



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2008-0071191
(43) 공개일자 2008년08월01일

(51) Int. Cl.

C08B 3/22 (2006.01) D06M 13/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2008-7015107

(22) 출원일자 2008년06월20일

심사청구일자 2008년06월20일

번역문제출일자 2008년06월20일

(86) 국제출원번호 PCT/US2006/062060

국제출원일자 2006년12월14일

(87) 국제공개번호 WO 2007/087100

국제공개일자 2007년08월02일

(30) 우선권주장

11/332,741 2006년01월13일 미국(US)

(71) 출원인

셀라네세 아세테이트 앤엘씨

미국 텍사스 75234 달라스 웨스트 엘비제이 프리
웨이 1601

(72) 별명자

왕, 린푸

미국 버지니아 24060 블랙스버그 브룩 서클 1207
스토그너, 헨리, 피.미국 웨스트버지니아 24701 블루필드 헤더우드 로
드 1004

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

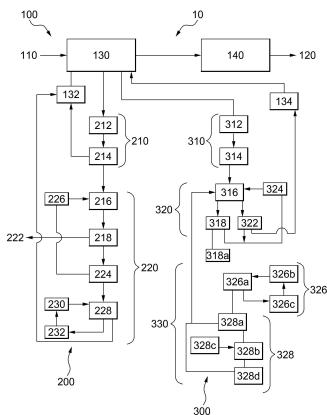
구기완

전체 청구항 수 : 총 30 항

(54) 셀룰로오스 에스테르의 제조 방법: 펠프의 전처리로부터부식제 및 / 또는 산의 재활용

(57) 요약

셀룰로오스 에스테르의 제조 방법이 기술된다. 상기 제조 방법은 부식제 또는 산 또는 두 가지 모두로 불순물을 제거하기 위한 펠프의 전처리 단계, 상기 전처리된 펠프를 에스테르화하는 단계, 및 상기 전처리 단계로부터의 상기 부식제 또는 산 또는 두 가지 모두를 재활용하는 단계를 포함한다.

대표도 - 도1

(72) 발명자

찰스 이.

미국 버지니아 24060 블랙스버그 고든 드라이브
3310

찰스 이.

미국 버지니아 24060 블랙스버그 하드윅 스트리트
2002

토니, 찰스 이.

미국 버지니아 24128 뉴포트 박스 180 루트 1

빌리 씨.

미국 버지니아 24134 피어리스버그, 리버 리지 드
라이브 120

특허청구의 범위

청구항 1

셀룰로오스 에스테르의 제조 방법에 있어서,

상기 제조 방법은 부식제(caustic)로 또는 산(acid)으로 또는 상기 부식제 및 상기 산의 두 가지 모두로 불순물을 제거하기 위한 펄프의 전처리 단계 및 상기 전처리된 펄프를 에스테르화하는(esterifying) 단계를 포함하며,

상기 전처리 단계에서의 흐름(stream from the pre-treating step)으로부터 상기 부식제 또는 산 또는 두 가지 모두를 재활용하는 단계를 포함하는 셀룰로오스 에스테르의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 부식제를 재활용하는 단계는

상기 전처리 단계에서 상기 부식제 흐름(caustic stream)을 여과하는 단계; 및

여과 농축(a filter concentrate)을 형성하기 위해 상기 부식제를 복구하는(recovering) 단계;

를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 셀룰로오스 에스테르의 제조 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 재활용 단계는

상기 전처리 단계에서 상기 부식제 흐름으로부터 불순물을 여과하는 단계; 및

상기 전처리된 펄프로 되돌리기 위해 여과액(filtrate) 및 농축액(concentrate)을 형성하는 단계;

를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 셀룰로오스 에스테르의 제조 방법.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 여과 단계는

상기 부식제 흐름으로부터 불순물을 나노-여과하는(nano-filtering impurities) 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 셀룰로오스 에스테르의 제조 방법.

청구항 5

제3항에 있어서

상기 여과 단계는

상기 부식제 흐름으로부터 소정의 크기를 가지는 입자를 전-여과하는(pre-filtering) 단계;

상기 전여과된 부식제 흐름으로부터 불순물을 나노-여과하는 단계; 및

상기 나노-여과 단계로부터 상기 펄프의 전처리 단계로 여과액을 되돌리는(returning the filtrate from the nano-filtering to pre-treating the pulp) 단계;

를 포함하는 셀룰로오스 에스테르의 제조 방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 소정의 크기를 가지는 입자는 5 마이크론보다 크기가 큰 입자들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 셀룰로오스 에스테르의 제조 방법.

청구항 7

제3항에 있어서,

침전제로 상기 농축액의 불순물을 침전시키는 단계; 및

침전된 불순물(precipitated impurities) 및 침전제와 부식제의 혼합물(a mixture of precipitating agent and caustic)을 형성하는 단계;

를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 셀룰로오스 에스테르의 제조 방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 침전제는 알코올, 케톤 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 특징으로 하는 셀룰로오스 에스테르의 제조 방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 알코올은 1 내지 4개의 탄소를 포함하는 알코올로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 특징으로 하는 셀룰로오스 에스테르의 제조 방법.

청구항 10

제8항에 있어서,

상기 케톤은 아세톤인 것을 특징으로 하는 셀룰로오스 에스테르의 제조 방법.

청구항 11

제7항에 있어서,

상기 침전제와 부식제의 혼합물로부터 침전된 불순물을 분리하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 셀룰로오스 에스테르의 제조 방법.

청구항 12

제7항에 있어서,

상기 침전제와 부식제의 혼합물로부터 상기 침전제를 분리하는(separating) 단계; 및

침전제 흐름(precipitating agent stream) 및 부식제 흐름(caustic stream)을 형성하는 단계;

를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 셀룰로오스 에스테르의 제조 방법.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 분리는 증류(distilling)인 것을 특징으로 하는 셀룰로오스 에스테르의 제조 방법.

청구항 14

제12항에 있어서,

상기 펠프의 전처리 단계로 상기 부식제를 되돌리는(returning the caustic to the pre-treating of the pulp) 단계의 이전에 상기 부식제 흐름으로부터 불순물을 제거하는(removing) 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 셀룰로오스 에스테르의 제조 방법.

청구항 15

제14항에 있어서,

상기 제거(removing)는 추출(extraction) 및 흡착(adsorbing)으로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 특징으로 하는 셀룰로오스 에스테르의 제조 방법.

청구항 16

제1항에 있어서,

상기 재활용 단계는

상기 전처리 단계로부터 상기 산을 중류하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 셀룰로오스 에스테르의 제조 방법.

청구항 17

제1항에 있어서,

상기 재활용 단계는

상기 전처리 단계로부터 상기 산을 여과하는 단계; 및

여과액 흐름(a filtrate stream) 및 농축액 흐름(a concentrate stream)을 형성하는 단계;

상기 여과액 흐름으로부터 산을 분리하는 단계; 및

상기 농축액 흐름으로부터 산을 분리하는 단계;

를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 셀룰로오스 에스테르의 제조 방법.

청구항 18

제1항에 있어서,

상기 재활용 단계는

상기 전처리 단계에서 산 흐름(acid stream)으로부터 불순물을 여과하는 단계; 및

여과액 및 농축액을 형성하는 단계;

를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 셀룰로오스 에스테르의 제조 방법.

청구항 19

제18항에 있어서,

상기 여과하는 단계는

상기 산 흐름으로부터 불순물을 나노-여과하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 셀룰로오스 에스테르의 제조 방법.

청구항 20

제18항에 있어서,

상기 여과하는 단계는

상기 산 흐름으로부터 소정의 크기를 가지는 입자들을 전-여과하는(pre-filtering) 단계; 및

상기 전-여과된 산(the pre-filtered acid)으로부터 불순물을 나노-여과하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 셀룰로오스 에스테르의 제조 방법.

청구항 21

제20항에 있어서,

상기 소정의 크기를 가지는 입자는 5 마이크론보다 크기가 큰 입자들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 셀룰로오스 에스테르의 제조 방법.

청구항 22

제18항에 있어서,

상기 재활용 단계는 상기 여과액으로부터 산을 추출하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 셀룰로오스 에스테르의 제조 방법.

청구항 23

제22항에 있어서,

상기 추출하는 단계는

상기 산 흐름을 용매(solvent)와 접촉시키는(contacting) 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 셀룰로오스 에스테르의 제조 방법.

청구항 24

제23항에 있어서,

상기 용매는 벤젠(benzene), 디에틸 에테르(diethyl ether), 디이소부틸 케톤(diisobutyl ketone), 에틸 아세테이트(ethyl acetate), 메틸 아밀 케톤(methyl amyl ketone), 메틸 에틸 케톤(methyl ethyl ketone), 메틸 t-부틸 에테르(methyl t-butyl ether (MTBE)), C-6 하이드로카본(C-6 hydrocarbons), 이소프로필 아세테이트(isopropyl acetate), 이소부틸 아세테이트(isobutyl acetate), 이소프로필 에테르(isopropyl ether), 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 셀룰로오스 에스테르의 제조 방법.

청구항 25

제23항에 있어서,

산/용매 흐름(an acid/solvent stream)으로부터 산을 분리하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 셀룰로오스 에스테르의 제조 방법.

청구항 26

제18항에 있어서,

상기 재활용 단계는

상기 농축액으로부터 산을 추출하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 셀룰로오스 에스테르의 제조 방법.

청구항 27

제26항에 있어서,

상기 추출하는 단계는

상기 산 흐름을 용매로 접촉시키는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 셀룰로오스 에스테르의 제조 방법.

청구항 28

제27항에 있어서,

상기 용매는 헥산(hexane), 펜탄(pentane), 헵탄/heptane), 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 특징으로 하는 셀룰로오스 에스테르의 제조 방법.

청구항 29

제16항에 있어서,

상기 재활용 단계는

나머지 불순물(residual impurities)을 제거하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 셀룰로오스 에스테르의 제조 방법.

청구항 30

제29항에 있어서,

상기 불순물은 유기 용매 추출물(organic solvent extractives)인 것을 특징으로 하는 셀룰로오스 에스테르의 제조 방법.

명세서

기술 분야

<1> 본 발명은 셀룰로오스 에스테르의 제조에 사용되는 펄프의 전처리로부터 부식제 및/또는 산의 재활용하는 것에 관한 것이다.

배경 기술

<2> 일반적으로, 셀룰로오스 에스테르의 제조에 있어서, 셀룰로오스(전형적으로 면 린터(cotton linters)로부터 또는 고급 목재 펄프(high grade wood pulp)로부터)는 열리고(opened), 활성화되고(activated), 에스테르화되고(esterified), 그리고 선택적으로 상기 셀룰로오스의 100%보다 적은 에스테르화 정도(a level of esterification)로 탈에스테르화(de-esterified)된다.

<3> 고급 목재 펄프란 알파 셀룰로오스(alpha cellulose)의 함량이 높고 불순물이 거의 없는 셀룰로오스 공급원(source)을 말한다. 불순물에는 주로 헤미셀룰로오스(예를 들어 크실란(xylan) 및 만난(mannans)), 리그닌(lignin), 및 레진(resin) (유기 용매 추출물(organic solvent extractives)이라고도 불리우며, 예를 들어 지방산(fatty acids), 지방 알코올(fatty alcohols), 지방 에스테르(fatty esters), 로진(rosins) 및 왁스(waxes)를 포함한다). 예를 들어, 전형적인 "아세테이트" 등급 펄프는 95%보다 많은 양의 알파 셀룰로오스 및 1 내지 3%의 헤미셀룰로오스를 포함한다; 전형적인 "비스코스(viscose)" 등급 펄프는 90 내지 95%의 알파 셀룰로오스 및 4 내지 5%의 헤미셀룰로오스를 포함한다; 그리고 "종이/보풀(paper/fluff)" 등급 펄프는 대략 80%의 알파 셀룰로오스 및 15 내지 20%의 헤미셀룰로오스를 포함한다. 물론, 보다 높은 등급의 펄프는 낮은 등급의 펄프보다 가격이 비싸다. 낮은 등급의 펄프를 쓰려는 요구가 있으나, 낮은 등급의 펄프는 셀룰로오스 에스테르의 생산 및 제조된 셀룰로오스 에스테르의 품질에 악영향을 준다.

<4> 셀룰로오스 에스테르의 열림(opening), 활성화(activation), 에스테르화(esterification), 및 선택적인 탈에스테르화(optionally de-esterification)가 셀룰로오스 아세테이트에 관하여 개략적으로 기술되나, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다. 열림 및 활성화는 아세트산과 같은 약산(weak acid) 내에서 조각난 펄프(shredded pulp)를 적시는 것(wetting) 또는 담그는 것(soaking)을 말하며, 불순물의 제거는 이 단계에서의 목표가 아니다. 에스테르화 (또는 아세틸화(acetylation))는 활성화된 셀룰로오스와 아세트산 무수물(acetic anhydride)의 반응에 의해 셀룰로오스 백본(cellulose backbone)에서 아세틸기와 함께 히드록시기(hydroxyl(OH) groups)의 실질적인 100%의 치환(치환도, D.S.=3)을 말한다. 탈에스테르화 (또는 가수분해(hydrolysis) 또는 숙성(ripening))은 물과의 반응에 의해 아세틸기 중 일부가 OH 기로 치환되는 것(전형적으로 치환도가 2.1 내지 2.7임)을 말한다.

<5> 2005년 6월 16일에 출원된 미국 특허 출원 제11/155133호에 낮은 등급의 목재 펄프로 셀룰로오스 에스테르를 제조하는 제조 방법이 개시되어 있다. 이 제조 방법은 낮은 등급의 목재 펄프가 부식제 용액으로 처리되고 다음으로 에스테르화 전에 물 및 산으로 세척되는 새로운 전처리로, 종래에 알려진 열림 및 활성화(때때로 전처리(pre-treatment)라고 불림) 단계를 대체한다. 이러한 새로운 제조 방법은 낮은 등급의 목재 펄프로부터 셀룰로오스 에스테르를 생산하는 것이 가능하게 하나, 상기의 낮은 등급의 목재 펄프를 사용함으로써 마주치는 종래의 생산 및 품질 문제들을 피한다. 이 단계에서 사용된 부식제 및 산은 양이 상당할 수 있다; 그러므로, 이는 벼려질 수 없으며, 제조 방법의 경제성을 향상시키기 위하여 재활용되어야만 한다.

<6> 이에 따라서, 셀룰로오스 에스테르의 제조 공정에서 사용되는 목재 펄프의 전처리 과정에서 상기 부식제 및/또는 산을 재활용하기 위한 방법이 요구되고 있다.

발명의 상세한 설명

<7> 셀룰로오스 에스테르의 제조 방법이 설명된다. 상기 제조 방법은 다음의 단계들을 포함한다: 부식제로 또는

산으로 또는 두 가지 모두로 불순물을 제거하기 위한 펠프의 전처리 단계, 상기 전처리된 펠프를 에스테르화하는 단계, 및 상기 전처리 단계에서 산 부식제 또는 산 또는 두 가지 모두를 재활용하는 단계.

실시예

- <10> 도 1를 참조하면, 본 발명의 일 실시예를 보여주는 순서도(10)가 도시되어 있다. 순서도(10)에서 설명되고 있는 제조 방법은 세 개의 구성 요소로 나누어질 수 있다: 펠프 전처리 및 셀룰로오스 제조 과정(100), 부식제 재활용 과정(200), 및 산 재활용 과정(300)이다. 각각의 구성 요소는 아래에서 보다 상세히 설명된다.
- <11> 본 발명에서 사용되는 셀룰로오스 에스테르로는, 셀룰로오스 아세테이트(cellulose acetates), 셀룰로오스 프로피오네이트(cellulose propionates), 셀룰로오스 부티레이트(cellulose butyrates), 셀룰로오스 발레레이트(cellulose valerates), 셀룰로오스 포르메이트(cellulose formates), 및 이들의 공중합체를 언급할 수 있으며, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 공중합체에는 아세테이트-프로피오네이트 또는 부티레이트 또는 발레레이트 또는 포르메이트 및 이와 유사한 것이 포함되며, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다. 본 발명에 대한 아래의 설명은 셀룰로오스 아세테이트의 경우를 참조한 것이나, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.
- <12> 전처리 및 셀룰로오스 에스테르 제조 과정(100)은 목재 펠프(110)가 아세트산 무수물(acetic anhydride)과 반응하여 셀룰로오스 아세테이트(120)을 형성하는 제조 공정의 일부를 말한다. 목재 펠프(110)는 모든 등급의 목재 펠프를 포함한다. 면 린터 및 "아세테이트" 등급 목재들이 아닌, 낮은 등급의 목재 펠프는 본 발명의 제조 공정에서 가장 큰 이득을 가질 수 있다. 이러한 낮은 등급으로는 앞서 언급한 "비스코스" 및 "종이/보풀"을 포함하며, 보다 일반적으로는 알파 셀룰로오스의 함량이 95% 미만이고, 불순물의 함량은 5%보다 높은 펠프를 포함한다. 셀룰로오스 아세테이트는 치환도가 2.1 내지 2.7의 범위인 셀룰로오스 아세테이트 폴리머를 말한다.
- <13> 상기 제조 과정(100)은 2 단계로 나눌 수 있다: 펠프 전처리 단계(130) 및 셀룰로오스 아세테이트 제조 단계(140)이다. 펠프 전처리 단계(130)는 펠프(110)를 부식제로 처리하고 이어서 불순물을 제거하기 위해 물 및 산으로 세척하는 것을 말한다. 이러한 제조 과정은 2005년 6월 16일에 출원된 미국 특허 출원 제11/155133호에 완전히 설명되어 있으며, 본 명세서에서 이를 참조한다. 일반적으로, 상기 전처리 단계는 다음을 포함한다: 목재 펠프를 부식제 용액(예를 들면, NaOH, KOH 및 이들의 혼합과 같은 알칼리 금속 수산화물 용액(alkali metal hydroxide solution)이나, 이에 한정되는 것은 아님)과 혼합하는 단계, 상기 용액으로부터 상기 펠프를 분리하고 케이크(cake)를 형성하는 단계, 물로 상기 케이크를 세척하는 단계, 및 에스테르화에 적합한 펠프를 얻기 위하여 상기 케이크를 산 용액(예를 들면, 아세트산 용액)으로 세척하는 단계이다.
- <14> 셀룰로오스 아세테이트 제조 단계(140)는, 예를 들어, 셀룰로오스 트리아세테이트(cellulose triacetate)를 형성하기 위하여 아세트산 무수물과 앞서 이루어진 전처리 단계(130)로부터의 펠프를 반응(아세틸화 또는 보다 일반적으로 에스테르화)시키고, 이어서 셀룰로오스 아세테이트(치환도 2.1 내지 2.7)를 형성하기 위해 몇몇이 아세틸기를 제거(가수 분해 또는 보다 일반적으로 탈에스테르화)하는 것을 말한다. 이 단계는 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 기술을 가지는 자에게 잘 알려져 있다.
- <15> 아래에서 설명되고 있는 부식제 재활용 과정(200) 및 산 재활용 과정(300)에서, 헤미셀룰로오스는 일차적으로 제거되는 불순물 성분이다; 다른 불순물들도 또한 제거될 수 있다.
- <16> 부식제 재활용 과정(200)은 전처리 단계(130) 동안에 상기 펠프로부터 제거된 용해된 화합물들(예를 들어, 헤미셀룰로오스)를 함유하는 부식제 용액이 불순물들을 제거하기 위하여 처리됨으로써, 상기 부식제가 전처리 단계(130)로 다시 재활용될 수 있게 하는 제조 방법 중 일부 과정을 말한다. 이 과정에 대해서는 아래에서 보다 상세히 설명하기로 한다.
- <17> 부식제 용액은 강한 알칼리 재료로 형성된 부식제 용액을 모두 포함하며, 가성 소다(caustic soda) 또는 수산화나트륨(sodium hydroxide) 또는 수산화칼륨(potassium hydroxide) 또는 이들의 혼합물로 형성될 수 있다. 상기 부식제 용액은 부식제가 1 내지 50 중량% 포함되며, 본 발명의 다른 일 실시예에서는 부식제가 1 내지 18 중량%일 수 있다.
- <18> 부식제 재활용 과정(200)은 두 개의 주요 구성으로 나누어질 수 있다: 여과 단계(210) 및 부식제 복구 단계(220)이다. 각 단계는 아래에서 보다 상세히 설명된다.
- <19> 본 발명의 일 실시예에서, 여과 단계(210)는, 전-여과(pre-filtration) 단계(212) 및 나노-여과(nano-filtration) 단계(214)를 포함한다. 각 여과 단계는 선택적이다.

- <20> 전-여과 단계(212)는 이후의 나노-여과 단계에 유해할 수 있는 불용성 셀룰로오스 미세 입자 및 섬유(insoluble cellulose fines and fibers)를 제거하고 약 5 마이크론 또는 그 이상의 크기를 가지는 입자들의 통행(passage)을 예방하기 위하여 설계된다. 전-여과 단계(212)는 어떠한 종류의 통상적인 필터라도 가능하며 부식(caustic) 환경을 견딜 수 있는 재료로 만들어질 수 있다. 전-여과 단위의 예로는 백(bag) 필터, 리본(ribbon) 필터, 압력 잎(pressure leaf) 필터, 자가-세정(self-cleaning) 또는 백-수세식(back-flushable) 필터, 및 원심분리기와 같은 다른 액체/고체 분리 장비가 포함되며, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.
- <21> 나노-여과 단계(214)는 보다 경제성이 있는 방식으로 이후 단계에서 제거하기 위해 상기 부식제로부터 불순물을 농축하여 보다 작은 부피의 흐름으로 만들기 위한 것이다. 상기 나노-여과는 한외여과 범위(ultrafiltration range) 및 역삼투 범위(reverse osmosis range) 사이에 놓인 재료를 위한 분리 테크닉을 말한다. 나노-여과는 분자량이 150 내지 500 그램/몰보다 큰 유기 화합물들에 대해서는 훌륭한 거절 비율(rejection rate)을 가진다. 이것은 나노-여과가 상기 전처리 단계(130)로부터 상기 부식제 용액 내에서 발견되는 대부분의 불순물을 제거하는 훌륭한 방법이 되게 한다. 상기 나노-여과 단계(214)를 거친 (또는 투과한(permeate)) 부식제 용액의 약 80 내지 90%는 부식제 공급부(caustic supply)(132)을 통해 곧바로 상기 전처리 단계(130)로 되돌려져서 재활용될 수 있다.
- <22> 본 발명의 일 실시예에서, 나노-여과 단계(214)는 아래 특징을 더 가질 수 있다. 나노-여과막(nano-filtration membranes)은 상기 부식제 용액의 높은 온도를 견딜 수 있는 한 본 발명이 속하는 기술 분야에 알려진 것이 사용될 수 있다. 대표적인 막은, 예를 들어, 폴리술폰(polysulfone), 폴리에테르 술폰(polyether sulfone), 폴리비닐리덴 플루오라이드(polyvinylidene fluoride), 폴리테트라플루오로에틸렌(polytetrafluoroethylene), 폴리프로필렌(polypropylene) 및 이들의 혼합물들로 만들어질 수 있다. 작동 압력(operating pressure)은 상기 막을 통해 충분한 흐름(flow)을 제공할 정도로 충분히 높으며, 본 발명의 일 실시예에서 유체 정역학 작동 압력(hydrostatic operating pressure)은 대략 100 psig 내지 대략 500 psig이며, 본 발명의 다른 일 실시예에서는 대략 300 psig 내지 450 psig이다. 나노-여과 단위의 배열(configuration of nano-filtration unit)은 나권형 막(spiral wound membranes), 중공사의 관 배열(tubular arrays of hollow fibers) 및 이와 유사한 것들일 수 있다.
- <23> 상기 부식제 복구 단계(220)는 상기 부식제가 상기 전처리 단계(130)로 재활용되어 되돌려질 수 있도록, 상기 여과 단계(210)에 의해 생산된 농축액으로부터 불순물을 제거하기 위한 것이다. 상기 농축액은 상기 여과 단계에 들어가는 상기 부식제의 대략 10 내지 20%를 포함하며, 부식제 용액 및 불순물을 포함한다. 본 발명의 일 실시예에서, 상기 불순물은 상기 부식제 용액(216)으로부터 침전된다.
- <24> 침전 단계(216)에서, 상기 여과 단계(210)로부터의 불순물을 포함하는 상기 부식제 용액은 공급부(supply)(226)로부터의 침전제(precipitating agent)와 접촉된다. 상기 침전제는 모든 종류의 알코올, 케톤 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 가장 적합한 알코올은 1 내지 4개의 탄소를 함유하는 알콜군에 속하는 것이다. 본 발명의 일 실시예에서, 메탄올 및/또는 에탄올이 사용될 수 있다. 메탄올이 사용되는 실시예에서, 침전은 대기압 하에서 64°C까지 증가된 온도 하에서 수행될 수 있다. 메탄올/부식제 용액의 중량비율은 0.8 내지 20:1일 수 있으며, 다른 실시예에서는 3:1, 또는 다른 실시예에서는 1:1일 수 있다. 케톤으로는 아세톤(acetone), 메틸 에틸 케톤(methyl ethyl ketone), 디이소부틸 케톤(diisobutyl ketone), 메틸 아밀 케톤(methyl amyl ketone), 및 이와 유사한 것들이 포함되며, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다. 침전은 교반(stirring)과 함께 또는 교반 없이 수행될 수 있다. 상기 침전으로 생성된 혼탁액(suspension)은 24시간까지 상태가 유지(hold up)될 수 있으나, 다른 실시예에서는 4시간까지 유지될 수도 있다. 본 발명의 일 실시예에서, 침전은 응집제(flocculants)(예를 들어, Ca(OH)₂)를 사용하거나 또는 슬러지 재순환(sludge recirculation)에 의하여 향상(향상된 핵생성(nucleation))에 의해 침전이 가속화됨된다.
- <25> 분리 단계(218)에서는 상기 침전 단계(216)에서 생성된 상기 혼탁액이 고체 흐름(a solid stream)(222) 및 액체(부식제/알코올) 흐름(a liquid stream)으로 나누어진다. 상기 고체 흐름(222)은 상업적 사용 또는 어떤 통상적인 방식으로 처분되기 위하여 복구(recover)될 수 있다. 상기 액체 흐름은 아래에 설명되는 추가적인 공정을 위해 보내진다. 본 발명의 일 실시예에서, 상기 분리 단계(218)는 어떤 통상적인 고체/액체 장비, 예를 들어, 원심 분리기(centrifuge), 진공 여과기(vacuum filtration), 및 압력 여과기(pressure filtration)와 같은 장비를 사용함으로써 달성될 수 있다.
- <26> 분리 단계(224)에서, 상기 단계(218)로부터의 상기 부식제/알코올 흐름은 부식제 흐름 및 알코올 흐름으로 분리된다. 본 발명의 일 실시예에서, 분리 단계(224)는 진공 하에서 또는 진공 없이 증류(distillation)에 의해 달

성된다. 이러한 종류는 통상적인 것이며 본 발명이 속하는 기술 분야에 잘 알려진 것이다. 생성된 상기 알코올 흐름은 알코올 공급부(alcohol supply)(226)를 통하여 침전 단계(216)로 곧바로 재활용되어 되돌려질 수 있다. 생성된 상기 부식제 흐름은 아래에 설명되는 추가적인 공정들을 더 거칠 수 있다.

- <27> 최종 불순물 제거 단계(228)에서, 분리 단계(224)로부터 부식제 내에 있는 불순물들이 제거된다. 상기 최종 분리 단계에서, 불순물들은 도면에 도시된 추출 기법, 또는 도시되지는 않았으나 흡착 기법(예를 들면, 탄소계 물질(예를 들어, 활성탄(activated carbon))을 사용한 흡착), 또는 고분자계(예를 들면, 약간 교차 결합된(cross-linked), 거대분자 폴리스трен 및 폴리아크릴 흡착제(macromolecular polystrenes and polyacrylics adsorbents)를 사용)에 의해 제거될 수 있다.
- <28> 추출 기법에서, 공급부(230)로부터의 추출제가 상기 부식제 용액과 혼합되어 추출제/불순물 층(agent/impurities layer)과 부식제 용액 층(caustic solution layer)을 형성한다. 상기 형성된 층은 후자부터 옮겨 부어질(decant) 수 있다. 대표적인 추출제로는, 헥산(hexane), 펜坦(pentane), 헵坦/heptane, 및 이들의 혼합물이 포함되나, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다. 추출제와 부식제의 대표적인 혼합 비율은 일 실시예에서 0.2:1 내지 10:1이며, 다른 일 실시예에서 0.5 내지 5:1이다. 대표적인 혼합 조건으로는, 광범위 혼합(extensive mixing), 및 대략 10분 동안의 교반이 69°C까지의 온도 하에서 이루어지는 것이 포함되나, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 부식제 용액은 부식제 공급부(132)를 통해 상기 전처리 단계(130)로 곧바로 재활용되어 되돌려질 수 있다. 만약 필요하다면, 상기 침전제/불순물 층은, 예를 들어, 잘 알려진 중발 및 농축 방식에 의하여 정화(232)될 수 있다(예를 들어, DME (디클로로메탄, dichloromethane) 추출물의 0.2% 또는 그 이상에 도달할 때 불순물의 제거).
- <29> 산 재활용 과정(300)은 산의 재활용을 제공하며, 이는 선택적인 부분으로 상기 펄프 전처리 단계(130)의 부식제 세척 단계에서 충분히 불순물들이 제거될 경우에는 필요하지 않을 수 있다. 본 발명의 일 실시예에서, 산 용액은 아세트산 및 물을 포함한다. 본 발명의 일 실시예에서, 산 복구 단계(acid recovery step)(300)는 상기 전처리 단계(130)로부터의 상기 산 흐름(예를 들어, 10 내지 40 중량%의 산, 60 내지 90 중량%의 물 및 불순물을 여분으로 포함하고 있음)으로부터 산을 직접적으로 중류하는 것일 수 있다. 본 발명의 다른 일 실시예에서, 산 복구 단계(300)는 고체 제거(solids removal)를 하고 다음으로 용매와 함께 산을 추출하고 산/용매 혼합물을 분리하는 것일 수 있다. 상기 후자의 실시예는 아래에 보다 상세히 설명된다.
- <30> 산 재활용 과정(300)은 세 개의 주요 구성 요소로 나누어질 수 있다: 여과 단계(310)(선택적임), 산 여과 복구 단계(320), 및 산 농축 복구 단계(330)(선택적임)이다. 각 단계는 아래에서 보다 상세히 설명된다.
- <31> 본 발명의 일 실시예에서, 여과 단계(310)는 전-여과 단계(312) 및 나노-여과 단계(314)를 포함한다. 각 여과 단계는 선택적이다.
- <32> 상기 전-여과 단계(312)는 이후에 이어지는 나노-여과 단계에서 유해할 수 있는 불용성 셀룰로오스 미세 입자 및 섬유(insoluble cellulose fines and fibers)를 제거하고 약 5 마이크론 또는 그 이상의 크기를 가지는 입자들의 통행(passage)을 예방하기 위하여 설계된다. 전-여과 단계(212)는 어떠한 종류의 통상적인 필터라도 가능하며 산성 조건(acidic condition)을 견딜 수 있는 재료로 만들어질 수 있다. 대표적인 전-여과 단위(prefiltration unit)로는 백(bag) 필터, 리본(ribbon) 필터, 압력 잎(pressure leaf) 필터, 자가-세정(self-cleaning) 또는 백-수세식(back-flushable) 필터, 및 원심분리기와 같은 다른 액체/고체 분리 장비가 포함되며, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.
- <33> 나노-여과 단계(314)는 보다 경제성이 있는 방식으로 이후 단계에서 제거하기 위해 상기 부식제로부터 불순물을 농축하여 보다 작은 부피의 흐름(stream)으로 만들기 위한 것이다. 상기 나노-여과는 한외여과 범위(ultrafiltration range) 및 역삼투 범위(reverse osmosis range) 사이에 놓인 재료를 위한 분리 테크닉을 말한다. 나노-여과는 분자량이 150 내지 500 그램/몰보다 큰 유기 화합물들에 대해서는 훌륭한 거절 비율(rejection rate)을 가진다. 이것은 나노-여과가 상기 전처리 단계(130)로부터 상기 산 용액 내에서 발견되는 대부분의 불순물들을 제거하는 훌륭한 방법이 되게 한다.
- <34> 본 발명의 일 실시예에서, 나노-여과 단계(314)는 아래와 같은 특징을 더 가질 수 있다. 나노-여과 막은 산 용액의 증가된 온도를 견뎌낼 수 있는 한, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 알려진 것이 사용될 수 있다. 대표적인 막은, 예를 들어, 폴리суلفون(polysulfone), 폴리에테르 술폰(polyether sulfone), 폴리비닐리덴 플루오라이드(polyvinylidene fluoride), 폴리테트라플루오로에틸렌(polytetrafluoroethylene), 폴리프로필렌(polypropylene) 및 이들의 혼합물들로 만들어질 수 있다. 본 발명의 일 실시예에서, 작동 온도(operating

temperature)는 대략 70°C 또는 그 이상이다. 작동 압력(operating pressure)은 상기 막을 통해 충분한 흐름(flow)을 제공할 정도로 충분히 높으며, 본 발명의 일 실시예에서 유체 정역학 작동 압력(hydrostatic operating pressure)은 대략 100 psig 내지 대략 500 psig이며, 본 발명의 다른 일 실시예에서는 대략 300 psig 내지 450 psig이다. 나노-여과 단위의 배열(configuration of nano-filtration unit)은 나권형 막(spiral wound membranes), 중공사의 관 배열(tubular arrays of hollow fibers) 및 이와 유사한 것들일 수 있다.

<35>

산 여과 복구 단계(320)는 물로부터 산을 분리하기 위해 사용된다. 본 발명의 일 실시예에서, 산은 용매 추출 단계(316)에 의해 물로부터 분리되고, 다음으로 물/용매 흐름의 종류(318) 및 산/용매 흐름의 종류(322) 단계가 이어진다. 여과 단계(310)로부터의 산/물 여과액은 용매 공급부(solvent supply)(324)로부터의 용매와 접촉한다. 용매는 어떠한 종류의 용매라도 또는 산과 혼화성인(miscible) 용매들의 혼합물도 가능하나, 최소의 물 용해도(minimal water solubility)를 가진다. 대표적인 용매로는 벤젠(benzene), 디에틸 에테르(diethyl ether), 디이소부틸 케톤(diisobutyl ketone), 에틸 아세테이트(ethyl acetate), 메틸 아밀 케톤(methyl amyl ketone), 메틸 에틸 케톤(methyl ethyl ketone), 메틸 t-부틸 에테르(methyl t-butyl ether (MTBE)), C-6 하이드로카본(C-6 hydrocarbons), 이소프로필 아세테이트(isopropyl acetate), 이소부틸 아세테이트(isobutyl acetate), 이소프로필 에테르(isopropyl ether)가 포함되나, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

<36>

용매/물 흐름의 종류(318)는 혼합물을 물(318a) 및 용매로 분해하며, 후자는 용매 공급부(324)로 재활용되어 되돌려질 수 있다. 상기 종류는 통상적인 것이다.

<37>

용매/산 흐름의 종류(322)는 혼합물을 산 및 용매로 분해하며, 전자는 산 공급부(134)로 재활용되어 되돌려질 수 있다. 상기 종류는 통상적인 것이다. 상기 용매는 또한 나머지 물(residual water)을 포함할 수 있으며 공급부(324)로 재활용되어 되돌려질 수 있다.

<38>

산 농축 복구 단계(330)는 만일 필요하다면, 상기 여과 단계(310)로부터 산 용액을 형성하는 불순물들을 분리하는데 사용된다. 본 발명의 일 실시예에서, 상기 산 농축 복구 단계(330)는 두 개의 구성 요소로 나누어질 수 있다: 농축액으로부터 불순물의 제1 제거 단계(326), 및 농축액으로부터 불순물의 제2 제거 단계(328)이다.

<39>

상기 불순물의 제1 제거 단계(326)는 불순물의 용매 추출(326a)을 활용할 수 있다. 앞서 설명한 부식제 복구 흐름에서와 같이, 추출제(326b)가 통상적인 방식으로 불순물들을 제거하기 위해 사용된다. 대표적인 추출제로는, 헥산, 펜탄, 헵탄, 및 이들의 혼합물이 포함되나, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다. 추출제와 부식제의 대표적인 혼합 비율은 일 실시예에서 0.2:1 내지 10:1이며, 다른 일 실시예에서 0.5 내지 5:1이다. 대표적인 혼합 조건으로는, 광범위 혼합(extensive mixing), 및 대략 10분 동안의 교반이 69°C까지의 온도 하에서 이루어지는 것이 포함되나, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다. 그 이후 이루어지는 추출제의 복구(326c)는 통상적인 방식으로 달성될 수 있다.

<40>

불순물의 제2 제거 단계(328)는 증발 또는 증류 기법(328a)을 사용할 수 있다. 제거 단계(328)는 모든 헤미셀룰로오스 또는 이전의 단계들에 의해 넣어진 다른 불순물들을 제거하도록 수행된다. 불순물이 상대적으로 적은 흐름은 상기 추출 단계(316)에 의해 재활용되어 되돌려질 수 있다. 다른 흐름은 건조하도록 증발되거나(evaporated to dryness) 또는 화학적 중화(chemical neutralization) 과정(328b)을 거칠 수 있다; 두 가지 모두는 통상적인 방식으로 수행될 수 있다. 화학적 중화 과정은 수산화 나트륨(sodium hydroxide), 산화칼슘(calcium oxide), 수산화칼슘(calcium hydroxide), 산화마그네슘(magnesium oxide), 수산화마그네슘(magnesium hydroxide), 및 이들의 혼합물들과 같은 328c로부터의 중화제(neutralization agents)를 사용함으로써 달성될 수 있다. 상기 중화 작용에 의해 생성된 아세트산염으로부터 아세트산의 해방은 강산 및 여과(328d)를 이용함으로써 달성될 수 있다. 이러한 강산으로는 황산, 질산, 염산 및 이들의 혼합이 포함되나, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

<41>

본 발명은 본 발명의 사상 및 핵심적 특징들로부터 벗어나지 않고 다른 형태로도 실시될 수 있으며, 이에 따라 본 발명의 범주는 상술된 설명뿐만 아니라 첨부된 청구항들을 참조하여 해석되어야 할 것이다.

산업상 이용 가능성

<42>

셀룰로오스 에스테르의 제조 방법이 기술된다. 상기 제조 방법은 부식제 또는 산 또는 두 가지 모두로 불순물을 제거하기 위한 펄프의 전처리 단계, 상기 전처리된 펄프를 에스테르화하는 단계, 및 상기 전처리 단계로부터의 상기 부식제 또는 산 또는 두 가지 모두를 재활용하는 단계를 포함함으로써, 경제성이 향상될 수 있다.

도면의 간단한 설명

<8> 본 발명을 설명하기 위한 목적으로, 현재로서 바람직한 형태의 도면이 개시되고 있다. 그러나, 본 발명이 도시된 배치나 구조에 한정되지 않음이 이해되어야 할 것이다.

<9> 도 1은 본 발명의 일 실시예를 설명하는 순서도이다.

도면

도면1

