



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년08월07일
(11) 등록번호 10-1765735
(24) 등록일자 2017년08월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C01B 11/02 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2012-7018024

(22) 출원일자(국제) 2011년01월14일

심사청구일자 2015년12월16일

(85) 번역문제출일자 2012년07월11일

(65) 공개번호 10-2012-0128608

(43) 공개일자 2012년11월27일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2011/050430

(87) 국제공개번호 WO 2011/086147

국제공개일자 2011년07월21일

(30) 우선권주장

10150944.6 2010년01월18일

유럽특허청(EPO)(EP)

61/295,881 2010년01월18일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

WO2007079287 A2*

US04105751 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

아크조 노벨 케미칼즈 인터내셔널 비.브이.

네덜란드 엔엘-6824 비엠 아른헴 벨페르베그 76

(72) 발명자

펠린 칼레 한스 토마스

스웨덴 에스-442 53 이테르비 테그스키테가탄 2

(74) 대리인

유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 7 항

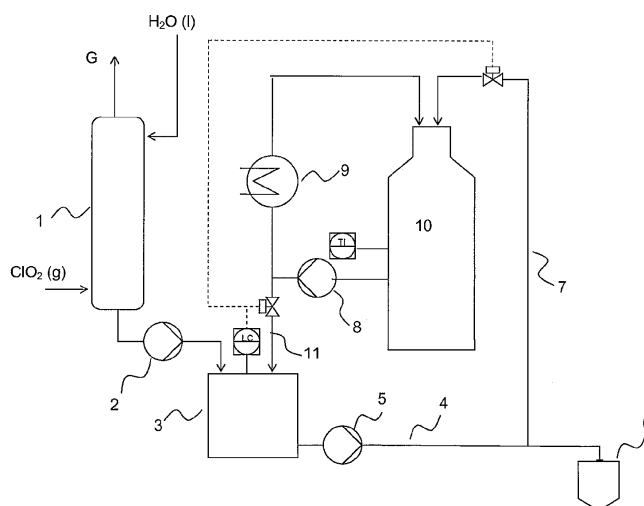
심사관 : 양정화

(54) 발명의 명칭 이산화염소의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은, 이산화염소를 포함하는 수용액을 형성하는 단계, 이산화염소를 포함하는 상기 수용액의 적어도 일부를 60분 미만의 평균 체류 시간 내에 최종 용도로 이송하는 단계, 및 이산화염소를 포함하는 상기 얻어진 수용액의 일부를 하나 이상의 저장 탱크 내에 유지시키는 단계를 포함하는, 이산화염소의 제조 방법에 관한 것이다.

대표도



명세서

청구범위

청구항 1

수성 반응 매체에서 환원제로서 메탄올을 사용하여 염소산염 이온을 환원시켜 이산화염소를 제조하는 방법으로서,

- 이산화염소를 포함하는 가스를 수성 반응 매체로부터 배출시키고, 상기 가스로부터 이산화염소를 수중에 흡수 시킴으로써, 이산화염소를 포함하는 수용액을 형성하는 단계,
- 이산화염소를 포함하는 상기 수용액의 적어도 일부를 30분 미만의 평균 체류 시간 내에 최종 용도(end-application)로 이송하는 단계,
- 이산화염소를 포함하는 상기 얻어진 수용액의 일부를 하나 이상의 저장 탱크 내에 유지시키는 단계, 및 상기 하나 이상의 저장 탱크 내의 이산화염소를 포함하는 상기 수용액을 탱크로 이송되는 이산화염소를 포함하는 수용액의 온도보다 낮은 온도로 유지시키는 단계

를 포함하고,

상기 수용액으로부터 이산화염소 가스를 스트리핑한 다음, 이산화염소를 수중에 흡수시켜 정제된 수용액을 얻고, 이 수용액을 하나 이상의 저장 탱크로 이송함으로써, 상기 하나 이상의 저장 탱크로 이송되는 이산화염소를 포함하는 상기 수용액이, 상기 탱크에 유입되기 전에 정제되는, 이산화염소의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 하나 이상의 저장 탱크 내의 평균 체류 시간이 1일 내지 8주인, 이산화염소의 제조 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

이산화염소를 포함하는 상기 수용액을 펌프 탱크로 이송하는 단계, 및 상기 수용액의 적어도 일부를 상기 펌프 탱크로부터 상기 최종 용도로 이송하는 단계를 추가로 포함하는, 이산화염소의 제조 방법.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 펌프 탱크 내의 평균 체류 시간이 상기 하나 이상의 저장 탱크 내의 평균 체류 시간보다 짧은, 이산화염소의 제조 방법.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 펌프 탱크 내의 평균 체류 시간이 1분 내지 40분인, 이산화염소의 제조 방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

이산화염소를 흡수하기 위해 사용되는 물의 온도가 0℃ 내지 16℃인, 이산화염소의 제조 방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 하나 이상의 저장 탱크 내의 이산화염소를 포함하는 상기 수용액의 온도가 0℃ 내지 12℃로 유지되는, 이

산화염소의 제조 방법.

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 이산화염소의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 이산화염소의 제조 방법에는 여러 가지가 있다. 상업적으로 이용되는 가장 큰 규모의 방법은 제지 공장에서 실행되는 것으로, 산성 수성 반응 매체 중에서 알칼리 금속 염소산염을 과산화수소, 메탄올, 염화물 이온 또는 이산화황과 같은 환원제와 연속적으로 반응시켜 이산화염소를 형성하고, 이것을 반응 매체로부터 가스로서 배출한 다음 물에 흡수시키고, 통상 펄프 표백인 최종 용도에 사용되기 전에 저장 탱크로 이송하는 단계를 포함한다. 그러한 방법의 개요는 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Chlorine Oxides and Chlorine Oxygen Acids, DOI: 10.1002/14356007.a06_483.pub2, Article Online Posting Date: April 15, 2010, p. 17-25에서 찾아볼 수 있다.

[0003] 한 가지 방법에 있어서, 반응 매체는 1기압 미만의 압력에서 비등 조건 하에 1개의 반응 용기에서 유지되고, 산의 알칼리 금속염이 침전되어 염 케익(salt cake)으로서 배출된다. 그러한 방법의 예는 미국특허 5091166호, 5091167호, 5366714호, 5770171호, 및 국제특허 출원공보 WO 2006/062455에 기재되어 있다. 염 케익은 미국특허 5674466호 및 6585950호에 기재된 바와 같이 물이나 또 다른 용매로 세척될 수도 있다.

[0004] 또 다른 방법에 있어서, 반응 매체는 비-결정화 조건 하에, 일반적으로 1기압 미만의 압력에서 유지된다. 대부분의 경우에, 제1 반응 용기로부터 인출된 반응 매체는 이산화염소를 제조하기 위한 추가적 반응용 제2 반응 용기로 이송된다. 최종 반응 용기로부터 인출된 반응 매체는, 통상 잔류산(residual acid)이라 지칭되는 것으로, 산, 산의 알칼리 금속염, 및 일반적으로 약간의 미반응 알칼리 금속 염소산염을 함유한다. 잔류산은 때로는 적어도 부분적으로 펄프화 공정에 사용될 수 있다. 비-결정화 이산화염소 생성 공정은 특허문헌 EP 612686, WO 2006/033609, JP 03-115102 및 JP 88-008203에 기재되어 있다.

[0005] 미국특허 4129484호, 5478446호, 5487881호, 5858322호 및 6322690호에 기재되어 있는 바와 같이, 인출된 반응 매체 또는 용해된 염 케익을 전기화학적으로 처리하는 방법도 개시되어 있다.

[0006] 정수 용도 또는 소형 표백 플랜트와 같은 소규모 이산화염소의 생성 공정에 있어서, 이산화염소는 통상 반응기에서 수성 반응 매체로부터 분리되지 않는다. 대신에, 이산화염소, 염, 과량의 산 및 선택적으로 미반응 염소산염을 포함하는 생성물 스트림이 반응기로부터 인출되고, 통상 이덕터(eductor) 또는 흡수탑에서 희석된다. 희석된 생성물 스트림은 직접 사용되거나 기체 및 액체 성분이 분리된 후 사용될 수 있다. 그러한 방법의 예는 미국특허 2833624호, 4534952호, 5895638호, 6387344호, 6790427호 및 미국특허 공개공보 2004/0175322호, 2003/0031621호, 2005/0186131호, 2006/0133983호, 2007-0116637호 및 2007-0237708호에 기재되어 있다.

[0007] 일반적으로 이산화염소의 제조 속도를 수요의 변동에 맞출 정도로 충분히 신속하게 제어하는 것은, 특히 제지 공장에서 표백 플랜트에 이산화염소를 공급하는 것과 같은 대규모 유닛에 있어서는 어렵다. 또한, 이산화염소 제조의 중단이 일어날 수도 있는데, 이산화염소가 사용되는 표백 플랜트를 신속히 정지시키는 것은 매우 어렵고 비용이 많이 든다. 이러한 이유에서, 전형적으로는 6~14시간의 가동에 대응하는 비교적 큰 저장 탱크가 일반적으로 사용된다. 그러나, 저장 탱크에서는 화학 반응 및 탈기(degassing)로 인해 이산화염소의 손실이 생긴다. 탈기로 인한 것은 회수될 수 있지만, 화학 반응으로 인한 손실이 더 크고 회수할 수 없는 것이 보통이다.

[0008] 이산화염소의 손실률은 저장 탱크에서의 시간에 비례하지 않고, 손실률이 시간이 경과함에 따라 감소되는 것으로 밝혀졌다. 그러므로, 대부분의 손실은 저장의 초기, 즉 처음 수 시간 내에 일어난다. 따라서, 저장 시간을 단축함으로써 손실이 감소될 것이고, 궁극적으로 저장 시간을 갖지 않으면, 최종 용도로의 배관에서 불가피하게 일어나는 정도로 손실이 최소화될 것이다. 반면에, 이산화염소 용액이 더 긴 시간, 예를 들면 여러 주일 동안 저장되면, 손실률은 더욱 더 작아진다. 이러한 사실을 감안하여, 수요의 변동, 공정의 불균일 및 저장에 대한 요건에 맞출 수 있으면서도, 이산화염소의 전체적 손실을 낮출 수 있는 이산화염소의 제조 방법을 제공하는 것이 가능한 것으로 밝혀졌다.

[0009] 또한, 수용액 중 이산화염소의 손실률은 이산화염소의 농도, 불순물의 농도와 타입 및 온도의 함수인 것으로 밝혀졌다. 따라서, 불순물이 적고, 용액의 온도가 낮을수록, 더 큰 안정성을 예상할 수 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명의 목적은 이산화염소의 제조 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명은, 환원제로서 메탄올을 사용하여 염소산염 이온으로부터 이산화염소를 제조하는 방법에 관한 것으로, 상기 방법은 이산화염소를 포함하는 수용액을 형성하는 단계, 이산화염소를 포함하는 수용액의 적어도 일부를 60분 미만의 평균 체류 시간 내에 최종 용도로 이송하는 단계, 및 이산화염소를 포함하는 얻어진 수용액의 일부를 하나 이상의 저장 탱크 내에 유지시키는 단계를 포함한다. 이산화염소를 포함하는 수용액의 적어도 일부는 매우 짧은 체류 시간을 가지므로, 이산화염소의 손실을 최소화할 수 있다.

[0012] 이산화염소를 포함하는 수용액을 이하에서는 이산화염소수(chlorine dioxide water)로 지칭할 수도 있다. 그러나, 이산화염소수는 이산화염소 제조로부터의 부산물 또는 다른 불순물, 예를 들면 이산화염소의 흡수에 사용되는 공정수와 같은 원재료로부터 유래하는 다른 성분을 포함할 수 있다는 것을 이해해야 한다.

[0013] 60분 미만의 평균 체류 시간 내에 최종 용도에 사용되는 이산화염소수는 이하에서 최종 용도에 직접 사용되는 이산화염소수로 지칭될 수 있다. 평균 체류 시간은, 예를 들면 흡수 장치에서, 이산화염소를 포함하는 수용액이 형성되는 시점부터 최종 용도에 사용되는 시점까지 계산된다. 평균 체류 시간은 바람직하게는 30분 미만 또는 15분 미만, 또는 심지어 10분 미만이다. 체류 시간은 가능한 한 짧을수록 유리하지만, 실제적 이유에서, 예를 들면 배관의 길이 등에 따라, 보통은 1분 또는 5분 이상이다.

[0014] 이산화염소의 최종 용도는, 예를 들면, 표백 또는 정수일 수 있다. 본 발명은, 펄프 표백에 사용될 때 통상적인 2~100톤/일과 같은 대규모로 이산화염소가 제조되는 경우에 특히 유리하다.

[0015] 상기 공정은 바람직하게는 연속적으로 가동된다. 얻어지기는 하지만 직접 최종 용도에 사용되지는 않는 이산화염소수는 바람직하게는 하나 이상의 저장 탱크로 이송된다. 이산화염소의 수요가 높을 때, 얻어진 이산화염소를 포함하는 수용액 전체가 직접 최종 용도로 이송될 수 있고, 필요할 경우에는, 저장 탱크로부터 이산화염소가 보충될 수 있다. 반면에, 이산화염소의 수요가 낮을 때에는, 얻어진 이산화염소를 포함하는 수용액의 일부는 저장 탱크로 이송될 수 있다. 또한, 이산화염소의 제조 공정이 중단되는 경우에, 최종 용도는 하나 이상의 저장 탱크로부터의 이산화염소를 사용하여 계속 진행될 수 있다. 마찬가지로, 최종 용도가 정지되면, 얻어진 이산화염소를 포함하는 수용액 전체는, 이산화염소에 대한 수요가 다시 있을 때까지 하나 이상의 저장 탱크로 이송될 수 있고, 또는 이산화염소 제조는 제어된 방식으로 정지될 수 있다.

[0016] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 방법은 저장 탱크에 유입되기 전에 하나 이상의 저장 탱크로 이송되는 이산화염소를 포함하는 수용액을 정제하는 단계를 추가로 포함한다. 정제 공정은, 예를 들면 공기 또는 다른 불활성 가스를 취입함으로써 상기 수용액으로부터 이산화염소 가스를 스트리핑(stripping)하고, 이어서 이산화염

소를 물에 흡수시켜 정제된 수용액을 얻고 이것을 하나 이상의 저장 탱크로 이송하는 단계를 포함할 수 있다. 대안적으로, 스트리핑된 이산화염소는 하나 이상의 저장 탱크 내의 이산화염소수에 직접 흡수시킬 수 있다. 정제 공정은 스트리핑 이전에 수용액의 pH를 예를 들면 6 내지 8 범위까지 증가시키는 단계를 포함할 수 있다. pH는 임의의 종류의 알칼리성 물질, 예를 들면 수산화나트륨과 같은 알칼리 금속 수산화물을 첨가함으로써 증가시킬 수 있다.

- [0017] 수용액을 정제함으로써 저장 안정성이 증대될 수 있다. 제거될 수 있는 불순물의 예로는 포름산, 원소 상태의 염소, 무기염 등이 포함된다.
- [0018] 1개보다 많은 탱크가 사용되는 경우에, 이산화염소를 포함하는 정제된 수용액은 제1 저장 탱크로 이송되고, 정제되지 않는 수용액은 제2 및 선택적으로는 추가의 저장 탱크로 이송될 수 있다. 그 경우, 제1 저장 탱크 내의 이산화염소는 매우 높은 저장 안정성을 가질 것이고, 주로 이산화염소 제조가 더 장시간 중단되는 경우에 사용될 수 있고, 한편, 제2 및 추가의 저장 탱크 내의 이산화염소는 수요 및 제조의 변동을 수용하는 데 사용될 수 있다. 제1 저장 탱크 내의 이산화염소는 매우 순수한 이산화염소를 필요로 하는 용도에 사용될 수도 있다.
- [0019] 하나 이상의 저장 탱크는 바람직하게는 최종 용도에서의 6~14시간 총소비에 대응하는 총 크기를 가진다. 상기 방법은, 예를 들면, 상기 하나 이상의 저장 탱크에서의 평균 체류 시간이 1일 내지 8주일 이상, 또는 1주일 내지 5주일이 되도록 가동될 수 있다. 저장 탱크에서 장시간 체류하는 것이 유리한데, 그 이유는 제조된 이산화염소의 대부분이 불필요하게 지연되지 않고서 최종 용도로 이송될 수 있기 때문이다.
- [0020] 상기 하나 이상의 저장 탱크로 유입되는 이산화염소수의 양이 대부분의 경우에 매우 적기 때문에, 제조되는 이산화염소수 전부가 하나 이상의 저장 탱크로 이송되는 종래의 제조 플랜트보다 적은 에너지를 소비하도록 낮은 온도로 유지될 수 있다. 따라서, 하나 이상의 저장 탱크 내 이산화염소수를 그 탱크로 이송되는 이산화염소수의 온도보다 낮은 온도로 유지하는 것이 유리할 수 있다. 예를 들면, 하나 이상의 저장 탱크 내의 온도는 0~12℃ 또는 2~4℃로 유지될 수 있다. 저장 탱크의 적절한 수는 이산화염소 제조 용량에 의존하고, 예를 들면 1~4개, 예컨대 2개 또는 3개일 수 있다.
- [0021] 하나의 가능한 가동 방식은, 이산화염소를 포함하는 수용액을 펌프 탱크에 주입하는 단계, 상기 수용액의 적어도 일부를 상기 펌프 탱크로부터 최종 용도로 이송하는 단계, 및 실제 수요에 따라, 상기 수용액의 일부를 상기 펌프 탱크로부터 하나 이상의 저장 탱크로 이송하는 단계를 포함한다. 펌프 탱크에서의 평균 체류 시간은 바람직하게는 하나 이상의 저장 탱크에서의 체류 시간보다 짧고, 예를 들면 1~40분 또는 2~20분일 수 있다. 체류 시간이 짧기 때문에, 일반적으로는 탱크 내의 수용액을 더 냉각시킬 필요가 없다. 이러한 가동 방식에 있어서, 최종 용도에 직접 이송된 이산화염소수의 총 평균 체류 시간은 대부분의 경우에 펌프 탱크 내 평균 체류 시간과 최종 용도로의 배관 내 평균 체류 시간의 합이다.
- [0022] 이산화염소를 포함하는 수용액의 형성은 바람직하게는 산성 수성 반응 매체 중에서 메탄올을 이용하여 염소산염 이온을 환원하여 이산화염소를 형성하는 단계를 포함한다. 상기 반응 매체는, 예를 들면, 0.5~14N의 산도를 가질 수 있다. 환원제로서 메탄올이 단독으로 또는 임의의 다른 환원제와의 혼합물 상태로 사용될 때, 저장된 이산화염소와 반응할 수 있는 부산물이 형성될 수 있다. 상기 염소산염 이온은 염소산나트륨과 같은 알칼리 금속 염소산염, 염소산 또는 이것들의 임의의 혼합물을 반응 매체에 연속적으로 공급함으로써 제공될 수 있다. 상기 산은 황산, 염산, 염소산 또는 이것들의 임의의 혼합물을 반응 매체에 연속적으로 공급함으로써 제공될 수 있다.
- [0023] 일 구현예에 있어서, 이산화염소를 포함하는 수용액의 형성은, 이산화염소를 포함하는 가스를 수성 반응 매체로부터 제거하고, 상기 가스로부터 이산화염소를 물에 흡수시키는 단계를 추가로 포함한다. 이산화염소를 포함하는 수용액 중 상당한 부분이 상당한 시간 동안 저장되지 않을 것이기 때문에, 이산화염소를 흡수하는 데 사용되는 물을 통상적 방법에서와 같이 저온으로 유지할 필요는 없고, 따라서 유입되는 공정수의 온도가 높은 경우에 냉각을 위해 필요하게 되는 에너지의 일부를 절약할 수 있다. 이산화염소의 흡수에 사용되는 물의 온도는, 예를 들면, 0~16℃ 또는 4~12℃일 수 있다.
- [0024] 이산화염소를 포함하는 수용액의 형성에 필요한 모든 공정 단계는 앞에서 언급한 문헌에 기재된 바와 같이 수행될 수 있고, 상업적 방법, 예를 들면 SVP-LITE[®], SVP-HP[®], SVP[®]-SCW, SVP[®]-HClO₃, SVP[®] Total HCl, HP-A[®], Mathieson, Solvay, R2, R3, R8, R10 및 이산화염소/염소산염 통합 공정과 같이 수행될 수 있다. 따라서, 이산화염소는 1기압 미만의 압력과 결정화 조건에서 가동되는 단일 용기 공정뿐 아니라, 실질적 대기압 및 비결정화 조건에서 가동되는 공정에서 형성될 수 있다.

[0025] 본 발명의 구현예에 있어서, 상기 방법은 결정화 조건 하에서 수행된다. 그러한 방법의 한 가지 실행 방식을 이하에 설명한다:

[0026] 반응 매체를 대기압 미만의 압력, 보통은 약 8 내지 약 80kPa 절대압 하에 반응 용기 내에 유지한다. 반응 매체를 순환 도관(conduit)과 히터(통상적으로 "리보일러"라 함)를 통해 순환시키고, 반응 매체의 온도를 비등점, 일반적으로 압력에 따라 약 15 내지 약 100℃의 온도로 유지하기에 충분한 속도로 반응 용기에 반응한다. 수성 염소산나트륨, 황산이나 염산과 같은 산 및 메탄올과 같은 환원제로 된 공급 스트림은 순환 도관의 다양한 지점에서 공급되지만, 적절하다면 반응 용기에 직접 공급될 수도 있다. 또한 하나 이상의 공급 스트림을 예비 혼합할 수도 있다. 반응 매체 중에 유지되는 염소산염의 농도는, 예를 들면 약 0.25몰/l 내지 포화 농도까지 넓은 범위 내에서 변동될 수 있다. 반응 매체의 산도는 바람직하게는 약 0.5~약 12N으로 유지된다. 반응 매체 중에서, 염소산나트륨, 환원제 및 산은 반응하여 이산화염소, 산의 나트륨염(예를 들면 황산나트륨) 및 사용되는 환원제에 따라 선택적으로 다른 부산물을 형성한다. 이산화염소와 다른 기체 생성물은 증발되는 물과 함께 기체로서 배출된다. 산의 나트륨염은, 반응 매체의 산도에 따라 실질적으로 중성이거나 산성인 염으로서 침전되고, 필터를 통해 반응 매체를 순환시킴으로써 염 케익(예; Na_2SO_4 또는 $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$)으로서 배출된다. 반응 용기로부터 배출된 기체는 냉각기로 이송된 다음, 이산화염소를 용해시키는 물이 공급된 흡수 장치로 이송되어 이산화염소수를 형성하는 한편, 용해되지 않은 기체 성분은 기체로서 배출된다. 흡수 장치에서 얻어진 이산화염소수의 적어도 일부는 60분 미만의 평균 체류 시간 내에 최종 용도로 이송된다.

[0027] 본 발명의 또 다른 구현예에 있어서, 상기 방법은 비결정화 공정으로서 실행된다. 그러한 방법의 한 가지 실행 방식을 이하에 설명한다:

[0028] 주반응 용기는 비등하지 않는 조건에서 반응 매체를 유지한다. 수성 염소산나트륨, 황산 및 과산화수소와 같은 환원제로 된 공급 스트림이 각각 또는 두 가지 이상의 혼합물로서 상기 주반응기에 유입되고, 공기와 같은 불활성 가스가 용기의 저부에 취입된다. 반응 매체 중에서 염소산나트륨, 환원제 및 산이 반응하여 이산화염소, 산의 나트륨염 및 사용되는 환원제에 따라 선택적으로 다른 부산물을 형성한다. 이산화염소와 다른 기체 생성물은 불활성 가스와 함께 기체로서 배출된다. 생성물이 제거된 반응 매체는 환원제 및 공기와 같은 불활성 가스의 공급 스트림이 공급된 제2 반응 용기로 이송된다. 여기서도, 이산화염소가 반응 매체 중에서 제조되고, 불활성 가스와 함께 기체로서 다른 기체 생성물과 함께 배출되고, 생성물이 제거된 반응 매체는 공기와 같은 불활성 가스가 공급된 스트리퍼(stripper)로 이송되어 실질적으로 모든 가스가 액체로부터 제거된다. 반응 용기에 유지되는 절대압은 바람직하게는 약 50kPa 내지 약 120kPa이고, 가장 바람직하게는 실질적으로 대기압이고, 바람직한 온도는 약 30℃ 내지 약 100℃이다. 반응 용기 내 반응 매체의 산도는 바람직하게는 약 4N 내지 약 14N으로 유지된다. 제1 반응 용기 내 반응 매체 중 알칼리 금속 염소산염의 농도는 바람직하게는 약 0.05몰/L 내지 포화 농도로 유지되고, 제2 반응 용기에서는 바람직하게는 약 9mmol/L 내지 약 75mmol/L로 유지된다. 주반응 용기와 제2 반응용기, 및 스트리퍼로부터의 가스는 결정화 공정에서와 같이 가동되는 흡수 장치로 이송된다. 흡수 장치에서 얻어진 이산화염소수의 적어도 일부는 60분 미만의 평균 체류 시간 내에 최종 용도로 이송된다.

발명의 효과

[0029] 본 발명에 의하면 손실률이 낮고 안정성이 높은 이산화염소의 제조 방법이 제공된다.

도면의 간단한 설명

[0030] 도 1은 본 발명의 구현예에 따른 이산화염소의 제조 방법을 나타내는 개략도이다.

도 2는 본 발명의 또 다른 구현예에 따른 이산화염소의 제조 방법을 나타내는 개략도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0031] 본 발명의 상이한 구현예를 개략적으로 나타내는 첨부 도면 1과 2를 이용하여 본 발명을 더 설명한다.

[0032] 도 1을 참조하면, 이산화염소는 전술한 바와 같은 임의의 방법에 의해 연속적으로 생성되어 가스 $\text{ClO}_2(\text{g})$ 로서 흡수탑(1)으로 이송되고, 여기서 물 $\text{H}_2\text{O}(1)$ 에 흡수되어 이산화염소의 수용액(여기서는 이산화염소수라 함)이 얻어진다. 이산화염소수는 흡수 펌프(2)에 의해 체류 시간이 비교적 짧은 펌프 탱크(3)로 이송되고, 다시 이산화염소 공급 펌프(5)에 의해 라인(4)을 통해 최종 용도(6), 예를 들면 제지 공장의 표백 플랜트로 이송된다. 흡수되지 않은 가스(G)는 흡수탑(1)으로부터 배출된다. 이산화염소에 대한 수요가 실제 생산량보다 적을 때에는,

이산화염소수의 일부는 라인(7)을 통해 이산화염소수 저장 탱크(10)로 이송된다. 거기에서 이산화염소수는 저장 순환 펌프(8)에 의해 냉각기(9)를 통해 순환됨으로써 낮은 온도로 유지된다. 1개보다 많은 저장 탱크가 있는 경우, 그 탱크들은 병렬로 배열될 수 있고, 한 번에 1개씩 또는 전체가 한꺼번에 냉각될 수 있다. 이산화염소수에 대한 수요가 실제 생산량보다 많을 때에는, 이산화염소수는 저장 탱크(10)로부터 라인(11)을 통해 펌프 탱크(3)로 이송된 다음 다시 최종 용도로 이송된다. 상기 공정은 펌프 탱크 없이 유사한 방식으로 가동될 수도 있다.

[0033] 도 2를 참조하면, 생성된 이산화염소 및 그의 수용액은 도 1과 관련하여 기재된 바와 같이, 제1 흡수탑(1)에서 얻어지고, 흡수 펌프(2)에 의해 펌프 탱크(3)로 이송되고, 다시 이산화염소 공급 펌프(5)에 의해 라인(4)을 통해 최종 용도(6)로 이송된다. 이산화염소수에 대한 수요가 실제 생산량보다 적을 때에는, 이산화염소수의 일부는 라인(7)을 통해 이송되어 추가로 두 부분으로 나누어진다. 그중 한 부분은 스트리퍼(20)로 이송되고, 여기서 기체인 이산화염소는 공기(25)에 의해 스트리핑된다. 선택적으로, 스트리퍼(20)로 이송된 이산화염소수의 pH는 산성 불순물의 휘발성(volatility)을 낮추기 위해 처음에 6 내지 8의 범위로 조절될 수 있다. 기체 상태의 이산화염소는 라인(21)을 통해 제2 흡수탑(22)으로 이송되고, 거기에서 물에 흡수되어 정제된 이산화염소수를 형성하고, 라인(23)을 통해 펌프(24)에 의해 제1 저장 탱크(10A)로 이송된다. 스트림(7)의 다른 한 부분은 대부분의 경우에 제1 부분보다 많은 것으로, 제2 저장 탱크(10B)로 이송된다. 제1 저장 탱크(10A)는 더 높은 순도의 이산화염소수를 함유하고, 그 결과 제2 저장 탱크(10B) 내 이산화염소수보다 더 높은 저장 안정성을 가진다. 스트리퍼(20)에서 사용되는 공기(25)는 저장 탱크(10A, 10B)로부터 배기됨으로써, 이산화염소수로부터 탈기된 이산화염소가 회수된다. 스트리퍼(20)로부터 잔류 액체는 라인(26)과 펌프(27)를 통해 제1 흡수탑(1)으로 이송되어, 그 액체 중의 이산화염소가 회수된다. 잔류 이산화염소를 최종 용도로 이송함으로써 활용할 수도 있다. 제2 흡수탑(22)으로부터 흡수되지 않은 가스는 라인(28)을 통해 제1 흡수탑으로 이송되어 가스 중의 이산화염소가 회수된다. 각각의 저장 탱크(10A, 10B) 내 이산화염소수는 저장 순환 펌프(8A, 8B)에 의해 냉각기(9A, 9B)를 통해 순환시킴으로써 저온으로 유지된다. 이산화염소수에 대한 수요가 실제 생산량보다 많을 때에는, 이산화염소수는 제2 저장 탱크(10B) 및/또는 제1 저장 탱크(10A)로부터 라인(11)을 통해 펌프 탱크(3)로 이송된 다음, 다시 최종 용도로 이송된다. 필요할 경우, 이산화염소는 라인(29)을 통해 제1 저장 탱크(10A)로부터 제2 저장 탱크(10B)로, 또는 그 반대로 이송될 수도 있다. 대부분의 경우에, 수요의 정상적 변동에 맞추기 위해 제2 저장 탱크(10B)로부터 이산화염소수를 사용하는 것이 유리하다. 제1 저장 탱크(10A) 내의 이산화염소수가 더 안정하며, 일반적으로 폐지가 아주 작아도 된다.

[0034] 이하의 실시예에서 본 발명을 더 설명하는데, 실시예는 본 발명을 한정하는 것이 아니다. 부와 %는, 달리 언급되지 않는 한, 각각 중량부와 중량%에 관한 것이다.

[0035] 실시예

[0036] 실시예 1

[0037] 농도가 약 5g/cm³이고, 포름산을 함유하지 않은 이산화염소 용액, 메탄올 및 염소를 Mathieson 플랜트의 흡수 장치로부터 1리터 용량의 암갈색 유리병에 포집했다. 첨가제를 전혀 사용하지 않은 샘플과 이산화염소 1g당 약 0.15g의 포름산을 첨가한 샘플에서 상기 이산화염소의 안정성을 측정했다. 상기 병을 23℃의 온도에서 암실에 저장했다. 각 샘플 중 ClO₂ 함량을 22일 기간 중, 1일, 3일 및 22일 후 에 분광광도법으로 측정했다. 그 결과를 하기 표에 나타낸다:

표 1

저장 시간 (일)	첨가제 없는 ClO ₂ 수 잔류 ClO ₂ %	포름산이 첨가된 ClO ₂ 수 잔류 ClO ₂ %
0	100	100
1	99.4	98.1
3	95.5	93.4
8	96.2	93.6
22	95.0	88.5

[0039] 이산화염소의 손실률은 제1 일이 그 후의 날짜에 비해 더 높은 것으로 나타난다. 또한, 환원제로서 메탄올을 사용하는 공정으로부터 이산화염소수 중 통상적 불순물인 포름산의 존재는 이산화염소의 손실률을 증가시키는

것으로 나타났다. 3일 후보다 8일 후에 측정된 농도가 더 높은 것은 분석의 오차 범위 내일 수 있다.

실시예 2

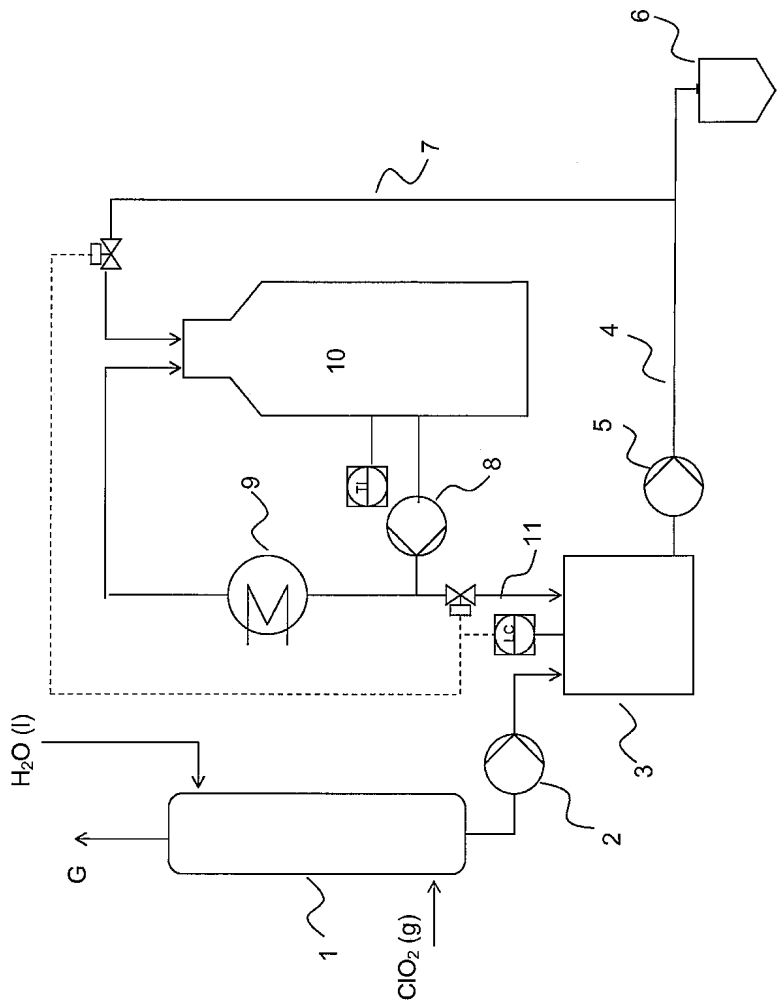
절대압 20kPa와 78℃에서 가동된 SVP 프로세스 반응기에서 메탄올을 사용한 염소산나트륨의 환원에 의해 이산화 염소를 제조했다. 첨가된 염소산나트륨의 양은 이산화염소 1톤당 염소산나트륨 평균 1.669톤이었다. 반응 매체의 산도는 6N이었다. 제조된 기상의 이산화염소를 물에 흡수시켜 수성 이산화염소를 형성했고, 이것을 최종 용도에 도달하기 전에, 8~12시간 이내에 저장 용기로 이송했다. 본 출원에 따른 장치를 설치했는데, 제조된 수성 이산화염소를 30분 미만의 시간에 최종 용도로 이송했다. 하기 표 2에서 명백히 알 수 있는 바와 같이, 최종 용도에서 동일한 양의 수성 이산화염소가 제조되도록 하기 위해서 첨가되는 염소산나트륨은 이산화염소 1톤당 평균 1.623톤에 불과하였다.

표 2

개월	소비량 (이산화염소 1톤당 염소산나트륨 톤수)	평균 3개월 (이산화염소 1톤당 염소산나트륨 톤수)
변경 전 3개월	1.681	1.669
변경 전 2개월	1.657	
변경 전 1개월	1.669	
변경 후 1개월	1.627	1.623
변경 후 2개월	데이터 입수불가	
변경 후 3개월	1.618	
변경 후 4개월	1.624	

도면

도면1



도면2

