

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2016-506354

(P2016-506354A)

(43) 公表日 平成28年3月3日 (2016. 3. 3)

(51) Int.Cl.

C O 1 B 15/013 (2006.01)

F I

C O 1 B 15/013

テーマコード (参考)

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2015-548582 (P2015-548582)
 (86) (22) 出願日 平成25年12月19日 (2013. 12. 19)
 (85) 翻訳文提出日 平成27年8月18日 (2015. 8. 18)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2013/077444
 (87) 国際公開番号 W02014/096223
 (87) 国際公開日 平成26年6月26日 (2014. 6. 26)
 (31) 優先権主張番号 12198510.5
 (32) 優先日 平成24年12月20日 (2012. 12. 20)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

(71) 出願人 591001248
 ソルヴェイ (ソシエテ アノニム)
 ベルギー・B-1120・ブリュッセル・
 リュ・ドゥ・ランスペーク・310
 (74) 代理人 110002077
 園田・小林特許業務法人
 (72) 発明者 ブルームフィールド, ステファン
 ベルギー王国 ベー-3080 テルビュ
 レン, ヴェゼンピークラーン 13

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 精製過酸化水素水溶液の製造方法

(57) 【要約】

本発明は、精製過酸化水素水溶液を製造するための、改良された方法に関する。本発明は、さらに、過酸化水素を生成するプラントにも関し、そのプラントにおいて、本発明に従って精製過酸化水素水溶液を製造するための、改良されたプロセスが、採用される。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

精製過酸化水素水溶液を製造する方法であって、前記方法が、

i) 少なくとも 1 種の有機溶媒を、窒素でのストリッピングにより前記有機溶媒を処理することによって精製する工程と、

ii) 工程 i) で得られた前記有機溶媒を用いて、粗過酸化水素水溶液に洗浄操作を施し、それによって、精製過酸化水素水溶液が得られる工程と

を含む方法。

【請求項 2】

前記ストリッピングに採用される前記窒素が、 $50^{\circ}\text{C} \sim 180^{\circ}\text{C}$ の温度を有する、
請求項 1 に記載の方法。 10

【請求項 3】

前記有機溶媒が、非極性有機溶媒と極性有機溶媒との重量比 8 以下での混合物である、
請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 4】

工程 ii) での前記洗浄操作が、前記粗過酸化水素水溶液 1 m^3 当たり $3 \sim 100\text{ L}$ の前記有機溶媒の量で実施される、請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 5】

前記粗過酸化水素水溶液が、自動酸化プロセスに従って得られる、請求項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載の方法。 20

【請求項 6】

前記有機溶媒が、前記自動酸化プロセスにおいて使用される作動溶液の一部である、請求項 5 に記載の方法。

【請求項 7】

工程 ii) で得られた前記精製過酸化水素水溶液が、前記洗浄操作後に、続いての精製工程を施される、請求項 1 ～ 6 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 8】

前記続いての精製工程が、蒸留である、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

前記自動酸化プロセスによって過酸化水素を生成するプラントであって、このプラントが、 30

a) 溶解したアルキルアントラキノン類を含有する有機作動溶液を水素化するユニットと、

b) 前記水素化ユニットで生成したヒドロキノン類を酸化するユニットと、

c) 前記有機作動溶液から前記過酸化水素を抽出するユニットであって、それにより粗過酸化水素水溶液が得られるユニットと、

d) 前記抽出ユニット c) から得た前記粗過酸化水素水溶液を有機溶媒で洗浄するユニットと、

e) 溶媒精製のユニットであり、前記ユニットが、窒素ストリッピング塔を備えるユニットと 40

を備えるプラント。

【請求項 10】

前記溶媒精製用ユニット e) が、前記洗浄ユニット d) を離れる前記有機溶媒を受け取る、請求項 9 に記載のプラント。

【請求項 11】

前記有機溶媒が、前記溶媒精製のユニットに導入される前に、前記有機作動溶液から除去される、請求項 9 または 10 に記載のプラント。

【請求項 12】

前記溶媒精製用ユニットが、コンデンサーを備える、請求項 9 ～ 11 のいずれか一項に記載のプラント。 50

【請求項 13】

前記コンデンサーが、冷却水の循環により冷却される、請求項 12 に記載のプラント。

【請求項 14】

前記溶媒精製用ユニットが、ポンプおよびヒーターを備える、請求項 9 ~ 13 のいずれか一項に記載のプラント。

【請求項 15】

前記ストリッピング塔が、向流式で作動する、請求項 9 ~ 14 のいずれか一項に記載のプラント。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本出願は、2012年12月20日に提出された欧州出願第12198510.5号に対する優先権を主張する。尚、上記出願の全内容は、あらゆる目的のために参照として本明細書に組み込むものとする。

【0002】

本発明は、精製過酸化水素水溶液を製造するための改良された方法に関する。

【背景技術】

【0003】

アルキルアントラキノン法に従って精製過酸化水素水溶液を得ることは、よく知られた実践 (Interlox International の名での欧州特許出願第0,529,723号明細書) である。この公知のプロセスにおいて、粗過酸化水素水溶液は、有機溶媒が仕込まれた精製器に導入される。この公知のプロセスに従って得られた過酸化水素水溶液は、かなりの量の有機不純物を含む。これらの有機不純物の性質を検査する際に、様々な有機不純物が存在することがわかる。これらの有機不純物の化学構造は、例えば、GC/MS (ガスクロマトグラフィー/質量分析) によって、決定できる。

20

【0004】

粗過酸化水素水溶液中に存在する大部分の有機不純物は、7 ~ 19個の炭素原子および少なくとも1個の酸素原子を含んでなり、200 ~ 450 の沸点を有することが見出されている。これらの有機不純物により、過酸化水素水溶液は、特に電子用途において利用価値が少ないものになってしまう。従って、有機不純物の含有量を低減した過酸化水素水溶液を提供することが、望ましい。また、例えば最小量の出発物質および未使用の試薬を消費することによる、経済的および技術的に有利な手法で過酸化水素水溶液を得ることも望ましい。

30

【0005】

米国特許第6,224,845号明細書に記載されるプロセスは、洗浄に先立って精製処理を施した有機溶媒を用いて、粗過酸化水素水溶液を洗浄することにより、これらの問題を少なくとも部分的に克服している。スチームストリッピングによって有機溶媒を精製することが示唆されている。しかしながら、この精製工程は、粗過酸化水素溶液の精製において、得られた有機溶媒が、その有機溶媒の使用前に除去しなければならない水を含むという欠点を有する。さらに、スチームストリッピング法は、スチーム中に酸素が存在している可能性があり、その結果、酸素が過酸化水素との接触に加わる際に、危険な問題を引き起こす場合があるという欠点を有する。

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、改良されかつ経済的に有利な、有機溶媒の精製プロセスを提供することによって、この問題を克服することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

従って、本発明の一実施形態は、有機溶媒を精製するプロセスに関し、そのプロセスは

50

、窒素でストリッピングすることにより、有機溶媒を処理する工程を含む。本発明は、さらに、精製過酸化水素水溶液を製造するプロセスに関し、そのプロセスは、窒素でストリッピングし、ストリッピング工程によって得られる有機溶媒を用いて、粗過酸化水素水溶液に洗浄操作を施すことにより、少なくとも１種の有機溶媒を精製する工程を含む。

【０００８】

スチームストリッピングにより有機溶媒を精製することで生じる上述の問題は、窒素で有機溶媒をストリッピングすることにより、克服されるが、それにしても、有機溶媒が、粗過酸化水素水溶液の洗浄用途に適する程まで精製されることが見出されたのは驚くべきことである。洗浄操作により、粗過酸化水素水溶液中に通常見つかる有機不純物の殆どが除去されて、その結果、精製過酸化水素水溶液が得られる。

10

【図面の簡単な説明】

【０００９】

【図１】先行技術（スチームストリッピングを用いる）に基づくプロセスの概略図である。

【図２】本発明（窒素ストリッピングを用いる）に基づくプロセスの概略図である。

【図３】図１に基づくプロセスのＡＳＰＥＮシミュレーションである。

【図４】図２に基づくプロセスのＡＳＰＥＮシミュレーションである。

【発明を実施するための形態】

【００１０】

用語「洗浄操作」は、過酸化水素水溶液中の不純物の含有量を低減することを目的とする、化学工業において公知である、有機溶媒を用いる粗過酸化水素水溶液の任意の処理を意味するよう意図されている。この洗浄は、例えば、遠心抽出器または例えば向流式で作動する液体／液体抽出カラム等の装置において有機溶媒を用いて、粗過酸化水素水溶液中に存在する不純物を抽出することからなり得る。液体／液体抽出カラムが、好ましい。

20

【００１１】

語句「粗過酸化水素水溶液」は、過酸化水素の合成工程からまたは過酸化水素の抽出工程から或いは貯蔵ユニットから直接に得られる溶液を意味するように意図されている。粗過酸化水素水溶液は、本発明のプロセスに基づく洗浄操作の前に、１回またはそれ以上処理されて、不純物を分離除去することができる。

【００１２】

粗過酸化水素水溶液に対して向流で有機溶媒を導くのが好ましい。洗浄操作の効率は、有機溶媒の流量によって異なる。洗浄操作の効率は、有機溶媒の流量が増大する際に、向上する。洗浄操作に使用される有機溶媒の量は、有機溶媒の流量と粗過酸化水素水溶液の流量の比として定義される。

30

【００１３】

従って、本発明は、有機溶媒を精製するプロセスに関し、そのプロセスは、窒素でストリッピングすることにより有機溶媒を処理する工程を含む。ストリッピングの技法は、例えば、“Handbook of separation techniques for chemical engineers”，McGraw-Hill，1996，part 1，pp. 249 - 274において一般に知られている。ストリッピングに採用される窒素は、50℃～180℃、さらに好ましくは70℃～160℃、そして特に好ましくは90℃～140℃の温度を有するのが好ましい。

40

【００１４】

本発明のプロセスは、大気圧で実施されるのが好ましい。しかしながら、本発明のプロセスは、大気圧よりも高いまたは低い圧力（例えば、0.2 bar abs～2.0 bar absの圧力）で実施されることも可能である。

【００１５】

本出願の本文中において、用語「窒素」は、少なくとも90体積％、好ましくは少なくとも95体積％、さらに好ましくは少なくとも98体積％、尚さらに好ましくは少なくとも99体積％、そして特に好ましくは少なくとも99.5体積％の窒素分子を含有する気

50

体を指す。窒素が、酸素を殆ど含有しないのが好ましく、酸素を無含有なのがさらに好ましい。

【0016】

本発明に基づくプロセスにおいて、極性有機溶媒、非極性有機溶媒およびそれらの混合物を有機溶媒として使用することができる。しかしながら、極性有機溶媒と非極性有機溶媒の混合物を使用するのが好ましい。極性有機溶媒は、不純物の良好な抽出を確実にする。非極性有機溶媒は、水と混和しないので、良好な相分離を確実にする。この混合物中の非極性有機溶媒と極性有機溶媒の重量比は、好ましくは8以下である。特に好ましい手法において、この比は、4以下である。

【0017】

使用可能な非極性有機溶媒は、例えば、脂肪族および/または芳香族炭化水素、或いはそれらの混合物である。これらの炭化水素は、例えば、トルエン、キシレンまたは1～5個のアルキル置換基を含んでなる芳香族炭化水素である。一般的に、アルキル置換基は、1～5個の炭素原子を含有する。ハロゲン化脂肪族炭化水素および/またはハロゲン化芳香族炭化水素(例、塩化メチレン等)を任意に使用することもできる。

【0018】

選択されうる極性有機溶媒は、例えば、アルコールもしくはアルコールの混合物、さらにアミド、カルボン酸エステルもしくはリン酸エステル、アルキルホスフェートまたはこれらの溶媒のうち少なくとも2種の混合物である。直鎖脂肪族アルコールまたは分岐状の2級脂肪族アルコールは、良好な結果をもたらすので、好ましい。極性有機溶媒が、2, 6 - ジメチル - 4 - ヘプタノールであるのが特に好ましい。

【0019】

非極性有機溶媒と極性有機溶媒の混合物の場合において、窒素でのストリッピングによる精製は、それが不純物の除去に有利に働く極性をもたらす利点を有する。

【0020】

本発明は、精製過酸化水素水溶液を製造するプロセスに関し、そのプロセスは、以下の工程を含む：

- i) 上述のように、窒素でのストリッピングにより、有機溶媒を精製する工程；
- ii) 工程i)において得られた有機溶媒を用いて、粗過酸化水素水溶液に洗浄操作を施し、それによって精製過酸化水素水溶液を得る工程。

【0021】

本発明の好適な一実施形態に従って、洗浄操作に使用される有機溶媒の量は、一般的に、粗過酸化水素水溶液1 m³当たり少なくとも3 Lである。その量が、粗過酸化水素水溶液1 m³当たり少なくとも25 Lであるのが好ましい。その量は、一般的に、粗過酸化水素水溶液1 m³当たり100 L以下である。その量が、粗過酸化水素水溶液1 m³当たり75 L以下である好ましい。洗浄温度は、一般的に少なくとも10℃である。少なくとも20℃の温度で作業するのが好ましい。一般的に、その温度は、60℃以下、好ましくは40℃以下である。洗浄操作に必要な時間は、選択される装置のサイズおよび装置に導入される粗過酸化水素水溶液の流量によって変わる。

【0022】

本発明に基づくプロセスにおいて、粗過酸化水素水溶液は、当業者に公知の任意の方法に従って得られることができる。過酸化水素を製造する方法は、例えば、Kirk - Otthmer, "Encyclopedia of Chemical Technology" 2001年8月, Chapter "Hydrogen Peroxide" または "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry" (第5版、1989年、A13巻、449 - 454頁)等の標準教科書に開示されている。

【0023】

粗過酸化水素溶液は、自動酸化法、具体的にはアルキルアントラキノン法に従って得られるのが好ましい。語句「アルキルアントラキノン法」は、過酸化水素水溶液を生成する

10

20

30

40

50

プロセスで、そのプロセスが、少なくとも１種のアシルアントラキノンおよび／または少なくとも１種のテトラヒドロアシルアントラキノンの作動溶液に希釈剤中で水素化工程を施して、１種またはそれ以上のアシルアントラヒドロキノン類および／またはアシルテトラヒドロアントラヒドロキノン類を生成することからなるプロセスであることを意味するように意図される。使用され得る希釈剤は、上述の有機溶媒として使用できる液体である。水素化工程から出る作動溶液は、次に、酸素、空気または酸素に富んだ空気によって酸化されて、過酸化水素を付与し、またアシルアントラキノン類および／またはアシルテトラヒドロアントラキノン類を再形成する。次に、形成される過酸化水素は、例えば水を用いての抽出工程により、作動溶液から分離され、その過酸化水素は、粗過酸化水素水溶液の形態で回収される。抽出工程から出る作動溶液は、次に、過酸化水素の生産サイクルを再開するために、水素化工程に再利用される。

10

【００２４】

用語「アシルアントラキノン類」は、少なくとも１個の炭素原子を含んでなる直鎖または分岐状の脂肪族型の少なくとも１個のアシル側鎖で１、２または３位において置換された９，１０－アントラキノン類を意味するように意図される。通常、これらのアシル側鎖は、９個未満の炭素原子、そして好ましくは６個未満の炭素原子を含んでなる。このようなアシルアントラキノン類の例は、２－エチルアントラキノン、２－イソプロピルアントラキノン、２－sec－ブチルアントラキノンおよび２－tert－ブチルアントラキノン、１，３－ジメチルアントラキノン、２，３－ジメチルアントラキノン、１，４－ジメチルアントラキノンおよび２，７－ジメチルアントラキノン、２－sec－アミルアントラキノンおよび２－tert－アミルアントラキノン並びにこれらのキノンの混合物である。

20

【００２５】

用語「アシルアントラヒドロキノン類」は、上で特定した９，１０－アシルアントラキノン類に対応する９，１０－ヒドロキノン類を意味するように意図される。

【００２６】

本発明のプロセスの一実施形態に従って、洗浄操作から得られた過酸化水素水溶液は、少なくとも１回の続いての精製工程を施される。この工程は、具体的には、洗浄操作から混入した有機溶媒の含有物を除去または低減する役目を果たす。続いての精製工程は、過酸化水素水溶液の不純物の含有量を低減する、当業者によく知られた任意の方法で構成され得る。蒸留工程は、続いての精製工程として特に適切である。本発明に基づくプロセスのこの変形形態は、１５０mg/L以下、好ましくは１００mg/L以下の、ISO標準８２４５に準拠して規定されるTOC（全有機炭素濃度）を有する過酸化水素水溶液を付与する。１２mg/L以下のTOC値でさえも達成可能である。

30

【００２７】

本発明に基づくプロセスの特定の一実施形態において、有機溶媒は、アシルアントラキノン法で使用される一部の作動溶液である。本実施形態は、アシルアントラキノン法（洗浄操作）に従って得られる粗過酸化水素水溶液を洗浄する操作において、有機溶媒の供給流量を修正可能にする。過酸化水素水溶液の洗浄操作に供給するのに十分な有機溶媒の流量を提供することは事実上望ましい。所望の洗浄効率に応じて、また洗浄操作を施す粗過酸化水素水溶液の量に応じて、有機溶媒の流量を調節できることは、特に望ましい。

40

【００２８】

アシルアントラキノン法において、作動溶液は、有機溶媒の所望の供給流量を達成するのに必要な量の有機溶媒を採用できるくらい十分な量で利用できる。

【００２９】

本発明に基づくプロセスは、洗浄操作に供給する未使用有機溶媒の大量使用を回避するので、経済的および技術的利点を有する。未使用の有機溶媒は、精製した有機溶媒よりも高価である。洗浄操作に未使用の有機溶媒を採用する過酸化水素の大規模生産は、未使用の有機溶媒の連続的な供給、および洗浄操作後の有機溶媒の廃棄を必要とするだろう。従って、このような大規模生産は、むしろコストがかかるだろう。

50

【 0 0 3 0 】

追加の続いての精製工程の前に、本発明は、例えば、有機不純物の含有量が低減された過酸化水素水溶液、つまり、 150 mg/L 以下の、ISO標準8245に準拠して規定されたTOCを有する過酸化水素水溶液を提供する。TOCが 100 mg/L 以下であるのが好ましい。

【 0 0 3 1 】

本発明のプロセスによって提供される特定の過酸化水素水溶液は、有機不純物（7～19個の炭素原子および少なくとも1個の酸素原子を含んでなり、かつ $200 \sim 450$ の沸点を有する）を 100 mg/L 未満含有する。その溶液が、有機不純物7～19個の炭素原子および少なくとも1個の酸素原子を含んでなり、かつ $200 \sim 450$ の沸点を有する）を 75 mg/L 未満含有するのが好ましい。

10

【 0 0 3 2 】

過酸化水素水溶液の有機不純物含有量は、 mg/L で表され、一方でISO標準8245に準拠して規定されるTOCの測定から、他方で種々の有機の不純物のTOCへの寄与率のGC/MS分析から得られる。

【 0 0 3 3 】

本発明のプロセスにより提供される過酸化水素水溶液は、一般的に、少なくとも10重量%、通常少なくとも30重量%の過酸化水素濃度を有する。同様に、これらの溶液は、一般的に、80重量%未満、通常75重量%未満の過酸化水素を含有する。

【 0 0 3 4 】

本発明のさらに別の態様は、自動酸化プロセスによって過酸化水素を生成するプラントに関し、このプラントは、以下を備える：

20

- a) 溶解したアルキルアントラキノン類を含有する有機作動溶液を水素化するユニット；
- b) 水素化ユニットで生成したヒドロキノン類を酸化するユニット
- c) 有機作動溶液から過酸化水素を抽出して、それにより粗過酸化水素水溶液を得るユニット；
- d) 抽出ユニットc) から得た粗過酸化水素水溶液を有機溶媒で洗浄するユニット；および

e) 溶媒精製ユニットであって、窒素でストリッピングすることにより有機溶媒を処理する工程を含むプロセスにより、有機溶媒を精製するユニット；故に、前記ユニットは、窒素ストリッピング塔、つまり窒素供給手段を装備するストリッピング塔を備える。これらの手段は、例えばポンプおよび/またはヒーターを含んでもよい。

30

【 0 0 3 5 】

上述の本発明のプロセスを実施するのに有用なプラントは、例えば、米国特許第6,224,845号明細書（その内容は参照として本明細書に組み込むものとする）に詳細に記載されている（但し、窒素供給手段を除く）。このプラントは、その後に粗過酸化水素溶液を精製するのに使用される溶媒を精製するユニットを備える。

【 0 0 3 6 】

参照によって本明細書に組み込まれているいずれかの特許、特許出願、および刊行物の開示が、用語が不明確になるほどに本出願の記載と相反するならば、本明細書の記載が優先される。

40

【 0 0 3 7 】

本発明は、添付の図1～4によって非限定な方法で例証される。図1および2は、先行技術（スチームストリッピングを用いる）に基づくプロセスの概略図と、本発明（窒素ストリッピングを用いる）に基づくプロセスの概略図とであり、図3および図4は、それぞれ図1と図2に基づくプロセスのASPENシミュレーションである。

【 0 0 3 8 】

比較する目的のため、先行技術で公知の溶媒精製ユニットを図1に示す。この溶媒精製ユニットは、窒素ストリッピングよりもむしろスチームストリッピングを採用し、それにより、ストリッピング塔1でストリッピングプロセスが行われる。この精製ユニットにお

50

いて、粗有機溶媒 3 は、ストリッピング塔 1 の上部に入り、流れ 4 としてカラムの下部から出る。スチーム 2 は、ストリッピング塔 1 の下部に入り、溶媒含有のスチーム 5 は、ストリッピング塔の上部から出る。冷却する目的で循環冷却水 7、8 を使用することにより、溶媒含有のスチーム 5 をコンデンサー 6 中で所望の温度まで冷却する。コンデンサー 6 において、溶媒含有のスチーム 5 の凝縮が起こり、それによって生成した凝縮物をデカンテーションユニット 9 に移送し、溶媒 10 および水系廃液 11 を互いから分離する。水系廃液 11 は、スチーム 2 の生産に使用することができ、溶媒 10 は、粗過酸化水素水溶液の洗浄に使用できる。しかしながら、水系廃液 11 からのスチーム 2 の生産は、エネルギーを消費する。別の方法として、水系廃液 11 を廃棄物として処理する。

【0039】

本発明に基づく溶媒精製ユニットを図 2 に示す。窒素流 14 をポンプ 12 によって循環し、ヒーター 13 によって所望の温度にする。ストリッピング塔 15 で粗有機溶媒 16 を精製するためのプロセスを実施する。ストリッピング塔 15 を向流式に動かす。従って、粗有機溶媒 16 は、ストリッピング塔 15 の頂部に入り、ストリッピング塔 15 の下部から流れ 22 として出る。よって、窒素流 14 は、ストリッピング塔 15 の下部に入り、溶媒含有窒素 17 は、ストリッピング塔 15 の上部から出る。

【0040】

コンデンサー 18 によって、溶媒含有の窒素流 17 を 2 ~ 50 、好ましくは 5 ~ 15 の温度まで冷却する。冷却水流 19 および 20 を循環して、コンデンサー 18 を所望の温度まで冷却するのが好ましい。このように、溶媒含有の窒素流 17 からの溶媒の実質的な凝縮が起こり、精製した溶媒 21 を回収して、例えば、粗過酸化水素水溶液の精製に使用できる。

【0041】

このように、溶媒精製ユニットは、そのユニットで、窒素でのストリッピングによる有機溶媒の処理工程を含むプロセスが起こり、スチームストリッピングによる有機溶媒の処理工程を含むプロセスを超える多くの利点を提供する。溶媒の調製は、水から溶媒を分離するためのデカンテーションを必要としないので、より簡単である。さらに、溶媒の調製は、水系廃液を全く生じない。本発明のプロセスのさらなる利点は、先行技術のプロセスで必要とされるスチーム生成と比較すると、必要とされる温度まで窒素を加熱するのに必要なエネルギーが小さいことである。

【0042】

図 1 に示すユニットで溶媒精製プロセスを実施する際に、酸素がスチーム中に存在し、過酸化水素との続いた接触の間に火災または有機溶媒蒸気の爆発が起こり得るので、安全性の問題が存在する。それとは反対に、本発明のプロセスは、窒素を採用するので、安全な方法で実施できる。

【0043】

上で説明したように、添付の図 3 および図 4 は、それぞれ図 1 および図 2 に基づくプロセスの A S P E N シミュレーションである。

【0044】

図 3 は、さらに明確に示す：

最初に直交流形熱交換器 (E 1641 A および B) により、そして次に特定のヒーター (E 1642) により、流量 35850 kg/h の作動溶液 (WS2) を加熱して、140 で往流 WS4 (図 1 の流れ 3 と対応する) が生じ、カラム T1640 (図 1 のストリッピング塔 1) に入る。

カラム T1640 において、ヒーター E1646 を介しての加熱により生じたスチーム (図 1 の流れ 2 と対応する STM1)、淡水と水系廃液 AQU1 との混合物でこの流れ WS4 をストリップする。

高温 (126) の洗浄した溶媒流 (図 1 の流れ 4 と対応する WS5) は、カラム T1640 の底部から出て、その後上述の直交流形熱交換器 E1641 で使用される

カラム T1640 の頂部で、冷却器 E1643 (図 1 において 6) 中で溶媒含有の蒸気

10

20

30

40

50

流（図１の流れ５と対応するＭＩＸ１）を凝縮する；気相中に存在する酸素に関連する火災および爆発の危険を抑えるために、窒素を添加する；全てがデカンターＢ５（図１の９）で終わり、ポンプＢ３によって真空下に置かれ、放出されて、そこから、水系廃液ＡＱＵ１（図１で流れ１１と対応する）は、溶媒相（図１で１０，ＳＶ１）から分離された後に、底部から出る。

【００４５】

図４は、さらに明確に示す：

最初に直交流形熱交換器（Ｅ１６４１ＡおよびＢ）で、そして次に特定のヒーター（Ｅ１６４２）で流量３５８５０ｋｇ／ｈの作動溶液（ＷＳ２）を加熱して、１４０℃で往流ＷＳ４（図２の流れ１６と対応する）が生じ、カラムＴ１６４０（図２のカラム１５と対応する）に入る

カラムＴ１６４０において、ヒーターＥ１６４６（図２で１３）を介しての加熱により生じた高温窒素（図２の流れ１４と対応するＧＡＳ２）、未使用の窒素と再利用の窒素（ＧＡＳ５）の混合物で、この流れＷＳ４をストリップする

高温（１２４℃）の洗浄した溶媒流は（図２の流れ２２と対応するＷＳ５）は、カラムＴ１６４０の底部から出て、その後上述の直交流形熱交換器Ｅ１６４１で使用される

カラムＴ１６４０の頂部で、冷却器Ｅ１６４３（図２において１８）中で溶媒含有の窒素流（図２の流れ１７と対応するＭＩＸ１）を凝縮し、分離タンクＶ１６５０に送り、そこで、溶媒は、流れＳＶ１（図２の２１）として底部に落ちて、頂部に存在するガス流ＧＡＳ３を圧縮機Ｂ１６４４で圧縮して、再利用の窒素流ＧＡＳ５を生じ、未凝縮のガス（酸素と窒素を含んでなる）を（ＯＦＦ流として）放出する。

【００４６】

下の表１は、シミュレーションの結果を要約し、高温窒素ストリップング（本発明）に必要な加熱熱量および冷却熱量が、スチームストリップング（先行技術）に必要な加熱熱量および冷却熱量よりも小さいことをさらに明確に示す。

【００４７】

表１

		本発明	従来技術
		高温窒素	スチーム ストリップング
WS の流量	kg/h	35850	35850
生成した溶媒の流量	kg/h	3359	3359
N ₂ を加熱するのに必要な熱量	kW	86	0
スチームを生成するのに必要な熱量	kW	0	451
WS を加熱するのに必要な熱量	kW	692	643
溶媒を凝縮するのに必要な冷却熱量	kW	671	970
N ₂ を圧縮するのに必要なエネルギー	kW	42	0
O ₂ を放出するのに必要なエネルギー量	kW	0	6
必要な総加熱熱量	kW	778	1094
必要な総冷却熱量	kW	671	970
必要な総仕事量	kW	42	6

【図 1】

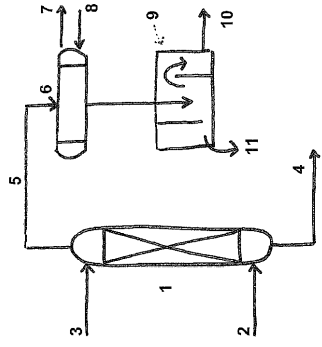


Figure 1

【図 2】

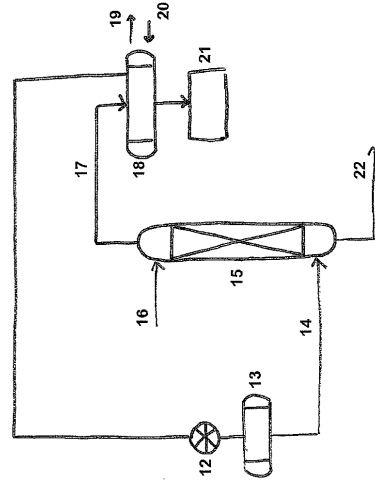
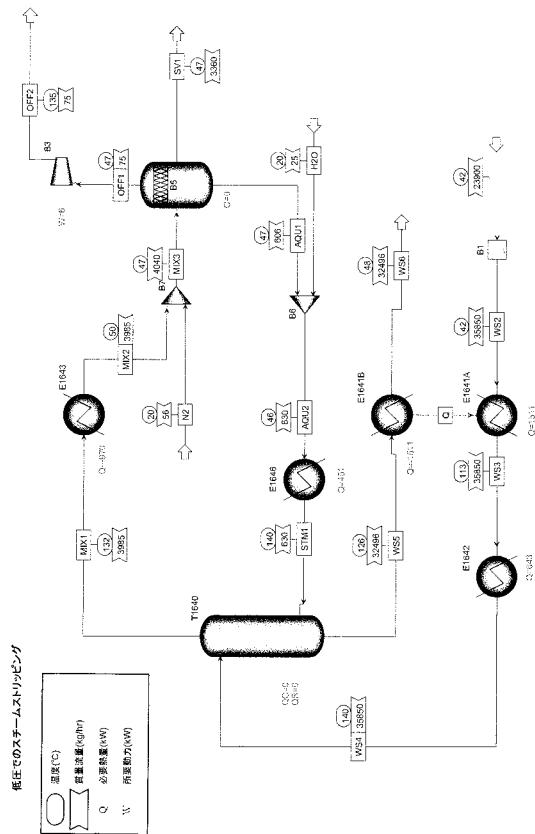
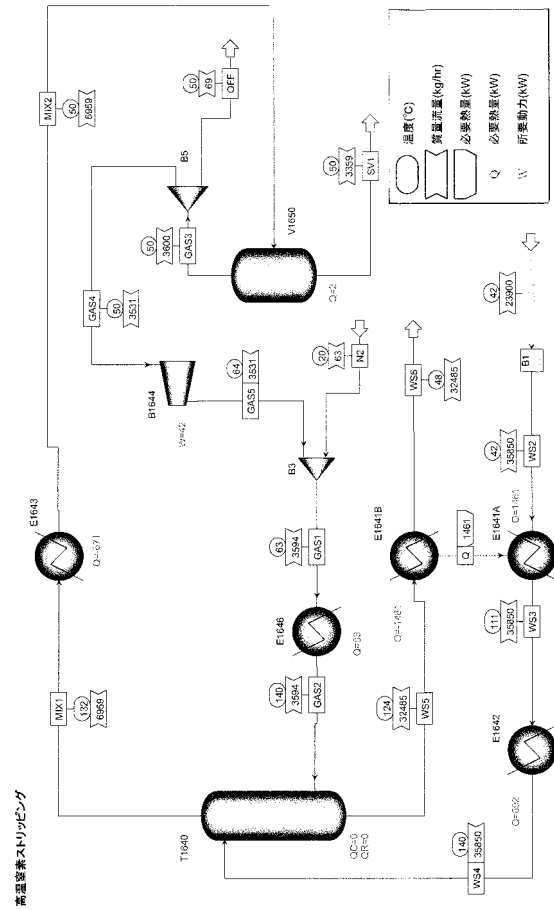


Figure 2

【図 3】



【図 4】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/077444

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C01B15/013 C01B15/023
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 224 845 B1 (PENNETREAU PASCAL [BE] ET AL) 1 May 2001 (2001-05-01) cited in the application the whole document	1-15
A	----- MOSCHOU P ET AL: "Nitrogen stripping of isopropyl-alcohol and toluene in a falling film micro reactor: Gas side mass transfer experiments and modelling at isothermal conditions", CHEMICAL ENGINEERING SCIENCE, OXFORD, GB, vol. 76, 25 March 2012 (2012-03-25), pages 216-223, XP028508470, ISSN: 0009-2509, DOI: 10.1016/J.CES.2012.03.048 [retrieved on 2012-04-05] abstract; figure 12 ----- -/-	1

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 February 2014

Date of mailing of the international search report

24/02/2014

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Van der Poel, Wim

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2013/077444

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 529 723 A1 (INTEROX INT SA [BE] SOLVAY INTEROX [BE]) 3 March 1993 (1993-03-03) cited in the application column 4, line 11 - line 48 -----	1-9
A	DATABASE CA [Online] CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; LI, CHANGCHUN: "Reducing energy consumption and waste water emission through nitrogen gas stripping in solvent dewaxing unit", XP002696268, retrieved from STN Database accession no. 131:216258 abstract & LI, CHANGCHUN: "Reducing energy consumption and waste water emission through nitrogen gas stripping in solvent dewaxing unit", RUNHUAYOU , 13(5), 13-15 CODEN: RUNHFC; ISSN: 1002-3119, 1998, -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2013/077444

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6224845	B1	01-05-2001	BE 1012044 A6	04-04-2000
			DE 69913883 D1	05-02-2004
			DE 69913883 T2	09-12-2004
			EP 0965562 A1	22-12-1999
			JP 2000109304 A	18-04-2000
			KR 20000006244 A	25-01-2000
			TW 473455 B	21-01-2002
			US 6224845 B1	01-05-2001

EP 0529723	A1	03-03-1993	AT 124382 T	15-07-1995
			AU 645439 B2	13-01-1994
			AU 2119792 A	04-03-1993
			BE 1005199 A3	25-05-1993
			CA 2076343 A1	28-02-1993
			DE 69203181 D1	03-08-1995
			DE 69203181 T2	30-11-1995
			EP 0529723 A1	03-03-1993
			ES 2074811 T3	16-09-1995
			FI 923844 A	28-02-1993
			JP H05201708 A	10-08-1993
			US 5302367 A	12-04-1994

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US