응관인, 항 1 ~ 5 중 어느 한 항에 기재된 할로젠산소산의 제조 방법.

[0014] 항 7 상기 반응관의 평균 내경이, 5 mm 이상인, 항 1 ~ 6 중 어느 한 항에 기재된 할로젠산소산의 제조 방법.

[0015] 항 8 그 일단으로부터 타단으로 신장하는 방향을 축으로 하고, 그 축을 중심으로 하여 선회하면서 축 방향으로 연신하는 반응관을 구비하고, 그 반응관은, 상기 축이 대략 수평 방향으로 연장되도록 배치되고, 상기 일단으로부터 타단을 향하여 유기 알칼리 용액 및 할로젠을 연속적으로 공급하고, 반응관의 이송 통로 내에 액상부와 기상부를 교대로 반복 존재시키고, 상기 액상부 및/또는 기상부에 있어서, 유기 알칼리 용액 및 할로젠을 기액 혼합하는 구성을 갖는, 할로젠산소산의 제조 장치.

[0016] 항 9 상기 반응관에, 유기 알칼리 용액의 체적 유량에 대해, 할로젠의 체적 유량의 비율이 1 ~ 50 이 되는 비율로, 유기 알칼리 용액 및 할로젠을 공급하는 수단을 구비하는, 항 8 에 기재된 할로젠산소산의 제조 장치.

[0017] 항 10 상기 반응관이, 나선상으로 형성된 반응관이며, 그 반응관의 나선축이 대략 수평 방향으로 연장되도록 배치되는, 항 8 또는 9 에 기재된 할로젠산소산의 제조 장치.

[0018] 항 11 상기 반응관이, 불소 수지를 포함하는 반응관인, 항 8 ~ 10 중 어느 한 항에 기재된 할로젠산소산의 제조 장치.

[0019] 항 12 상기 반응관의 평균 내경이, 5 mm 이상인, 항 8 ~ 11 중 어느 한 항에 기재된 할로젠산소산의 제조 장

치.

[0020] 항 13 상기 반응관이, 유기 알칼리 용액의 액체재 시간이 5 초 내지 30 분이도록 구성되는, 항 8 ~ 12 중 어느 한 항에 기재된 할로젠산소산의 제조 장치.

발명의 효과

[0021] 반응관의 일단으로부터, 유기 알칼리 용액과 할로젠을 연속 공급함과 함께, 반응관의 타단으로부터, 생성되는 할로젠산소산을 포함하는 반응액을 연속적으로 취출한다. 반응관 내의 혼합액에서는, 기액 혼합이 빈번히 생김으로써, 정상 상태에 있어서, 원료인 유기 알칼리 용액과, 생성된 할로젠산소산의 성분 농도, pH 등이 일정하게 유지된다. 이로써, 부반응 등이 억제되어 보존 안정성이 양호한 반응액이 얻어짐과 함께, 미반응 할로젠이 적어짐으로써 원료의 낭비를 억제할 수 있다. 또한, 반응 개시부터 안정적인 조성의 반응액이 얻어질 때까지의 시간을 단축하는 효과도 얻어지는 점에서, 폐액의 발생량도 저감할 수 있기 때문에 효율적이고 또한 안정적으로 할로젠산소산이 얻어진다. 또, 원료의 연속 공급과, 반응 생성물의 연속 취출에 의해, 공업적인 대량 제조의 대응이 가능해진다.

도면의 간단한 설명

[0022] 도 1 은, 본 발명의 실시형태에 관련된 제조 장치의 일 양태를 나타내는 개략도이다.
 도 2 는, 본 발명의 실시형태 및 비교예에 관련된 제조 방법을 사용한 경우의 운전 시간과 유효 염소 농도의 관계를 나타내는 도면이다.
 도 3 은, 반응관 중에서의 기상부와 액상부의 존재 상태를 나타내는 개략도이며, (a) 는 반응관 내에서 액상부와 기상부가 교대로 반복하고 있는 상태를 나타내고, (b) 는 반응관 내에 액상부와 기상부가 교대로 반복하고 있지 않은 상태를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0023] <할로젠산소산의 제조 방법>
 [0024] (반응 형식, 반응관)
 [0025] 다음으로, 본 실시형태의 특징의 하나는, 유기 알칼리 용액과 할로젠을 연속적으로 공급하고, 생성된 할로젠산소산을 포함하는 반응액을 연속적으로 취출하는 형식을 이용하는 것이다. 또한, 할로젠산소산을 포함하는 반응액의 연속적인 취출은, 연속적으로 공급되는 유기 알칼리 용액과 할로젠의 양에 대응하는 양을 취출하도록 실시되는 양태가 바람직하다. 대응하는 양이란, 공급되는 유기 알칼리 용액과 할로젠의 총량과 동일한 양 또는 비례하는 양 (유기 알칼리와 할로젠의 총량 > 취출량 : 모두 체적) 이라는 의미이다. 후술하는 제조 장치에 있어서도 동일하다.
 [0026] 본 발명에 있어서, 정상 상태에 있어서의 반응관 내의 성분인, 유기 알칼리 용액, 생성된 할로젠산소산의 양과, 반응관으로부터 취출한 반응액에 있어서의 pH 등을 일정하게 유지하는 것이 바람직하고, 공급량을 정밀하게 조정하는 것이 바람직한 양태이다.
 [0027] 종래의 세미배치식의 반응 형식에서는, 반응기 내에 주입한 유기 알칼리 용액에 할로젠을 첨가해 간다는 프로세스이기 때문에, 반응 초기 시의 반응액의 pH 는 높아지는 경향이 있고, 높은 pH 에서는 할로젠산소산의 분해가 생기기 쉬웠다. 또, 높은 pH 영역에서 생성된 할로젠산소산 중에서는, 할로젠산소산의 분해에 의해 생기는 분해 생성물이 생성되기 때문에 보존 안정성에 과제가 있었다. 한편으로, 유기 알칼리 용액과 할로젠을 연속적으로 공급함과 함께, 반응액을 연속적으로 취출하면, 일정 시간 경과 후에 반응관 내의 반응액이 정상 상태가 되고, pH 가 일정하게 유지되므로, 안정 상태가 된 후의 할로젠산소산에서는 분해가 억제된다.
 [0028] 본 발명의 실시형태에 관련된 제조 방법에 의하면, 반응액의 pH 가 높은 상태가 계속되는 것을 방지할 수 있다. 또한, 본 발명에 있어서의 pH 는, 특별히 언급이 없는 한 25 ℃ 에 있어서의 값이다.
 [0029] 이와 같이, 유기 알칼리 용액과 할로젠을 연속 공급하고, 생성된 할로젠산소산을 포함하는 반응액을 연속적으로 취출하는 형식을 채용함으로써, 본 반응의 최대의 부반응을 일으키는 고 pH 의 체재 시간을 저감할 수 있다. 사용하는 할로젠의 일례로서, 염소 가스 또는 염소를 사용한 경우, 그 결과로서, 염소 수율을 높게 유지할 수 있다. 여기서 말하는 염소 수율은, 유기 알칼리 용액 중에 공급한 염소 분자의 몰수에 대한 생성된 차아염

소산 이온의 몰수의 비율 (%)로부터 구할 수 있다. 유기 알칼리 용액 중에 첨가한 염소가 전체량 반응한 (분해가 일어나지 않은) 경우에는, 염소 수율은 100 % 가 된다. 반응 중에 차아염소산 이온이 분해된 경우에는, 염소 수율이 저하한다.

[0030] 또한, 본 발명에 있어서 반응관이란, 화학 물질의 제조 과정에 있어서, 화학 반응이 실시되는 장치를 의미한다. 반응관 내로의 유기 알칼리 용액과 할로겐의 연속 공급은 일정한 비율로 실시되는 것이 바람직하다. 일정한 비율로 공급한다란, 공급 속도가 일정하다는 의미이다. 또, 반응액의 연속적인 추출은, 본 발명의 실시형태에 관련된 제조 방법의 실시의 개시와 동시에 시작되지 않아도 되고, 반응관 내로부터 추출한 반응액의 pH 가 일정하게 되고 나서 실시해도 된다.

[0031] 또한, 반응관 내의 성분, 반응액의 pH 를 균일하게 하는 것은 바람직한 양태이다. 반응관 내에 있어서, 공급되는 유기 알칼리 용액과 할로겐의 반응액의 pH 가 10.5 ~ 14.5 가 바람직하다. 또, 상기 유기 알칼리 용액과 할로겐의 반응액의 pH 가 10.5 ~ 13.8 인 것이 보다 바람직하다. 또, 상기 유기 알칼리 용액과 할로겐의 반응액의 pH 가 12.0 ~ 13.8 인 것이 더욱 바람직하다. 또, 반응관으로부터 추출되는 반응액의 pH 는, 12.0 ~ 13.8 인 것이 바람직하다.

[0032] 반응관 내에서 유기 알칼리 용액과 할로겐을 혼합하기 위해서, 이송 통로 내에 액상부와 기상부를 이송 방향으로 교대로 반복 존재시키는 것이 바람직하다. 이로써 혼합 조작을 목적으로 한 라인 믹서를 관 내에 설치하지 않아도 액을 균일하게 교반 혼합할 수 있다. 통상, 관 내를 통과하는 유체를 균일하게 하는 교반 방법으로서, 라인 믹서(교반 혼합기)가 채용된다. 라인 믹서에는 주로, 관 내의 스페이스에 설치한 교반 날개를 구동시켜 유체를 혼합하는 것, 혹은, 관 내의 스페이스에 고정된 엘리먼트를 유체가 통과함으로써 혼합을 실시하는, 구동부를 가지지 않는 인라인 믹서(정지형 혼합 교반기) 등을 들 수 있다. 이들 라인 믹서는 유체 혼합을 효율적으로 실시하기 위해서 사용되지만, 반도체 약액과 같이 파티클, 금속 성분 등의 컨테미네이션을 꺼리는 고순도의 액체 생성을 필요로 하는 경우에는, 접액 지점부터의 컨테미네이션이 품질에 크게 영향을 주기 때문에, 관 내에 라인 믹서를 설치하는 것이 어려운 경우가 있다. 라인 믹서를 설치하지 않는 반응관 내에서는 기액의 혼합성이 떨어지는 점에서, 관 내에 농도가 불균일한 반응액이나 기상부의 슛패스를 일으켜 버리기 때문에, 공업적인 제법으로서 불리해진다.

[0033] 반응관의 이송 통로 내에서, 액상부와 기상부가 이송 방향으로 교대로 반복 존재하지 않는 상태는, 기액의 접촉 횟수, 빈도의 저하로 이어지기 때문에 관 내의 기액 혼합 상태가 악화된다. 이 경우, 액조성을 안정시키기 위해서는 기액의 혼합 상태를 개선하는 공정의 추가가 필요해져, 관 내에 라인 믹서를 설치하지 않는 경우에는 반응관의 길이를 연장해야 한다. 반응관을 길게 하는 것은 설비 비용의 증대에 부가하여 반응관 내를 치환할 때에 생기는 폐액량의 증가로 이어지기 때문에, 설비 및 원료의 양면에서 비용적으로 불리하다. 본 발명과 같이 액상부와 기상부를 반응관의 이송 통로 내에서 교대로 반복 존재시키는 것은, 기액의 접촉 횟수, 빈도를 반응관 내에서 세분화하는 것으로 이어져, 의사적인 플러그 플로우에 가까운 상태를 반응관 내에 만들어냄으로써 동일 농도의 반응액을 연속적으로 얻는 것을 가능하게 한다. 이로써 유기 알칼리 용액과 할로겐이 반응관 내에서 균일하게 혼합되어, 라인 믹서의 설치를 불필요하게 할 수 있다.

[0034] 이들 효과에 의해, 본 발명은 반응액이 반응관 내를 한 번 치환하는 것만으로 안정적인 조성의 액이 연속적으로 얻어지는 점도 특징적이다. 즉, 반응 전의 유기 알칼리 용액으로부터 반응 후의 액으로 관 내의 상태가 교체되기 위해서 필요한 용적은, 반응관의 입구부터 출구까지의 길이에 의해 정해지게 된다. 이로써 반응액에 의한 관 내의 치환 조작을 최적화할 수 있어, 반응 개시부터 액조성이 안정될 때까지 불필요해지는 폐액의 양을 최소한으로 억제할 수 있기 때문에 공업적으로 유리한 효과를 갖는다.

[0035] 반응관 내에 액상부와 기상부를 반응관 내에서 교대로 배치하는 가장 간편한 방법은, 기상 및 액상을 공급하는 공급관의 관경을, 반응관의 직경과 동일 혹은 동일 이하로 하는 것이다. 이로써, 기액이 접촉하는 반응관의 입구측에서 반응관과 동일 직경의 기상부와 액상부를 교대로 만들어 낼 수 있다. 단, 액가스비(반응관에 공급한 기상부의 시간당의 체적 유량을, 반응관에 공급하는 시간당의 액상부의 체적 유량으로 나눈 값)가 1 이상이 되면 기상부에 존재하는 할로겐이 액상부에 충분히 용해되지 않아, 반응관의 출구측으로부터 미용해의 할로겐으로서 배출된다. 대책으로서, 반응관의 길이를 신장함으로써 할로겐이 용해될 때까지의 시간을 늘리는 방법을 들 수 있지만, 보다 간이하게 반응관 내에서의 할로겐의 용해를 촉진하는 방법으로서, 반응관이 신장되는 축 방향에 대해 관을 선회하면서 연신시키는 것이 바람직하다. 즉, 반응관의 일단으로부터 타단으로 신장하는 방향을 축으로 하고, 그 축을 중심으로 하여 선회하면서 축 방향으로 반응관을 연신하는 구성이 바람직하다. 여기서 예시한 축 방향이란, 연직 방향보다 수평 방향으로 연신하는 것이 바람직하지만, 이것은 수평

방향으로 축을 한정하는 것은 아니다. 연신하는 축의 방향은 어떠한 경사가 진 것이어도 되고, 경사가 진 축 방향 중에서도, 대략 수평 방향으로 반응관을 연신하는 것이 보다 바람직하다.

- [0036] 축 방향으로의 선회에 필요로 하는 회전의 직경은, 상기 반응관의 길이나 사용하는 재질의 강도에 따라 결정할 수 있고, 예를 들어 30 mm 이상, 3000 mm 이하를 들 수 있고, 60 mm 이상, 600 mm 이하인 것이 바람직하다. 반응관이 1 회전이상의 선회를 형성함으로써, 기액의 혼합 효율을 향상시키는 효과가 얻어진다. 반응관 내에서는, 기본적으로 가스의 체적에 따라서 생긴 부력에 의해 상승한 기상부와, 중력에 따라서 하강하는 액상부의 2 개의 상으로 나누어지지만, 반응관이 선회함으로써, 예를 들어 연직 방향 하부에 모인 액상부에 대해, 반드시 기상부가 한 번은 접촉하는 효과가 얻어지는 것이다. 이 때문에, 반응관이 선회하는 회전수는 그 수가 많을수록 기액의 혼합에 있어서 유리해져, 기상부의 슛패스를 방지할 수 있다. 또한, 기상부는 반응관 내의 연직 방향 하부에 존재하지 않는 경우도 있다. 또, 반응관 내에 존재하는 기상부와 액상부의 이송 방향의 길이가 불균일한 경우도 있다. 선회하는 반응관의 회전수에 상한은 없지만, 2 회전 이상에 의한 형성이 바람직하고, 보다 바람직하게는 5 회전 이상이며, 더욱 바람직하게는 10 회전 이상이다. 한편, 회전수의 상한은, 통상 50 회전 이하이다. 또, 반응관이 갖는 평균 내경의 범위에 상한은 없지만, 5 mm 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 5 mm 이상 500 mm 이하이며, 더욱 바람직하게는 10 mm 이상 100 mm 이하이다.
- [0037] 이들 장치 구성을 만족하는 장치의 외관은, 반응관이 축 방향을 따라 나선상으로 형성된 형태를 취하는 것이 가장 바람직하지만, 반응관의 형태는 이것으로 한정되는 것이 아니고, 반응관을 축 방향을 따라 교대로 접어 굽힌 것, 혹은, 축 방향을 따라 파선상으로 가공한 것도 바람직하다.
- [0038] 반응관이 갖는 내경 및 길이는 반응액의 용적에 영향을 주는 점에서, 반응액의 공업적인 대량 제조에 있어서 중요한 요소가 된다. 여기서 나타내는 공업적인 대량 제조란, 즉, 폐액의 발생량을 저감하고 목적으로 하는 반응액을 효율적 또한 연속적으로 생산하는 것이며, 그 생산량은 관 용적 안을 차지하는 액체의 체적과 비교해 1 시간당 등배 이상 생산할 수 있는 것이 바람직하고, 5 배 이상이 보다 바람직하고, 더욱 바람직하게는 100 배 이상 생산할 수 있는 것이 바람직하다.
- [0039] 반응관 중에 연속적으로 공급되는 유기 알칼리 용액 및 할로젠에 맞춰, 불활성 가스를 반응관에 공급해도 된다. 불활성 가스의 공급은, 반응관 내에 액상부와 기상부를 교대로 반복하여 존재시키는 작용을 일으킴과 아울러, 계 내에 있어서의 액상부 및 기상부의 역류를 방지하는 데에 있어서도 유용하다. 불활성 가스란 공기, 질소, 아르곤, 헬륨 등, 반응과는 관계가 없는 안정적인 가스를 가리키고, 비용적인 면에서는 공기가 바람직하다. 단, 공기 중에 포함되는 이산화탄소가 반응액 중에 용해되어 pH 의 저하를 초래하거나, 반응함으로써 불순물을 생성하는 원인이 될 수 있기 때문에, 고순도로 정제된 불활성 가스의 사용이 보다 바람직하고, 그 중에서도 질소의 사용이 비용적으로 바람직하다.
- [0040] 반응관 내의 용적은, 사용하는 유기 알칼리 용액의 공급 속도에 따라 변화할 수 있다. 반응관 내의 용적을, 반응관에 공급하는 시간당의 유기 알칼리 용액의 용량으로 나눈 값을 액체제 시간으로 정의한 경우, 상기 반응관에 있어서의 유기 알칼리 용액의 액체제 시간으로서, 바람직하게는 5 초 내지 30 분이 되는 반응관의 용적이 바람직한 양태이며, 보다 바람직하게는, 10 초 내지 5 분이다. 본 발명에서는 반응액이 반응관 내를 한 번 치환하는 것만으로 안정적인 조성의 액이 연속적으로 얻어진다. 이것은 안정적인 액조성을 얻기 위해서 필요한 시간은 액체제 시간과 직결되는 것 의미한다. 반응 개시 시, 관 내의 혼합 상태가 불충분한 경우, 안정적인 조성의 액을 얻기 위해서는 액체제 시간의 적어도 3 배 이상을 필요로 한다.
- [0041] 또, 공급하는 할로젠의 공급 속도는, 반응관에 공급하는 유기 알칼리 용액의 체적 유량에 대한, 할로젠의 체적 유량의 비율로 1 ~ 50 이 바람직하고, 보다 바람직하게는 10 ~ 30 이다. 이와 같은 범위 내이면, 반응관의 형상이 상기에서 설명한, 반응관이 신장하는 축 방향에 대해 관을 선회하면서 연신시킨 것이 아닌 경우에도, 반응관 내의 이송 방향을 향해 기상부와 액상부가 교대로 존재하는 양태의 실현에 공헌할 수 있다.
- [0042] 또한, 반응관에 공급하는 할로젠의 체적 유량은, 할로젠이 가스인 경우, 0 ℃, 1 atm 환산으로 산출된다.
- [0043] 반응관 내에 공급한 할로젠이 관 내에서 유기 알칼리 용액에 용해됨으로써, 용액 중의 용존 가스를 탈기할 수 있다. 즉, 반응관 내에 있어서 할로젠이 용해열을 생성함으로써 용액의 액온이 상승하고, 액 중에 다 용해되지 않게 된 용존 가스가 액 외로 이동함으로써 탈기 작용이 얻어지는 것이다. 액가스비가 커질수록 할로젠의 공급량에 비해 용해열도 상승하기 때문에, 탈기의 효과가 보다 얻기 쉬워진다. 또한, 용존 가스란 질소, 산소, 이산화탄소 등을 들 수 있고, 탈기의 대상이 되는 용존 가스는 이들로 한정되는 것은 아니다.
- [0044] 또, 반응관에는 원통형의 반응관 (원통 반응관) 도 있지만, 이것은 반응관의 개구부가 일방만 폐색된 상태인 것

을 가리킨다. 원통형의 반응관은, 본 발명의 효과인 안정적인 조성의 액을 단시간에 얻기 위해서는 구조적으로 적합하지 않다. 즉, 반응관이 액을 유통시키기 위해서 필요한 지점을 별도로 형성해야 할과 아울러, 반응관 내의 액치환이 진행되기 어려운 점에서 액조성이 안정되기 어렵다. 그 때문에, 안정될 때까지의 액은 폐기할 수 밖에 없어, 한 번의 액치환에 의해 안정에 도달하는 본 발명은, 생기는 폐액의 발생량도 저감할 수 있기 때문에 경제적으로 유리하다.

[0045] (유기 알칼리 용액)

[0046] 반응관에 공급하는 유기 알칼리 용액은, 유기 알칼리가 물에 용해된 수용액 또는 비수계 용매에 용해된 용액의 어느 것이어도 된다. 유기 알칼리 용액은, 물, 또는 비수계 용매에 유기 알칼리를 용해시키는 것이나 시판되는 유기 알칼리 용액을 원하는 농도로 희석하는 것 등으로 얻을 수 있다. 이들 물, 또는 비수계 용매 중에서도, 공업적으로 입수가 용이하고, 또한 고순도의 유기 알칼리 용액을 입수 가능하다는 점에서, 물을 사용하는 것이 바람직하다. 비수계 용매로는, 유기 알칼리를 용해할 수 있는 공지된 유기 용매를 들 수 있다. 구체적으로는, 알코올, 글리콜을 들 수 있고, 특히 메탄올, 프로필렌글리콜이 바람직하다. 유기 알칼리 용액의 농도는, 특별히 한정되지 않지만, 유기 알칼리의 농도가 고농도가 되면 염이 석출되어, 고체가 된다. 따라서, 유기 알칼리 용액 중의 유기 알칼리의 농도는, 바람직하게는 0.01 ~ 30 질량%, 보다 바람직하게는 0.05 ~ 27.5 질량%, 더욱 바람직하게는 0.1 ~ 25 질량% 이다.

[0047] 유기 알칼리 용액에 사용하는 용매로는, 물만을 용매로 한 수용액을 사용해도 되고, 유기 용매와 혼합하여, 비수계 용액으로서 사용해도 되고, 수용액과 유기 용매를 혼합해도 된다. 할로젠산소산을 포함하는 용액의 용도에 대응하여, 용매를 적절히 변경하면 된다. 예를 들어, 세정 대상물을 루테늄으로 하는 경우에는, 용매는 물만으로 충분한 세정이 가능하기 때문에, 유기 알칼리 수용액으로서 사용하면 된다.

[0048] 본 실시형태에 있어서, 유기 알칼리 용액은, 수산화오늄의 용액인 것이 바람직하고, 수산화오늄의 예로서, 수산화암모늄, 수산화포스포늄, 수산화술포늄, 다중 결합을 포함하는 수산화이미늄, 및 수산화디아조늄으로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상을 들 수 있다. 그 중에서도, 비교적 안정적인 화합물이 많이 존재하는 수산화암모늄의 용액인 것이 보다 바람직하다. 또, 상기 서술한 수산화오늄의 용액은, 수산화오늄의 수용액인 것이 바람직하다. 또, 상기 서술한 수산화암모늄의 용액은, 수산화 제 4 급 알킬암모늄 용액인 것이 바람직하다.

[0049] 수산화 제 4 급 알킬암모늄 용액은, 알킬기의 탄소수가 독립적으로 1 ~ 10 인 수산화 제 4 급 알킬암모늄의 용액인 것이 바람직하고, 독립적으로 탄소수 1 ~ 5 인 수산화 제 4 급 알킬암모늄의 용액인 것이 보다 바람직하다. 구체적인 수산화 제 4 급 알킬암모늄을 예시하면, 수산화테트라메틸암모늄, 수산화테트라에틸암모늄, 수산화테트라부틸암모늄, 콜린 등이다. 이들 수산화 제 4 급 알킬암모늄은 1 종 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 조합하여 사용해도 된다. 또, 수산화 제 4 급 알킬암모늄에 포함되는 4 개의 알킬기의 탄소수는 동일해도 되고, 상이해도 된다.

[0050] 또한, 상기 및 하기의 설명에 있어서의 여러 가지의 조건, 예를 들어, 반응기에 공급하는 유기 알칼리 용액에 있어서의 유기 알칼리의 농도 범위, 그 유기 알칼리 용액의 pH 의 범위나, 반응액에 있어서의 유기 알칼리의 농도 범위 등은, 상기의 유기 알칼리의 구체에 중 어느 것을 사용한 경우에도 적용 가능하다.

[0051] 유기 알칼리 용액은, 유기 알칼리 이외의 화학종을 포함하고 있어도 된다. 그 화학종으로는, 예를 들어, 할로젠화물이나 할로젠을 함유하는 유기물이며, 보다 구체적으로는, 브롬화테트라메틸암모늄 등의 할로젠화테트라알킬암모늄 등을 예시할 수 있지만, 이들로 한정되는 것은 아니다. 또, 유기 알칼리 용액은, 한 번 할로젠과 반응하여 얻어진 반응액을 재차 유기 알칼리 용액으로서 사용해도 되고, 그 액에 동일한 할로젠 혹은 다른 할로젠을 공급해도 된다.

[0052] (유기 알칼리 용액과 할로젠을 기액 혼합하여, 할로젠산소산을 포함하는 반응액을 제조하는 공정)

[0053] 유기 알칼리 용액과 할로젠을 기액 혼합하고, 그것들을 반응시켜 할로젠산소산을 포함하는 반응액을 제조하는 공정에 있어서, 반응관 내에서 생기는 그 할로젠산소산을 포함하는 반응액의 pH 는 저하하는 경향이 있다. 본 실시형태에 있어서, 원료가 되는 유기 알칼리 용액의 pH 의 하한은 10.5 이상이며, 바람직하게는 11.0 이상, 더욱 바람직하게는 11.5 이상, 특히 바람직하게는 12.0 을 초과한다. 유기 알칼리 용액의 pH 의 상한은, 그 유기 알칼리의 농도에 의해 정해진다. 유기 알칼리 용액의 pH 의 상한의 일례로서 14.5 이하를 들 수 있다.

[0054] 또, 본 실시형태에 있어서 사용하는 유기 알칼리 용액은, 금속, 구체적으로는, 나트륨, 칼륨, 알루미늄, 마그네

습, 철, 니켈, 동, 은, 카드뮴, 및 납의 함유량이, 각각 0.01 ppb 이상 20 ppb 이하인 것이 바람직하다. 또한, 당연한 일이지만, 사용하는 유기 알칼리 용액에 포함되는 금속의 함유량은, 0.01 ppb 미만이어도 되는데, 이와 같은 유기 알칼리 용액을 입수하는 것 자체가 곤란하다.

[0055] 그 때문에, 상기 금속의 함유량이 상기 범위를 만족하는 유기 알칼리 용액을 사용함으로써, 그 자체의 입수가 용이해지고, 또한, 그 할로젠산소산을 포함하는 반응액의 제조 중, 및 제조 후에 있어서 그 금속 불순물의 제거·저감이 용이해진다.

[0056] 또, 상기 금속은 반응관 내에 있어서 유기 알칼리 용액이 접촉한 지점으로부터 용출되기 때문에, 접촉 면적이 작은 반응관을 구비하는 것이 바람직하다. 즉, 용적이 작은 반응관은 불순물 저감에 있어서 중요한 팩터이며, 품질 관리의 점에서도 매우 효과적으로 작용한다. 반응관이 갖는 접촉 면적의 범위에 상한은 없지만, 바람직한 접촉 면적은 0.01 m² 이상 10 m² 이하이며, 보다 바람직하게는 0.1 m² 이상 1.0 m² 이하이다.

[0057] 이상과 같은 유기 알칼리 용액은, 시판되는 것을 사용할 수 있다. 그 중에서도, 전해법, 및/또는 이온 교환수지 등과 접촉시켜 고순도화한, 반도체 소자의 포토레지스트 현상액으로서 사용되고 있는 유기 알칼리 용액을 바람직하게 이용할 수 있다. 그리고, 이들 시판되는 것을, 초순수와 같은 금속 불순물이 포함되지 않는 용매로 희석하여 사용할 수도 있다.

[0058] 본 발명의 실시형태에 관련된 제조 방법에 있어서, 사용하는 유기 알칼리 용액의 공급 속도는, 반응관의 용적을 1 L 로 한 경우, 바람직하게는 33 mL/min 내지 12 L/min, 보다 바람직하게는 0.2 L/min 내지 6 L/min 이다.

[0059] (유기 알칼리 용액과, 할로젠을 접촉시킴으로써 일어나는 반응)

[0060] 예를 들어, 유기 알칼리로서 수산화 제 4 급 알킬암모늄을 사용하는 경우, 그 용액과 할로젠을 접촉, 반응시킴으로써, 수산화 제 4 급 알킬암모늄의 수산화물 이온이, 할로젠에 의해 생성된 차아염소산 이온으로 치환되어, 차아할로젠산 제 4 급 알킬암모늄 용액이 생성된다.

[0061] 본 실시형태에 있어서, 사용하는 할로젠은, 특별히 제한되는 것이 아니고, 시판되는 것을 채용할 수 있다. 할로젠의 구체예로는, 염소, 브롬, 요오드, 차아염소산, 차아브롬산, 차아요오드산, 아염소산, 아브롬산, 아요오드산, 염소산, 브롬산, 또는 요오드산을 들 수 있다. 염소 또는 브롬을 사용하는 경우, 그들의 가스를 사용할 수 있다. 이들 중에서도 염소 가스를 사용하는 것이 바람직하다.

[0062] 다음으로, 본 실시형태에 있어서, 유기 알칼리 용액으로서 수산화 제 4 급 알킬암모늄 용액을 사용하고, 할로젠으로서 염소 가스를 사용하고, 그것들을 접촉시키는 방법을 본 발명의 실시형태의 일례로서 설명한다. 이하의 설명에서는, 특별히 언급이 없고, 유기 알칼리 용액으로서 수산화 제 4 급 알킬암모늄 용액을 사용하고, 할로젠으로서 염소 가스를 사용하는 것을 전제로 하는 경우가 있지만, 어디까지나 일례로서의 설명이다.

[0063] (반응 시의 액상부의 pH)

[0064] 본 실시형태의 반응 시의 액상부의 pH 는, 10.5 이상인 것이 바람직하다. 또한, 본 실시형태에 있어서, 액상부란, 반응 시에, 수산화 제 4 급 알킬암모늄 용액과 염소 가스가 혼합되어 생성하는 반응액에서 차지되는 부분이다. 액상부의 pH 의 상한은 특별히 한정은 되지 않지만, 반응 중의 pH 가 과도하게 높으면, 반응 종료 후에 동일한 pH 로 장기간 보존하면, 차아염소산 이온이 분해되어, 유효 염소 농도가 저하하는 경우가 있다. 따라서, 반응 시의 액상부의 pH 는, 10.5 이상 14.5 이하인 것이 바람직하고, 10.5 이상 13.8 이하가 보다 바람직하고, 12 이상 13.8 이하가 더욱 바람직하다. pH 가 상기 범위이면, 얻어지는 차아염소산 제 4 급 알킬암모늄 용액의 보존 중에, 차아염소산 이온의 분해가 억제되어, 보존 안정성이 향상된다.

[0065] (반응 온도)

[0066] 본 실시형태의 제조 방법에 있어서의 반응 온도의 범위는, -35 °C 이상 45 °C 이하가 바람직하고, -15 °C 이상 40 °C 이하가 보다 바람직하고, -5 °C 이상 35 °C 이하가 더욱 바람직하다. 반응 온도가 상기 범위이면, 수산화 유기 알칼리 용액과 할로젠이 충분히 반응하여, 할로젠산소산을 높은 수율로 얻을 수 있다. 또한, 반응 온도가 -35 °C 미만인 경우, 유기 알칼리의 응고가 개시되어, 할로젠과의 반응이 충분하지 않게 되어 버린다. 한편, 반응 온도가 45 °C 를 초과하는 경우에는, 할로젠산소산 용액 중에 생성된 할로젠산소산 이온이 열에 의해 분해된다. 특히 반응 시의 pH 가 13.8 이상에서는, 반응 온도가 높아지면 할로젠산소산의 분해가 현저하게 된다. 할로젠산소산의 수율은, 염소 수율로 평가할 수 있다. 이상과 같이, 본 실시형태의 제조 방법에 의하면, 보존 안정성이 우수한, 예를 들어, 제조 후 10 일 경과해도, 세정, 제거력을 충분히 유지할 수 있는 할로젠산소산을 제조할 수 있다. 이 점에서 분명한 바와 같이, 본 실시형태의 제조 방법으

로 얻어진 할로젠산소산은, 보존 안정성이 우수하여, 반도체 소자의 제조 공정에 있어서 바람직하게 사용할 수 있다.

- [0067] (반응관의 내면의 재료)
- [0068] 본 실시형태에 있어서는, 반응관 내에서 상기 유기 알칼리 용액과 상기 염소 가스를 접촉시켜, 할로젠산소산을 제조한다. 이때, 먼저, 반응관 내에 소정량의 유기 알칼리 용액을 도입해 두고, 이어서 염소 가스를 그 유기 알칼리 용액과 접촉하도록 도입하면 된다.
- [0069] 그리고, 본 실시형태에 있어서는, 반응관 내의 유기 알칼리 용액이 접촉하는 면 (이하, 간단히 「반응관의 내면」이라고 하는 경우도 있다) 을, 범용의 붕규산 유리, 또는 유기 고분자 재료로 형성한다. 본 발명자 등의 검토에 의하면, 반응관으로서, 범용의 붕규산 유리체 (이하, 유리체) 의 반응관을 사용하면, 유리체에 포함되는 금속 성분, 예를 들어, 나트륨, 칼륨, 및 알루미늄이 유기 알칼리 용액에 약간 용해된다. 이것은, 원료로서 사용하는 유기 알칼리 용액이 알칼리성을 나타내는 것에서 기인한다고 생각된다. 그 때문에, 보다 바람직하게는, 반응관의 내면을 유기 고분자 재료로 형성함으로써, 상기 금속을 포함하는 불순물 (금속 불순물) 의 혼입을 보다 저감할 수 있다.
- [0070] 또, 반응은 차광된 환경하에서 실시하는 것이 바람직하고, 구체적으로는, 반응관은 반응관 내가 차광되어 있는 것이 바람직하다. 반응관 내에 존재하는 상기 염소 가스는, 광에 여기되어 염소 라디칼을 발생하는 경우가 있다. 염소 라디칼이 발생한 경우, 반응관 내에 존재하는 유기 알칼리 용액이나 반응으로 생성되는 할로젠 산소산에 영향을 주어, 분해를 일으키는 경우가 있다. 또, 상기 할로젠산소산 자체, 광에 의해 분해되는 경우가 있어, 반응관, 부속되는 배관 등을 차광하는 것이 바람직한 양태이다.
- [0071] 본 실시형태에 있어서는, 용매에 유기 용매를 사용하는 경우에는 반응 장치를 방폭 구조로 하는 것이 바람직하다. 그 때문에, 간이한 장치 구성으로 하기 위해서는, 유기 알칼리 용액은 물을 용매로 하는 것이 바람직하다.
- [0072] 본 실시형태에 있어서, 반응관의 내면에 사용하는 유기 고분자 재료로는, 염화비닐계 수지 (연질·경질 염화비닐 수지), 나일론계 수지, 실리콘계 수지, 폴리올레핀계 수지 (폴리에틸렌, 폴리프로필렌), 불소 수지 등을 사용할 수 있다. 그 중에서도, 성형의 용이함, 내용제성, 불순물의 용출이 적은 것 등을 고려하면, 불소 수지가 바람직하다.
- [0073] 그 불소 수지로는, 불소 원자를 함유하는 수지 (폴리머) 이면 특별히 제한되지 않고, 공지된 불소 수지를 사용할 수 있다. 예를 들어, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리클로로트리플루오로에틸렌, 폴리불화비닐리덴, 테트라플루오로에틸렌-헥사플루오로프로필렌 공중합체, 테트라플루오로에틸렌-퍼플루오로알킬비닐에테르 공중합체, 테트라플루오로에틸렌-에틸렌 공중합체, 클로로트리플루오로에틸렌-에틸렌 공중합체, 및 퍼플루오로(부테닐비닐에테르) 의 고리화 중합체 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 반응관 자체의 입수의 용이함, 생산성 등을 고려하면, 테트라플루오로에틸렌-퍼플루오로알킬비닐에테르 공중합체를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0074] 본 실시형태에 있어서, 반응관의 내면을 유기 고분자 재료로 형성하는 방법으로는, 반응관 전체를 유기 고분자 재료로 형성하는 방법, 유리체·스테인리스제의 반응관의 내면만을 유기 고분자 재료로 덮는 방법 등을 들 수 있다.
- [0075] 또, 유기 고분자 재료로부터 금속 성분이 용출되는 것을 방지하기 위해 세정하고 나서 사용할 수도 있다. 구체적으로는, 고순도 질산·염산과 같은 산으로 충분히 세정하고 (예를 들어, 1 mol/L 의 산 농도의 용액에 12 시간 침지시켜 세정하고), 초순수 등으로 추가로 세정하는 것이 바람직하다. 또, 안정적인 반응을 실시하기 위해서는, 유기 알칼리 용액과 염소 가스를 반응시키기 전에, 상기 유기 고분자 재료로 형성된 반응기의 내면을 상기 방법으로 세정하는 것이 바람직하다.
- [0076] 본 실시형태에 있어서는, 반응관 내의 유기 알칼리 용액이 접촉하는 면을 유기 고분자 재료로 형성하면, 그 밖의 부분은, 유리여도, 스테인리스강이어도, 부동태화 처리한 스테인리스강이어도 된다.
- [0077] 본 실시형태에 있어서는, 반응관 내에서 상기 유기 알칼리 용액과 염소 가스를 접촉시키면 되고, 그 때의 반응 온도의 범위는, 특별히 제한되는 것은 아니지만, 상기의 반응 온도와 동일하게 하는 것이 바람직하다. 또, 반응계 내에 이산화탄소가 존재하면, 얻어지는 할로젠산소산 용액의 pH 가 저하하는 경향이 있다. 그 때문에, 안정적인 제조를 고려하면, 반응계 내에는, 이산화탄소가 포함되지 않도록 하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 이산화탄소량이 저감된 유기 알칼리 용액, 염소 가스 등을 사용하는 것이 바람직하다. 그리고,

이산화탄소량이 저감된 불활성 가스 존재하 (예를 들어, 질소 가스 존재하) 에서 반응을 실시하는 것이 바람직하다. 이와 같은 조건으로 반응함으로써, 얻어지는 할로젠산소산 용액의 pH 저하를 억제할 수 있기 때문에, 보존 안정성이 향상된다.

[0078] < 할로젠산소산의 제조 장치 >

[0079] 다음으로, 할로젠산소산의 제조 장치의 실시형태를 설명한다. 상기의 제조 방법은, 본 실시형태의 제조 장치를 사용하여 실시할 수 있다. 또한, 본 실시형태에 관련된 제조 장치의 일례로서, 유기 알칼리로서 수산화 제 4 급 알킬암모늄 용액을 사용하고, 할로젠으로서 염소 가스를 사용한 경우를 예시한다. 또한, 원료로서 공급하는 유기 알칼리 및 할로젠의 종류, 농도 등의 조건은 상기의 할로젠산소산의 제조 방법에서 설명한 조건을 그대로 사용할 수 있다.

[0080] 본 실시형태의 제조 장치는, 그 일단으로부터 타단으로 신장하는 방향을 축으로 하고, 그 축을 중심으로 하여 선회하면서 축 방향으로 연신하는 반응관을 구비하고, 그 반응관은, 상기 축이 대략 수평 방향으로 연장되도록 배치되고, 상기 일단으로부터 타단을 향하여 유기 알칼리 용액 및 할로젠을 연속적으로 공급하고, 반응관의 이송 통로 내에 액상부와 기상부를 교대로 반복 존재시켜, 상기 액상부 및/또는 기상부에 있어서, 유기 알칼리 용액 및 할로젠을 기액 혼합하는 구성을 갖는다.

[0081] 도 1 에 본 실시형태에 관련된 제조 장치의 개략도를 나타낸다. 도 1 에 기재된 제조 장치는, 반응관 (1), 그 반응관에의 유기 알칼리 공급 수단으로서 수산화 제 4 급 알킬암모늄 용액의 공급용 배관 (2) 과, 그 액 공급 조작 및 정지 조작을 실시하기 위한 배관 밸브 (5) 와, 할로젠 공급 수단으로서 염소 가스 공급용 배관 (3) 과, 그 염소 가스 공급 조작 및 정지 조작을 실시하기 위한 배관 밸브 (6) 를 구비하고, 그 반응관으로부터 반응액을 외부로 취출하기 위한 반응액 취출 수단으로서, 반응액 취출 배관 (8) 을 구비한다.

[0082] 반응관 (1) 에 있어서, 공급하는 수산화 제 4 급 알킬암모늄 용액은, 수산화 제 4 급 알킬암모늄 용액의 공급용 배관 (2) 으로부터 공급되고, 공급하는 염소 가스는, 염소 가스 공급용 배관 (3) 으로부터 공급되고, 모두 연속적으로 공급된다. 염소 가스의 공급 조작 및 정지 조작은 배관 밸브 (6) 에서 실시한다. 또, 생성하는 반응액은, 반응액 취출 배관 (8) 으로부터 연속적으로 취출된다.

[0083] 수산화 제 4 급 알킬암모늄 용액이 유통하여 접액하는 지점에 대해서는, 상기의 제조 방법에서 설명한 조건을 그대로 사용할 수 있다. 반응관 (1) 의 내면은 유기 고분자 재료로 형성되어 있는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 반응관은 불소 수지를 포함하는 반응관인 것이 바람직하고, 반응관 (1) 의 전부 또는 적어도 그 내면이 불소 수지로 구성되는 것이 바람직하다. 불소 수지는 상기 「반응관의 내면의 재료」에서 예시한 어느 것이어도 된다.

[0084] 염소 가스 공급 수단으로서, 염소를 공급하는 배관 (3) 과 반응관 (1) 의 관경은 동일하게 하는 것이 바람직하고, 염소 가스의 액상 내의 분산을 일으키기 쉽게 하기 위해서, 염소 가스 공급 배관 (3) 의 관경은 반응관 (1) 의 관경보다 작게 해도 된다. 염소 가스의 분사 속도는, 0 °C, 1 atm 환산으로, 0.1 m/sec 이상 10 m/sec 이하가 바람직하다.

[0085] 반응관 내의 용적은, 사용하는 수산화 제 4 급 알킬암모늄 용액의 공급 속도에 따라 변화할 수 있다. 반응관의 용적을, 반응관에 공급하는 시간당의 수산화 제 4 급 알킬암모늄 용액의 용량으로 나눈 값을 액체제 시간으로 정의한 경우, 수산화 제 4 급 알킬암모늄 용액의 액체제 시간으로서 바람직하게는 5 초 내지 30 분이 되는 반응관의 용적이 바람직한 양태이며, 보다 바람직하게는, 10 초 내지 5 분이다. 또, 공급하는 할로젠의 공급 속도는, 반응관에 공급하는 유기 알칼리 용액의 체적 유량에 대한, 할로젠의 체적 유량의 비율로 1 ~ 50 이 바람직하고, 보다 바람직하게는 10 ~ 30 이다.

[0086] 반응관은 그 일단으로부터 타단으로 신장하는 방향을 축으로 하고, 그 축을 중심으로 하여 선회하면서 축 방향으로 연신하는 것이 바람직하다. 또, 반응관이, 대략 수평 방향으로 연장되도록 배치되는 것이 바람직하고, 반응관이 나선상으로 형성된 반응관이며, 반응관의 나선축이 대략 수평 방향으로 연장되도록 배치되는 것이 더욱 바람직하다. 선회에 필요로 하는 회전의 직경 (나선원의 내경) 은, 그 반응관의 길이나 사용하는 재질의 강도에 따라 결정할 수 있고, 예를 들어 30 mm 이상, 3000 mm 이하를 들 수 있고, 60 mm 이상, 600 mm 이하인 것이 바람직하다. 그 반응관이 1 회전 이상의 회전을 형성함으로써 기액 혼합을 향상시키는 효과가 얻어진다. 그 때문에 선회한 반응관의 회전수에 상한은 없지만, 적어도 2 회전 이상에 의한 장치의 형성이 바람직하고, 보다 바람직하게는 5 회전 이상이며, 더욱 바람직하게는 10 회전 이상이다. 한편, 회전수의 상한은, 통상 50 회전 이하이다. 반응관이 선회하는 회전수가 많을수록, 기액의 혼합에 있어서 유리해진다. 그

반응관이 갖는 평균 내경의 범위에 상한은 없지만, 5 mm 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 5 mm 이상 50 mm 이하이며, 더욱 바람직하게는 10 mm 이상 100 mm 이하이다.

[0087] 반응관 (1) 에는, 반응관 (1) 에 공급하는 가스 성분의 농도를 조정하기 위해서, 반응관 (1) 내에 질소를 공급하기 위한 수단으로서, 질소 가스 공급용 배관 (4) 을 구비하여도 된다. 또, 질소 가스의 공급 조작 및 정지 조작을 실시하기 위해서 배관 밸브 (7) 을 구비하여도 된다. 수산화 제 4 급 알킬암모늄 용액과 염소의 반응은, 발열 반응이다. 본 실시형태에 관련된 제조 장치에 있어서, 반응관 (1) 내의 온도는, 예를 들어, 반응관 (1) 에 있어서의 온도 측정 수단으로서, 반응액 온도 측정 장치 (9) 를 사용하여 측정할 수 있다. 또, 본 실시형태에 관련된 제조 장치는, 반응관에 있어서의 반응 온도 제어 수단, 구체적으로는 반응관의 제열을 실시하는 수단으로서, 반응관 온도 제어 재킷 (10) 을 구비하여도 된다. 이 반응관 온도 제어 재킷 (10) 에 의해 제열을 실시할 수 있다. 본 실시형태에 관련된 제조 장치는, 반응을 차광 조건하에서 실시하기 위해서, 차광 수단을 구비하여도 된다.

[0088] 또, 본 실시형태에 관련된 제조 장치는, 반응액의 pH 측정 수단으로서, 반응액 취출 배관 (8) 에 배치된 반응액 pH 측정 장치 (11) 를 구비하여도 된다. 또, pH 측정에 사용하는 측정액이 반응액에의 컨택미네이션을 초래하기 때문에, 라인을 분기시켜 유통시켜 두는 것이 보다 바람직하다. 반응액 pH 측정 장치 (11) 를 사용함으로써, 반응 후의 반응액의 pH 를 측정할 수 있다. 본 실시형태에 관련된 제조 장치는, 상기의 반응기에 있어서의 반응 온도 측정 수단, 반응 온도 제어 수단 및 pH 측정 수단 중 적어도 1 개를 구비하는 것이 바람직하고, 2 개 구비하는 것이 보다 바람직하고, 모두 구비하는 것이 더욱 바람직하다.

[0089] 반응액의 취출 배관 (8) 이후에는, 미반응의 염소 등이 계 외로 배출되지 않도록, 제해 수단을 설치해도 되고, 구체적으로는 가성 소다 제해 장치 (13) 를 설치해도 된다. 가성 소다 제해 장치 (13) 의 구성으로는, 예를 들어 반응액의 취출 배관 (8) 을 통해 송액된 반응액을 모으는 반응액 저류조 (12) 에 있어서, 그 저류조의 기상부에서 생기는 반응액에 포함되는 가스를, 그 저류조에 접속된 배기가스 배관 (14) 을 통해서 가성 소다 제해 장치 (13) 로 이송하고, 가성 소다를 포함하는 용액에 빠져나가게 하는 구성을 사용할 수 있다. 또, 그 가성 소다 제해 장치 (13) 의 기상부에는, 무해화된 가스를 배출하는 배기가스 배관 (15) 을 구비하여도 된다.

[0090] 실시에

[0091] 다음으로, 실시예 및 비교예를 사용하여 본 발명을 상세하게 설명하지만, 본 발명은 실시예로 한정되는 것은 아니다.

[0092] <pH 측정 방법>

[0093] 수산화 제 4 급 알킬암모늄 용액, 및 차아염소산 제 4 급 알킬암모늄 용액 30 mL 를, 탁상형 pH 미터 (LAQUA F-73, 호리바 제작소사 제조) 를 사용하여 pH 측정하였다. pH 측정은, 25 °C 에서 안정된 후에, 실시하였다.

[0094] <유효 염소 농도 및 차아염소산 이온 농도의 산출 방법>

[0095] 100 mL 삼각 플라스크에 처리액 (차아염소산 제 4 급 암모늄 용액) 0.5 mL 와 요오드화칼륨 (후지 필름 와코 순약 공업사 제조, 시약 특급) 2 g, 10 질량% 아세트산 8 mL, 초순수 10 mL 를 첨가하고, 고형물이 용해될 때까지 교반하여, 갈색 용액을 얻는다.

[0096] 조제한 갈색 용액은, 0.02 M 티오황산나트륨 용액 (후지 필름 와코 순약 공업사 제조, 용량 분석용) 을 사용하여 용액의 색이 갈색으로부터 매우 옅은 황색이 될 때까지 산화 환원 적정하고, 이어서, 전분 용액을 첨가하여 연자색 용액을 얻는다.

[0097] 이 용액에, 추가로 0.02 M 티오황산나트륨 용액을 계속해 첨가하고, 무색 투명하게 된 점을 종점으로 하여 유효 염소 농도를 산출하였다. 또, 얻어진 유효 염소 농도로부터 차아염소산 이온 농도를 산출하였다. 예를 들어, 유효 염소 농도 1 질량% 이면 차아염소산 이온 농도는 0.73 질량% 가 된다.

[0098] <염소 수율>

[0099] 유기 알칼리 용액 중에 공급한 염소 분자의 몰수에 대한 생성한 차아염소산 이온의 몰수의 비율 (%) 로부터 염소 수율을 구하였다. 유기 알칼리 용액 중에 첨가한 염소가 전체량 반응한 (분해가 일어나지 않았다) 경우에는, 염소 수율은 100 % 가 된다. 반응 중에 차아염소산 이온이 분해된 경우에는, 염소 수율이 저하된다.

[0100] <보존 안정성의 평가 방법>

- [0101] 차아염소산 제 4 급 알킬암모늄 용액을 글로브 백 내로 옮기고, 글로브 백 내의 이산화탄소 농도가 1 ppm 이하가 된 후, PFA (퍼플루오로알콕시불소 수지 : 테트라플루오로에틸렌-퍼플루오로알킬비닐에테르 공중합체) 제 용기에 옮겨 넣고, 밀폐하였다. 다음으로, 23 °C 의 차광된 환경에서 10 일간 보관 후, PFA 제 용기 내의 차아염소산 제 4 급 알킬암모늄 용액의 차아염소산 이온 농도를 측정하였다. 차아염소산 이온 농도비 (10 일 후 농도/초기 농도) 가 80 % 이상 100 % 이하를 양호, 60 % 이상 80 % 미만을 약간 양호, 60 % 미만을 불량으로 하였다.
- [0102] <실시에 1>
- [0103] 수평 방향을 축으로 하고, 그 축을 중심으로 하여 선회하도록, 불소 수지인 PFA 제의 반응관 (내경 8 mm, 길이 1 m) 을 50 mm 의 직경으로 6 회전시킨 나선상의 반응관을 형성하고, 그 반응관을 수평 방향으로 설치하였다. 반응관의 입구측으로부터 수산화테트라메틸암모늄 용액 (농도 12.0 질량%, pH 14.1, 액온 5 °C) 을 370 ml/min, 염소를 209.8 mmol/min 으로 공급하고, 반응관의 출구측으로부터 얻어지는 반응액을 관 내 치환을 위해서 운전 개시로부터 1 분간만 폐기하고, 그 후 연속적으로 5 분간 샘플링하였다. 액체제 시간은 8 초이며, 반응관 내에서는, 이송 방향을 향해 기상부와 액상부가 교대로 존재하고 있었다. 반응관의 후공정에 준비한 염소 누설 방지용의 수산화나트륨 용액 (농도 10 질량%, 1000 ml) 중의 유효 염소 농도로부터 환산한 미반응 염소는, 공급한 전체 염소량의 100 질량ppm 이하에 상당하였다. 결과, 차아염소산 제 4 급 테트라메틸암모늄 용액 (유효 염소 농도 3.9 질량%, pH 13.4, 액온 17 °C) 을 얻었다. 염소 수율은 99 % 이상이고 보존 안정성은 양호하였다.
- [0104] 또, 상기 샘플링 후, 계속해서 동일 조건으로 2 시간의 연속 운전을 실시했는데, 운전 개시로부터 1 시간 후에 5 분간의 샘플링을 하여 얻어진 샘플의 액조성은 유효 염소 농도 3.9 질량%, pH 13.4 이며, 2 시간 후에 5 분간의 샘플링을 하여 얻어진 샘플의 액조성은 유효 염소 농도 3.9 질량%, pH 13.4 였다. 1 시간당의 생산량은 23 L/H 였다.
- [0105] <비교예 1>
- [0106] 비교예로서, 실시예 1 에 있어서의 반응관의 가공을 실시하지 않는 경우의 실험예를 나타낸다.
- [0107] 불소 수지인 PFA 제의 반응관 (내경 8 mm, 길이 1 m) 을 직관상으로 연장하여 수평 방향으로 설치하였다. 반응관의 일단으로부터 수산화테트라메틸암모늄 용액 (농도 12.0 질량%, pH 14.1, 액온 5 °C) 을 370 ml/min, 염소를 209.8 mmol/min 으로 공급했는데, 반응관 내는 염소 가스의 쏘패스를 일으켜 액공급이 불안정해지고, 140 ml/min 으로 액공급이 저하하였다. 액체제 시간은 22 초이며, 반응관 내에서는, 기상부와 액상부가 상하의 2 층으로 나누어져 있고, 이송 방향을 향해 교대로 존재하고 있지 않았다 (도 3(b) 참조). 반응관의 출구측으로부터 얻어지는 반응액은 연속적으로 2 분간 샘플링하였다. 후공정에 준비한 염소 누설 방지용의 수산화나트륨 용액 (농도 10 질량%, 1000 ml) 중의 유효 염소 농도로부터 환산한 미반응 염소는, 공급한 전체 염소량의 50 % 에 상당하였다. 결과, 차아염소산 제 4 급 테트라메틸암모늄 용액 (유효 염소 농도 4.5 질량%, pH 11.0, 액온 18 °C) 을 얻었다. 염소 수율은 90 % 이고 보존 안정성은 불량이었다.
- [0108] <실시에 2>
- [0109] 수평 방향을 축으로 하고, 그 축을 중심으로 하여 선회하도록, 불소 수지인 PFA 제의 반응관 (내경 8 mm, 길이 1 m) 을 100 mm 의 직경으로 3 회전반시킨 나선상의 반응관을 형성하고, 그 반응관을 수평 방향으로 설치하였다. 반응관의 입구측으로부터 수산화테트라메틸암모늄 용액 (농도 4.8 질량%, pH 13.7, 액온 5 °C) 을 200 ml/min, 염소를 12.5 mmol/min 으로 공급하고, 반응관의 출구측으로부터 얻어지는 반응액을 관내 치환을 위해서 운전 개시로부터 1 분간만 폐기, 그 후 연속적으로 5 분간 샘플링하였다. 액체제 시간은 15 초이며, 반응관 내에서는, 이송 방향을 향해 기상부와 액상부가 교대로 존재하고 있었다. 반응관의 후공정에 준비한 염소 누설 방지용의 수산화나트륨 용액 (농도 10 질량%, 1000 ml) 중의 유효 염소 농도로부터 환산한 미반응 염소는, 공급한 전체 염소량의 500 질량ppm 에 상당하였다. 결과, 차아염소산 제 4 급 테트라메틸암모늄 용액 (유효 염소 농도 0.4 질량%, pH 13.6, 액온 6 °C) 을 얻었다. 염소 수율은 99 % 이상이고 보존 안정성은 양호하였다.
- [0110] <실시에 3>
- [0111] 실시예 2 에 있어서의 반응관의 가공을 실시하지 않는 경우의 실험예를 나타낸다.
- [0112] 불소 수지인 PFA 제의 반응관 (내경 8 mm, 길이 1 m) 을 직관상으로 연장하여 수평 방향으로 설치하였다.

반응관의 일단으로부터 수산화테트라메틸암모늄 용액 (농도 4.8 질량%, pH 13.7, 액온 7 °C) 을 200 ml/min, 염소를 12.5 mmol/min 으로 공급하고, 반응관의 출구측으로부터 얻어지는 반응액을 관내 치환을 위해서 운전 개시로부터 1 분간만 폐기, 그 후 연속적으로 5 분간 샘플링하였다. 액체제 시간은 15 초이며, 반응관 내에서는, 이송 방향을 향해 기상부와 액상부가 교대로 존재하고 있었다 (도 3(a) 참조). 반응관의 후공정에 준비한 염소 누설 방지용의 수산화나트륨 용액 (농도 10 질량%, 1000 ml) 중의 유효 염소 농도로부터 환산한 미반응 염소는, 공급한 전체 염소량의 5 % 에 상당하였다. 결과, 차아염소산 제 4 급 테트라메틸암모늄 용액 (유효 염소 농도 0.4 질량%, pH 13.6, 액온 8 °C) 을 얻었다. 염소 수율은 99 % 이상이고 보존 안정성은 양호하였다.

[0113] <실시에 4>

[0114] 실시예 1 에서 사용한 것과 동일한 나선상의 반응관을 수평 방향으로 설치하였다. 반응관의 입구측으로부터 수산화테트라메틸암모늄 용액 (농도 25.0 질량%, pH 14.4, 액온 6 °C) 을 75 ml/min, 염소를 75.9 mmol/min 으로 공급하고, 반응관의 출구측으로부터 얻어지는 반응액을 관내 치환을 위해서 운전 개시로부터 1 분간만 폐기, 그 후 연속적으로 5 분간 샘플링하였다. 액체제 시간은 40 초이며, 반응관 내에서는, 이송 방향을 향해 기상부와 액상부가 교대로 존재하고 있었다. 반응관의 후공정에 준비한 염소 누설 방지용의 수산화나트륨 용액 (농도 10 질량%, 1000 ml) 중의 유효 염소 농도로부터 환산한 미반응 염소는, 공급한 전체 염소량의 0.2 % 에 상당하였다. 결과, 차아염소산 제 4 급 테트라메틸암모늄 용액 (유효 염소 농도 6.7 질량%, pH 13.8, 액온 30 °C) 을 얻었다. 염소 수율은 99 % 이상이고 보존 안정성은 양호하였다.

[0115] <실시에 5>

[0116] 실시예 4 에 있어서의 반응관의 가공을 실시하지 않는 경우의 실험예를 나타낸다.

[0117] 비교예 1 에서 사용한 것과 동일한 직관상의 반응관을 수평 방향으로 설치하였다. 반응관의 일단으로부터 수산화테트라메틸암모늄 용액 (농도 25.0 질량%, pH 14.4, 액온 6 °C) 을 75 ml/min, 염소를 75.9 mmol/min 으로 공급하고, 반응관의 출구측으로부터 얻어지는 반응액을 관내 치환을 위해서 운전 개시로부터 1 분간만 폐기, 그 후 연속적으로 5 분간 샘플링하였다. 액체제 시간은 40 초이며, 반응관 내에서는, 이송 방향을 향해 기상부와 액상부가 교대로 존재하고 있었다. 반응관의 후공정에 준비한 염소 누설 방지용의 수산화나트륨 용액 (농도 10 질량%, 1000 ml) 중의 유효 염소 농도로부터 환산한 미반응 염소는, 공급한 전체 염소량의 13 % 에 상당하였다. 결과, 차아염소산 제 4 급 테트라메틸암모늄 용액 (유효 염소 농도 6.0 질량%, pH 14.0, 액온 27 °C) 을 얻었다. 염소 수율은 99 % 이상이고 보존 안정성은 약간 양호하였다

[0118] <실시에 6>

[0119] 수평 방향을 축으로 하고, 그 축을 중심으로 하여 선회하도록, 불소 수지인 PTFE 제의 반응관 (내경 11 mm, 길이 10 m) 을 150 mm 의 직경으로 20 회전시킨 나선상의 반응관을 형성하고, 그 반응관은 냉수를 채운 용기 중에서 수평 방향으로 설치함으로써 냉각 조작도 아울러 실시하였다. 계속해서, 반응관의 입구측으로부터 수산화테트라메틸암모늄 용액 (농도 25 질량%, pH 14.4, 액온 5 °C) 을 50 ml/min, 염소를 68.3 mmol/min 으로 공급하고, 반응관의 출구측으로부터 얻어지는 반응액을 관내 치환을 위해서 운전 개시로부터 20 분간 폐기, 그 후 연속적으로 5 분간 샘플링하였다. 액체제 시간은 19 분이며, 반응관 내에서는, 이송 방향을 향해 기상부와 액상부가 교대로 존재하고 있었다. 반응관의 후공정에 준비한 염소 누설 방지용의 수산화나트륨 용액 (농도 10 질량%, 1000 ml) 중의 유효 염소 농도로부터 환산한 미반응 염소는, 공급한 전체 염소량의 10 ppm 이하에 상당하였다. 결과, 차아염소산 제 4 급 테트라메틸암모늄 용액 (유효 염소 농도 8.8 질량%, pH 12.0, 액온 15 °C) 을 얻었다. 염소 수율은 99 % 이상이고 보존 안정성은 양호하였다.

[0120] <실시에 7>

[0121] 실시예 6 에서 사용한 것과 동일한 나선상의 반응관을 수평 방향으로 설치하였다. 반응관의 입구측으로부터 수산화테트라메틸암모늄 용액 (농도 10.0 질량%, pH 14.0, 액온 15 °C) 을 2.5 L/min, 염소를 1.12 mol/min 으로 공급하고, 반응관의 출구측으로부터 얻어지는 반응액을 염소 공급 개시 후부터 연속적으로 샘플링하였다. 액체제 시간은 20 초이며, 도 2 에 나타내는 바와 같이 염소 공급으로부터 개시 1 분 이후에는 차아염소산 제 4 급 테트라메틸암모늄 용액 (유효 염소 농도 3.1 질량%, pH 13.3, 액온 25 °C) 을 안정적으로 얻었다. 반응관 내에서는, 이송 방향을 향해 기상부와 액상부가 교대로 존재하고 있었다. 반응관의 후공정에 준비한 염소 누설 방지용의 수산화나트륨 용액 (농도 10 질량%, 1000 ml) 중의 유효 염소 농도로부터 환산한 미반응 염소는, 공급한 전체 염소량의 100 질량ppm 이하에 상당하였다. 염소 수율은 99 % 이상이고 보존 안정

성은 양호하였다.

[0122] <실시에 8>

[0123] 수평 방향을 축으로 하고, 그 축을 중심으로 하여 선회하도록, 불소 수지인 PTFE 제의 반응관 (내경 11 mm, 길이 3 m) 을 150 mm 의 직경으로 6 회전시킨 나선상의 반응관을 형성하고, 그 반응관을 수평 방향으로 설치한 반응관의 입구측으로부터 수산화테트라메틸암모늄 용액 (농도 5.0 질량%, pH 13.7, 액온 12 ℃) 을 110 ml/min, 염소를 24.3 mmol/min 으로 공급하고, 반응관의 출구측으로부터 얻어지는 반응액을 염소 공급 개시 후부터 연속적으로 샘플링하였다. 액체재 시간은 2 분이며, 도 2 에 나타내는 바와 같이 염소 공급으로부터 개시 3 분 이후에는 차아염소산 제 4 급 테트라메틸암모늄 용액 (유효 염소 농도 1.5 질량%, pH 13.0, 액온 17 ℃) 을 안정적으로 얻었다. 반응관 내에서는, 이송 방향을 향해 기상부와 액상부가 교대로 존재하고 있었다. 반응이 안정될 때까지의 치환 조작에서 생긴 폐액은 0.2 L 이며, 미반응 염소는 공급한 전체 염소량의 100 질량 ppm 이하에 상당하였다.

[0124] <비교예 2>

[0125] 직경 150 mm 의 원통 반응관 (PTFE 제) 을 사용하고, 1700 mL 의 수산화테트라메틸암모늄 용액 (5.0 질량%, pH 13.7, 액온 12 ℃) 을 주입하고, 동일한 조성의 수산화테트라메틸암모늄 용액을 110 mL/min, 염소 가스를 24.3 mmol/min 으로 반응기에 공급하였다. 생성한 차아염소산테트라메틸암모늄 용액은, 반응기의 바닥으로부터 100 mm 의 높이에 설치한 액발출구로부터 배출하였다. 액체재 시간은 16 분이며, 도 2 에 나타내는 바와 같이 염소 공급으로부터 개시 60 분 이후에는 차아염소산 제 4 급 테트라메틸암모늄 용액 (유효 염소 농도 1.5 질량%, pH 13.0, 액온 17 ℃) 을 안정적으로 얻었다. 반응관 내에서는, 기상부와 액상부가 상하의 2 층으로 나누어져 있고, 이송 방향을 향해 교대로 존재하고 있지 않았다. 반응이 안정될 때까지의 치환조에 생긴 폐액은 6.7 L 이며, 미반응 염소는 공급한 전체 염소량의 2 % 에 상당하였다.

[0126] <실시에 9>

[0127] 실시예 8 에서 사용한 것과 동일한 나선상의 반응관을 수평 방향으로 설치하고, 반응관의 입구측으로부터 수산화테트라메틸암모늄 용액 (농도 8.5 질량%, pH 14.0, 액온 10 ℃) 을 1000 ml/min, 염소를 436 mmol/min 으로 공급하였다. 반응관 내에서는, 이송 방향을 향해 기상부와 액상부가 교대로 존재하고 있었다. 반응관의 출구측으로부터 얻어지는 차아염소산 제 4 급 테트라메틸암모늄 용액 (유효 염소 농도 3.0 질량%, pH 13.0, 액온 20 ℃) 은 1 시간당의 생산량 62 L/H 였다.

[0128] <비교예 3>

[0129] 선행 기술 (국제 공개 제 2019/225541호) 에 있어서의 실시예 3 의 제조 방법에 의해, 차아염소산 제 4 급 테트라메틸암모늄 용액 (유효 염소 농도 3.0 질량%, pH 13.0, 액온 5 ℃) 을 얻었다. 이 제조 방법에 의한 반응 시간은 180 분이며, 1 시간당의 생산량은 0.34 L/H 였다.

표 1

	반응관 내경	반응관 길이	반응관 외관	반응관 회전수	수산화테트라메틸암모늄 용액			염소	액체재 시간	액가스비	염소 수율	미반응 염소	보존 안정성
	mm	m	-	감기	wt.%	pH	ml/min	mmol/min	-	-	%	%	-
실시예 1	8	1	나선상	6	12.0	14.1	370	209.8	8sec	13	≥99	0.1	양호
비교예 1	8	1	직관	0	12.0	14.1	140	209.8	22sec	34	92	50	불량
실시예 2	8	1	나선상	3.5	4.8	13.7	200	12.5	15sec	1	≥99	0.1	양호
실시예 3	8	1	직관	0	4.8	13.7	200	12.5	15sec	1	≥99	5	양호
실시예 4	8	1	나선상	6	25	14.4	75	75.9	40sec	23	≥99	0.2	양호
실시예 5	8	1	직관	0	25	14.4	75	75.9	40sec	23	≥99	13	약간 양호
실시예 6	11	10	나선상	20	25	14.4	50	68.3	19min	31	≥99	0.1	양호
실시예 7	11	10	나선상	20	10	14.0	2500	1120	20sec	10	≥99	0.1	양호

[0130]

[0131] *표 중의 「액가스비」 는, 유기 알칼리 용액 (수산화테트라메틸암모늄 용액) 의 체적 유량에 대한 할로젠 (염소 가스) 의 체적 유량의 비이다.

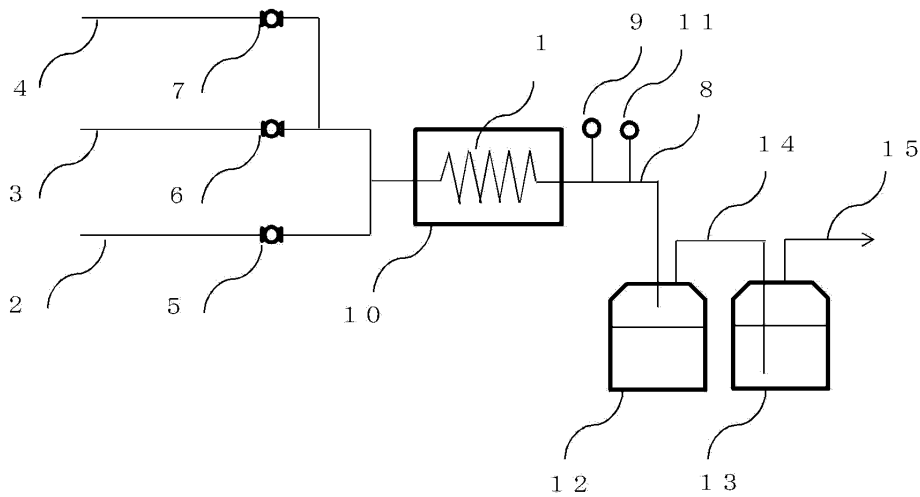
부호의 설명

[0132] 1 : 반응관

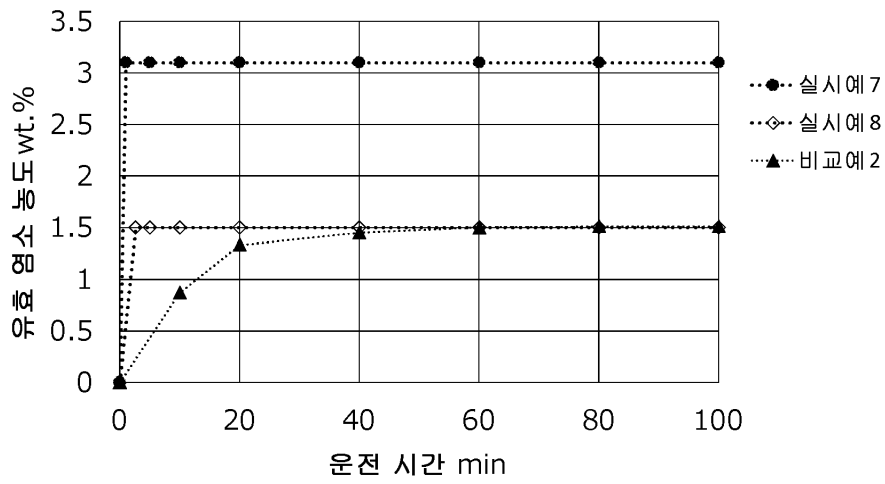
- 2 : 수산화 제 4 급 알킬암모늄 용액 공급 배관
- 3 : 염소 가스 공급 배관
- 4 : 질소 가스 공급 배관
- 5 : 배관 밸브
- 6 : 배관 밸브
- 7 : 배관 밸브
- 8 : 반응액 취출 배관
- 9 : 반응액 온도 측정 장치
- 10 : 반응관 온도 제어 재킷
- 11 : 반응액 pH 측정 장치
- 12 : 반응액 저류조
- 13 : 가성 소다 제해 장치
- 14 : 배기가스 배관
- 15 : 배기가스 배관
- 16 : 기상부
- 17 : 액상부

도면

도면1



도면2



도면3

