

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4297910号
(P4297910)

(45) 発行日 平成21年7月15日(2009.7.15)

(24) 登録日 平成21年4月24日(2009.4.24)

(51) Int.Cl.

F I

C O 1 B 11/02 (2006.01)

C O 1 B 11/02

B

請求項の数 12 (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2005-518558 (P2005-518558)
 (86) (22) 出願日 平成16年3月2日(2004.3.2)
 (65) 公表番号 特表2006-513972 (P2006-513972A)
 (43) 公表日 平成18年4月27日(2006.4.27)
 (86) 国際出願番号 PCT/SE2004/000282
 (87) 国際公開番号 W02004/078648
 (87) 国際公開日 平成16年9月16日(2004.9.16)
 審査請求日 平成17年9月1日(2005.9.1)
 (31) 優先権主張番号 10/376,261
 (32) 優先日 平成15年3月3日(2003.3.3)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 595024087
 アクゾ ノーベル エヌ. ブイ.
 オランダ国、エヌエルー6800 エスビ
 ーアルンヘム、ピー. オー. ボックス 9
 300
 (74) 代理人 100086461
 弁理士 齋藤 和則
 (74) 代理人 100086287
 弁理士 伊東 哲也
 (72) 発明者 ウッドルフ、トーマス
 アメリカ合衆国、30066 ジョージア
 州 ジョージア、マリエッタ、アパートメ
 ント #123、ウィリアムズ ドライブ
 425

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 二酸化塩素の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

90重量%を越える初期濃度の硫酸を水で60重量%から90重量%までの濃度に希釈する工程、

この希釈された硫酸を100 以下の温度にする工程、

反応器(5)に100 以下の温度を有する前記希釈された硫酸を第一供給ノズル(3)により供給する工程、

前記反応器(5)にアルカリ金属塩素酸塩及び過酸化水素を含む水溶液を第二供給ノズル(4)により供給する工程であって、前記第一供給ノズル(3)及び第二供給ノズル(4)は前記反応器(5)の断面の中央から等しい距離に互いに反対に配置され、かつ、互いに対し向けられ、

前記アルカリ金属塩素酸塩を硫酸及び過酸化水素と反応させて二酸化塩素を含む生成物流を生成する工程、及び

この生成物流を反応器(5)から取り出す工程を含むことを特徴とする二酸化塩素の連続製造方法。

【請求項2】

前記反応器(5)から取り出された生成物流をエダクター(14)に運び、その中でそれを水で希釈して二酸化塩素を含む水溶液を生成する、請求項1に記載の方法。

【請求項3】

前記希釈された硫酸を5 から95 までの温度にする、請求項1から2のいずれか1

10

20

項に記載の方法。

【請求項 4】

前記硫酸をスタチックミキサー（10）により水で希釈する、請求項 1 から 3 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 5】

前記希釈された硫酸を熱交換機（12）中で冷却媒体としてのエダクター（14）のための水のスリップ流で冷却する、請求項 2 から 4 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 6】

前記反応器（5）がスルーフロー容器又はパイプである、請求項 1 から 5 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 7】

前記反応器（5）が管状である、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】

前記第一供給ノズル（3）及び第二供給ノズル（4）を反応器（5）の一端の近くに配置するとともに、前記生成物流を反応器（5）の他端で取り出す、請求項 6 から 7 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 9】

前記反応器（5）を垂直に配置する、請求項 6 から 8 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 10】

前記第一供給ノズル（3）及び第二供給ノズル（4）を反応器（5）の底部の近くに配置し、その結果、反応器（5）中の主たる流れ方向が上向きであり、前記生成物流を反応器（5）の上部で取り出す、請求項 9 に記載の方法。

【請求項 11】

前記第一供給ノズル（3）及び第二供給ノズル（4）を前記反応器（5）の反対側に配置し、該反応器（5）に沿った中心線に向ける、請求項 6 から 10 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 12】

硫酸を希釈するための手段（10）、この希釈された硫酸を冷却するための手段（12）、硫酸用の第一供給ノズル（3）とアルカリ金属塩素酸塩及び過酸化水素を含む水溶液用の第二供給ノズル（4）が配置されている反応器（5）を含む二酸化塩素を連続的に製造するのに有益な装置であって、前記第一供給ノズル（3）及び第二供給ノズル（4）は前記反応器（5）の断面の中央から等しい距離に互いに反対に配置され、かつ、互いに対し向けられ、更に反応器（5）が二酸化塩素を含む生成物流用の出口を備えていることを特徴とする前記装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は鉍酸、アルカリ金属塩素酸塩及び過酸化水素からの二酸化塩素の製造方法及び製造装置に関する。

【背景技術】

【0002】

二酸化塩素はパルプ漂白、脂肪漂白、水精製及び工業廃棄物からの有機材料の除去の如き種々の用途に使用される。二酸化塩素は貯蔵安定性ではないので、それはその場で製造される必要がある。

【0003】

二酸化塩素はアルカリ金属塩素酸塩及び鉍酸、好ましくは硫酸を水性反応媒体中で還元剤と反応させることにより製造し得る。小規模単位の製造、例えば、水精製用途又は小さい漂白プラントについて、二酸化塩素ガスを反応媒体から分離しないが、必要により水による希釈後に、二酸化塩素含有溶液を反応器から直接回収することが有利である。このような方法が米国特許第2833624号、同第4534952号、同第5895638号、WO 00/76916、及びWO

10

20

30

40

50

03/000586に記載されている。同様の方法が米国特許出願第2003/0031621号に記載されており、これは反応体が球形反応チャンバーに注入されるべきであることを教示している。

【0004】

商用運転からの経験は薬品を供給し、混合する方法がそのプロセスの効率に影響することを示していた。今まで、そのプロセスを運転する最適の方法はアパーチャを備えたディスク等が配置されている実質的に垂直の反応器を使用することであると考えられており、アルカリ金属塩素酸塩及び過酸化水素の予備混合溶液がディスクの上に供給され、一方、硫酸がディスクの下に供給され、アパーチャ中を流され、次いでアルカリ金属塩素酸塩及び過酸化水素と混合される。このような配置がWO 03/000586に記載されている。

【0005】

高濃度、好ましくは約90重量%以上の硫酸を使用することが望ましい。何とならば、この硫酸がそれ程腐食性ではないとともに、一層希釈された等級よりも容易に市場で入手し得るからである。しかしながら、二酸化塩素生成が非常に低くない限り、高濃度の硫酸が使用される場合、二酸化塩素の頻繁な分解を生じないで安定な運転を達成することが困難であることがわかった。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明の目的は二酸化塩素の実質的な分解を生じないで運転し得る二酸化塩素の製造方法を提供することである。

【0007】

本発明の別の目的は高濃度の硫酸が使用し得る二酸化塩素の製造方法を提供することである。

【0008】

本発明の更に別の目的は上記方法に有益な装置を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0009】

約90重量%を越える初期濃度の硫酸を、好ましくは約60重量%から約90重量%まで、最も好ましくは約65重量%から約88重量%までの濃度に、水で希釈する工程、

希釈された硫酸を約100 以下の温度、好ましくは約5 から約95 まで、最も好ましくは約30 から約65 までの温度にする工程、

反応器に約100 以下、好ましくは約5 から約95 まで、最も好ましくは約30 から約65 までの温度を有する希釈された硫酸を第一供給ノズルにより供給する工程、

前記反応器にアルカリ金属塩素酸塩及び過酸化水素を含む水溶液を第二供給ノズルにより供給する工程（前記第一供給ノズル及び第二供給ノズルは互に反対であり、かつ互に対し向けられる）、

アルカリ金属塩素酸塩を鉱酸及び過酸化水素と反応させて二酸化塩素を含む生成物流を生成する工程、及び

生成物流を反応器から取り出す工程

を含むことを特徴とする二酸化塩素の連続製造方法を提供することによりこれらの目的を満足することが可能であると驚くことに見出された。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

この反応器から取り出された生成物流は反応器の出口に連結されたエダクターに運ばれることが好ましく、あらゆる液体、その中の泡及びガスを含む、該生成物流を前記エダクターに流入させ、水(motive water、エダクターに供給される水であって吸引力を生じるエネルギーを与える)と混合させて二酸化塩素を含む希釈溶液を生成させる吸引力を生じる。エダクターのあらゆる好適な型、例えば、WO 03/000586に記載されたものが使用し得る。

10

20

30

40

50

【0011】

前記硫酸の希釈はそれが水とブレンドされるあらゆる手段により達成でき、その中でスタックミキサーが特に好ましい。希釈後の硫酸の温度が約100を越える場合、冷却が必要であり、これは熱エネルギーを除去するためのあらゆる通常の様式で達成し得る。エダクター用の水のスリップ流が冷却媒体として利用できる熱交換機を使用することが特に有利とわかった。好ましくは、 H_2SO_4 約1kgから約6kgまで、最も好ましくは H_2SO_4 約2kgから約4kgまでが製造される ClO_2 1kg当り供給される。

【0012】

好ましい反応器は好ましくは実質的に管状のスルーフロー(through-flow)容器又はパイプである。次いで第一供給ノズル及び第二供給ノズルが反応器の一端の近くに好適に配置されるとともに、生成物流が他端で取り出される。この第一供給ノズル及び第二供給ノズルは反応器の反対側に配置され該反応器に沿った中心線、即ち、該反応器の断面の中央に向けられることが好ましい。必要ではないが、硫酸とアルカリ金属塩素酸塩及び過酸化水素の溶液用の更なる供給ノズルを使用することが可能である。前記反応器はまた管理中にフラッシュし、排出するためのノズルを備えてもよい。この反応器は実質的に垂直に配置されることが最も好ましく、第一供給ノズル及び第二供給ノズルがその底部の近くに配置されることが好ましく、その結果、該反応器中の主たる流れ方向が上向きであり、生成物流がその上部で取り出される。

【0013】

使用される反応器の(主たる流れ方向における)長さは好ましくは約50mmから約800mmまで、最も好ましくは約200mmから約650mmまでである。約25mmから約300mmまで、好ましくは約70mmから約200mmまでの内径を有する実質的に管状の反応器を使用することが有利とわかった。約12:1から約1:1まで、最も好ましくは約8:1から約4:1までの長さ対内径の好ましい比を有する実質的に管状の反応器を使用することが特に有利である。反応器中の好適な平均滞留時間は殆どの場合に約1秒から約100秒まで、好ましくは約2秒から約40秒までである。

【0014】

前記第二供給ノズルを通して供給されるアルカリ金属塩素酸塩及び過酸化水素を含む水溶液はWO 00/76916(これが参考として本明細書に含まれる)に記載された組成を有してもよい。このような組成物は約1モル/リットルから約6.5モル/リットルまで、好ましくは約3モル/リットルから約6モル/リットルまでのアルカリ金属塩素酸塩、約1モル/リットルから約7モル/リットルまで、好ましくは約3モル/リットルから約5モル/リットルまでの過酸化水素及び保護コロイド、遊離基脱除剤又はホスホン酸をベースとする錯生成剤の少なくとも一種を含む水溶液であってもよく、その水溶液のpHは好適には約0.5から約4まで、好ましくは約1から約3.5まで、最も好ましくは約1.5から約3までである。少なくとも一種のホスホン酸をベースとする錯生成剤が、好ましくは約0.1ミリモル/リットルから約5ミリモル/リットルまで、最も好ましくは約0.5ミリモル/リットルから約3ミリモル/リットルまでの量で、存在することが好ましい。保護コロイドが存在する場合、その濃度は好ましくは約0.001モル/リットルから約0.5モル/リットルまで、最も好ましくは約0.02モル/リットルから約0.05モル/リットルまでである。遊離基脱除剤が存在する場合、その濃度は好ましくは約0.01モル/リットルから約1モル/リットルまで、最も好ましくは約0.02モル/リットルから約0.2モル/リットルまでである。特に好ましい組成物は1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸、1-アミノエタン-1,1-ジホスホン酸、アミノトリ(メチレンホスホン酸)、エチレンジアミンテトラ(メチレンホスホン酸)、ヘキサメチレンジアミンテトラ(メチレンホスホン酸)、ジエチレントリアミンペンタ(メチレンホスホン酸)、ジエチレントリアミンヘキサ(メチレンホスホン酸)、1-アミノアルカン-1,1-ジホスホン酸(例えば、モルホリノメタンジホスホン酸、N,N-ジメチルアミノジメチルジホスホン酸、アミノメチルジホスホン酸)、これらの反応生成物及び塩、好ましくはナトリウム塩からなる群から選ばれた少なくとも一種のホスホン酸をベースとする錯生成剤を含む。有益な

10

20

30

40

50

保護コロイドはスズ化合物、例えば、アルカリ金属スタネート、特にナトリウムスタネート ($\text{Na}_2(\text{Sn}(\text{OH})_6)$) を含む。有益な遊離基脱除剤はピリジンカルボン酸、例えば、2,6-ピリジンジカルボン酸を含む。塩化物イオンの量は好適には約 300 ミリモル/リットル以下、好ましくは約 50 ミリモル/リットル以下、更に好ましくは約 5 ミリモル/リットル以下、最も好ましくは約 0.5 ミリモル/リットル以下である。

【0015】

アルカリ金属塩素酸塩、鉍酸及び過酸化水素の反応は、通常液体及び泡の両方を含み、かつ二酸化塩素、酸素、鉍酸のアルカリ金属塩及び、殆どの場合に、供給薬品、例えば、アルカリ金属塩素酸塩及び鉍酸からの若干の残存している未反応種を含む、反応器中の生成物流の生成をもたらす。二酸化塩素及び酸素は液体中に溶解されたまま、そして気泡として両方で存在してもよい。約 75 % から 100 % まで、好ましくは約 80 % から 100 % まで、最も好ましくは約 95 % から 100 % までの塩素酸塩から二酸化塩素への転化率を得ることが可能とわかった。

10

【0016】

前記反応器中の温度は普通の圧力で反応体及び生成物流の沸点以下、好ましくは約 20 から約 80 まで、最も好ましくは約 30 から約 60 までに維持されることが好適である。この反応器内で維持される圧力は好適にはわずかに大気圧以下、好ましくは約 30 kPa から約 100 kPa まで (絶対圧力)、最も好ましくは約 65 kPa から約 95 kPa まで (絶対圧力) である。

【0017】

20

更に、本発明は上記方法に従って二酸化塩素を製造するのに適した装置に関する。その装置は硫酸を希釈するための手段、好ましくはスタチックミキサー、この希釈された硫酸を冷却するための手段、好ましくは熱交換機、鉍酸用の第一供給ノズルとアルカリ金属塩素酸塩及び過酸化水素を含む水溶液用の第二供給ノズルが配置されている反応器を含み、前記第一供給ノズル及び第二供給ノズルは互いに反対であり、かつ互いに対し向けられており、更に反応器は二酸化塩素を含む生成物流のための出口を備えている。

【0018】

その装置の好ましい実施態様は方法の上記の記載及び略図を参照する以下の記載から明らかである。しかしながら、本発明は図面に示された実施態様に限定されず、特許請求の範囲内の多くのその他の別形を含む。

30

【0019】

図 1 を参照して、高濃度、例えば、90 重量%以上、かつ適度の温度、例えば、約 0 から約 50 までの硫酸が、スタチックミキサー (10) 中で水で希釈されて 65 重量%から 88 重量%までの濃度、及び、希釈により生じた熱のために、一般に約 95 から約 115 までの温度を有する硫酸流 (11) を生じる。この希釈された硫酸流 (11) が熱交換機 (12) に運ばれ、その中でそれが好ましくは約 95 以下、最も好ましくは約 30 から約 65 までの温度に冷却される。次いで冷却された硫酸流 (1) が垂直のスルーフロー管状反応器 (5) に供給され、それにまた塩素酸ナトリウム及び過酸化水素の予備混合された水溶液が供給配管 (2) を通って供給される。反応器 (5) 中で、供給流が混合され、反応させられて二酸化塩素、酸素、硫酸ナトリウム並びに若干の残存する硫酸及び塩素酸ナトリウムを含む液体、泡及びガスの生成物流を生成する。エダクター (14) は供給配管 (15) により水を供給され、生成物流を反応器 (5) からエダクター (14) に押しやる大気圧以下の圧力を発生し、そこでそれが水と混合されて希釈された生成物水溶液を生成する。この希釈された溶液は二酸化塩素及び反応器 (5) からのその他の成分を含み、最終生成物として取り出される。水 (15) のスリップ流 (16) は熱交換機 (12) 中の硫酸用の冷却媒体として使用される。この冷却水の戻り (17) に十分な駆動力を与えるのに実用的な方法は、配管 (16) と (17) の間で水流 (15) 中に、例えば、オリフィスプレート (示されていない) により、圧力低下を生じることである。

40

【0020】

50

図 2 及び 3 を参照して、インサート (6) が反応器 (5) の底部の近くに配置され、硫酸用の供給配管 (1) に連結された第一供給ノズル (3) 及び塩素酸ナトリウム / 過酸化水素溶液用の供給配管 (2) に連結された第二供給ノズル (4) を備えている。第一供給ノズル (3) 及び第二供給ノズル (4) は反応器 (5) の断面の中央から実質的に等しい距離に互いに反対に配置される。夫々のノズル (3) 、 (4) は好ましくは約 20 度から約 180 度まで、最も好ましくは約 60 度から約 135 度までの噴霧パターンを有する。これらのノズルは液体を個々の液滴に噴霧化しないことが好ましい。硫酸及び塩素酸ナトリウム / 過酸化水素溶液は反応器 (5) の断面の中央に向かって互いに噴霧される。混合後、二酸化塩素を発生する反応が開始し、液体、泡及びガスの生成物流を生じ、その流れが反応器 (5) の上部で出口 (7) を通って取り出され、次いでエダクター (14) (図 1) に運ばれる。

10

【 0 0 2 1 】

反応器 (5) 及びエダクター (14) を含む、プロセス設備は過酸化水素、塩素酸ナトリウム、硫酸及び二酸化塩素に対して耐性の材料からつくられることが好適である。このような材料として、例えば、ガラス、タンタル、チタン、ガラス繊維強化プラスチック、PVDF (ポリフッ化ビニリデン) 、CPVC (塩素化ポリ塩化ビニル) 、PTFE (ポリテトラフルオロエチレン) 、PFA (ペルフルオロアルコキシポリマー) 、ECTFE (エチレンクロロトリフルオロエチレン) 又は FEP (フッ素化エチレンプロピレン) のようなフルオロプラスチックが挙げられる。また、このような材料は鋼又はステンレス鋼のような構造材料へのライナー材料として使用されてもよい。好適なフルオロプラスチックはトレードマークキナー (登録商標) 、テフロン (登録商標) 又はハラー (登録商標) として販売される。

20

【 0 0 2 2 】

図 4 は従来技術の配置を示す。反応器 (5) そのものは図 2 のものと同じであるが、薬品を供給するための手段が異なる。こうして、互に反対の供給ノズルに代えて、アパーチャを備えた分配ディスク (21) が反応器 (5) の下部に、しかし硫酸用の供給配管 (1) からの入口の上に配置される。予備混合された塩素酸ナトリウム及び過酸化水素溶液のための供給配管 (2) は分配ディスクの丁度上の反応器の断面の中央に配置された分配ノズル (20) で終端する。次いで塩素酸ナトリウム及び過酸化水素溶液が反応器 (5) 内の断面にわたって噴霧され、一方、硫酸が分配ディスク (21) 中のアパーチャ中を上向きに流れ、分配ディスク (21) の上で塩素酸ナトリウム及び過酸化水素と混合される。混合後に、二酸化塩素を発生する反応が開始し、液体、泡及びガスの生成物流を生じ、その流れが反応器 (5) の上部で出口 (7) により取り出される。しかしながら、この種の配置は本発明の配置よりも安定ではない運転を生じることがわかった。

30

【 0 0 2 3 】

本発明が以下の実施例により更に説明される。特にことわらない限り、全ての部及び % は重量部及び重量 % を表す。

【実施例】

【 0 0 2 4 】

図 1 - 3 に記載されたようにセットアップされた本発明の方法を 93 重量 % の硫酸並びにホスホン酸をベースとする錯生成剤 (エカ・ケミカルズ社によりピュレート (登録商標) として市販されている) で安定化された 40 重量 % の塩素酸ナトリウム及び 10 重量 % の過酸化水素の水溶液で運転した。93 重量 % の硫酸をスタチックミキサー中で 10 ~ 78 重量 % に希釈し、熱交換機 (12) 中で 12 ~ 30 °C に冷却し、その後に反応器 (5) に供給した。反対の供給ノズル (3) 、 (4) は 120 度の噴霧パターンを有し、また管状反応器 (5) は 610 mm の長さ及び 76 mm の直径を有していた。反応器 (5) を 50 °C の温度及び 50 kPa の圧力に維持した。また、希釈された硫酸を冷却しないで実験を行ない、次いでこれは反応器 (5) に供給された場合に約 104 °C の温度を有していた。比較として、その方法をまた同種の反応器で実験したが、この反応器は図 4 に示されたような硫酸及び塩素酸ナトリウム / 過酸化水素溶液のための供給手段、即ち、分配ディスク (21) 及び分配ノズル (20) を備えていた。結果が下記の表に見られる。

40

50

【 0 0 2 5 】

【表 1】

供給手段	冷却(C)／ 希釈(D)	ClO ₂ 生成 (ポンド／時間)	ClO ₂ 分解のない 安定な運転
反対ノズル	C/D	35 (15.9kg/時間)	ハイ
反対ノズル	C/D	8 (3.6kg/時間)	ハイ
反対ノズル	D	35 (15.9kg/時間)	イイエ
反対ノズル	D	8 (3.6kg/時間)	イイエ
分配ディスク	C/D	35 (15.9kg/時間)	イイエ
分配ディスク	C/D	8 (3.6kg/時間)	イイエ
分配ディスク	D	35 (15.9kg/時間)	イイエ
分配ディスク	D	8 (3.6kg/時間)	イイエ

10

【図面の簡単な説明】

【 0 0 2 6 】

【図 1】本発明の好ましい方法の略フローシートである。

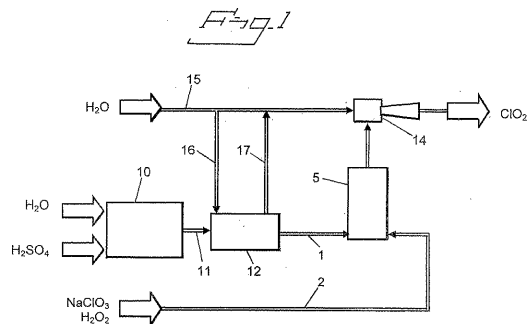
【図 2】本発明の二酸化塩素反応器の側断面を図示する。

20

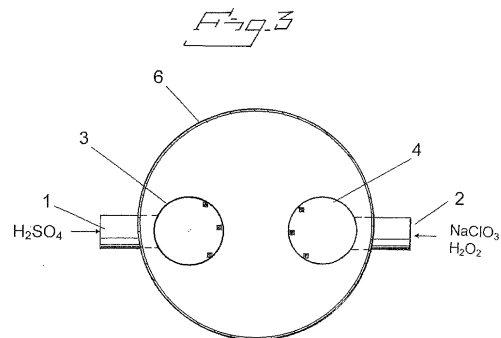
【図 3】反応器のための供給ノズルの上断面を図示する。

【図 4】従来技術の二酸化塩素反応器を図示する。

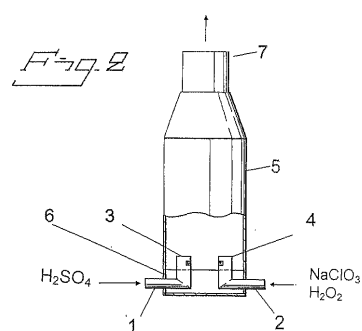
【図 1】



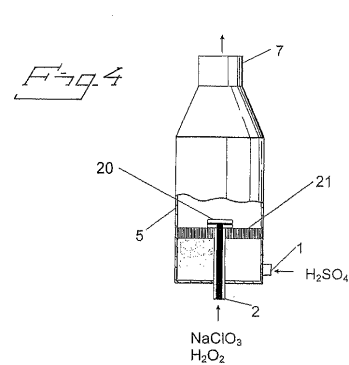
【図 3】



【図 2】



【図 4】



フロントページの続き

(72)発明者 ジェファソン、ジェイムズ

アメリカ合衆国、30157 ジョージア州、ダラス、ハンターズ パス 15

審査官 岡本 恵介

(56)参考文献 特表2004-530626(JP,A)

特開平04-231304(JP,A)

米国特許出願公開第2003/0031621(US,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01B 7/00-11/24