



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103168034 B

(45) 授权公告日 2014. 09. 17

(21) 申请号 201180050513. 8

C07D 303/22 (2006. 01)

(22) 申请日 2011. 08. 10

C25B 1/14 (2006. 01)

C25B 1/22 (2006. 01)

(30) 优先权数据

2010-183653 2010. 08. 19 JP

(56) 对比文件

JP 55-145676 A, 1980. 11. 13, 全文.

JP 56-110682 A, 1981. 09. 01, 全文.

US 5980724 A, 1999. 11. 09, 全文.

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 04. 19

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2011/068236 2011. 08. 10

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/023468 JA 2012. 02. 23

(73) 专利权人 花王株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 齐藤淳之介 中井武史

(74) 专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限公司

公司 11322

代理人 龙淳

审查员 李超

(51) Int. Cl.

C07D 301/26 (2006. 01)

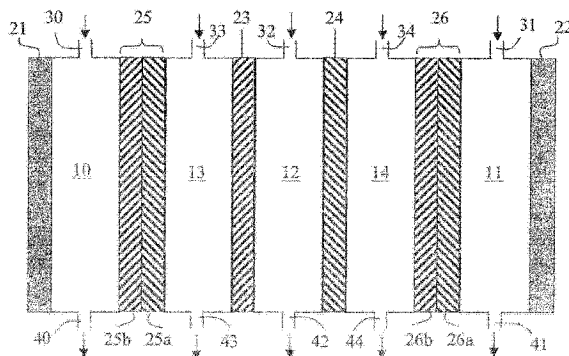
权利要求书4页 说明书16页 附图2页

(54) 发明名称

环氧化合物的制造方法

(57) 摘要

本发明涉及一种环氧化合物的制造方法, 其包括下述工序 1 ~ 4: 工序 1. 使用碱剂进行氯代醇的闭环反应, 得到含有环氧化合物、无机盐以及水的组合物的工序; 工序 2. 使用具有双极性膜的电透析装置处理工序 1 中生成的无机盐和水, 再生并回收为碱剂和酸的工序; 工序 3. 将从工序 2 的区域 1 中排出的无机盐浓度降低的组合物, 供给至工序 2 的区域 2 和 / 或区域 3, 作为电解质水溶液进行再利用的工序; 工序 4. 将工序 2 中回收的碱剂作为工序 1 的碱剂进行再利用的工序。



1. 一种环氧化合物的制造方法,其中包括下述工序 1 ~ 4:

工序 1,使用碱剂进行氯代醇的闭环反应,得到含有环氧化合物、无机盐、以及水的组合物的工序;

工序 2,在包含下述区域 1 ~ 3 的电透析装置的区域 1 中,导入工序 1 中生成的无机盐和水,通过施加直流电压进行通电,将区域 1 中的无机盐电离为阳离子和阴离子,将该阳离子在区域 2 中以碱剂形式进行回收,并且将阴离子在区域 3 中以酸形式进行回收的工序,

区域 1:被划定在阴离子交换膜和阳离子交换膜之间的区域,

区域 2:隔着划定区域 1 的所述阳离子交换膜与区域 1 相邻的区域,并且是被划定在所述阳离子交换膜和第一双极性膜的阴离子交换膜侧之间的区域,

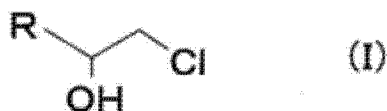
区域 3:隔着划定区域 1 的所述阴离子交换膜与区域 1 相邻的区域,并且是被划定在所述阴离子交换膜和第二双极性膜的阳离子交换膜侧之间的区域;

工序 3,将从工序 2 的区域 1 中排出的无机盐浓度降低的组合物,供给至工序 2 的区域 2 和 / 或区域 3,作为电解质水溶液进行再利用的工序;

工序 4,将工序 2 的区域 2 中回收的碱剂作为工序 1 的碱剂进行再利用的工序。

2. 如权利要求 1 所述的环氧化合物的制造方法,其中,

工序 1 中使用的氯代醇为下述通式 (I) 所表示的氯代醇,



式中, R 表示 R_1 或 $\text{R}_1\text{-O-CH}_2\text{-}$ 、 $\text{Cl-CH}_2\text{-}$ 、 $\text{HO-R}_2\text{-}$, 在此, R_1 表示氢原子或碳原子数为 2 ~ 22 的直链、支链或环状的烷基或烯基, R_2 表示碳原子数为 1 ~ 20 的亚烷基。

3. 如权利要求 1 所述的环氧化合物的制造方法,其中,

工序 1 中使用的碱剂为碱金属的氢氧化物,由氯代醇的闭环反应所生成的无机盐为所述碱金属的氯化物盐。

4. 如权利要求 1 ~ 3 中的任一项所述的环氧化合物的制造方法,其中,

进一步包括下述工序 i 或工序 ii:

工序 i,在工序 1 和工序 2 之间,从工序 1 中得到的含有环氧化合物、无机盐、以及水的组合物中分离环氧化合物的工序;

工序 ii,在工序 2 之后,从由工序 2 的区域 1 中排出的无机盐浓度降低的组合物中分离环氧化合物的工序。

5. 如权利要求 4 所述的环氧化合物的制造方法,其中,

进一步包括下述工序 iii 或工序 iv:

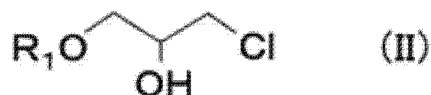
工序 iii,在所述工序 i 之后,将从工序 2 的区域 1 中排出的无机盐浓度降低的组合物供给至工序 2 的区域 2 和 / 或区域 3 的工序;

工序 iv,在所述工序 ii 之后,将无机盐浓度降低并且分离了环氧化合物的组合物供给至工序 2 的区域 2 和 / 或区域 3 的工序。

6. 如权利要求 1 ~ 3 中的任一项所述的环氧化合物的制造方法,其中,

进一步包括,对工序 2 的区域 2 中回收的碱剂和 / 或区域 3 中回收的酸的浓度进行调节的工序。

7. 如权利要求 4 所述的环氧化合物的制造方法,其中,
进一步包括,使用工序 2 的区域 3 中回收的酸,对工序 1 中得到的含有环氧化合物、无机盐以及水的组合物和 / 或工序 i 中分离环氧化合物后的组合物进行中和的工序。
8. 如权利要求 1 ~ 3 中的任一项所述的环氧化合物的制造方法,其中,
在工序 2 期间,导入到区域 1、区域 2 以及区域 3 的水溶液的温度为 10℃ 以上。
9. 如权利要求 1 ~ 3 中的任一项所述的环氧化合物的制造方法,其中,
工序 1 中使用的氯代醇是下述通式 (II) 所表示的氯代醇醚,



- 式中, R_1 表示氢原子或碳原子数为 2 ~ 22 的直链、支链或环状的烷基或烯基。
10. 如权利要求 9 所述的环氧化合物的制造方法,其中,
通式 (II) 中, R_1 表示碳原子数为 5 ~ 18 的直链、支链或环状的烷基或烯基。
11. 如权利要求 9 所述的环氧化合物的制造方法,其中,
通式 (II) 中, R_1 表示碳原子数为 8 ~ 12 的直链、支链或环状的烷基或烯基。
12. 如权利要求 1 ~ 3 中的任一项所述的环氧化合物的制造方法,其中,
工序 1 中使用的碱剂是水溶液。
13. 如权利要求 3 所述的环氧化合物的制造方法,其中,
工序 1 中使用的碱剂是碱金属氢氧化物的水溶液。
14. 如权利要求 1 ~ 3 中的任一项所述的环氧化合物的制造方法,其中,
工序 1 中使用的碱剂是氢氧化钠水溶液或氢氧化钾水溶液。
15. 如权利要求 1 ~ 3 中的任一项所述的环氧化合物的制造方法,其中,
工序 1 中使用的碱剂是氢氧化钠水溶液。
16. 如权利要求 13 所述的环氧化合物的制造方法,其中,
工序 1 中使用的碱金属氢氧化物水溶液中的碱金属氢氧化物的浓度为 3 ~ 25 重量%。
17. 如权利要求 13 所述的环氧化合物的制造方法,其中,
工序 1 中使用的碱金属氢氧化物水溶液中的碱金属氢氧化物的浓度为 5 ~ 20 重量%。
18. 如权利要求 3 或 13 所述的环氧化合物的制造方法,其中,
工序 1 中使用的碱剂的使用量为 : 相对于 1 摩尔的氯代醇,碱剂中的碱金属为 1 ~ 4 摩尔的量。
19. 如权利要求 3 或 13 所述的环氧化合物的制造方法,其中,
工序 1 中使用的碱剂的使用量为 : 相对于 1 摩尔的氯代醇,碱剂中的碱金属为 1.1 ~ 3 摩尔的量。
20. 如权利要求 3 或 13 所述的环氧化合物的制造方法,其中,
工序 1 中使用的碱剂的使用量为 : 相对于 1 摩尔的氯代醇,碱剂中的碱金属为 1.2 ~ 2 摩尔的量。
21. 如权利要求 1 ~ 3 中的任一项所述的环氧化合物的制造方法,其中,
工序 1 中的反应温度为 40 ~ 100℃。
22. 如权利要求 1 ~ 3 中的任一项所述的环氧化合物的制造方法,其中,
在工序 2 中,

区域 1 具备用于导入工序 1 中生成的含无机盐和水的水溶液的入口和用于排出的出口，

从区域 1 的入口导入的水溶液中的无机盐的浓度为 3 ~ 25 重量%。

23. 如权利要求 1 ~ 3 中的任一项所述的环氧化合物的制造方法，其中，
在工序 2 中，

区域 1 具备用于导入工序 1 中生成的含无机盐和水的水溶液的入口和用于排出的出口，

从区域 1 的入口导入的水溶液中的无机盐的浓度为 5 ~ 20 重量%。

24. 如权利要求 1 ~ 3 中的任一项所述的环氧化合物的制造方法，其中，
在工序 2 中，

电透析装置还包含具有阴极板的阴极室和具有阳极板的阳极室，
向阴极室和阳极室导入含有氢氧化钠以及 / 或者氢氧化钾的电解质水溶液。

25. 如权利要求 1 ~ 3 中的任一项所述的环氧化合物的制造方法，其中，
在工序 2 中，

电透析装置还包含具有阴极板的阴极室和具有阳极板的阳极室，
向阴极室和阳极室导入含有氢氧化钠的电解质水溶液。

26. 如权利要求 1 ~ 3 中的任一项所述的环氧化合物的制造方法，其中，
在工序 2 中，

电透析装置还包含具有阴极板的阴极室和具有阳极板的阳极室，
向阴极室和阳极室导入电解质的浓度为 0.1 ~ 30 重量%的电解质水溶液。

27. 如权利要求 1 ~ 3 中的任一项所述的环氧化合物的制造方法，其中，
在工序 2 中，

电透析装置还包含具有阴极板的阴极室和具有阳极板的阳极室，
向阴极室和阳极室导入电解质的浓度为 0.5 ~ 10 重量%的电解质水溶液。

28. 如权利要求 1 ~ 3 中的任一项所述的环氧化合物的制造方法，其中，
在工序 2 中，

电透析装置还包含具有阴极板的阴极室和具有阳极板的阳极室，
向阴极室和阳极室导入电解质的浓度为 1 ~ 5 重量%的电解质水溶液。

29. 如权利要求 1 ~ 3 中的任一项所述的环氧化合物的制造方法，其中，
工序 2 中，对电透析装置施加直流电压，使得相对于每单位面积流过 100 ~ 1500A/m² 的直流电流。

30. 如权利要求 1 ~ 3 中的任一项所述的环氧化合物的制造方法，其中，
工序 2 中，对电透析装置施加直流电压，使得相对于每单位面积流过 500 ~ 1200A/m² 的直流电流。

31. 如权利要求 1 ~ 3 中的任一项所述的环氧化合物的制造方法，其中，
在工序 2 期间，导入到区域 1、区域 2 以及区域 3 的水溶液的温度为 10℃ 以上 95℃ 以下。

32. 如权利要求 1 ~ 3 中的任一项所述的环氧化合物的制造方法，其中，
在工序 2 期间，导入到区域 1、区域 2 以及区域 3 的水溶液的温度为 10℃ 以上 70℃ 以

下。

33. 如权利要求 1 ~ 3 中的任一项所述的环氧化合物的制造方法,其中,
在工序 2 期间,导入到区域 1、区域 2 以及区域 3 的水溶液的温度为 10℃ 以上 45℃ 以下。

34. 如权利要求 1 ~ 3 中的任一项所述的环氧化合物的制造方法,其中,
在工序 2 期间,导入到区域 1、区域 2 以及区域 3 的水溶液的温度为 15℃ 以上 95℃ 以下。

35. 如权利要求 1 ~ 3 中的任一项所述的环氧化合物的制造方法,其中,
在工序 2 期间,导入到区域 1、区域 2 以及区域 3 的水溶液的温度为 15℃ 以上 70℃ 以下。

36. 如权利要求 1 ~ 3 中的任一项所述的环氧化合物的制造方法,其中,
在工序 2 期间,导入到区域 1、区域 2 以及区域 3 的水溶液的温度为 15℃ 以上 45℃ 以下。

环氧化合物的制造方法

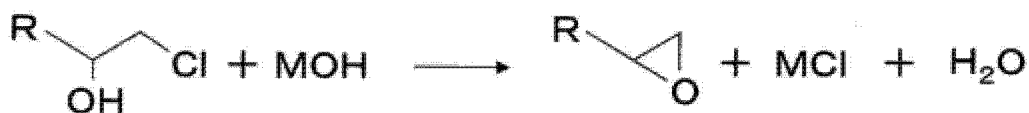
技术领域

[0001] 本发明涉及环氧化合物的制造方法。更详细地说,涉及使用具有双极性膜的电透析装置处理的废水负荷小的环氧化合物的制造方法。

背景技术

[0002] 一直以来,烷基甘油基醚作为清洁剂、增溶剂、乳化剂、分散剂或起泡剂可以用在香化妆品以及医药品等领域中,而作为烷基甘油基醚的原料,以烷基缩水甘油醚等为主的环氧化合物,使用氯代醇和当量以上的碱剂(氢氧化钠等)通过如下述反应式所示的闭环反应来制造。

[0003]



[0004] (式中,R表示 R_1 或 $\text{R}_1\text{-O-CH}_2\text{-}$,在此, R_1 表示氢原子、烷基或烯基。M表示碱金属原子。)

[0005] 另一方面,在JP-A7-214069中,作为处理工厂排水等含有酸的废液的技术,记载有在废液中添加碱中和酸之后,使用电透析装置,由废液中的中和盐再生并回收酸的方法。另外,在JP-A2005-262051公开了二氧化碳的回收方法,分离并再利用在其中使用的氢氧化钠。

发明内容

[0006] 本发明提供包括下述工序1~4的环氧化合物的制造方法,其中,

[0007] 工序1:使用碱剂进行氯代醇的闭环反应,得到含有环氧化合物、无机盐以及水的组合物的工序;

[0008] 工序2:在包含下述区域1~3的电透析装置的区域1中,导入工序1中生成的无机盐和水,通过施加直流电压进行通电,将区域1中的无机盐离子化为阳离子和阴离子,将该阳离子在区域2中以碱剂形式进行回收,并且将阴离子在区域3中以酸形式进行回收的工序,

[0009] 区域1:被划定在阴离子交换膜和阳离子交换膜之间的区域,

[0010] 区域2:隔着划定区域1的所述阳离子交换膜与区域1相邻的区域,并且是被划定在所述阳离子交换膜和第一双极性膜的阴离子交换膜侧之间的区域,

[0011] 区域3:隔着划定区域1的所述阴离子交换膜与区域1相邻的区域,并且是被划定在所述阴离子交换膜和第二双极性膜的阳离子交换膜侧之间的区域;

[0012] 工序3:将从工序2的区域1中排出的无机盐浓度降低的组合物,供给至工序2的区域2和/或区域3,作为电解质水溶液进行再利用的工序;

[0013] 工序4:将工序2的区域2中回收的碱剂作为工序1的碱剂进行再利用的工序。

具体实施方式

[0014] 在通过如上述反应式所示的闭环反应进行的制造中,除了环氧化合物之外,还会大量地生成含有大量来自于碱剂的无机盐(上述反应式中的“MC1”)的废水。另外,在该废水中包含生物分解性低的有机物,从环境的角度出发,废水处理所需的负荷很大。因此,在制造环氧化合物时,热切希望降低废水负荷。

[0015] JP-A7-214069 是涉及对含有酸的工厂排水等的废液进行处理的技术,对制造环氧化合物时生成的含有大量无机盐的废水的问题没有给出任何技术启示。另外,在 JP-A7-214069 中记载的方法中,在酸的再生并回收的同时也回收碱,回收的碱主要是再用于废液中的酸的中和。

[0016] 本发明提供能够降低废水中的无机盐浓度和废水量自身,并且废水负荷小的环氧化合物的制造方法。

[0017] 通过按照本发明的制造方法来制造环氧化合物,可以降低在氯代醇的闭环反应中所生成的副产物废水的无机盐浓度和该废水量自身,显著降低废水负荷。此外,可以从废水中再生并回收有价物酸和碱,通过将再生并回收的碱剂再用于氯代醇的闭环反应,从而可以削减环氧化合物的制造原料中碱剂的使用量,有效地制造环氧化合物。本发明的制造方法通过原料氯代醇的闭环反应来制造对应的环氧化合物。

附图说明

[0018] 图 1 是本发明中使用的电透析装置的一个实施方式。

[0019] 图 2 是本发明中使用的电透析装置的其它实施方式。

[0020] 图中的符号的含义如下所示。

[0021] 10 :阴极室

[0022] 11 :阳极室

[0023] 12 :区域 1

[0024] 13 :区域 2

[0025] 14 :区域 3

[0026] 21 :阴极板

[0027] 22 :阳极板

[0028] 23 :阳离子交换膜

[0029] 24 :阴离子交换膜

[0030] 25 :第一双极性膜

[0031] 25a :第一双极性膜的阴离子交换膜侧

[0032] 25b :第一双极性膜的阳离子交换膜侧

[0033] 26 :第二双极性膜

[0034] 26a :第二双极性膜的阴离子交换膜侧

[0035] 26b :第二双极性膜的阳离子交换膜侧

[0036] 30、31、32、33、34 :入口

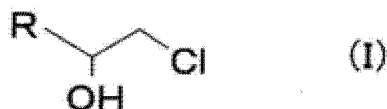
[0037] 40、41、42、43、44 :出口

[0038] < 工序 1>

[0039] 工序 1 是使用碱剂进行氯代醇的闭环反应,得到含有环氧化合物、无机盐以及水的组合物的工序。

[0040] 作为氯代醇,可以优选使用下述通式(I)所表示的氯代醇。

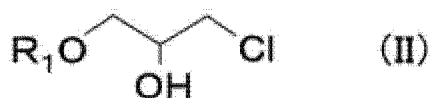
[0041]



[0042] [式中,R表示 R_1 或 $\text{R}_1\text{-O-CH}_2\text{-}$ 、 $\text{Cl-CH}_2\text{-}$,在此, R_1 表示氢原子或碳原子数为2~22的直链、支链或环状的烷基或烯基。]

[0043] 只要是通式(I)所表示的氯代醇则都可以使用,作为优选的氯代醇的例子,可以列举单氯丙二醇、1-氯-2-丙醇、2-氯-乙醇、1,3-二氯丙醇以及下述通式(II)所表示的氯代醇醚。

[0044]



[0045] [式中, R_1 表示与通式(I)中的 R_1 相同的意义。]

[0046] 从能够容易地分离本发明中制造的环氧化合物的观点、以及将该环氧化合物作为原料的表面活性剂的清洁性的观点出发, R_1 的碳原子数优选为3~22,进一步优选为5~18,更优选为8~12。

[0047] 作为通式(II)所表示的氯代醇醚的优选的具体例子,可以列举(3-氯-2-羟丙基)-正丁基醚、(3-氯-2-羟丙基)-正戊基醚、(3-氯-2-羟丙基)-2-甲基丁基醚、(3-氯-2-羟丙基)-2-甲基戊基醚、(3-氯-2-羟丙基)-正己基醚、(3-氯-2-羟丙基)-2-乙基己基醚、(3-氯-2-羟丙基)-正辛基醚、(3-氯-2-羟丙基)-2-甲基辛基醚、(3-氯-2-羟丙基)-正癸基醚、(3-氯-2-羟丙基)-异癸基醚、(3-氯-2-羟丙基)-正十二烷基醚、(3-氯-2-羟丙基)-正硬脂基醚、(3-氯-2-羟丙基)-苯基醚等,更优选可以列举(3-氯-2-羟丙基)-正戊基醚、(3-氯-2-羟丙基)-正己基醚、(3-氯-2-羟丙基)-2-乙基己基醚、(3-氯-2-羟丙基)-正辛基醚、(3-氯-2-羟丙基)-正癸基醚、(3-氯-2-羟丙基)-异癸基醚、(3-氯-2-羟丙基)-正十二烷基醚。

[0048] 作为氯代醇的闭环反应中使用的碱剂,只要是环氧化合物的制造中惯用的碱剂就没有特别的限制,可以列举碱金属的氢氧化物,其中优选一价的碱金属的氢氧化物。碱剂可以以水溶液或固体的状态添加,从能够对后述的工序2中回收的碱剂(水溶液的状态)进行循环利用的观点出发,优选以水溶液的状态添加。

[0049] 另外,从能够循环利用工序2中回收的碱剂(碱金属的氢氧化物)的观点出发,在本发明的工序1中可以优选使用碱金属氢氧化物的水溶液,具体来说,可以优选使用氢氧化钠水溶液、氢氧化钾水溶液。

[0050] 在以水溶液的状态添加的情况下,为了使闭环反应中生成的副产物盐不析出、并且使反应中的水层中的盐浓度在饱和浓度以下,水溶液中的碱金属氢氧化物的浓度优选为3~25重量%,进一步优选为5~20重量%。

[0051] 对于碱剂的使用量而言,从环氧化合物的收率的观点出发,相对于 1 摩尔的氯代醇,优选碱剂中的碱金属优选成为 1 ~ 4 摩尔、进一步优选成为 1.1 ~ 3 摩尔、更优选成为 1.2 ~ 2 摩尔的量。

[0052] 对于工序 1 中的反应温度而言,只要反应能进行就没有特别的限制,从有效地进行反应的观点出发,优选为 40 ~ 100℃,进一步优选为 50 ~ 100℃,更优选为 60 ~ 100℃,特别优选为 70 ~ 95℃的范围。

[0053] 在工序 1 的氯代醇的闭环反应中,可以得到含有环氧化合物、无机盐以及水的组合物。在此,生成的组合物中所含的无机盐是构成碱剂的碱金属和来自于氯代醇中的氯原子所生成的碱金属的氯化物(副产物)。

[0054] < 工序 2 >

[0055] 工序 2 是,使用具有双极性膜的电透析装置将工序 1 中所生成的副产物无机盐作为有价物的酸和碱剂回收的工序。

[0056] 对于本发明中使用的阴离子交换膜、阳离子交换膜、双极性膜没有特别的限定,但是它们是具有如下性能的膜。

[0057] 阴离子交换膜是,在成形为片状的有机高分子材料(例如,苯乙烯-二乙烯基苯)上固定有正电荷的交换基团(例如,季铵),在施加直流电压通过直流电流时,选择性地透过溶液中的阴离子的膜。阳离子交换膜是,固定有负电荷的交换基团(例如,磺酸),选择性地透过阳离子的膜。作为这些阴离子交换膜以及阳离子交换膜,可以列举 ASTOM Corporation 出售的 Neoceptor 膜、AGC Engineering Co., Ltd. 出售的 SELEMION 膜、Du Pont Co., Ltd. 出售的 Nafion 膜等。

[0058] 双极性膜是具有阴离子交换膜和阳离子交换膜贴合的结构的离子交换膜。已知将双极性膜的阴离子交换膜侧作为阳极侧,将阳离子交换膜侧作为阴极侧装入电透析装置中,在施加直流电压通过直流电流时,在其阴离子交换膜-阳离子交换膜界面,水发生电离离解(ionic dissociation),产生 H^+ 和 OH^- 。作为双极性膜,可以列举 ASTOM Corporation 出售的 Neoceptor 膜等。在本发明中,通过使用此时产生的 H^+ 和 OH^- ,从而由副产物无机盐作为酸和碱剂进行回收(回收机理参照下述说明)。

[0059] 在图 1 中例示工序 2 中使用的电透析装置的一个实施方式。在图 1 中例示的方式中,电透析装置在具有阴极板(21)的阴极室(10)与具有阳极板(22)的阳极室(11)之间,具备区域 1 (12)、区域 2 (13)、以及区域 3 (14)。

[0060] 区域 1 (12) 是被划定在阳离子交换膜(23)和阴离子交换膜(24)之间的区域。

[0061] 区域 2 (13)是,隔着划定区域 1 (12)的所述阳离子交换膜(23)与区域 1 (12)相邻的区域,并且是被划定在所述阳离子交换膜(23)和构成阴极室(10)的一端的第一双极性膜(25)的阴离子交换膜侧(25a)之间的区域。

[0062] 区域 3 (14)是,隔着划定区域 1 (12)的所述阴离子交换膜(24)与区域 1 (12)相邻的区域,并且是被划定在所述阴离子交换膜(24)和构成阳极室(11)的一端的第二双极性膜(26)的阳离子交换膜(26b)侧之间的区域。

[0063] 阴极室(10)还具备用于导入电解质水溶液的入口(30)和用于排出电解质水溶液的出口(40)。阳极室(11)也分别具备用于导入电解质水溶液的入口(31)和用于排出的出口(41)。

[0064] 区域 1 (12) 具备用于导入工序 1 中生成的含有无机盐和水的水溶液的入口 (32) 和用于排出的出口 (42)。

[0065] 从区域 1 的入口 (32) 导入的水溶液中的无机盐的浓度, 从通过电透析来回收酸和碱的观点出发, 优选为 3 ~ 25 重量 %, 进一步优选为 5 ~ 20 重量 %。

[0066] 区域 2 (13) 以及区域 3 (14) 也分别具备用于导入电解质水溶液的入口 (33、34) 和用于排出的出口 (43、44)。

[0067] 如果在区域 1 (12) 中导入工序 1 中生成的副产物包含无机盐和水的水溶液, 施加直流电压通过直流电流, 则碱金属离子通过阳离子交换膜 (23) 供给至区域 2 (13)。

[0068] 另一方面, 在区域 2 (13) 中, 在直流电流通电时, 在第一双极性膜 (25) 的阴离子交换膜 - 阳离子交换膜界面上产生的 OH^- 通过第一双极性膜 (25) 的阴离子交换膜 (25a) 供给, 从区域 1 (12) 移动的碱金属离子与区域 2 的 OH^- 反应, 从而以碱剂 (碱金属氢氧化物) 的形式进行回收。

[0069] 另外, 区域 1 (12) 内生成的氯化物离子 (Cl^-) 通过阴离子交换膜 (24) 向区域 3 (14) 移动。在区域 3 (14) 中, 直流电流通电时, 第二双极性膜 (26) 的阴离子交换膜 - 阳离子交换膜界面上生成的 H^+ 通过第二双极性膜的阳离子交换膜 (26b) 供给, 从区域 1 (12) 移动的 Cl^- 与区域 3 (14) 中的 H^+ 反应, 从而以酸 (HCl) 的形式进行回收。

[0070] 从区域 1 的出口 (42) 中排出的组合物中的无机盐的浓度, 从通过进行电透析来回收酸和碱的观点出发, 优选为 0.01 ~ 10 重量 %, 进一步优选为 0.02 ~ 5 重量 %, 更优选为 0.03 ~ 2 重量 %。

[0071] < 工序 3 >

[0072] 工序 3 是, 将从工序 2 的区域 1 中排出的无机盐浓度降低的组合物, 供给至工序 2 的区域 2 和 / 或区域 3, 作为用于回收酸和碱剂的电解质水溶液进行再利用的工序。

[0073] 在本发明的制造方法中, 可以实施下述工序 i ~ 工序 iv 的任意一个, 或者可以将多个这些工序组合实施。

[0074] 工序 i : 在工序 1 和工序 2 之间, 从工序 1 中得到的含有环氧化合物、无机盐以及水的组合物中分离环氧化合物的工序。

[0075] 工序 ii : 在工序 2 之后, 从由工序 2 的区域 1 中排出的无机盐浓度降低的组合物中分离环氧化合物的工序。

[0076] 工序 iii : 在上述工序 i 之后, 将从工序 2 的区域 1 中排出的无机盐浓度降低的组合物供给至工序 2 的区域 2 和 / 或区域 3 的工序。

[0077] 工序 iv : 在上述工序 ii 之后, 将无机盐浓度降低并且分离了环氧化合物的组合物供给至工序 2 的区域 2 和 / 或区域 3 的工序。

[0078] 在本发明的制造方法中, 优选添加工序 i 和工序 iii 的组合、或者工序 ii 和工序 iv 的组合。

[0079] 工序 i 是, 在工序 1 和工序 2 之间, 从工序 1 中得到的含有环氧化合物、无机盐以及水的组合物中分离环氧化合物的工序。

[0080] 在本发明的工序 2 中, 关于导入到区域 1 (12) 的包含无机盐和水的水溶液, 优选导入从工序 1 中得到的含有环氧化合物、无机盐以及水的组合物中分离了环氧化合物之后的组合物、即含有无机盐的水溶液 (即, 工序 i 的实施。以下称为“方式 a”)。

[0081] 工序 ii 是,在工序 2 之后,从由工序 2 的区域 1 中排出的无机盐浓度降低的组合物中分离环氧化合物的工序。

[0082] 从本发明的工序 1 中得到的含有环氧化合物、无机盐以及水的组合物中不分离环氧化合物的情况下,也可以将其在本发明的工序 2 中,导入到区域 1 (12) (以下,称为“方式 b”)。

[0083] 在方式 b 中,在工序 2 之后,可以从由电透析装置的区域 1 (12) 排出的无机盐浓度降低的组合物中分离环氧化合物(即,工序 ii 的实施)。在此,环氧化合物的分离可以通过以分层技术为首的本领域惯用的蒸馏分离等方法来实施,其中,分层技术是将组合物静置之后分离油相(油相中含有环氧化合物)和水相的技术。

[0084] 工序 iii 是,在上述工序 i 之后,将从工序 2 的区域 1 中排出的无机盐浓度降低的组合物,供给至工序 2 的区域 2 和 / 或区域 3 的工序。

[0085] 在本发明的工序 2 中,关于导入到区域 2 (13) 和 / 或区域 3 (14) 的电解质水溶液,只要进行电透析能够回收碱剂 / 酸就没有特别的限制,但是从减少伴随着环氧化合物的制造而产生的废水量的观点出发,利用伴随着环氧化合物的制造而产生的废水。

[0086] 例如,在将从工序 1 中生成的组合物中分离环氧化合物而得到的水溶液、导入到电透析装置的区域 1 (12)、进行电透析的方式(即,上述方式 a)中,优选回收从区域 1 (12) 中排出的无机盐浓度降低的水溶液,将其供给至区域 2 (13) 和 / 或区域 3 (14) (即,工序 i 和工序 iii 的组合实施。以下称为“方式 c”)。

[0087] 工序 iv 是,在上述工序 ii 之后,将无机盐浓度降低并且分离了环氧化合物的组合物,供给至工序 2 的区域 2 和 / 或区域 3 的工序。

[0088] 在从本发明的工序 1 中生成的组合物中不分离环氧化合物的情况下、将其导入到电透析装置的区域 1 (12)、进行电透析的方式(即,上述方式 b)中,从由区域 1 (12) 排出的无机盐浓度降低的组合物中分离环氧化合物,回收得到的水溶液,将其供给至区域 2 (13) 和 / 或区域 3 (14) (即,工序 ii 和工序 iv 的组合的实施。以下称为“方式 d”)。

[0089] 另外,不论是方式 c 还是方式 d,关于供给至区域 2 (13) 和 / 或区域 3 (14) 的水溶液,不需要完全分离除去环氧化合物,但是从生产效率的观点出发,优选分离除去环氧化合物。

[0090] 另外,在方式 c 和方式 d 中,从生产效率的观点出发,优选方式 c。

[0091] 关于本发明中使用的双极性膜、阴离子交换膜、阳离子交换膜的材料,只要能够从碱金属的氯化物(即,无机盐)通过电透析回收酸和碱就没有特别的限制。

[0092] 关于导入到阴极室(10)和阳极室(11)的电解质水溶液,作为电解质优选含有氢氧化钠、氢氧化钾等,至于电解质的浓度,从有效地进行电透析的观点出发,优选为 0.1 ~ 30 重量%,进一步优选为 0.5 ~ 10 重量%,更优选为 1 ~ 5 重量%。

[0093] 关于向区域 1 (12)、区域 2 (13)、区域 3 (14) 的水溶液的导入,以及向阴极室(10)、阳极室(11)的电解质水溶液的导入,只要能够进行电透析,可以使用泵进行循环通液,也可以使之仅仅通过一次各个区域 / 电极室。

[0094] 在工序 2 中,对电透析装置施加直流电压时,对于流过每单位面积的直流电流而言,只要能够进行上述的电透析就没有特别的限制,但是,从电流效率的观点出发,通电时的电流密度优选为 100 ~ 1500A/m²、进一步优选为 500 ~ 1200A/m²。在此,电流效率是指用

下述数学式算出的值。

[0095]

$$\text{电流效率}[\%] = \frac{\text{从电解质水溶液中除去无机盐的量}[\text{mol}]}{\text{累积电流量}[\text{Ah}] \times 3600 \times \text{膜对数/法拉第常数}}$$

[0096] 另外,在工序 2 期间,导入到区域 1 (12)、2 (13)、3 (14) 的水溶液的温度,从工序 3 中的碱剂的再利用中避免能量损失的观点出发,优选维持在 10℃ 以上,进一步优选维持在 15℃ 以上;从操作性的观点出发,优选为 95℃ 以下、进一步优选为 70℃ 以下、更优选为 45℃ 以下。

[0097] 在本发明中,通过用具有双极性膜的电透析装置进行上述电透析,从而可以显著降低随着环氧化合物的制造而生成的废水的量以及废水中的无机盐浓度,并且可以从废水中再生并回收有价物酸和碱(如下述的工序 4 中所述,回收的碱剂可以作为环氧化合物的制造原料中的碱剂进行再利用,这有助于削减制造原料的使用量)。此外,通过再生并回收酸 / 碱,并且将无机盐浓度变低的废水供给至电透析装置,再利用为电解质水溶液,从而能够降低废水量,大幅降低废水负荷。

[0098] 另外,在图 1 中例示了分别具备 1 个区域 1 (12)、区域 2 (13)、区域 3 (14) 的电透析装置,但是,如图 2 所示,本领域技术人员容易理解到,能够使用将这些区域多个交替设置而成的电透析装置。

[0099] < 工序 4 >

[0100] 工序 4 是将工序 2 的区域 2 中回收的碱剂作为工序 1 的碱剂进行再利用的工序。

[0101] 对于电透析装置的区域 2 中回收的碱剂,通过浓缩或稀释进行碱浓度的调节之后,可以作为工序 1 的氯代醇闭环反应的碱剂进行再利用。碱浓度的调节,调节到使之满足工序 1 记载的碱剂的水溶液浓度条件,在区域 2 中回收的碱剂的水溶液已经满足上述水溶液浓度条件的情况下,可以将其直接作为碱剂再用于工序 1 中。

[0102] 在工序 4 中,不需要将回收的碱全部再用于工序 1,通过对其至少一部分进行再利用,就能够削减作为环氧化合物的制造原料的碱剂的使用量。

[0103] 另外,如上述方式 c 或方式 d 所示,通过将伴随着环氧化合物的制造而产生的废水导入到电透析装置的区域 2 (13) 和 / 或区域 3 (14) 作为电解质水溶液进行再利用,从而与工序 4 的效果相互结合,能够大幅度地降低伴随着环氧化合物的制造而产生的废水量自身。

[0104] 另外,对于电透析装置的区域 3 中回收的酸,除了作为有价物回收以外,可以用于对工序 1 中得到的含有环氧化合物、无机盐以及水的组合物和 / 或从工序 1 中得到的组合物中分离环氧化合物而得到的组合物进行中和(方式 a)。

[0105] 例如,在工序 1 中相对于氯代醇而过量使用碱剂的情况下,生成的组合物中还残留未反应的碱剂,对此,可以使用电透析装置的区域 3 中回收的酸中和该未反应的碱剂。另外,对于电透析装置的区域 3 中回收的酸,也可以在用于中和之前通过浓缩或稀释来调节酸浓度。

[0106] 实施例

[0107] 以下,通过实施例来说明本发明,但是这些实施例并不是对本发明的限定。另外,只要没有特别说明,“%”表示“重量%”。另外,在以下的实施例以及比较例中,各组合物的

分析按照下述的气相色谱分析法进行。

[0108] < 气相色谱分析 >

[0109] 装置 :HEWLETT PACKARD 公司制造, HP6850 系列 GC System

[0110] 柱 :Agilent Technologies 公司制造, HP-50+, 30m 长 $\times$ 0.32mm 直径 $\times$ 0.25 μ m 膜厚

[0111] 检测器 :FID

[0112] 升温条件 :50 $^{\circ}$ C (保持 2min) $\rightarrow$ 10 $^{\circ}$ C /min $\rightarrow$ 280 $^{\circ}$ C (保持 5min)

[0113] 注入温度 :280 $^{\circ}$ C

[0114] 检测温度 :280 $^{\circ}$ C

[0115] < 实施例 1 中使用的 (3- 氯 -2- 羟丙基) -2- 乙基己基醚的调制方法 >

[0116] 以下表示 (3- 氯 -2- 羟丙基) -2- 乙基己基醚的调制方法。

[0117] 在玻璃容器中加入相对于 3- 氯 -1, 2- 环氧丙烷 (DOW CHEMICAL 公司制造) 1.5 摩尔倍的 2- 乙基己醇 (三菱化学公司制造)、负载有相对于 3- 氯 -1, 2- 环氧丙烷的重量比为 5% 的硫酸离子的金属氧化物, 升温。

[0118] 搅拌下, 一边将反应温度维持在 95 $\sim$ 105 $^{\circ}$ C, 一边用 4 小时在反应容器内使用柱塞泵 (plunger pump) 滴加全部 3- 氯 -1, 2- 环氧丙烷进行反应。滴加结束后, 维持上述反应温度, 搅拌下, 熟化, 在 3- 氯 -1, 2- 环氧丙烷全部反应的时间点结束熟化。

[0119] 通过进行上述反应操作, 可以调制含有 (3- 氯 -2- 羟丙基) -2- 乙基己基醚的组合物。

[0120] 实施例 1

[0121] 实施例 1 是实施方式 c (工序 i 和工序 iii 的组合实施)。实验总共进行四批, 但是使用的电透析装置全部相同。

[0122] (第一批)

[0123] 工序 1 : 在玻璃制容器中加入含有 336g (3- 氯 -2- 羟丙基) -2- 乙基己基醚的组合物 462g 和调节为 10% 的氢氧化钠水溶液 835g, 在搅拌下, 调节至 85 $\sim$ 95 $^{\circ}$ C 进行闭环反应, 得到含有 269g 的 2- 乙基己基缩水甘油醚、88.5g 氯化钠、751g 水的组合物 1297g。

[0124] 将得到的组合物调节至 80 $\sim$ 85 $^{\circ}$ C, 静置, 使之分层为油层和水层之后, 分离含有 269g 的 2- 乙基己基缩水甘油醚的油层 403g (工序 i 的实施)。

[0125] 对于分离油层后得到的含有氯化钠的水溶液 863g, 使用调节为 10% 的盐酸 174g 进行中和, 得到氯化钠浓度为 11.3% 的氯化钠水溶液 1037g。

[0126] 工序 2 : 在将阳离子交换膜 (ASTOM Corporation 制造, 商品名称 Neoceptor CMB, 有效面积 55cm²) 10 片、阴离子交换膜 (ASTOM Corporation 制造, 商品名称 Neoceptor AHA, 有效面积 55cm²) 10 片、双极性膜 (ASTOM Corporation 制造, 商品名称 Neoceptor BP-1E, 有效面积 55cm²) 11 片如图 2 所示交替排列得到的电透析装置 (ASTOM Corporation 制造, MICRO ACILYZER EX3B 型) 的区域 1 (12) 中, 导入上述得到的 11.3% 的氯化钠水溶液 1037g 的全部。

[0127] 另外, 在区域 2、3 中分别导入离子交换水 444g、428g, 在阳极室和阴极室中分别导入 1mol/L 的氢氧化钠溶液 500g。

[0128] 对于各区域 1、2 和 3, 在搅拌下, 用泵进行循环通液, 一边将阴极 - 阳极间电压保持

在恒定的 30V,一边通电直流电流,进行电透析 173 分钟。流通的累积电流量为 16.6Ah,平均电流密度为 $1000\text{A}/\text{m}^2$,区域 1 (12) 的液温为 $15 \sim 40^\circ\text{C}$ 的范围。

[0129] 电透析后,从区域 1 中得到氯化钠浓度 0.03% 的氯化钠水溶液 466g。另外,从区域 2 中可以得到 9.7% 的氢氧化钠水溶液 770g,从区域 3 中可以得到 8.4% 的盐酸 658g。

[0130] 工序 4:在工序 2 的区域 2 中得到的 9.7% 氢氧化钠水溶液 770g 中,加入 10% 的氢氧化钠水溶液 64.6g,得到再用于工序 1 的闭环反应的 9.7% 的氢氧化钠水溶液 835g。

[0131] (第二批)

[0132] 工序 1:在玻璃制容器中加入含有 331g (3-氯-2-羟丙基)-2-乙基己基醚的组合物 458g 和在第一批的工序 3 中得到的 9.7% 的氢氧化钠水溶液 835g,在搅拌下,调节至 $85 \sim 95^\circ\text{C}$,进行闭环反应,得到含有 266g 的 2-乙基己基缩水甘油醚、92.4g 氯化钠、762g 水的组合物 1293g。

[0133] 将得到的组合物调节至 $80 \sim 85^\circ\text{C}$,静置,使之分层为油层和水层之后,分离含有 266g 的 2-乙基己基缩水甘油醚的油层 399g (工序 i 的实施)。

[0134] 对于分离油层后得到的含有 92.4g 氯化钠的水溶液 873g,使用调节为 10% 的盐酸 145g 进行中和,得到氯化钠浓度为 11.3% 的氯化钠水溶液 1020g。

[0135] 工序 2:在电透析装置的区域 1 (12) 中导入工序 1 (第二批) 中得到的 11.3% 的氯化钠水溶液 1020g 的全部。

[0136] 工序 3:在区域 2 中导入从实施例 1 (第一批) 的工序 2 的区域 1 中得到的 0.03% 的氯化钠水溶液 367g,另外,在区域 3 中导入从工序 2 (第一批) 的区域 1 中得到的 0.03% 的氯化钠水溶液 98.4g 和离子交换水 381g 的混合物(工序 iii 的实施)。在阳极室和阴极室中分别导入 1mol/L 的氢氧化钠溶液 500g。

[0137] 对于各区域 1、2 和 3,在搅拌下,用泵进行循环通液,一边将阴极-阳极间电压保持在恒定的 30V,一边通电直流电流,进行电透析 103 分钟。流通的累积电流量为 10.2Ah,平均电流密度为 $1000\text{A}/\text{m}^2$,区域 1 (12) 的液温为 $20 \sim 40^\circ\text{C}$ 的范围。

[0138] 电透析后,从区域 1 中得到 1.93% 的氯化钠水溶液 603g,从区域 2 中得到 10.3% 的氢氧化钠水溶液 639g,从区域 3 中得到 8.8% 的盐酸 617g。

[0139] 工序 4:在工序 2 (第二批) 的区域 2 中得到的 10.3% 的氢氧化钠水溶液 639g 中,再加入 10% 的氢氧化钠水溶液 196g,调制成 10.2% 的氢氧化钠水溶液 835g,将其用作以下第三批的碱剂。

[0140] (第三批)

[0141] 工序 1:在玻璃制容器中加入含有 332g (3-氯-2-羟丙基)-2-乙基己基醚的组合物 459g 和在工序 3 (第二批) 中得到的 10.2% 的氢氧化钠水溶液 835g,在搅拌下,调节至 $85 \sim 95^\circ\text{C}$,进行闭环反应,得到含有 264g 的 2-乙基己基缩水甘油醚、90.9g 氯化钠、749g 水的组合物 1252g。

[0142] 将得到的组合物调节至 $80 \sim 85^\circ\text{C}$,静置,使之分层为油层和水层之后,分离含有 264g 的 2-乙基己基缩水甘油醚的油层 393g (工序 i 的实施)。

[0143] 对于分离油层后得到的含有 90.9g 氯化钠的水溶液 859g,使用调节为 10% 的盐酸 201g 进行中和,得到氯化钠浓度为 11.9% 的氯化钠水溶液 1060g。

[0144] 工序 2:在电透析装置的区域 1 (12) 中导入工序 1 (第三批) 中得到的 11.9% 的氯

化钠水溶液 1060g 的全部。

[0145] 工序 3 :在区域 2 中导入从工序 2 (第二批)的区域 1 中得到的 1.93% 的氯化钠水溶液 338g,另外,在区域 3 中导入从工序 2 (第二批)的区域 1 中得到的 1.93% 的氯化钠水溶液 219g 和离子交换水 252g 的混合物(工序iii的实施)。在阳极室和阴极室中分别导入 1mol/L 的氢氧化钠溶液 500g。

[0146] 对于各区域 1、2 和 3,在搅拌下,用泵进行循环通液,一边将阴极-阳极间电压保持在恒定的 30V,一边通电直流电流,进行电透析 106 分钟。流通的累积电流量为 10.6Ah,平均电流密度为 $1000\text{A}/\text{m}^2$,区域 1 (12) 的液温为 $20 \sim 40^\circ\text{C}$ 的范围。

[0147] 电透析后,从区域 1 中得到 3.15% 的氯化钠水溶液 647g,从区域 2 中得到 10.6% 的氢氧化钠水溶液 617g,从区域 3 中得到 9.16% 的盐酸 607g。

[0148] 工序 4 :在工序 2 (第三批)的区域 2 中得到的 10.6% 的氢氧化钠水溶液 617g 中,再加入 10% 的氢氧化钠水溶液 218g,调制成 10.4% 的氢氧化钠水溶液 835g,将其用作以下第四批的碱剂。

[0149] (第四批)

[0150] 工序 1 :在玻璃制容器中加入含有 338g (3-氯-2-羟丙基)-2-乙基己基醚的组合物 457g 和在工序 3 (第三批)中得到的 10.4% 的氢氧化钠水溶液 835g,在搅拌下,调节至 $85 \sim 95^\circ\text{C}$,进行闭环反应,得到含有 267g 的 2-乙基己基缩水甘油醚、95.1g 氯化钠、784g 水的组合物 1292g。

[0151] 将得到的组合物调节至 $80 \sim 85^\circ\text{C}$,静置,使之分层为油层和水层之后,分离含有 267g 的 2-乙基己基缩水甘油醚的油层 393g (工序 i 的实施)。

[0152] 对于分离油层后得到的含有 95.1g 氯化钠的水溶液 899g,使用调节为 10% 的盐酸 187g 进行中和,得到氯化钠浓度为 9.52% 的氯化钠水溶液 1086g。

[0153] 工序 2 :在电透析装置的区域 1 (12)中导入工序 1 (第四批)中得到的 9.52% 的氯化钠水溶液 1086g 的全部。

[0154] 在区域 2 中导入从工序 2 (第三批)的区域 1 中得到的 3.15% 的氯化钠水溶液 331.2g,另外,在区域 3 中导入从工序 2 (第三批)的区域 1 中得到的 3.15% 的氯化钠水溶液 260g 和离子交换水 222g 的混合物(工序iii的实施)。在阳极室和阴极室中分别导入 1mol/L 的氢氧化钠溶液 500g。

[0155] 对于各区域 1、2 和 3,在搅拌下,用泵进行循环通液,一边将阴极-阳极间电压保持在恒定的 30V,一边通电直流电流,进行电透析 146 分钟。流通的累积电流量为 14.6Ah,平均电流密度为 $1000\text{A}/\text{m}^2$,区域 1 (12) 的液温为 $20 \sim 40^\circ\text{C}$ 的范围。

[0156] 电透析后,从区域 1 中得到氯化钠浓度为 0% 的水溶液 565g,从区域 2 中得到 11.0% 的氢氧化钠水溶液 677g,从区域 3 中得到 10.2% 的盐酸 657g。

[0157] 比较例 1

[0158] 在玻璃制容器中加入含有 336g (3-氯-2-羟丙基)-2-乙基己基醚的组合物 462g 和调节为 10% 的氢氧化钠水溶液 835g,在搅拌下,调节至 $85 \sim 95^\circ\text{C}$,进行闭环反应,得到含有 269g 的 2-乙基己基缩水甘油醚、88.5g 氯化钠、751g 水的组合物 1297g。

[0159] 将得到的组合物调节至 $80 \sim 85^\circ\text{C}$,静置,使之分层为油层和水层之后,分离含有 269g 的 2-乙基己基缩水甘油醚的油层 403g。对于分离油层后得到的含有氯化钠的水溶液

863g,使用调节为 10% 的盐酸 174g 进行中和,得到废水即氯化钠浓度为 11.3% 的氯化钠水溶液 1037g。

[0160] 比较例 2

[0161] 比较例 2 与实施例 1 不同,将从工序 2 的区域 1 中得到的无机盐浓度降低后的组合物,不再利用为下批的工序 2 的区域 2 和 / 或区域 3 中的电解质水溶液,将其进行废弃处理的例子。

[0162] 工序 1 :在玻璃制容器中加入含有 336g (3- 氯 -2- 羟丙基) -2- 乙基己基醚的组合物 462g 和调节为 10% 的氢氧化钠水溶液 835g,在搅拌下,调节至 85 ~ 95℃,进行闭环反应,得到含有 269g 的 2- 乙基己基缩水甘油醚、88.5g 氯化钠、751g 水的组合物 1297g。

[0163] 将得到的组合物调节至 80 ~ 85℃,静置,使之分层为油层和水层之后,分离含有 269g 的 2- 乙基己基缩水甘油醚的油层 403g。对分离油层后得到的含有氯化钠的水溶液 863g,使用调节为 10% 的盐酸 174g 进行中和,得到氯化钠浓度为 11.3% 的氯化钠水溶液 1037g。

[0164] 工序 2 :在将阳离子交换膜 (ASTOM Corporation 制造,商品名称 Neoceptor CMB,有效面积 55cm²) 10 片、阴离子交换膜 (ASTOM Corporation 制造,商品名称 Neoceptor AHA,有效面积 55cm²) 10 片、双极性膜 (ASTOM Corporation 制造,商品名称 Neoceptor BP-1E,有效面积 55cm²) 11 片如图 2 所示交替排列得到的电透析装置 (ASTOM Corporation 制造, MICRO ACILYZER EX3B 型) 的区域 1 (12) 中,导入上述得到的 11.3% 的氯化钠水溶液 1037g 的全部。

[0165] 另外,在区域 2、3 中分别导入离子交换水 444g、428g,在阳极室和阴极室中分别导入 1mol/L 的氢氧化钠溶液 500g。对于各区域 1、2 和 3,在搅拌下,用泵进行循环通液,一边将阴极 - 阳极间电压保持在恒定的 30V,一边通电直流电流,进行电透析 173 分钟。流通的累积电流量为 16.6Ah,平均电流密度为 1000A/m²,区域 1 (12) 的液温为 15 ~ 40℃ 的范围。

[0166] 电透析后,从区域 1 中得到氯化钠浓度 0.03% 的氯化钠水溶液 466g。另外,从区域 2 中可以得到 9.7% 的氢氧化钠水溶液 770g,从区域 3 中可以得到 8.4% 的盐酸 658g。

[0167] 将实施例 1 以及比较例 1、2 的实验条件和结果一并表示于表 1 中。另外,关于实施例 1,表示从第一批操作至第四批操作的累积结果。

[0168] 表 1 :

[0169]

		实施例 1 ^{*1}	比较例 1	比较例 2
闭环反应	氯代醇	(3-氯-2-羟丙基)-2-乙基己基醚	(3-氯-2-羟丙基)-2-乙基己基醚	(3-氯-2-羟丙基)-2-乙基己基醚
	氯代醇加入量 [g]	1337	336	336
	碱剂	NaOH	NaOH	NaOH
	碱剂使用量 [g]	131 ^{*3}	84	84
	生成的环氧化合物	2-乙基己基缩水甘油醚	2-乙基己基缩水甘油醚	2-乙基己基缩水甘油醚
	环氧化合物的生成量 [g]	1067	269	269
闭环反应的废水物性 ^{*2}	副产物无机盐	NaCl	NaCl	NaCl
	废水量 [g]	4201	1037	1037
	无机盐的浓度 [%]	11.0	11.3	11.3
废水处理	处理方法	电透析法	废弃	电透析法
	再生碱的再利用	有	—	有
	电透析处理后的水的再利用	有	—	无
	再生酸	HCl	—	HCl
	再生酸的浓度 [%]	9.14	—	8.37
	再生酸的量 [g]	2539	—	658
	再生碱	NaOH	NaOH	NaOH
	再生碱的浓度 [%]	10.36	—	9.67
	再生碱的量 [g]	2703	—	770
废弃废水的物性	废水量 [g]	565	—	466
	废水中的无机盐浓度 [%]	1.27	—	0.03
评价结果	废水量/环氧生成量 [—]	0.5	3.9	1.7
	盐浓度(电透析反应后)/盐浓度(电透析反应前) [—]	0.1	—	0.003
	碱剂使用量/环氧生成量 [—]	0.178	0.310	0.310
	酸再生量/氯代醇加入量 [—]	0.2	—	0.2

[0170] ^{*1} 从第一批至第四批操作的累积结果

[0171] ^{*2} 中和处理后的物性

[0172] ^{*3} 除去再生碱的再利用部分之后的使用量

[0173] 确认到：实施例 1 相比于比较例 1，通过对闭环反应中生成的无机盐和水进行电透析处理，大幅降低了废水中的氯化钠浓度和废水量。另外，通过将回收的碱剂再利用于闭环反应，从而能够削减制造原料，并且也可以同时实现有价物盐酸的回收。

[0174] 进一步，确认到：实施例 1 通过再利用电透析处理后的无机盐浓度变低的废水，相比于比较例 1 以及对废水进行电透析处理的比较例 2，大幅降低了废水量本身。进一步，可以降低进行电透析处理时所需的水的使用量，从水资源的有效利用的观点出发也是极其有用的。

[0175] 实施例 2

[0176] 实施例 2 是作为氯代醇使用单氯丙二醇的例子。实施方式 c (工序 i 和工序 iii 的组合的实施)。实验共计进行两批,使用的电透析装置全部相同。

[0177] (第一批)

[0178] 工序 1:在玻璃制容器中加入单氯丙二醇(和光纯药工业株式会社制造)216.9g 和调节为 10.0% 的氢氧化钠 784.4g,在搅拌下,调节至 51 ~ 54℃,进行闭环反应,得到含有 132.3g 的 2,3-环氧-1-丙醇、112.3g 氯化钠的水溶液 1002g。

[0179] 在玻璃制容器中加入得到的水溶液 989.0g 和作为提取剂的乙酸乙酯(和光纯药工业株式会社制造)2008g,在提取温度为 21℃ 下搅拌 45 分钟之后使之静置并分层,可以得到含有 41.32g 的 2,3-环氧-1-丙醇的提取液 2071g。另外,作为提取残留液得到含有 110.8g 氯化钠的氯化钠浓度为 10.9% 的氯化钠水溶液 912.1g (工序 i 的实施)。

[0180] 工序 2:在将阳离子交换膜(ASTOM Corporation 制造,商品名称 Neoceptor CMB,有效面积 55cm²)10 片、阴离子交换膜(ASTOM Corporation 制造,商品名称 Neoceptor AHA,有效面积 55cm²)10 片、双极性膜(ASTOM Corporation 制造,商品名称 Neoceptor BP-1E,有效面积 55cm²)11 片如图 2 所示交替排列得到的电透析装置(ASTOM Corporation 制造,MICRO ACILYZER EX3B 型)的区域 1 (12) 中,导入上述得到的 10.9% 的氯化钠水溶液 904.2g 的全部。

[0181] 另外,在区域 2、3 中分别导入离子交换水 428.3g、412.7g,在阳极室和阴极室中分别导入 1mol/L 的氢氧化钠溶液 500.0g。对于各区域 1、2 和 3,在搅拌下,用泵进行循环通液,一边将阴极-阳极间电压保持在恒定的 30V,一边通电直流电流,进行电透析 2.1 小时。流通的累积电流量为 9.02Ah,平均电流密度为 1000A/m²,区域 1 (12) 的液温为 20 ~ 39℃ 的范围。

[0182] 电透析后,从区域 1 中得到氯化钠浓度 0.0160% 的氯化钠水溶液 586.9g。另外,从区域 2 中可以得到 11.5% 的氢氧化钠水溶液 604.8g,从区域 3 中可以得到 8.19% 的盐酸 472.5g。

[0183] 工序 4:在工序 2 的区域 2 中得到的 11.5% 氢氧化钠水溶液 604.8g 中,加入 5.00% 的氢氧化钠水溶液 179.4g,得到再利用于工序 1 的闭环反应的 10.0% 的氢氧化钠 784.2g。将其用作第二批的碱剂。

[0184] (第二批)

[0185] 工序 1:在玻璃制容器中加入单氯丙二醇(和光纯药工业株式会社制造)216.9g 和在工序 3 (第一批)中得到的 10.0% 的氢氧化钠 784.2g,在搅拌下,调节至 50 ~ 54℃,进行闭环反应,得到含有 150.7g 的 2,3-环氧-1-丙醇、110.4g 氯化钠的水溶液 999.5g。

[0186] 在玻璃制容器中加入得到的水溶液 989.2g 和作为提取剂的乙酸乙酯(和光纯药工业株式会社制造)2009g,在提取温度 22℃ 下搅拌 1 小时之后使之静置并分层,可以得到含有 57.18g 的 2,3-环氧-1-丙醇的提取液 2075g。另外,作为提取残留液得到含有 98.10g 氯化钠的氯化钠浓度为 11.0% 的氯化钠水溶液 889.0g (工序 i 的实施)。

[0187] 工序 2:在将阳离子交换膜(ASTOM Corporation 制造,商品名称 Neoceptor CMB,有效面积 55cm²)10 片、阴离子交换膜(ASTOM Corporation 制造,商品名称 Neoceptor AHA,有效面积 55cm²)10 片、双极性膜(ASTOM Corporation 制造,商品名称 Neoceptor BP-1E,有效

面积 55cm^2) 11 片如图 2 所示交替排列得到的电透析装置 (ASTOM Corporation 制造, MICRO ACILYZER EX3B 型) 的区域 1 (12) 中, 导入上述得到的 11.0% 的氯化钠水溶液 880.4g 的全部。

[0188] 工序 3: 在区域 2 中导入从工序 2 (第一批) 的区域 1 中得到的 0.016% 的氯化钠水溶液 428.9g, 另外, 在区域 3 中导入从工序 2 (第一批) 的区域 1 中得到的 0.016% 的氯化钠水溶液 156.8g 和离子交换水 256.3g 的混合物 (工序 iii 的实施)。在阳极室和阴极室中分别导入 1mol/L 的氢氧化钠溶液 500.0g。

[0189] 对于各区域 1、2 和 3, 在搅拌下, 用泵进行循环通液, 一边将阴极-阳极间电压保持在恒定的 30V, 一边通电直流电流, 进行电透析 2.5 小时。流通的累积电流量为 7.82Ah, 平均电流密度为 1000A/m^2 , 区域 1 (12) 的液温为 $20 \sim 31^\circ\text{C}$ 的范围。

[0190] 电透析后, 从区域 1 中得到氯化钠浓度 0% 的氯化钠水溶液 555.5g。另外, 从区域 2 中可以得到 8.32% 的氢氧化钠水溶液 595.8g, 从区域 3 中可以得到 7.65% 的盐酸 481.7g。

[0191] 工序 4: 区域 2 中得到的氢氧化钠水溶液可以用于下次之后的批次的工序 1 的闭环反应。

[0192] 比较例 3

[0193] 工序 1: 在玻璃制容器中加入单氯丙二醇 (和光纯药工业株式会社制造) 216.9g 和调节为 10% 的氢氧化钠 784.4g, 在搅拌下, 调节至 $51 \sim 54^\circ\text{C}$, 进行闭环反应, 得到含有 132.3g 的 2,3-环氧-1-丙醇、112.3g 氯化钠的水溶液 1002g。

[0194] 工序 2: 在玻璃制容器中加入工序 1 中得到的水溶液 989.0g 和作为提取剂的乙酸乙酯 (和光纯药工业株式会社制造) 2008g, 在提取温度为 21°C 下搅拌 45 分钟之后使之静置并分层, 可以得到含有 41.30g 的 2,3-环氧-1-丙醇的提取液 2071g。另外, 作为提取残留液得到含有 110.8g 氯化钠的氯化钠浓度为 10.9% 的氯化钠水溶液 912.1g。

[0195] 比较例 4

[0196] 工序 1: 在玻璃制容器中加入单氯丙二醇 (和光纯药工业株式会社制造) 216.9g 和调节为 10.0% 的氢氧化钠 784.4g, 在搅拌下, 调节至 $51 \sim 54^\circ\text{C}$, 进行闭环反应, 得到含有 132.3g 的 2,3-环氧-1-丙醇、112.3g 氯化钠的水溶液 1002g。

[0197] 在玻璃制容器中加入得到的水溶液 989.0g 和作为提取剂的乙酸乙酯 (和光纯药工业株式会社制造) 2008g, 在提取温度为 21°C 下搅拌 45 分钟之后使之静置并分层, 可以得到含有 41.32g 的 2,3-环氧-1-丙醇的提取液 2071g。另外, 作为提取残留液得到含有 110.8g 氯化钠的氯化钠浓度为 10.9% 的氯化钠水溶液 912.1g。

[0198] 工序 2: 在将阳离子交换膜 (ASTOM Corporation 制造, 商品名称 Neoceptor CMB, 有效面积 55cm^2) 10 片、阴离子交换膜 (ASTOM Corporation 制造, 商品名称 Neoceptor AHA, 有效面积 55cm^2) 10 片、双极性膜 (ASTOM Corporation 制造, 商品名称 Neoceptor BP-1E, 有效面积 55cm^2) 11 片如图 2 所示交替排列得到的电透析装置 (ASTOM Corporation 制造, MICRO ACILYZER EX3B 型) 的区域 1 (12) 中, 导入上述得到的 10.9% 的氯化钠水溶液 904.2g 的全部。

[0199] 另外, 在区域 2、3 中分别导入离子交换水 428.3g、412.7g, 在阳极室和阴极室中分别导入 1mol/L 的氢氧化钠溶液 500.0g。

[0200] 对于各区域 1、2 和 3, 在搅拌下, 用泵进行循环通液, 一边将阴极-阳极间电流保持

在恒定的 30V, 一边通电直流电流, 进行电透析 2.1 小时。流通的累积电流量为 9.02Ah, 平均电流密度为 1000A/m², 区域 1 (12) 的液温为 20 ~ 39℃ 的范围。

[0201] 电透析后, 从区域 1 中得到氯化钠浓度为 0.0160% 的氯化钠水溶液 586.9g。另外, 从区域 2 中可以得到 11.5% 的氢氧化钠水溶液 604.8g, 从区域 3 中可以得到 8.19% 的盐酸 472.5g。

[0202] 将实施例 2 以及比较例 3、4 的实验条件和结果一并表示于表 2 中。

[0203] 表 2:

[0204]

		实施例 2 ^{*1}	比较例 3	比较例 4 ^{*5}
闭环反应	氯代醇	单-氯-丙二醇	单-氯-丙二醇	单-氯-丙二醇
	氯代醇的加入量 [g]	433.8	216.9	433.7
	碱剂	NaOH	NaOH	NaOH
	碱剂的使用量 [g]	87.41 ^{*2}	78.44	87.41 ^{*2}
	生成的环氧化合物	2,3-环氧-1-丙醇	2,3-环氧-1-丙醇	2,3-环氧-1-丙醇
	环氧化合物的生成量 ^{*3} [g]	98.50	41.32	98.50
提取工序之后的废水物性 ^{*4}	副产物无机盐	NaCl	NaCl	NaCl
	废水量 [g]	1801	912.1	1801
	无机盐浓度 [%]	11.0	10.9	11.0
废水处理	处理方法	电透析法	废弃	电透析法
	再生碱的再利用	有	—	有
	电透析处理后的水的再利用	有	—	无
	再生酸	HCl	—	HCl
	再生酸的浓度 [%]	7.92	—	7.92
	再生酸的量 [g]	954.1	—	954
	再生碱	NaOH	—	NaOH
	再生碱的浓度 [%]	9.91	—	9.91
	再生碱的量 [g]	1201	—	1201
废弃废水的物性	废水量 [g]	555.5	—	1142
	废水中的无机盐浓度 [%]	0.00	—	0.01
评价结果	废水量/环氧生成量 [—]	5.64	22.1	11.6
	盐浓度 (电透析反应后) / 盐浓度 (电透析反应前) [—]	0.000	—	0.001
	碱剂使用量/环氧生成量 [—]	0.887	1.698	0.887
	酸再生量/氯代醇加入量 [—]	0.174	—	0.2

[0205] ^{*1} 从第一批至第二批操作的累积结果

[0206] ^{*2} 除去再生碱的再利用部分之后的使用量

[0207] ^{*3} 提取液中所含的环氧化合物的量

[0208] ^{*4} 将提取残留液作为废水

[0209] *⁵ 根据实施例 1, 计算不进行“电透析处理后的水的再利用”的情况下的结果

[0210] 即使作为氯代醇使用单氯丙二醇, 也可以得到如下述所示的与实施例 1 同样的效果。

[0211] 确认到: 实施例 2 相比于比较例 3, 通过对闭环反应中生成的无机盐和水进行电透析处理, 从而大幅降低了废水中的氯化钠浓度和废水量。另外, 通过将回收的碱剂再利用于闭环反应, 从而能够削减制造原料, 并且也同时实现有价物盐酸的回收。

[0212] 进一步, 确认到: 实施例 2 通过再利用电透析处理后的无机盐浓度变低的废水, 相比于比较例 3 以及对废水进行电透析处理的比较例 4, 大幅降低了废水量本身。进一步, 也可以降低进行电透析处理时所必需的水的使用量, 从水资源的有效利用的观点出发也是极其有用的。

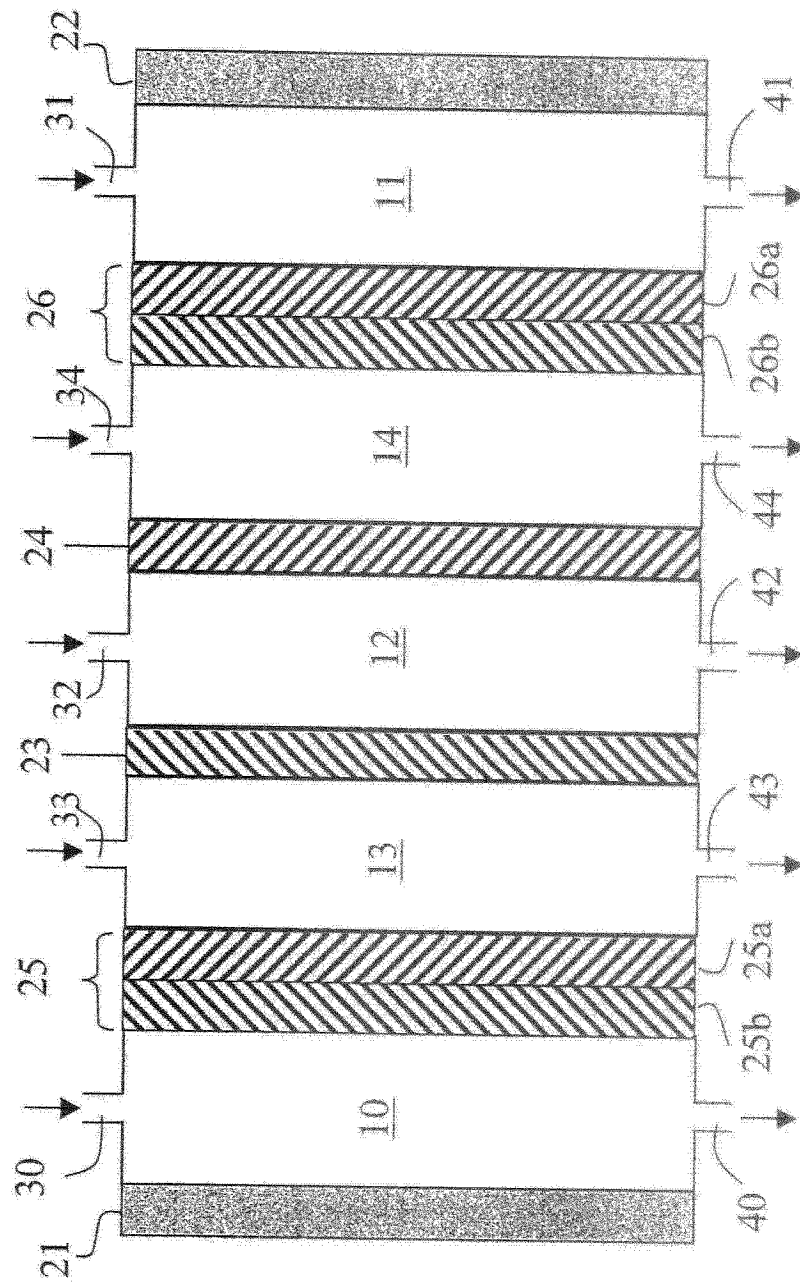


图 1

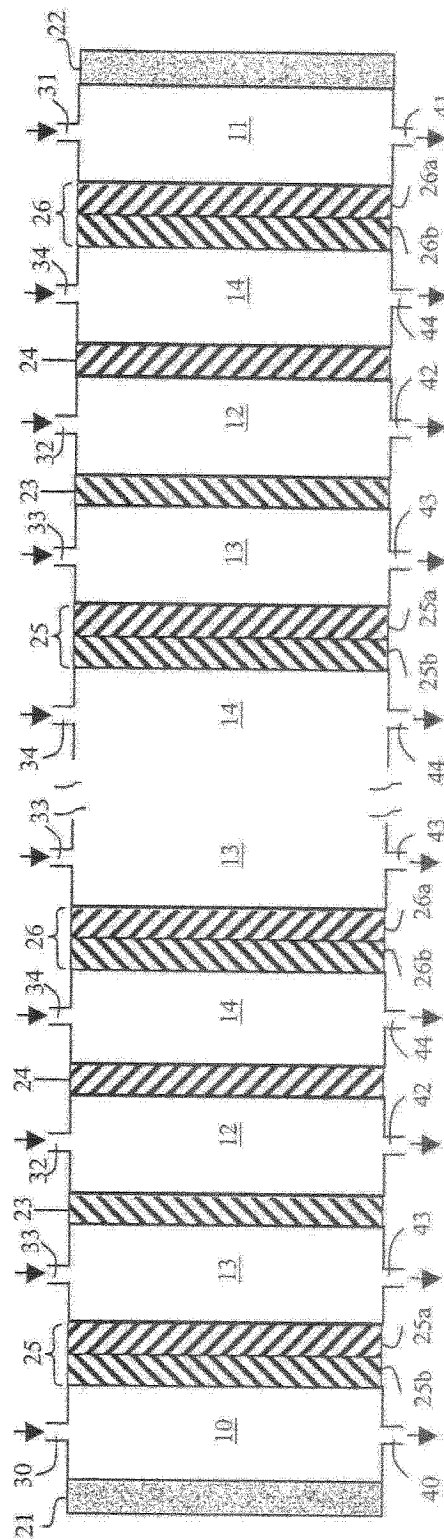


图 2