

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5129423号

(P5129423)

(45) 発行日 平成25年1月30日(2013.1.30)

(24) 登録日 平成24年11月9日(2012.11.9)

(51) Int. Cl. F I  
**CO1B 15/029 (2006.01)** CO1B 15/029  
**BO1D 3/00 (2006.01)** BO1D 3/00 A

請求項の数 27 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2002-519321 (P2002-519321)	(73) 特許権者	502198696
(86) (22) 出願日	平成13年8月3日(2001.8.3)		ポリマーリ エウローパ ソシエタ ペル アチオニ
(65) 公表番号	特表2004-505880 (P2004-505880A)		POLIMERI EUROPA S. P. . A.
(43) 公表日	平成16年2月26日(2004.2.26)		イタリア国 ブリンディシ イー7210 O ビア・エ・フェルミ 4
(86) 国際出願番号	PCT/EP2001/009039		VIA E. FERMI 4, 1-72 100 BRINDISI, ITALY
(87) 国際公開番号	W02002/014217	(73) 特許権者	599068430
(87) 国際公開日	平成14年2月21日(2002.2.21)		エニ、ソシエタ、ペル、アチオニ
審査請求日	平成20年8月4日(2008.8.4)		ENI S. P. A.
(31) 優先権主張番号	M12000A001881		イタリア国ローマ、ピアッツアレ、エ、マ ッテイ、1
(32) 優先日	平成12年8月11日(2000.8.11)		
(33) 優先権主張国	イタリア(IT)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 過酸化水素の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記の各工程を含むことを特徴とするH<sub>2</sub>及びO<sub>2</sub>から出発しての直接合成による濃厚過酸化水素水溶液の製造方法：

(a) 不均質で液体反応媒体中に分散して保持されたパラジウムと白金をベースとする触媒を含有する反応器に、(i) アルコール、C<sub>1</sub>~C<sub>3</sub>アルコール混合物、又は少なくとも50質量%のアルコールを含有するこれらアルコールと水との混合物からなり、酸促進剤及びハロゲン化促進剤をも含有する液体流であって、該液体流に含まれるアルコール及び任意成分としての水のすべて又は1部が、後の工程d)からリサイクルされる液体流と、(ii) 水素濃度が4.5容量%未満であり、酸素濃度が21容量%未満であり、100容量%への補充物が不活性ガスであることを特徴とする水素、酸素及び不活性ガスを含有するガス流とを供給する工程、

(b) 前記反応器から、(iii) 前記液体流(i)からなり、前記反応から生成した過酸化水素と水をも含有し、過酸化水素濃度が2質量%~10質量%の範囲であることを特徴とする液体流と、(iv) 未反応水素と酸素、及び不活性ガスから本質的になるガス流を取出す工程、

(c) 必要に応じて、(iii)に、水の含有量が最終過酸化水素水溶液の含有量と少なくとも同等となるように水を加える工程、

(d) 前記(c)から誘導された流れを蒸留系に送り、該蒸留系から下記を取出す工程、

(v) (a)にリサイクルさせる、前記アルコール及び任意成分としての水のすべてを含

10

20

有する1つ以上の流れ、

(vi) 15～60質量%範囲の力価を有する上述したような $H_2O_2$ の濃厚水溶液、

(vii) 任意成分としての、(c)において過剰に供給した水を含有する流れ。

【請求項2】

反応を-10～60範囲の温度で実施する請求の範囲第1項記載の方法。

【請求項3】

反応を0.1～30MPa(1～300バール)範囲の圧力で実施する請求の範囲第1項記載の方法。

【請求項4】

前記反応器内の液体媒体の滞留時間が0.05～5時間である請求の範囲第1項記載の方法。

【請求項5】

前記触媒が0.1～3質量%範囲の量のパラジウムと、0.01～1質量%範囲の量の白金とを含有し、白金及びパラジウムの原子比が1/500～100/100の範囲である請求の範囲第1項記載の方法。

10

【請求項6】

前記触媒が活性炭上に支持されている請求の範囲第1項記載の方法。

【請求項7】

前記液体流(i)が、メタノール又は少なくとも70質量%のメタノールを含有するメタノールと水の混合物からなる請求の範囲第1項記載の方法。

【請求項8】

前記液体流(i)に含有させる前記酸促進剤が、硫酸及びリン酸から選ばれる請求の範囲第1項記載の方法。

20

【請求項9】

前記酸促進剤が、前記液体流(i)中に、液体媒体のkg当り20～1000 mgの範囲の濃度で含有されている請求の範囲第1項記載の方法。

【請求項10】

前記ハロゲン化促進剤を、液体流(i)中に、液体媒体のkg当り0.1～50 mgの範囲の濃度で含有させる請求の範囲第1項記載の方法。

【請求項11】

入口での前記ガス流(ii)が、2容量%～4容量%範囲の濃度で水素を含有し、酸素濃度が6容量%～15容量%の範囲であり、100容量%への補充物が窒素である請求の範囲第1項記載の方法。

30

【請求項12】

反応器出口の前記液体流(iii)が、3質量%～8質量%の過酸化水素濃度を有する請求の範囲第1項記載の方法。

【請求項13】

反応器出口の前記ガス流(iv)が、2容量%以下の水素濃度と、一般に18容量%未満の酸素濃度とを有する請求の範囲第1項記載の方法。

【請求項14】

反応器出口の前記ガス流(iv)が、0.5～1.5容量%範囲の水素濃度と、6～12容量%範囲の酸素濃度とを有する請求の範囲第13項記載の方法。

40

【請求項15】

(d)における蒸留系が、大気圧又は大気圧よりも低い圧力で作動する請求の範囲第1項記載の方法。

【請求項16】

(d)における蒸留系が、大気圧～50hPa(ミリバール)範囲の圧力で作動する請求の範囲第15項記載の方法。

【請求項17】

(d)における蒸留系が、1基以上の蒸発器又はカラムからなる請求の範囲第1項記載の方法。

【請求項18】

50

前記蒸発器又はカラムの底部が直列に連結されている請求の範囲第17項記載の方法。

【請求項 19】

アルコール又はヒドロ アルコール溶液が、前記蒸発器又はカラムの頭部から回収され、(i)に別々に又は混合された後にリサイクルされ得る請求の範囲第17項記載の方法。

【請求項 20】

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>水溶液が、最後のカラムの尾部から所望濃度で取り出されるまで、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>溶液を増大する濃度で各底部から得られる請求の範囲第18項記載の方法。

【請求項 21】

前記各蒸発器又はカラムが減少する圧力で作動する請求の範囲第17項記載の方法。

【請求項 22】

各蒸発器又はカラムが、大気圧又は大気圧よりも低い値、50～75 範囲の底部温度及び20～50 範囲の頭部温度において作動する請求の範囲第17項記載の方法。

【請求項 23】

水溶液(vi)中の過酸化水素濃度が、20～50質量%の範囲である請求の範囲第1項記載の方法。

【請求項 24】

水溶液(vi)中の過酸化水素濃度が35質量%に等しい請求の範囲第23項記載の方法。

【請求項 25】

(c)における水の任意の添加及びその後の(d)における供給を、大気圧への減圧及び不活性ガスでの洗浄後に実施する請求の範囲第1項記載の方法。

【請求項 26】

水の任意の添加を、前記蒸発器又はカラムのどれかが蒸留連鎖を形成する前に、種々の時点で別々に又は同時に実施し得る請求の範囲第17項記載の方法。

【請求項 27】

高アルコール力価を有する流れを1番目のカラムの頭部から取出し、90質量%～20質量%範囲のアルコール濃度を有するヒドロ アルコール混合物をその後のカラムの頭部から取出す請求の範囲第19項記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

(技術分野)

本発明は、工業用及び商業用に適する過酸化水素(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)の濃厚水溶液の製造方法に関する。

(背景技術)

複雑な2工程法によるH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>水溶液の製造は、工業的規模で応用されている。この方法においては、エチルアントラキノン又はtert-ブチル-アントラキノンのようなアントラキノンの水と非混和性の有機媒体中の溶液を先ず水素化し、次いで空気で酸化させてH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>を生成し、その後、このH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>を水性相中で抽出している。

この方法は、関連する複雑な製造装置に必要な高投資コスト並びに酸化段階において生成する副生成物の分離と廃棄及び再使用する前のアントラキノン溶液の精製と再統合の必要性のために、費用高である。

これらの理由により、H<sub>2</sub>とO<sub>2</sub>とからの工業用及び商業用に適するH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>濃厚水溶液の直接合成方法が、技術的、経済的見地から魅力的なようである。

【0002】

この種の方法は、特許文献において長い間公知であるけれども、下記の理由によって、依然として工業的規模で実施するのが困難であり、商業的興味は殆どない：

A) 爆発性範囲内の濃度のH<sub>2</sub>とO<sub>2</sub>の混合物の使用；この混合物は、H<sub>2</sub>濃度が4～5容量%を越えると爆発性となる。

B) H<sub>2</sub> O<sub>2</sub>混合物を爆発性範囲外で操作する場合でも、高濃度のO<sub>2</sub>の使用は、取扱いが危険である。

C) 触媒系の安定性並びに生成したH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>溶液の安定性及び商業化に関連する負の結果を伴

10

20

30

40

50

う、高濃度の促進剤類、例えば、酸、ハロゲン化促進剤及び/又は他の添加剤を含む反応媒体中での使用。

D) 経済的な工業用及び商業用開発のためには、希薄過ぎる $H_2O_2$ 溶液の生成反応の低生産性と選択性。

E) 反応条件下での触媒系の貧弱な安定性。

例えば、米国特許第3,361,533号、第4,009,252号及び第4,661,337号は、典型的に爆発性範囲内に含まれる $H_2$ と $O_2$ のガス混合物を使用する $H_2O_2$ の製造方法を記載している。

#### 【0003】

前記A)で説明した爆発性 $H_2$ 、 $O_2$ 混合物の使用から生ずる安全性問題を回避するためには、幾つかの方法が、独創的で複雑な反応器解決法を使用している。

例えば、米国特許第5,194,242号は、特別設計の反応ゾーンによって、反応器への供給中は爆発性範囲内であるが反応器から出るガス流中では爆発性範囲外の比の $H_2$ と $O_2$ を使用することを含む $H_2$ と $O_2$ からの水溶液中での $H_2O_2$ の連続製造方法を記載している。

米国特許第5,641,467号は、液体反応媒体中で十分に小さく且つ十分に分散し互いに分離した1群の気泡を生成させて反応器内での可能性ある爆発を回避するのに適する反応装置を使用し、安全条件下において可燃性範囲内の $H_2/O_2$ 混合物を操作する $H_2$ と $O_2$ からの $H_2O_2$ の連続製造方法を記載している。

しかしながら、これらの方法は、工業的見地からは複雑であり、それら方法固有の安全性も疑わしい。

#### 【0004】

一方、同じ目的において、即ち、前記A)において説明した爆発性 $H_2$ 、 $O_2$ 混合物の使用から生ずる安全性問題を回避するために、多くの他の方法が、水素貧( $O_2$ に対して4~5容量%未満の濃度)の $H_2$ と $O_2$ の混合物を使用して、それらの混合物が爆発性範囲外にあることを確実にすることを記載している。

しかしながら、これらの方法は極端に高濃度の $O_2$ を使用しており、その使用は、相当の危険度を有する。

米国特許第5,500,202号は、供給中に4.6~6.2容量%の $H_2$ と57~62容量%の $O_2$ を含有する $H_2/O_2/N_2$ ガス混合物を使用して反応器を出る混合物が爆発性範囲外にあるようにして、細流床反応器内で操作する $H_2$ と $O_2$ からの $H_2O_2$ 水溶液の連続製造方法を記載している。

米国特許第4,279,883号は、溶液と触媒の $H_2$ による特定の予備処理を特徴とし、反応器出口のガス混合物を3%の $H_2$ と30%の $O_2$ の容積組成に保ち、残りの割合が $N_2$ であるようにした $H_2$ と $O_2$ からの $H_2O_2$ 水溶液の連続製造方法を記載している。

#### 【0005】

国際特許出願WO 93/14025号は、特定の触媒及びその触媒活性の安定剤を使用することを特徴とし、 $H_2$ の爆発範囲外に保ち $O_2$ を純粋形又は好ましくは $N_2$ と混合して供給するガス混合物の存在下で実施して、それぞれ3.2%/86.8%/10.0% (容量%)に等しい好ましい $H_2/O_2/N_2$ 組成を得るようにした $H_2$ と $O_2$ からの $H_2O_2$ 水溶液の製造方法を記載している。

国際特許出願WO 92/15520号は、特定の触媒及びその触媒活性の安定剤を使用することを特徴とし、 $H_2$ の爆発範囲外に保ち不活性ガスを含まない純粋形で $O_2$ を供給するガス混合物の存在下で実施する $H_2$ と $O_2$ からの $H_2O_2$ 水溶液の製造方法を記載している。

ヨーロッパ特許出願EP 0,627,381号は、特定の触媒を使用することを特徴とし、窒素のような不活性ガスの存在下に $H_2$ の爆発範囲外に保ったガス混合物の存在下で実施して、それぞれ3%/47%/50% (容量%)に等しい好ましい $H_2/O_2/N_2$ 組成を得るようにした $H_2$ と $O_2$ からの $H_2O_2$ 水溶液の製造方法を記載している。

#### 【0006】

他の例においては、爆発性範囲外の $H_2$ と $O_2$ の混合物の使用及び低濃度の $O_2$ の使用は、低反応生産性及び選択性を有すること或いは経済的な工業的開発のためには希薄過ぎる $H_2O_2$ 溶液を生成することを証明している。

例えば、米国特許第5,082,647号は、特定の触媒を使用することを特徴とし、空気中に3容量%の $H_2$ を含有するガス混合物を供給して、細流床反応器内で実施する $H_2$ と $O_2$ からの $H_2O_2$

10

20

30

40

50

水溶液の製造方法を記載している。その記載されている実施例においては、5時間後、反応器へ再循環された溶液は、0.3%の $H_2O_2$ を含有していた。

他の例においては、触媒系の十分な反応性を担保する試みにおいて、 $H_2$   $O_2$ 混合物の組成に関しては安全条件下で操作しているものの、莫大な量の促進剤類を使用している；しかしながら、その使用は、触媒及び生成した $H_2O_2$ 溶液を不安定化させる。

前記の理由により、当該技術の状況において説明した前記の方法のうちで、工業的規模で開発し得たものは、未だに存在していない。

【0007】

(発明の開示)

今回、本出願人は、 $H_2$ と $O_2$ から出発する直接合成により、安全且つ経済的条件下において、工業的規模で使用でき、工業用及び商業用に適する濃厚過酸化水素水溶液の製造を可能にする方法を見出した。

10

従って、本発明の目的は、下記の各工程を含むことを特徴とする $H_2$ と $O_2$ から出発しての直接合成による濃厚過酸化水素溶液の製造方法に関する：

(a) 不均質で液体反応媒体中に分散して保持されたパラジウムと白金をベースとする触媒を含有する反応器に、(i) アルコール、 $C_1 \sim C_3$ アルコール混合物、又は少なくとも50質量%のアルコールを含有するこれらアルコールと水との混合物からなり、酸促進剤及びハロゲン化促進剤をも含有する液体流(この液体流に含まれるアルコール及び任意成分としての水のすべて又は1部は、後の工程d)からリサイクルさせる)と、(ii) 水素濃度が4.5容量%未満であり、酸素濃度が21容量%未満であり、100への補充物が不活性ガスであることを特徴とする水素、酸素及び不活性ガスを含有するガス流を供給すること；

20

(b) 前記反応器から、(iii) 流れ(i)からなり、前記の反応から生成した過酸化水素と水をも含有し、過酸化水素濃度が2質量%～10質量%の範囲であることを特徴とする液体流と、(iv) 未反応水素と酸素、及び不活性ガスから本質的になるガス流を取出すこと；

(c) 必要に応じて、(iii)に、水をその含有量が最終過酸化水素水溶液の含有量と少なくとも等しくなるように加えること；

(d) 前記(c)から誘導された流れを1基以上の蒸留装置又は蒸留カラムからなる装置に送り、これらの装置から下記を取出すこと；

(v) (a)にリサイクルさせる、前記アルコールと任意成分としての水のすべてを含有する1つ以上の流れ、

30

(vi) 15～60質量%好ましくは20～50質量%範囲の力価を有する、より好ましくは35質量%に等しい力価を有する上述したような $H_2O_2$ の濃厚水溶液、

(vii) 任意成分としての、(c)において過剰に供給した水を含有する流れ。

【0008】

本出願人は、2000年6月1日に出願したイタリア特許出願MI 2000 A001218号の所有権者であり、その技術的説明を以下に述べる(本出願に従う発明の説明を完成させ且つサポートするために)。

イタリア特許MI 2000 A001218号は、2～10質量%範囲の濃度の過酸化水素のアルコール又はヒドロ アルコール溶液の連続製造方法に関する。

本発明に従う過酸化水素の濃厚水溶液の製造方法は、イタリア特許MI 2000 A001218号においてすでに説明されている工程(a)及び(b)を実質的に含み、これらの工程に、水の必要に応じての供給又は追加供給、並びにアルコール又はヒドロ アルコール混合物の取出しとリサイクル及び過酸化水素の濃厚水溶液回収のための最終蒸留段階を追加している。

40

得られる $H_2O_2$ 水溶液は、出発アルコール又はヒドロ アルコール混合物中に含有させた酸促進剤とハロゲン化促進剤、さらに、一般的に2質量%以下、好ましくは1質量%以下の残留アルコール分を含有する。

【0009】

使用する反応器は、連続的に操作し、説明しているような3相系における反応を実施し、分散液中に維持されたガス相、液相及び触媒(いわゆるスラリー系)間の効率的な接触を得るのに適する任意の反応器であり得る。

50

その目的に適する反応器は、例えば、当該技術において説明されているような攪拌型反応器、気泡式反応器、内部又は外部循環を有するガスリフト反応器である。

反応器は、適切な温度及び圧力条件に保つ。本発明の方法、目的によれば、温度は、通常 -10 ~ 60、好ましくは0 ~ 40 の範囲である。圧力は、通常0.1 ~ 30MP a (1 ~ 300バール)、好ましくは4 ~ 15MP a (40 ~ 150バール)の範囲ある。

反応器内での液体媒体の滞留時間は、通常0.05 ~ 5時間、好ましくは0.10 ~ 2時間である。

#### 【0010】

本発明の目的において使用できる触媒は、活性成分としてパラジウム及び白金を含有する不均質触媒である。

これらの触媒においては、通常、パラジウムは0.1 ~ 3質量%範囲の量で存在し、白金は0.01 ~ 1質量%範囲の量で存在し、白金とパラジウムの原子比は1/500 ~ 100/100の範囲である。

好ましくは、パラジウムは0.4 ~ 2質量%範囲の量で存在し、白金は0.02 ~ 0.5質量%範囲の量で存在し、白金とパラジウムの原子比は1/200 ~ 20/100の範囲である。

パラジウム及び白金以外に、例えば、ルテニウム、ロジウム、イリジウム及び金のような第VIII族又は第IB族の他の金属も、活性成分又は促進剤として、パラジウムの濃度よりも一般に高くない濃度で存在し得る。

触媒は、例えば活性成分の塩又は可溶性複合体からなるプレカーサーから出発して、活性成分を不活性担体上に沈降及び/又は含浸により分散させることによって調製し、その後、当該技術において周知の調製方法を使用して、水素、ギ酸ナトリウム、クエン酸ナトリウムのような還元物質と一緒に熱及び/又は化学処理によって金属状態に還元することができる。

#### 【0011】

不活性担体は、典型的には、シリカ、アルミナ、シリカ-アルミナ、ゼオライト、活性炭、及び他の当該技術において周知の材料からなる。

活性炭が、本発明において有用な触媒を調製するのに好ましい。

本発明の目的において使用できる活性炭は、木材、亜炭、泥炭又はココナツから誘導され、300 m<sup>2</sup>/gよりも大きく1400 m<sup>2</sup>/gに達し得る表面積を有する化石又は天然起源の活性炭、とりわけ600 m<sup>2</sup>/gよりも大きい表面積を有する活性炭から選ばれる。

好ましい活性炭は、低灰分含有量を有する活性炭である。

イタリア特許出願MI 98A01843号に記載されているスルホン化活性炭も本発明の目的において有用である。

各金属を支持又は含浸させる前に、活性炭は、蒸留水による洗浄、又は酸、塩基もしくは希釈酸化剤、例えば、酢酸、塩酸、炭酸ナトリウム及び過酸化水素による処理のような処理に供することができる。

触媒は、反応媒体中に、通常0.1 ~ 10質量%、好ましくは0.3 ~ 3質量%の範囲の濃度で分散させる。

#### 【0012】

液体流(i)は、アルコール、C<sub>1</sub> ~ C<sub>3</sub>アルコールの混合物、又はこれらアルコールと水との優勢なアルコール含有量を有する混合物からなる。優勢なアルコール含有量を有する混合物とは、50質量%よりも多いアルコール又はアルコール混合物を含有する混合物を意味する。C<sub>1</sub> ~ C<sub>3</sub>アルコールの中では、メタノールが本発明の目的において好ましい。混合物の中では、少なくとも70質量%のメタノールを含有するメタノールと水の混合物が好ましい。

この液体流は、酸促進剤及びハロゲン化促進剤も含有する。

酸促進剤は、液体反応媒体中でH<sup>+</sup>水素イオンを発生させ得る任意の物質であり得、硫酸、リン酸、硝酸のような無機酸又はスルホン酸のような有機酸から一般に選ばれる。

硫酸及びリン酸が好ましい。酸の濃度は、一般に液体媒体のkg当り20 ~ 1000 mg、好ましくは液体媒体のkg当り50 ~ 500 mgの範囲である。

ハロゲン化促進剤は、液体反応媒体中でハロゲンイオンを発生させ得る任意の物質であり

10

20

30

40

50

得る。臭素イオンを発生させる物質が好ましい。これらの物質は、臭化水素酸及びその反応媒体中に可溶性の塩から一般に選ばれ、例えば、アルカリ臭化水素酸塩、臭化水素酸が好ましい。

ハロゲン化促進剤の濃度は、一般に液体媒体のkg当り0.1~50 mg、好ましくは液体媒体のkg当り1~10 mgの範囲である。

#### 【0013】

入口でのガス流(ii)は、4.5容量%未満の濃度の水素と21容量%未満の濃度の酸素を含有し、100への補充物は不活性ガスであり、不活性ガスは一般に窒素、ヘリウム、アルゴンから選ばれる。

不活性ガスは、好ましくは窒素である。

ガス流(ii)においては、水素濃度は、好ましくは2容量%~4容量%の範囲であり、酸素濃度は、好ましくは6容量%~15容量%の範囲である。

酸素は、前記ガス流中に、原料物質として、純粹もしくは実質的に純粹な酸素、例えば21~90%の酸素を含有する富化空気又は空気を使用して供給し得、その後、前記ガス流の組成を、適切な濃度の不活性ガスを添加して、前記の所望値とする。

反応器出口の液体流(iii)は、通常2質量%~10質量%、好ましくは3質量%~8質量%範囲の過酸化水素濃度を有する。また、この液体流は、供給液体流と一緒に導入したのと等量の酸促進剤とハロゲン化促進剤、さらに供給液体流と一緒に導入した水と等量の水も含有し、これに、反応副生成物として得られた水も加わる。

後者の水は、通常、0.5質量%~2.5質量%範囲の追加の濃度として表す。

液体流(iii)は、当該技術において周知の濾過法によって、例えば、反応器内或いは反応器外の反応混合物の特定の再循環サイクル内に設置したフィルタープラグの使用によって触媒と分離する。後者の濾過の場合、正接濾過法も好都合に使用できる。

#### 【0014】

反応器出口のガス流(iv)は、未反応の水素と酸素、さらには不活性ガスとから本質的になり、一般的に2%以下、通常は0.5~1.5%範囲の容積水素濃度と一般的に18%未満、通常は6~12%範囲の容積酸素濃度を有する。

本発明方法の1つの実施態様においては、反応器出口のガス流(iv)を、その系から、供給物と一緒に過剰に導入した、とりわけ空気を酸素源として使用した時の不活性ガス量を除去するのに必要な画分をフラッシングした後に、反応器への供給物にリサイクルさせる。この場合、反応器へ供給するガス流(ii)は、前記ガス流(iv)のリサイクル画分からなり、反応で消費された量及びフラッシングされた量に本質的に等しい水素及び酸素(空気又は富化空気のような又は形の)量の追加を行う。

本発明方法のもう1つの実施態様によれば、反応器を出るガス流(iv)を、上述した1つの反応器と同様に作動する1基以上のその後の反応器に、前記単一の反応器内で生ずる反応によって消費された量に本質的に等しい水素及び酸素(空気又は富化空気のような又は形の)量をその都度追加した後、供給する。

#### 【0015】

(c)における必要に応じての水の添加及びその後の(c)における供給は、好ましくは、大気圧へ減圧しさらに不活性ガス、例えば窒素で洗浄して反応性反応ガスを削除した後に実施する。蒸留装置が数基の蒸発器又はカラムを含む場合、必要に応じての水の添加は、蒸発器又はカラムのどれかが蒸留連鎖を形成する前に行い得る。この場合、水の添加は、各時点で、別々に又は同時に実施できる。

蒸留装置は、当該技術において周知のタイプの1基以上の蒸発器及び/又は蒸留カラム、例えば、落下膜又は薄膜蒸発器及びプレート又は充填方蒸留カラムを含み得る。

蒸留装置は、数基の蒸発器又はカラムを含む場合、アルコール又はヒドロアルコール溶液の各単一装置頭部での回収のための各基部を直列に連結した蒸発器又はカラムの連鎖を通常有し、回収したアルコール又はヒドロアルコール溶液は、混合した後又は別々に、(a)-(i)にリサイクルすることができ、一方、 $H_2O_2$ 溶液は、 $H_2O_2$ 水溶液が最後のカラム尾部から所望濃度で取出されるまで、増大しつつある濃度で各底部から得られる。

10

20

30

40

50

## 【0016】

(vii)の任意成分としての流れは、好ましくは、頭部(又は各頭部)から取出した1つ以上のヒドロ アルコール画分を蒸留に供することによって回収する。

(d)における蒸留装置は、好ましくは、例えば、大気圧~50ミリバール範囲の大気圧、ほぼ大気圧又は減圧下で作動する。(d)における蒸留装置が数基のカラムからなる場合、それらのカラムは、好ましくは、前記範囲内で変動する通常は低下する圧力下に作動する。これらの条件下で作動して、各カラムの底部温度は、通常、50~75 の範囲である。

(d)における蒸留装置が数基のカラムの連鎖からなる場合、高アルコール力価を有する流れが1番目のカラム頭部から好ましく取出され、例えばアルコール分90質量%~20質量%の広範囲において変動するアルコール濃度を有するヒドロ アルコール混合物がその後の各カラムの頭部から得られる。

前記範囲内の減少するアルコール濃度を有する混合物は、通常、前記蒸留カラム連鎖に沿って取出される。同様に、増大する濃度の過酸化水素を含み混合物中で増大する水/アルコール比を有する混合物は、アルコールが完全に除去され所望濃度の過酸化水素水溶液が生産されるまで、1番目及びその後の各カラムの底部から取出される。これらの条件下で作動して、各カラムの頭部温度は、通常、20~50 の範囲である。

## 【0017】

(c)における必要に応じての水の添加は、 $H_2O_2$ の所望最終力価を達成せしめると共に、その組成を、カラム(又は各カラム)内で、有機溶媒の存在下における $H_2O_2$ 溶液の不安定範囲外に良好に維持して、当該技術において周知の高濃度の $H_2O_2$ と有機溶媒の組合せに伴うリスクを回避するという目的を有する。水の添加は、カラム(又は各カラム)の底部温度を低下させて過酸化水素の分解を回避させることにも寄与する。事実、アルコール又はヒドロ アルコール混合物からアルコール分を分離するための方法としての蒸留法の使用は、一方で、カラム(又は各カラム)の底部で低温を、従ってその圧力を維持して可能性ある過酸化水素の分解を回避する必要性を満足させるという問題を有し、他方で、頭部で十分な高温を、従ってその圧力を維持して工業用水をカラム頭部での各流れの凝縮のための熱交換液として使用可能にするという便宜性を有する。

単一カラムを含む装置の使用は、明白な簡素化の利点以外に、カラム頭部で流れを凝縮させるための熱交換液として冷却水を取入れてボイラー温度を50~75 範囲の値に維持する必要がある。2基以上のカラムを有する装置の使用は、熱交換液として工業用水の使用を可能にし、同時に各底部温度を50~75 範囲の値に維持するのを可能にする。

これらの条件で操作して、15~60質量%の範囲、好ましくは20~50質量%の変動範囲、より好ましくは35質量%に等しい過酸化水素濃度の過酸化水素水溶液を、安全条件下で且つ一般に65%よりも高い $H_2O_2$ 形成に対するモル選択性(消費水素と称する)でもって、製造することが可能である。

## 【0018】

(発明を実施するための最良の形態)

以下の実施例は、例示であり、本発明の範囲を限定するものではない。

実施例1担体の処理

50 gの粉末形活性カイガンショウ炭(CECA)と500 mlの蒸留水を、1リットルのガラスフラスコに入れる。80 で2時間後、前記炭を濾過し、500 mlの蒸留水で洗浄する。

その後、前記炭を、湿ったまま、1リットルのフラスコに入れ、2質量%のHClを含む溶液500 mlを加えた後、温度を80 にする。約2時間後、混合物を冷却し、活性炭を、塩化物が無くなるまで、フィルター上で蒸留 $H_2O$ によって洗浄する。洗浄した活性炭を回収し、オープン中で120 、2時間乾燥させる。

## 【0019】

実施例2触媒1%Pd-0.1%Pt/Cの製造

実施例1で述べたようにして処理した10 gの活性炭を、100 mlの蒸留水と0.32 gの $Na_2CO_3$

10

20

30

40

50

を含む0.5リットルのガラスフラスコに入れる。得られた懸濁液を、攪拌しながら、室温(20~25 )に10分間維持する。

その後、10質量%のPdを含む $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$ 溶液 0.1 gと10質量%の $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ 溶液 0.1 gを含有する10 mlの水溶液を約10分間に亘って滴下により加える。

この懸濁液を室温に10分間保ち、次いで、水浴中で、10分間90 に加熱する。その後、10 mlの水中に0.85 gのギ酸ナトリウムを含有する溶液を加え、攪拌を90 で2時間続ける。室温に冷却後、懸濁液を濾過し、回収した触媒を、塩化物が無くなるまで蒸留水で洗浄し、オープン中で、120 で2時間乾燥させる。

【0020】

### 実施例3

10

#### 過酸化水素の合成

サーモスタット調節装置、磁力ドラッグ攪拌装置、反応中の圧力調節制御装置、反応が生ずる溶媒-促進剤混合物の供給装置、反応生成物を含有する液相を連続的に取出すためのフィルター、ガス状反応物の供給及び排出装置、及び1連の調節制御計器を備えた400 mlの容積を有するハステロイ(Hastelloy) Cオートクレーブからなるマイクロパイロットプラントを使用する。

反応状況を、供給物中及び反応器出口での水素及び酸素を連続的に分析することによって追跡する。

生成する $\text{H}_2\text{O}_2$ の濃度は、反応器流出液中で、過マンガン酸カリウムによる滴定によって測定する。転換水素に関する選択性は、反応流出液中の $\text{H}_2\text{O}_2$ 濃度及び反応器を出る $\text{H}_2$ の分析に基づいて算出し、定常状態が反応器内で達せられると同時に、液体及びガスの流量を認識する。

20

【0021】

実施例2で述べたようにして製造した1.2 gの触媒、及び4 ppmのHBrと200 ppmの $\text{H}_2\text{SO}_4$ を含有する150 gのメタノール：水の溶液(質量で97/3)を前記反応器に装入する。

前記オートクレーブを、攪拌なしで、3.6容量%の $\text{H}_2$ 、13容量%の $\text{O}_2$ 及び83.4容量%の $\text{N}_2$ からなるガス混合物で13MPa(130バール)に加圧する。その後、攪拌を開始して800回転/分とし、圧力を同じガス混合物の連続流810標準リットル(NI)で維持し、300 g/時の上述の組成を有するメタノール：水の溶液を同時に供給する。反応器内の温度を4 に保つ。供給物と反応生成物からなる液体流を大気圧にし、窒素で適切にフラッシングして溶解している反応ガスを除去する。

30

この試験を1100時間の反応で連続実施して下記の結果を得た：

反応器からの排出物は、 $\text{H}_2\text{O}_2$  6.8~7.2% ;  $\text{H}_2\text{O}$  3.8~4.1%の平均質量組成を有し残りがメタノールである325~330 g/時の範囲にある。

水素の転換率は、72~75%範囲の $\text{H}_2\text{O}_2$ への選択性によって約70%に維持されている。

その後、水を、反応器を出る液体流に、脱ガス後、 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ 質量比が1:2になるような量まで加える。

【0022】

### 実施例4

#### メタノールの分離と $\text{H}_2\text{O}_2$ 濃度

40

実施例3において得られた混合物を170hPa(ミリバール)の圧力で操作する蒸留カラムに供給して、尾部において、61 で35質量%の $\text{H}_2\text{O}_2$ 水溶液を得、一方、頭部においては、25でメタノールを高力価(99.5%)で回収し、実施例3にリサイクルさせる。

### 実施例5

#### メタノールの分離と $\text{H}_2\text{O}_2$ 濃度

実施例3において得られた混合物を2段の蒸留工程からなる装置に送る。

400hPa(ミリバール)で操作する第1工程は、尾部において60 で、20質量%の $\text{H}_2\text{O}_2$ のヒドロアルコール溶液を、頭部において42 で高力価(99.5%)を有するメタノールを生成させる。

$\text{H}_2\text{O}$ を、第1カラムの底部の生成物に、含有 $\text{H}_2\text{O}_2$ に対して1.5:1の質量比で加え、得られた

50

混合物を、160hPa(ミリバール)で操作する第2蒸留工程に送って、尾部において61 で35質量%の $H_2O_2$ 水溶液を、頭部において35 で60質量%メタノールを含有するヒドロ アルコール溶液を生成させる。

## フロントページの続き

- (74)代理人 100059959  
弁理士 中村 稔
- (74)代理人 100067013  
弁理士 大塚 文昭
- (74)代理人 100082005  
弁理士 熊倉 禎男
- (74)代理人 100065189  
弁理士 穴戸 嘉一
- (74)代理人 100074228  
弁理士 今城 俊夫
- (74)代理人 100084009  
弁理士 小川 信夫
- (74)代理人 100082821  
弁理士 村社 厚夫
- (74)代理人 100086771  
弁理士 西島 孝喜
- (74)代理人 100084663  
弁理士 箱田 篤
- (74)代理人 100093300  
弁理士 浅井 賢治
- (72)発明者 パパラット ジュセツペ  
イタリア イ - 2 0 0 9 2 シニセロ パルサモ - ミラン ヴィア ヴァサリ 7
- (72)発明者 リヴェッティ フランコ  
イタリア イ - 2 0 1 3 9 ミラン ヴィア オグリオ 2 8
- (72)発明者 アンドリゴ ピエトロ  
イタリア イ - 2 8 1 0 0 ノヴァラ ヴィア フェランディ 3
- (72)発明者 デ アレベルティ ジョルダノ  
イタリア イ - 2 1 0 1 0 ベスナーテ - ヴァレーゼ ラルゴ プリアンゾーニ 4
- (72)発明者 ロマーノ ウーゴ  
イタリア イ - 2 0 0 5 9 ヴィメルカーテ ヴィア フェルミ 1 2

審査官 大工原 大二

- (56)参考文献 特開2000 - 202291 (JP, A)  
特表平10 - 504008 (JP, A)  
特開平10 - 007408 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C01B 15/00-23/00