

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5848701号
(P5848701)

(45) 発行日 平成28年1月27日 (2016. 1. 27)

(24) 登録日 平成27年12月4日 (2015. 12. 4)

(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 14 (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2012-515443 (P2012-515443)
 (86) (22) 出願日 平成22年6月11日 (2010. 6. 11)
 (65) 公表番号 特表2012-530032 (P2012-530032A)
 (43) 公表日 平成24年11月29日 (2012. 11. 29)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2010/058217
 (87) 国際公開番号 W02010/145996
 (87) 国際公開日 平成22年12月23日 (2010. 12. 23)
 審査請求日 平成24年2月9日 (2012. 2. 9)
 (31) 優先権主張番号 09162871.9
 (32) 優先日 平成21年6月16日 (2009. 6. 16)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)
 (31) 優先権主張番号 61/187, 417
 (32) 優先日 平成21年6月16日 (2009. 6. 16)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 390009612
 アクゾ ノーベル ナムローゼ フェンノ
 ートシャップ
 Akzo Nobel N. V.
 オランダ国, 6824 ペーエム アンヘ
 ム, フェルベルウェヒ 76
 (74) 代理人 100092783
 弁理士 小林 浩
 (74) 代理人 100120134
 弁理士 大森 規雄
 (74) 代理人 100156476
 弁理士 潮 太朗
 (74) 代理人 100104282
 弁理士 鈴木 康仁

前置審査

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 二酸化塩素を製造するための方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

二酸化塩素を連続製造するための方法であって、
 減圧下で維持される反応器内において水性反応媒体中で二酸化塩素を生成する工程と、
 前記反応器から二酸化塩素ガスを吸収塔に運び、その中で二酸化塩素を含有する水溶液
 を生成するために二酸化塩素ガスを水の流れと接触させる工程と、
 二酸化塩素を含有する前記水溶液をストリッパーに運ぶ工程と、
 前記ストリッパーに流入する前記二酸化塩素の40～100%をストリッピングにより
 取り除いて前記ストリッパーから得られる0.5kPa～20kPaの部分圧を有する二
 酸化塩素ガス生成物を生成するために、前記ストリッパー内の二酸化塩素の前記水溶液に
 通して気体を吹き込む工程と
 を含み、

前記二酸化塩素ガス生成物が、1重量%未満の含量の元素状塩素を有し、

前記吸収塔からの前記二酸化塩素水溶液のpHは、6.5～7.8である、方法。

【請求項 2】

前記二酸化塩素は、化学的還元剤によって、塩素酸塩イオンを還元する工程によって生
 成される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記化学的還元剤は、メタノール又は過酸化水素の内の少なくとも1つである、請求項
 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記ストリッパーに流入する前記二酸化塩素の 40 ~ 95 % がストリッピングで取り除かれる、請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 5】

前記ストリッパーに流入する前記二酸化塩素の 85 ~ 95 % がストリッピングで取り除かれる、請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 6】

前記反応媒体は、8 ~ 80 kPa の絶対圧力で維持される、請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 7】

前記反応媒体は、使用圧力での前記反応媒体の沸点で維持される、請求項 1 から 6 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 8】

二酸化塩素を含有する前記水溶液の温度は、0 ~ 35 °C である、請求項 1 から 7 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 9】

前記ストリッパーから排出される二酸化塩素の総収率は、添加された塩素酸塩イオンに比して 96 % からである、請求項 1 から 8 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 10】

前記二酸化塩素ガス生成物は、10 kPa ~ 2 MPa の全絶対圧力で維持される、請求項 1 から 9 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 11】

前記二酸化塩素ガス生成物は、105 kPa ~ 1 MPa の全絶対圧力で維持される、請求項 1 から 10 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 12】

残留している二酸化塩素を含有する前記ストリッパーからの前記水溶液は、少なくとも一部は前記吸収塔へ、又は前記反応器へ再循環させられる、請求項 1 から 11 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 13】

前記ストリッパー内の二酸化塩素の前記水溶液に通して吹き込まれる気体は、不活性ガスである、請求項 1 から 12 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 14】

前記不活性ガスは、空気である、請求項 13 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、二酸化塩素を製造するための方法であって、選択された圧力で二酸化塩素ガスの生成を可能にする方法に関する。

【背景技術】

【0002】

二酸化塩素を製造するためには極めて多数の様々な方法が存在する。商業的に利用される大多数の大規模方法は、パルプ工場で行われ、酸性反応媒体中のアルカリ金属塩素酸塩と還元剤との、例えば過酸化水素、メタノール、塩化物イオン若しくは二酸化硫黄との連続反応を包含しており、反応媒体から気体として取り出され、その後に水中で吸収される二酸化塩素が生成される。そのような方法についての概説は、「Pulp Bleaching - Principles and Practice」、TAPPI PRESS 1996, Section II: Raw Materials, Chapter 2: Bleaching Chemicals: Chlorine Dioxide, p.61-69」の中に見いだすことができる。

【0003】

1 つの例として、1 つの連続する方法では、反応媒体は、非結晶化条件下、一般には実質的に大気圧下で維持される。ほとんどの場合に、第 1 反応器からの消耗した反応媒体は

10

20

30

40

50

、二酸化塩素を製造するためのその後の反応のために第2反応器に運ばれる。最終反応器から取り出される消耗した反応媒体は、通常は残留酸と呼ばれており、酸、酸のアルカリ金属塩及び通常は一部の未反応アルカリ金属塩素酸塩を含有している。非結晶化二酸化塩素生成方法の例は、欧州特許第612686号、国際公開第2006/033609号、特開平3-115102号公報及び特開昭63(1988)-008203号公報に記載されている。

【0004】

又別の連続する方法では、反応媒体は、単一反応器内において減圧での沸騰条件下の維持されるが、このとき酸のアルカリ金属塩は沈殿させられて芒硝として取り出される。そのような方法の例は、米国特許第5091166号、同第5091167号、同第5366714号及び同第5770171号、並びに国際公開第2006/062455号に記載されている。そのような方法は、通常は二酸化塩素の大規模製造のために最も効率的な方法の1つであり、一般には単一反応器方法(SVP)と呼ばれる。通常は、メタノール又は過酸化水素が副生成物としての有意な量の塩素の形成を回避する還元剤として使用される。

10

【0005】

二酸化塩素をアルカリ金属塩素酸塩から塩化物を還元剤として用いて製造すると、大量の塩素が副生成物として得られる。例えば米国特許第4086329号、同第5324497号及び同第2108976号には、二酸化塩素を、塩素から、吸収及びストリップングを包含する様々な単位操作によって精製することが開示されている。

20

【0006】

二酸化塩素は、通常は製造方法、特別にはパルプ漂白において入手される水溶液として使用される。気相内の二酸化塩素を使用することも又、例えば米国特許第6569285号及び第6752904号に記載されているように木材チップからリグニンを除去するため、又は例えば米国特許第3023076号に記載されているように燃焼排ガスの処理のために開示されてきた。

【0007】

国際公開第2009/010456号は、過圧で維持された反応器内で二酸化塩素ガスを製造するための方法であって、取り出された二酸化塩素ガスを水性吸収媒体へ運び、吸収媒体から二酸化塩素ガスを取り出す工程による方法を開示している。

30

【0008】

選択された圧力の気相で利用できる二酸化塩素を製造するために魅力的である減圧下で実行される方法を提供できることは有益であろう。安定性の問題のために、二酸化塩素ガスを貯蔵することは困難であり、二酸化塩素が気体として反応媒体から取り出される方法は、需要の変動を満たすために十分に迅速に制御することが困難であるので、このため液体貯蔵タンクが不可欠である。さらに又、低濃度の副生成物、例えば塩化物、塩素酸塩及び硫酸塩イオンなどを有する減圧下で二酸化塩素ガスを製造するための方法を提供できることは有益であろう。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

40

【0009】

本発明の1つの目的は、二酸化塩素ガスが使用される用途に適合する減圧下で二酸化塩素を製造するために効率的な方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明によると、減圧下で実行される二酸化塩素を製造するための極めて効率的な方法が提供され、驚くべきことに、本方法は、高純度であり、他の方法では達成することが極めて困難な所望の圧力で得られる二酸化塩素ガスを製造するために使用できることが見いだされている。従って、本発明は、二酸化塩素を連続製造するための方法であって、減圧下で維持される反応器内において水性反応媒体中で二酸化塩素を生成する工程と、前記反

50

応器から二酸化塩素ガスを吸収塔に運び、その中で二酸化塩素を含有する水溶液を生成するために二酸化塩素ガスを水の流れと接触させる工程と、二酸化塩素を含有する前記水溶液をストリッパに運ぶ工程と、ストリッパに流入する二酸化塩素の10～100%をストリッピングにより取り除いて二酸化塩素ガス生成物を生成するためにストリッパ内の二酸化塩素の前記水溶液に通して気体を吹き込む工程を含む方法に関する。

【0011】

二酸化塩素は、例えば、上述した米国特許第5091166号、第5091167号、第5366714号及び第5770171号、並びに国際公開第2006/062455号に記載されている通りに生成できる。

【0012】

二酸化塩素は、好ましくは化学的還元剤によって塩素酸塩イオンを還元する工程によって生成される。任意の公知の還元剤、例えば塩化物イオン、二酸化硫黄、メタノール及び過酸化水素の内の少なくとも1つを単独又は混合物で使うことができ、それらの内のメタノール及び過酸化水素を単独又は1つ若しくはそれ以上の他の還元剤と組み合わせるのが特に好ましい。

【0013】

圧力及び温度は、好ましくは生成されて反応媒体から取り除かれて反応器から運ばれる二酸化塩素を希釈するために反応媒体から水を蒸発させるように設定される。好ましくは、反応媒体は約15～約100、最も好ましくは約30～約85の温度で維持される。適切には、反応媒体は、約8～約80 kPa、好ましくは約8～約55 kPa、最も好ましくは約10～約50 kPaの絶対圧力で維持される。好ましくは、反応媒体は、使用圧力(prevaling pressure)での反応媒体の沸点で維持される。

【0014】

反応媒体からの水の蒸発は通常は方法において生成されるエネルギーより多くのエネルギーを消費するので、これは好ましくは反応媒体に熱を供給することによって、例えば反応媒体を循環導管内の加熱器に通して循環させることによってバランスが取られる。任意の種類の加熱器、例えば蒸気又は任意の他の高温流体媒体によって加熱される熱交換器が使用されてよい。

【0015】

任意のアルカリ金属塩素酸塩、例えばナトリウム、カリウム又はそれらの混合物の塩素酸塩を使用できる。通常は、ナトリウムが好ましい。アルカリ金属塩素酸塩を過酸化水素と事前に混合された溶液として供給することも又可能である。反応媒体内に維持されたアルカリ金属塩素酸塩の濃度は、広範囲内で、例えば約0.25 mol/dm³から飽和まで、好ましくは約1.5 mol/dm³から飽和まで、最も好ましくは約2.5 mol/dm³から飽和までの間で変動してよい。

【0016】

反応器内の水性反応媒体は、好ましくは酸性であり、例えば約0.5～約12 N、又は約1～約10 N、最も好ましくは約1.5～約7 Nの酸性度を有する。この酸性度は、任意の適切な酸、好ましくは硫酸を供給することによって提供されてよい。酸の例としては、硫酸、塩酸、リン酸及び塩素酸が挙げられるが、それらの内では硫酸が特に好ましい。

【0017】

硫酸が使用される場合は、硫酸が約30～約98重量%、最も好ましくは約60～約85重量%の濃度で供給されるのが好ましい。低濃度の硫酸は反応媒体と混合するのが容易であるが、高濃度は希釈熱を利用でき、大量の水を蒸発させる必要がないという利点を提供する。供給される量は、好ましくは、選択された還元剤に適合する発生装置内の定常状態濃度に達するために供給される塩素酸塩の量と平衡させられる。

【0018】

過酸化水素が還元剤として使用される場合は、過酸化水素は、好ましくは供給されるアルカリ金属塩素酸塩1モル当たり約0.5～約2モル、最も好ましくは供給されるアルカリ金属塩素酸塩1モル当たり約0.5～約1モル、特に最も好ましくは供給されるアルカ

10

20

30

40

50

リ金属塩素酸塩 1 モル当たり約 0.5 ~ 約 0.6 モルの量で供給される。

【0019】

メタノールが還元剤として使用される場合、メタノールは、好ましくは供給されるアルカリ金属塩素酸塩 1 モル当たり約 0.2 ~ 約 1 モル、最も好ましくは供給されるアルカリ金属塩素酸塩 1 モル当たり約 0.2 ~ 約 0.8 モル、特に最も好ましくは供給されるアルカリ金属塩素酸塩 1 モル当たり約 0.2 ~ 約 0.4 モルの量で供給される。

【0020】

本方法は、反応媒体中で固体アルカリ金属硫酸塩を沈殿させるための条件下で作動させるのが好ましい。反応媒体の酸性度に依存して、実質的に中性の硫酸塩又は酸性のセスキ硫酸塩が生成される。しかし、本方法は、固体アルカリ金属硫酸塩の生成が起こらないよ

10

【0021】

生成されるアルカリ金属硫酸塩の少なくとも一部は、通常は、好ましくは従来型フィルターで除去できる固体芒硝として取り出すことができ、及び一部の場合には副生成物として使用できる。しかし、アルカリ金属硫酸塩の一部を電気化学的に酸性化し、それを反応媒体へ再循環させて供給される硫酸の一部と置換することも又可能である。そのような電気化学的酸性化は、例えば、米国特許第 4 1 2 9 4 8 4 号、同第 5 4 7 8 4 4 6 号、同第 5 4 8 7 8 8 1 号、同第 5 8 5 8 3 2 2 号及び同第 6 3 2 2 6 9 号に記載されている。

【0022】

二酸化塩素ガスは反応媒体から、好ましくは蒸発した水、及び任意で生成若しくは添加された他のガス成分と一緒に取り出され、過酸化水素の場合における酸素などは還元剤として使用される。取り出された気体中の二酸化塩素の濃度は、好ましくは約 1 ~ 約 30 kPa 又は約 5 ~ 約 10 kPa の部分圧で維持される。全圧は、さらに又水蒸気並びに可溶性及び不溶性気体の量から作り上げられる。

20

【0023】

高いシステム利用率は、反応器の設計に依存して、エアロゾルとしての反応媒体の共輸送を生じさせ得、それにより電解成分を二酸化塩素と一緒に吸収塔へ運ぶ。そのような成分、例えば塩素酸ナトリウム又は硫酸ナトリウムは、本発明では最終の二酸化塩素ガス生成物から分離することができる。

【0024】

30

反応媒体から取り出された二酸化塩素ガスは、吸収塔に運ばれ、そこで二酸化塩素を含有する水溶液を生成するために水の流れと接触させられる。本明細書で使用する用語「吸収塔」は、気体がその中の水溶性化合物を吸収するために液体流と接触させられる任意のカラム若しくは塔などを意味する。気体及び液体は、好ましくは向流的に流れる。吸収塔装置の内側では例えばプレート又は充填要素が、好ましくは気体及び液体の間で質量移動が発生できる界面を提供するように配置される。任意の従来型充填要素及びプレート、例えばラシヒ (Raschig) リング、パール (Berl) サドル、インタロックス (Intalox) サドル、篩板 (sieve plates) 及び泡鐘段 (bubble cap plates) などを使用できる。

【0025】

40

1 つの実施形態では、吸収塔は、還元剤として塩化物イオンを使用する方法のために特に適合する。そのような吸収塔は、Barr, A. et al., The development of an integrated chlorine dioxide process to produce chlorine dioxide solution with low chlorine content, Appita J., Vol 59, No.6, (2006) に記載されている。

【0026】

吸収塔から得られる水溶液中の二酸化塩素の濃度は、好ましくは約 5 ~ 約 18 g/dm³、又は約 8 ~ 約 12 g/dm³ である。温度は、好ましくは約 0 ~ 約 35、最も好ましくは約 5 ~ 約 25 である。

【0027】

吸収塔から得られる水溶液の pH は、一部には二酸化塩素に依存して広範囲内で、例え

50

ば約 0.8 ~ 約 3.2 の間で変動してよい。メタノールが還元剤として使用される場合は pH は好ましくは約 1.0 ~ 約 2.5 であるが、過酸化水素が還元剤として使用される場合は、pH は好ましくは約 2.0 ~ 約 3.2 である。

【0028】

本発明の 1 つの実施形態では、吸収塔内の水溶液は、塩素の加水分解を減少させてギ酸の脱プロトン化を低下させることによって、元素状塩素及び存在する可能性があるギ酸の吸収を抑制するために酸性化される。元素状塩素及びギ酸は、次に吸収塔から排気とともに運ばれるので、そこで二酸化塩素から分離される。二酸化塩素溶液の pH は、好ましくはできる限り低く維持される、又は少なくとも pH 2 未満であり、最も好ましくは pH 1.4 未満である。pH の調整は、任意の酸によって行うことができるが、好ましくは硫酸又は塩酸を使用する。

10

【0029】

本発明の 1 つの実施形態では、吸収塔から排出される二酸化塩素水溶液の pH は約 6.5 ~ 約 7.8 まで上昇させられ、これはその後のストリッピング中の二酸化塩素生成方法からの揮発性副生成物の遊離を減少させる。pH の調整は、任意のアルカリ源によって行うことができるが、水酸化ナトリウムを使用するのが好ましい。

【0030】

添加される塩素酸塩イオンの量に比した二酸化塩素の極めて高い収率は、ストリッパーから排出されるガス流で得ることができる。そのような収率は、添加された塩素酸塩イオンの量に比して 96 % から、好ましくは 98 % から、最も好ましくは 99 % からであってよい。

20

【0031】

上記の手配によって、液体貯蔵タンクを使用せずに二酸化塩素を製造できることが見いだされている。そのような貯蔵タンクは、高額の投資を必要とするだけでなく、さらに又広い場所を占め、費用の掛かる安全対策を講じる必要があり、さらにその中での反応に起因して二酸化塩素が失われる可能性がある。

【0032】

吸収塔から排出されて吸収されなかった気体は、例えば不活性ガス、酸素及び水蒸気並びに少量の二酸化塩素を含有しており、様々な目的のため、例えば米国特許第 3023076 号及び第 7118720 号、並びに国際公開第 2007/058936 号に記載されたような排ガス処理のために使用できる。二酸化塩素は、さもなければスクラバー内で洗い落とすことができる。

30

【0033】

二酸化塩素を含有する水溶液は、吸収塔からストリッパーへ運ばれ、このとき 10 ~ 100 % の二酸化塩素は、二酸化塩素ガス生成物を生成するために二酸化塩素水溶液に通して気体を吹き込むことによって取り除かれる。本明細書で使用する用語「二酸化塩素ガス生成物」は、ストリッパーから排出される気体を意味する。二酸化塩素とは別に、二酸化塩素ガス生成物は、ストリッパー内の水溶液に通して吹き込まれた気体の吸収されなかった一部を含む可能性がある。任意のタイプのストリッパー、又はストリッパーカラム、例えばフィラーカラム及び充填カラムを使用できる。任意の従来型充填要素、例えば構造化充填物 (structured packing)、ラシヒリング、パールサドル、インタロックサドルなどを使用できる。

40

【0034】

ストリッピングのために使用される気体は、好ましくは不活性ガスである。任意の利用可能な不活性ガス、例えば窒素又は酸素を使用できるが、費用のためには、通常は空気を使用するのが好ましい。用途が許容する場合は、不活性ガスを回収し、それをストリッパー内で再使用することが可能である。

【0035】

1 つの実施形態では、ストリッパーからの水溶液の一部又は全部を、任意の残留する二酸化塩素を回収するために吸収塔へ再循環させることができる。消耗した水溶液の再循環

50

速度は、約 0 % ~ 約 100 %、好ましくは約 70 % ~ 約 90 % であってよい。再循環速度は、ストリッパの所望の脱着効率を決定する。好ましくは、ストリッパに流入する二酸化塩素の 40 ~ 95 % 又は 85 % ~ 95 % を取り除くことができる。

【0036】

任意の残留する塩素酸塩又は任意の他の反応物質を二酸化塩素へ転換させるためにストリッパから水溶液を反応器へ再循環させることも又可能である。そのような水溶液の一部は、約 10 % ~ 約 80 %、好ましくは約 10 % ~ 約 30 % であってよい。

【0037】

本発明の 1 つの実施形態では、吸収塔からの二酸化塩素水溶液は、ストリッパ内の脱着を増強するために加熱することができる。さらに又別の実施形態では、ストリッパからの消耗した水溶液は冷却することができ、その後に吸収塔へ再循環させられる。これは利用可能な任意の加熱若しくは冷却媒体によって、又は熱ポンプを使用することによって行うことができる。

【0038】

1 つの実施形態では、ストリッパからの二酸化塩素ガス生成物は、約 10 kPa ~ 約 2 MPa、例えば約 95 kPa ~ 約 2 MPa 又は 105 kPa ~ 1 MPa の全絶対圧力で維持される。

【0039】

ストリッパから得られる二酸化塩素ガス生成物は、約 0.5 kPa ~ 20 kPa、又は約 4 kPa ~ 約 12 kPa の二酸化塩素の部分圧を有する可能性がある。二酸化塩素の部分圧が高過ぎる場合は、二酸化塩素が急速に分解する極めて高い緊急の危険性が生じる。

【0040】

所望の圧力は、ストリッパに二酸化塩素水溶液を運び、そこでスタンドパイプを形成するポンプに相当する高さで吸収塔の底部を維持することによって達成できる。この配列によって、ストリッパ内で生成された二酸化塩素ガスの圧力を制御することが可能である。二酸化塩素ガスが例えば排ガス処理のために使用される場合は、二酸化塩素は、好ましくは排ガスに導くことができるために大気圧より高い圧力を有する気体中に含有される。そこで圧力は、ポンプと吸収塔の底部との間の選択された高さを増加させることによって増加させることができる。そのような高さは、所望の圧力に依存して、5 m、又は 10、又は 15 m から 50 m までであってよい。しかし、そのような圧力制御が適用されない場合は、それが方法内で好ましい場合は、大気圧より低い圧力を維持することも又可能である。スタンドパイプは、同様にポンプとの関連で反応器の底部の高さを選択することによって形成することができる。所望の圧力は、さらに又ポンプが二酸化塩素ガスの圧力を増加させることができるように、ストリッパの後で圧力制御弁を使用することによって又達成することができる。そのような圧力制御弁は、ガスの出口及び残留溶液のどちらについても必要とされる。そこで、ストリッパは、一階に据え付けられてよい。

【0041】

1 つの実施形態では、本方法は、二酸化塩素ガス生成物が全活性塩素の約 1 重量%未満、より好ましくは 0.2 重量%未満の含量の元素状塩素を有するように作動させられる。

【0042】

1 つの実施形態では、本方法は、二酸化塩素ガス生成物には本質的にストリッパから排出される時に塩素酸塩及び硫酸塩などの電解不純物が含まれていない、又は乾燥ガス標準 1 立方メートル当たり 0.1 mg 未満の塩素酸ナトリウム若しくは硫酸ナトリウムの塩素酸塩及び硫酸塩の含量を有するように作動させられる。

【0043】

1 つの実施形態では、本方法は、ストリッパから排出される二酸化塩素ガス生成物が乾燥ガス標準 1 立方メートル当たり約 100 mg 未満のギ酸、又はより好ましくは乾燥ガス標準 1 立方メートル当たり 1 mg 未満のギ酸のギ酸の含量を有するように作動させられる。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 4 】

吸収に起因して、非水溶性の気体は二酸化塩素を含有する水溶液中では得られない。ストリッピングは、二酸化塩素ガス生成物の純度をさらに増加させる。結果として、二酸化塩素ガス生成物は、反応器からのガス流と一緒に実施できる原料及び望ましくない副生成物に比して高純度を有する。

【 0 0 4 5 】

本発明の 1 つの実施形態では、水性二酸化塩素生成物は、上述した高純度の水性二酸化塩素生成物を生成するために、二酸化塩素ガス生成物を別の吸収塔へ運ぶ工程によって得られる。吸収塔のための条件は、上述したような条件であってよい。

【 0 0 4 6 】

二酸化塩素生成が中断されても、二酸化塩素ガスに対する需要は、さらに又二酸化塩素水溶液に通して不活性ガスを吹き込み、それにより二酸化塩素をストリッピングで取り除く工程によってしばらくの間は充足される可能性がある。

【 0 0 4 7 】

以下では、本発明の 1 つの実施形態について、本発明の略図によるフロー図を示している添付の図面と結び付けて説明する。しかし、本発明は図示した実施形態には限定されない。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 4 8 】

【 図 1 】 本発明による二酸化塩素ガス生成物を製造する方法の略図である。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 4 9 】

図面を参照すると、本発明による二酸化塩素ガス生成物を製造するための S V P（登録商標）方法が略図により示されている。反応器 1 は、反応媒体を減圧下で保持する。反応媒体は、ポンプ 2 によって循環導管 3 及び加熱器 4（一般には「リボイラ」と呼ばれる）に通して循環させられ、反応媒体の温度を沸点で維持するために十分な速度で反応器 1 へ戻される。塩素酸ナトリウム、硫酸及び還元剤、例えばメタノール若しくは過酸化水素は反応器に供給され、二酸化塩素、硫酸ナトリウムを、及び過酸化水素が使用される場合は酸素を生成するために反応させられる。二酸化塩素はガス 20 として蒸発した水分及び任意で酸素と一緒に取り出され、吸収塔 7 へ運ばれる。硫酸ナトリウムは、反応媒体の酸性度に依存して、実質的に中性又は酸性の塩として沈殿する。ポンプ 5 によって、反応媒体は、固体硫酸ナトリウムを分離して取り除くためにフィルター 6 に通して循環させられる。

【 0 0 5 0 】

吸収塔 7 内では、二酸化塩素ガスは、二酸化塩素 9 を含有する水溶液を生成するために水の流れ 8 と接触させられる。任意の吸収されなかったガス 10 は、吸収塔 7 の上部から出て行く。水性二酸化塩素は吸収塔 7 から排出され、ポンプ 11 によってストリッパー 12 へ導かれる。ガス 13、好ましくは不活性ガス、通常は空気は、ストリッパー 12 の上部から排出される二酸化塩素ガス生成物 14 としてストリッパー 12 に流入する少なくとも 10 % の二酸化塩素をストリッピングによって取り除くためにストリッパー 12 の底部に供給される。その中に二酸化塩素の一部が残留している可能性がある水溶液 15 は、ストリッパー 12 の底部から取り出され、完全又は部分的に吸収塔 7 又は反応器 1 へ再循環させることができる。ストリーム パージ 16 は、水分平衡を維持するために、パラメーター、例えば化学的性質の選択、出口ガス圧及び温度、二酸化塩素生成における作動条件及びストリッパー内の作動条件の選択に依存して適切な場合があるストリッパー内の作動条件に依存して、このストリーム 16 は、様々な量の二酸化塩素を含有していてよく、適切に取り扱われなければならない。さらに又同一場所で他の目的のために二酸化塩素水溶液に対する需要が存在する場合がある。次に、水性二酸化塩素を吸収装置 7 から、例えばストリーム 9 から排出される副流（図示していない）を取り出す工程によって使用することも又可能である。

【 0 0 5 1 】

反応器内での二酸化塩素の生成の中断が生じて、ストリッパーを通るガス流は、ストリッパーから二酸化塩素をストリッピングによって継続的に取り除いてよい。

【 0 0 5 2 】

25 kPa の圧力で塩素酸ナトリウム、硫酸及び過酸化水素から二酸化塩素を生成する場合の作動条件の1つの実施例として、反応器1内の水性反応媒体は、約 150 g/dm^3 NaClO_3 及び約 340 g/dm^3 H_2SO_4 を含有することができるが、他方反応器から排出されるガスは約 15 ~ 60 % (v/v) の ClO_2 を含有することができる。吸収塔7内で得られた二酸化塩素を含有する水溶液は、次に約 10 の温度を有して、及び約 10 g/dm^3 の ClO_2 を含有してよい。

10

【 0 0 5 3 】

ストリッパー10から得られる二酸化塩素ガス生成物の部分圧は約 6 kPa であってよく、ストリッパーから排出されるガス流の全圧は 105 kPa 絶対値であってよい。

【実施例】

【 0 0 5 4 】

二酸化塩素は、25.5 kPa 及び 75 で作動させた SVP (登録商標) 方法反応器内での塩素酸塩の還元によって生成された。二酸化塩素を含むガスは反応器から吸収塔に運ばれ、そこで二酸化塩素を含有する水溶液を生成するために水の流れと接触させられる。得られた二酸化塩素を含有する水溶液は、約 12 の温度を有して、約 $8 \sim 9 \text{ g/dm}^3$ ClO_2 を含有している。水溶液は次に二酸化塩素ガスがストリッピングで取り除かれ、約 6 kPa の部分圧及び 25 kPa の全絶対圧力を有するストリッパーに導かれた。セットの実験は、2つの 1.5 m 床内へのランダム充填を行う、高さ 4.5 m のパイロット規模のストリッパーカラムを使用して実施した。上述の実験では、 $8 \sim 9 \text{ g/dm}^3$ ClO_2 を含有する二酸化塩素溶液は、カラムの上部へ供給され、ワンパスモードで作動させた。同時に、ストリッピングを促進するためにカラムを通して空気を吸引した。サンプルは、カラムを通過する前後に液体から取り出し、 ClO_2 含量について分析した。プロセスデータ及び分析結果は、以下の表1に提示した。結果から明確に確認できるように、二酸化塩素ガスは、ストリッパーカラム内でストリッピングにより取り除かれた。ストリッピングで選択されたパラメーターに依存して、二酸化塩素ガスは、多かれ少なかれストリッピングで取り除くことができる。

20

30

【表1】

実験 番号	温度	圧力	液体 流量	空気 流量	空気／液体 流量	流入 ClO_2 濃度	流出 ClO_2 濃度
	℃	kPa	m^3/h	Nm^3/h	Nm^3/m^3	g/dm^3	g/dm^3
1	12	25	2	3	1,5	8,50	5,87
2			3	3	1	8,71	6,49
3			3	3	1	8,60	6,72
4			3	4	1,33	8,56	6,21

40

【図 1】

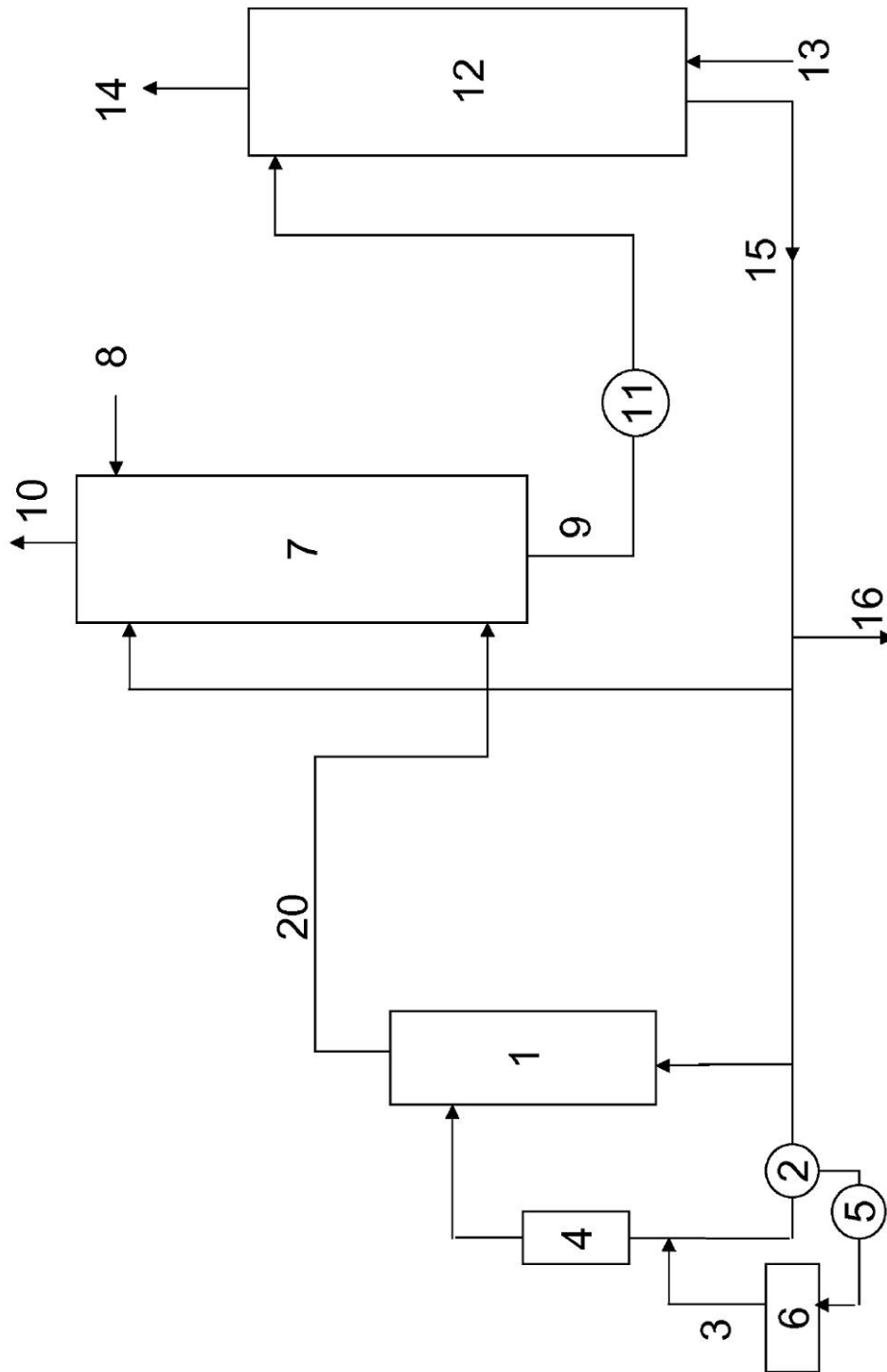


Fig. 1

フロントページの続き

- (72)発明者 ペリン, カレ ハンズ トーマス
スウェーデン エス - 4 4 2 5 3 イッテルビー, テグスキフテガタン 2
(72)発明者 ビョルクマン, ニルズ トルグニー
スウェーデン エス - 4 3 9 3 7 オンサラ, オンサラ リンドバーグ 1 2 エー

審査官 延平 修一

- (56)参考文献 米国特許第02108976 (US, A)
特開昭52-114492 (JP, A)
特開平07-048103 (JP, A)
特開平04-231304 (JP, A)
特表2010-533116 (JP, A)
特表2010-515650 (JP, A)
米国特許第04086329 (US, A)
米国特許第05324497 (US, A)
国際公開第2008/085112 (WO, A1)
国際公開第2009/010456 (WO, A1)
中国特許出願公開第1415534 (CN, A)
BARR A. et al., THE DEVELOPMENT OF AN INTEGRATED CHLORINE DIOXIDE PROCESS TO PRODUCE CHLORINE 以下備考, APPITA JOURNAL, AU, APPITA INC., 2006年 1月 1日, Vol. 59 No. 6, Pages 442-445, DIOXIDE SOLUTION WITH LOW CHLORINE CONTENT

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C01B 7/00 - 11/24