

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2020-7201

(P2020-7201A)

(43) 公開日 令和2年1月16日(2020.1.16)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 1 B 15/023 (2006.01)	C O 1 B 15/023 T	4 D 0 0 6
B O 1 J 23/44 (2006.01)	C O 1 B 15/023 G	4 G 1 6 9
B O 1 D 61/36 (2006.01)	B O 1 J 23/44 Z	
B O 1 D 71/02 (2006.01)	B O 1 D 61/36	
	B O 1 D 71/02	
審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 18 頁)		

(21) 出願番号	特願2018-131688 (P2018-131688)	(71) 出願人	000004466
(22) 出願日	平成30年7月11日 (2018.7.11)		三菱瓦斯化学株式会社
			東京都千代田区丸の内2丁目5番2号
		(74) 代理人	100092783
			弁理士 小林 浩
		(74) 代理人	100110663
			弁理士 杉山 共永
		(74) 代理人	100135943
			弁理士 三橋 規樹
		(74) 代理人	100104282
			弁理士 鈴木 康仁
		(72) 発明者	茂田 耕平
			東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦
			斯化学株式会社 東京研究所内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 過酸化水素水溶液の製造方法

(57) 【要約】

【課題】

過酸化水素の効率的な製造方法を提供する。

【解決手段】

反応媒体としてアントラキノン類を含む作動溶液を循環して用い、水素化工程、酸化工程および抽出工程を含む、過酸化水素を製造する方法であって、抽出工程から得られた過酸化水素抽出後作動溶液を、ゼオライト膜で処理する工程を含む、製造方法。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

反応媒体としてアントラキノン類を含む作動溶液を循環して用い、水素化工程、酸化工程および抽出工程を含む、過酸化水素を製造する方法であって、

抽出工程から得られた過酸化水素抽出後作動溶液を、ゼオライト膜で処理する工程を含む、製造方法。

【請求項 2】

前記ゼオライト膜の透過側の圧力が、 60.0 kPa 以下である、請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 3】

前記ゼオライト膜で処理する過酸化水素抽出後作動溶液の温度が、 30°C 以上である、請求項 1 または 2 に記載の製造方法。

【請求項 4】

前記過酸化水素抽出後作動溶液の体積 (mL) と前記ゼオライト膜の面積 (m^2) の比

；
過酸化水素抽出後作動溶液体積 (mL) / ゼオライト膜面積 (m^2) が、 50000 (mL / m^2) 以上である、請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載の製造方法。

【請求項 5】

前記ゼオライト膜で処理する処理時間が、 10 時間以下である、請求項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載の製造方法。

【請求項 6】

前記ゼオライト膜で処理した後の作動溶液の水分値が、 $0 \text{ g/L} \sim 6.0 \text{ g/L}$ である、請求項 1 ～ 5 のいずれか一項に記載の製造方法。

【請求項 7】

前記ゼオライト膜の透過側へ移動した作動溶液成分を、前記抽出工程へ導入する工程をさらに含む、請求項 1 ～ 6 のいずれか一項に記載の製造方法。

【請求項 8】

ゼオライト膜で処理した作動溶液を再生する工程をさらに含む、請求項 1 ～ 7 のいずれか一項に記載の製造方法。

【請求項 9】

ゼオライト膜モジュール、水素化塔、酸化塔および抽出塔を備えた過酸化水素製造システムであって、ゼオライト膜モジュールは、ゼオライト膜とゼオライト膜透過液輸送ラインとを備え、水素化塔は水素化触媒と水素化剤供給ラインと未反応水素化剤排出ラインとを備え、酸化塔は酸化剤供給ラインと未反応酸化剤排出ラインとを備え、抽出塔は水供給ラインと過酸化水素輸送ラインとを備え、ゼオライト膜モジュールと水素化塔とはゼオライト膜処理後作動溶液供給ラインにより連通し、水素化塔と酸化塔とは水素化作動溶液供給ラインにより連通し、酸化塔と抽出塔とは酸化作動溶液供給ラインにより連通し、ゼオライト膜モジュールと抽出塔とは過酸化水素抽出後作動溶液供給ラインにより連通している、過酸化水素製造システム。

【請求項 10】

ゼオライト膜透過液輸送ラインが抽出塔と連通している、請求項 9 に記載のシステム。

【請求項 11】

作動溶液再生装置をさらに含み、ゼオライト膜モジュールと作動溶液再生装置とはゼオライト膜処理後作動溶液供給ラインにより連通し、水素化塔と作動溶液再生装置とは再生作動溶液供給ラインにより連通している、請求項 9 または 10 に記載のシステム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、アントラキノン法による過酸化水素の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

過酸化水素は、工業的にはアントラキノンの自動酸化法により製造されている。反応媒体であるアントラキノンが水素化されてアントラヒドロキノンとなり（水素化工程）、アントラヒドロキノンが酸化されてアントラキノンへ戻る（酸化工程）。アントラヒドロキノンが酸化される際に同時に過酸化水素が生成し、水で抽出される（抽出工程）。一般的にアントラキノンは有機溶媒に溶解して使用されており、この溶液を作動溶液と称する。工業的な過酸化水素の製造法では上記工程を作動溶液が循環して使用されている。

【0003】

上記製造法において抽出工程を経た作動溶液は、しばしば過酸化水素の抽出に用いた水を含んだ状態となる。水を含んだ状態の作動溶液が再び水素化工程へ持ち込まれた場合、水素化に使用する触媒の活性が水によって低下するという問題が発生し得る。そこで作動溶液中の水分を除去する方法として、特許文献1～3に開示されている真空脱水やコアレ

10

ッサーを使用した方法が提案されている。一方、近年、水を含んだ有機化合物からの脱水法として特許文献4～8に開示されているゼオライト膜を用いた方法が提案されている。これらの方法は浸透気化によってゼオライト膜の細孔を水分子が通過することによって有機化合物と水を分離するものである。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2003-2620

20

【特許文献2】CN1334235A

【特許文献3】CN104370331A

【特許文献4】特開平9-131516

【特許文献5】WO2007/119286

【特許文献6】特開2016-107201

【特許文献7】特開2014-240072

【特許文献8】特開2017-18848

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

30

上述したとおり、一般的にアントラキノン法による過酸化水素の製造では、作動溶液中の水分が過剰である場合、水素化工程で触媒の活性が低下するという問題が発生する。しかしながら、従来の水分除去方法では脱水に時間を要し、効率的に過酸化水素を製造できず、過大なエネルギーを要する、設備コストが高価である、真空脱水やコアレ

40

ッサーのステンレス鋼成分が過酸化水素の製造装置内に蓄積することによって過酸化水素の分解を引き起こす虞がある等の問題がある。さらに、本発明者により、逆に作動溶液中の水分が少なすぎる場合も、水素化反応の低下がみられることが明らかとなった。即ち、作動溶液中の水分は水の飽和溶解度付近が良好と考えられる。抽出工程からの作動溶液（WS）は多量の水を含んでいることがあるなど、水分値が変動し得るが、これを適度な水分値に調整することが望ましい。

【0006】

したがって、本発明は、以下の少なくとも1つを目的とする。

（1）作動溶液中の水分を効率的に除去する方法を提供する。

（2）作動溶液の水分値を適切な値に制御する方法を提供する。

（3）過酸化水素の効率的な製造方法を提供する。

（4）水素化触媒の活性低下を抑制する方法を提供する。

（5）過酸化水素が分解する虞の少ない安全な過酸化水素の製造方法を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは、かかる課題の解決のために鋭意検討を重ねた結果、抽出工程から水を含

50

んだ状態出てくる作動溶液をゼオライト膜で処理することによって、作動溶液から効率的に水を分離できることを見出した。

本発明の一側面は、以下のとおりである。

【0008】

[1] 反応媒体としてアントラキノン類を含む作動溶液を循環して用い、水素化工程、酸化工程および抽出工程を含む、過酸化水素を製造する方法であって、

抽出工程から得られた過酸化水素抽出後作動溶液を、ゼオライト膜で処理する工程を含む、製造方法。

[2] 前記ゼオライト膜の透過側の圧力が、60.0 kPa以下である、[1]に記載の製造方法。

[3] 前記ゼオライト膜で処理する過酸化水素抽出後作動溶液の温度が、30℃以上である、[1]または[2]に記載の製造方法。

[4] 前記過酸化水素抽出後作動溶液の体積 (mL) と前記ゼオライト膜の面積 (m²) の比；

過酸化水素抽出後作動溶液体積 (mL) /ゼオライト膜面積 (m²) が、50000 (mL/m²) 以上である、[1]～[3]のいずれか一項に記載の製造方法。

【0009】

[5] 前記ゼオライト膜で処理する処理時間が、10時間以下である、[1]～[4]のいずれか一項に記載の製造方法。

[6] 前記ゼオライト膜で処理した後の作動溶液の水分値が、0 g/L～6.0 g/Lである、[1]～[5]のいずれか一項に記載の製造方法。

[7] 前記ゼオライト膜の透過側へ移動した作動溶液成分を、前記抽出工程へ導入する工程をさらに含む、[1]～[6]のいずれか一項に記載の製造方法。

[8] ゼオライト膜で処理した作動溶液を再生する工程をさらに含む、[1]～[7]のいずれか一項に記載の製造方法。

【0010】

[9] ゼオライト膜モジュール、水素化塔、酸化塔および抽出塔を備えた過酸化水素製造システムであって、ゼオライト膜モジュールは、ゼオライト膜とゼオライト膜透過液輸送ラインとを備え、水素化塔は水素化触媒と水素化剤供給ラインと未反応水素化剤排出ラインとを備え、酸化塔は酸化剤供給ラインと未反応酸化剤排出ラインとを備え、抽出塔は水供給ラインと過酸化水素輸送ラインとを備え、ゼオライト膜モジュールと水素化塔とはゼオライト膜処理後作動溶液供給ラインにより連通し、水素化塔と酸化塔とは水素化作動溶液供給ラインにより連通し、酸化塔と抽出塔とは酸化作動溶液供給ラインにより連通し、ゼオライト膜モジュールと抽出塔とは過酸化水素抽出後作動溶液供給ラインにより連通している、過酸化水素製造システム。

[10] ゼオライト膜透過液輸送ラインが抽出塔と連通している、[9]に記載のシステム。

[11] 作動溶液再生装置をさらに含み、ゼオライト膜モジュールと作動溶液再生装置とはゼオライト膜処理後作動溶液供給ラインにより連通し、水素化塔と作動溶液再生装置とは再生作動溶液供給ラインにより連通している、[9]または[10]に記載のシステム。

【発明の効果】

【0011】

本発明は、以下の1以上の効果を奏する。

- (1) 作動溶液中の水分を効率的に除去することができる。
- (2) 作動溶液中の水分を短時間で除去することができる。
- (3) 作動溶液の水分値を適切な値に制御することができる。
- (4) 過酸化水素を効率的に製造することができる。
- (5) 水素化触媒の活性低下を抑制することができる。
- (6) 過酸化水素を安全に製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】本発明の過酸化水素製造システムの一態様の概略図である。

【図2】ゼオライト膜透過液が抽出塔に投入される本発明の過酸化水素製造システムの一態様の概略図である。

【図3】作動溶液再生装置を備えた本発明の過酸化水素製造システムの一態様の概略図である。

【図4】縦型ゼオライト膜モジュールの一態様の概略図である。

【図5】横型ゼオライト膜モジュールの一態様の概略図である。

【図6】実施例1～10で用いた実験装置の概略図である。なお、図中「P G」はPressure Gauge（圧力計）、「T I C」はTemperature Indicator Controller（温度指示調節計）を意味する。 10

【図7】表3の結果をプロットしたグラフである。横軸はWS水分値（g/L）、縦軸は水素化触媒の活性値（Nm l / (min * g)）、点線は、T O Pを含む作動溶液の30℃における飽和含水率である2.78 g/Lをそれぞれ示している。

【発明を実施するための形態】

【0013】

本発明の一態様は、反応媒体としてアントラキノン類を含む作動溶液を循環して用い、水素化工程、酸化工程および抽出工程を含む、過酸化水素を製造する方法であって、

抽出工程から得られた過酸化水素抽出後作動溶液を、ゼオライト膜で処理する工程を含む、製造方法に関する（以下、「本発明の製造方法」と称する場合がある）。 20

反応媒体としてアントラキノン類を含む作動溶液を循環して用い、水素化工程、酸化工程および抽出工程を含む、過酸化水素を製造する方法は、アントラキノン法として当該技術分野で知られている。

【0014】

本発明の製造方法に使用されるアントラキノン類としては、アントラキノン法により過酸化水素を産生し得るアントラキノン（9,10-アントラセンジオン）、テトラヒドロアントラキノンおよびその誘導体が挙げられる。過酸化水素を産生し得るアントラキノンの誘導体としては、限定されずに、例えば、アルキルアントラキノンが挙げられる。アルキルアントラキノンは、少なくとも1つのアルキル基で置換されたアントラキノンを意味する。特定の態様において、アルキルアントラキノンは、少なくとも1個の炭素原子を含む直鎖または分岐鎖の脂肪族置換基により、1、2または3位が少なくとも一置換されたアントラキノンを含む。アルキルアントラキノンにおけるアルキル置換基は、好ましくは1～9個、より好ましくは1～6個の炭素原子を含む。アルキルアントラキノンの具体例としては、限定されずに、例えば、メチルアントラキノン（2-メチルアントラキノン等）、ジメチルアントラキノン（1,3-、2,3-、1,4-、2,7-ジメチルアントラキノン等）、エチルアントラキノン（2-エチルアントラキノン等）、プロピルアントラキノン（2-ノルマルプロピルアントラキノン、2-イソプロピルアントラキノン等）、ブチルアントラキノン（2-sec-, 2-tert-ブチルアントラキノン等）、アミルアントラキノン（2-sec-, 2-tert-アミルアントラキノン等）などが挙げられる。好ましいアルキルアントラキノンとしては、エチルアントラキノン、アミルアントラキノン、またはそれらの混合物が挙げられる。作動溶液中のアルキルアントラキノン類の濃度は、プロセスの状況に応じて制御され、例えば、0.4～1.0 mol/Lなどの濃度範囲で用いられる。 30 40

【0015】

過酸化水素を産生し得るテトラヒドロアントラキノンの誘導体としては、限定されずに、例えば、アルキルテトラヒドロアントラキノンが挙げられる。アルキルテトラヒドロアントラキノンは、少なくとも1つのアルキル基で置換されたテトラヒドロアントラキノンを意味する。特定の態様において、アルキルテトラヒドロアントラキノンは、少なくとも1個の炭素原子を含む直鎖または分岐鎖の脂肪族置換基により、1、2または3位が少な 50

くとも一置換されたテトラヒドロアントラキノンを含む。アルキルテトラヒドロアントラキノンにおけるアルキル置換基は、好ましくは1～9個、より好ましくは1～6個の炭素原子を含む。アルキルテトラヒドロアントラキノンの具体例としては、限定されずに、例えば、メチルテトラヒドロアントラキノン（2-メチルテトラヒドロアントラキノン等）、ジメチルテトラヒドロアントラキノン（1, 3-、2, 3-、1, 4-、2, 7-ジメチルテトラヒドロアントラキノン等）、エチルテトラヒドロアントラキノン（2-エチルテトラヒドロアントラキノン等）、プロピルテトラヒドロアントラキノン（2-ノルマルプロピルテトラヒドロアントラキノン、2-イソプロピルテトラヒドロアントラキノン等）、ブチルテトラヒドロアントラキノン（2-sec-、2-tert-ブチルテトラヒドロアントラキノン等）、アミルテトラヒドロアントラキノン（2-sec-、2-tert-アミルテトラヒドロアントラキノン等）などが挙げられる。好ましいアルキルテトラヒドロアントラキノンとしては、エチルテトラヒドロアントラキノン、アミルテトラヒドロアントラキノン、またはそれらの混合物が挙げられる。

10

【0016】

作動溶液は、アントラキノン類を溶解し得る非極性溶媒および／またはアントラヒドロキノン類を溶解し得る極性溶媒を含んでもよい。

アントラキノン類を溶解し得る非極性溶媒としては、限定されずに、例えば、少なくとも1個のアルキル基で置換された芳香族炭化水素、特に炭素原子を8、9、10、11または12個含むアルキルベンゼン（例えば、炭素原子を9個含むトリメチルベンゼン（1, 2, 4-トリメチルベンゼン（プソイドクメン）など）またはその混合物などが挙げられる。

20

アントラヒドロキノン類を溶解し得る極性溶媒としては、限定されずに、例えば、アルコール（例えば、ジイソブチルカルビノール（DIBC）、2-2-エチルヘキサノール）、四置換尿素（例えば、テトラブチルウレア（TBU））、2-ピロリドンまたはアルキルシクロヘキシルアセテート（例えば、メチルシクロヘキシルアセテート（MCHA））、トリオクチルホスフェート（TOP）などが挙げられる。

【0017】

作動溶液の水素化は、例えば、作動溶液を、水素化触媒の存在下、水素ガスや不活性ガス（窒素ガス等）と水素ガスとの混合物などの水素を含む気体でバブリングすることなどにより行うことができる。水素化後の作動溶液の酸化は、例えば、作動溶液を空気や酸素ガスなどの酸素を含む気体でバブリングすることなどにより行うことができる。過酸化水素の水相への抽出は、例えば、酸化後の作動溶液を水（典型的には純水）と混合し、水相を分離することなどにより行うことができる。抽出した過酸化水素には、その後、精製、濃縮などの処理を行ってもよい。

30

抽出工程から得られる過酸化水素抽出後作動溶液に含まれる水分量は特に限定されず、アントラキノン法による過酸化水素製造方法において通常遭遇する水分量を包含する。一部の態様において、過酸化水素抽出後作動溶液に含まれる水分量は、例えば、0～50 g/L、0～20 g/L、0～10 g/L、1～50 g/L、3～30 g/L、5～20 g/L等であってよい。

【0018】

40

ゼオライト膜を構成するゼオライトは、親水性のものであれば特に限定されず、例えば、MOR型、LTA型、CHA型、FAU型またはSOD型ゼオライトなどが挙げられる。ゼオライト膜は、ゼオライト以外の成分、例えば、シリカ、アルミナなどの無機バインダー、ポリマーなどの有機物、ゼオライト表面を修飾するシリル化剤などを必要に応じ含んでいてもよい。

ゼオライト膜は、一部アモルファス成分などが含有されていてもよいが、実質的にゼオライトのみで構成されるゼオライト膜が好ましい。

ゼオライト膜の厚さは特に限定されないが、透過量、膜強度などの観点から、典型的には0.1 μm以上、好ましくは0.6 μm以上、より好ましくは1.0 μm以上である。また、典型的には100 μm以下、好ましくは60 μm以下、より好ましくは20 μm以

50

下の範囲である。一般に膜厚が小さいほど透過量が大きく、膜厚が大きいほど膜強度が増大する傾向がある。

【0019】

ゼオライト膜を形成するゼオライトの粒子径は特に限定されないが、典型的には30nm以上、好ましくは50nm以上、より好ましくは100nm以上であり、上限は膜の厚さ以下である。さらに、ゼオライトの粒子径が膜の厚さと同じである場合がより好ましい。ゼオライトの粒子径が膜の厚さと同じであるとき、ゼオライトの粒界が最も小さくなる。

ゼオライト膜は、典型的には支持体との複合体（ゼオライト膜エレメント）の形で存在する。ゼオライト膜エレメントの形状は特に限定されず、管状、中空糸状、モノリス型、ハニカム型などあらゆる形状を採用できる。またその大きさも特に限定されず、例えば、管状の場合は、典型的には長さ2cm以上200cm以下、内径0.05cm以上2cm以下、厚さ0.5mm以上4mm以下が実用的で好ましい。ゼオライト膜は、単体で使用してもよいし、1または複数のゼオライト膜を容器に収容して使用してもよい。容器は陰圧、特に真空引きに耐え得る強度を有するものが好ましい。

【0020】

過酸化水素抽出後作動溶液のゼオライト膜での処理は、典型的には過酸化水素抽出後作動溶液を、ゼオライト膜を隔てて陰圧で引き、ゼオライト膜の内側（透過側）に水を透過させ、ゼオライト膜の外側に脱水作動溶液（ゼオライト膜処理後作動溶液）が残るよう、水と脱水作動溶液とを分離するものである。

ゼオライト膜の透過側の圧力は、過酸化水素抽出後作動溶液から水の少なくとも一部を除去できれば特に限定されないが、例えば、60.0kPa以下、好ましくは35kPa以下、より好ましくは30kPa以下、さらに好ましくは20kPa以下、より一層好ましくは10kPa以下、特に1kPa以下である。

ゼオライト膜で処理する過酸化水素抽出後作動溶液の温度も、過酸化水素抽出後作動溶液から水の少なくとも一部を除去できれば特に限定されないが、例えば、60℃以下、好ましくは30～60℃、より好ましくは40～60℃、さらに好ましくは45～55℃、特に好ましくは48～52℃である。

【0021】

過酸化水素抽出後作動溶液の体積（mL）と前記ゼオライト膜の面積（m²）の比も、過酸化水素抽出後作動溶液から水の少なくとも一部を除去できれば特に限定されないが、例えば、50000（mL/m²）以上、好ましくは55000～70000（mL/m²）、より好ましくは60000～67000（mL/m²）である。

ゼオライト膜での処理時間は、所望の水分値が得られるものであれば特に限定されず、例えば、10時間以下、5時間以下、4時間以下、2時間以下、0.5～2時間などであってよい。透過側の圧力が低いほど水分値が早期に低下する傾向があるため、処理時間は透過側の圧力に応じて適宜調整することができる。

【0022】

ゼオライト膜で処理した後の作動溶液の水分値は、水素化触媒の活性を顕著に損なわない程度であれば特に限定されないが、例えば、0～6.0g/L、0～4.0g/L、1.0～4.0g/L、2.0～4.0g/Lなどであってよい。本発明者により、水素化触媒の活性は、作動溶液の水分値が水の飽和溶解度（作動溶液の飽和含水率）付近が最大になることが明らかになった。したがって、作動溶液の水分値は、例えば、典型的には、その飽和溶解度に該当する値の5～195%、10～190%、20～180%、30～170%であってよい。飽和溶解度に該当する値が最も好ましい。なお、作動溶液の飽和含水率は、下表1に示すとおり、作動溶液に含まれる極性溶媒の種類や温度によって異なるが、当業者であれば、本明細書の開示や公知の情報に基づいて、適切な水分値の範囲を決定することが可能である。

【0023】

【表 1】

表 1 極性溶媒および温度に応じた飽和含水率

極性溶媒	TOP	DIBC	TBU	MCHA
組成	C10 溶剤/TOP= 75/25(v/v)、2-エチル アントラキノン 0.51mol/L	C9 溶剤/DIBC= 60/40(v/v)、2-ア ミルアントラキ ノン 0.6mol/L	C10 溶剤/TBU= 70/30(v/v)、2-エ チルアントラキ ノン 0.6mol/L	C10 溶剤/MCHA =70/30(v/v)、2- エチルアントラ キノン 0.51mol/L
温度 (℃)	飽和含水率 (g/L)			
30	2.78	5.00	3.02	3.54
40	3.23	5.26	3.44	4.00
50	3.83	5.61	3.74	4.34

10

【0024】

本発明の製造方法は、ゼオライト膜の透過側へ移動した作動溶液成分（ゼオライト膜透過液）を、抽出工程へ導入する工程をさらに含んでもよい。この工程により、抽出工程で作動溶液に加える水の量を低減することが可能となり、省資源やコストなどの観点から有利である。なお、ゼオライト膜透過液の主要成分は水であるが、ゼオライト膜透過液は、ゼオライト膜の特性に応じ、分子量の小さい有機成分（例えば、一部の非極性溶媒など）も含み得る。

20

【0025】

本発明の製造方法は、ゼオライト膜で処理した作動溶液を再生する工程をさらに含んでもよい。作動溶液の再生は、例えば、アントラキノン類由来の副生成物からアントラキノン類を再生する再生触媒による処理を含む。再生触媒による処理は、ゼオライト膜処理後の作動溶液を、再生触媒の入った固定床もしくは流動床に通すことにより行うことができる。1回の通液では不十分な場合があるため、循環通液することが好ましい。再生触媒としては、活性アルミナもしくはシリカアルミナが好ましく、活性アルミナがより好ましい。再生触媒の表面積や粒径は、反応条件や装置によって適宜選択されるが、特に制限はない。反応温度は、0～200℃の範囲が好ましく、50～150℃がより好ましい。また、反応の進行により、ハイドロキノン類が蓄積し一部の再生反応の進行が遅くなるので、循環通液の途中で酸素もしくは空気と接触させてハイドロキノン類を酸化することが望ましい。また、このとき生成する過酸化水素を順次取り除きながら行ってもよい。再生工程により、作動溶液の体積当たりの過酸化水素産生能が高まり、より効率的な過酸化水素の製造が可能となる。

30

本発明の製造方法はまた、作動溶液を再生する工程の前および／または後に、作動溶液を洗浄する工程を含んでもよい。洗浄は、水、アルカリ、酸などにより行うことが可能である。洗浄により、種々の不純物を除去することが可能となる。

40

【0026】

本発明の別の態様は、ゼオライト膜モジュール、水素化塔、酸化塔および抽出塔を備えた過酸化水素製造システムに関する（以下、「本発明の製造システム」と称する場合がある）。

一部の態様において、ゼオライト膜モジュールは、ゼオライト膜とゼオライト膜透過液輸送ラインとを備え、水素化塔は水素化触媒と水素化剤供給ラインと未反応水素化剤排出ラインとを備え、酸化塔は酸化剤供給ラインと未反応酸化剤排出ラインとを備え、抽出塔は水供給ラインと過酸化水素輸送ラインとを備え、ゼオライト膜モジュールと水素化塔とはゼオライト膜処理後作動溶液供給ラインにより連通し、水素化塔と酸化塔とは水素化作動

50

溶液供給ラインにより連通し、酸化塔と抽出塔とは酸化作動溶液供給ラインにより連通し、抽出塔とゼオライト膜モジュールとは過酸化水素抽出後作動溶液供給ラインにより連通している。本発明の過酸化水素製造システムのいくつかの態様を、以下に図面を参照して説明する。

【0027】

図1には、ゼオライト膜モジュール101、水素化塔102、酸化塔103および抽出塔104を備えた過酸化水素製造システムA1が記載されている。ゼオライト膜モジュール101は、ゼオライト膜を収容し、ゼオライト膜透過液輸送ライン105を備え、水素化塔102は水素化触媒を収容し、水素化剤供給ライン106と未反応水素化剤排出ライン107とを備え、酸化塔103は酸化剤供給ライン108と未反応酸化剤排出ライン109とを備え、抽出塔104は水供給ライン110と過酸化水素輸送ライン111とを備え、ゼオライト膜透過液輸送ライン105は冷却トラップ112を備え、冷却トラップ112は真空引きライン113を備え、真空引きライン113は真空ポンプ114を備え、ゼオライト膜モジュール101と水素化塔102とはゼオライト膜処理後作動溶液供給ライン115により連通し、水素化塔102と酸化塔103とは水素化作動溶液供給ライン116により連通し、酸化塔103と抽出塔104とは酸化作動溶液供給ライン117により連通し、抽出塔104とゼオライト膜モジュール101とは過酸化水素抽出後作動溶液供給ライン118により連通している。

【0028】

抽出塔104からの過酸化水素抽出後作動溶液は、過酸化水素抽出後作動溶液供給ライン118を通り、ゼオライト膜モジュール101に入る。ゼオライト膜モジュール101には真空ポンプ114により陰圧がかけられており、ゼオライト膜を透過したゼオライト膜透過液119はゼオライト膜透過液輸送ライン105により輸送される。ゼオライト膜透過液輸送ライン105には冷却トラップ112が備えられており、ここで気体と液体が分離され、液体はゼオライト膜透過液119として引き続きゼオライト膜透過液輸送ライン105により輸送され、気体は真空引きライン113を通り排気120として排出される。ゼオライト膜を透過しなかった作動溶液はゼオライト膜処理後作動溶液供給ライン115を通り、水素化塔102に入る。作動溶液は水素化塔102内で、水素化触媒の存在下、水素化剤供給ライン106から供給される水素化剤121により水素化される。これにより、作動溶液に含まれるアントラキノン類はアントラヒドロキノン類となる。未反応の水素化剤122は、未反応水素化剤排出ライン107から排出される。水素化された作動溶液は、水素化作動溶液供給ライン116を通して酸化塔103に入り、酸化剤供給ライン108から供給される酸化剤123により酸化される。これにより、作動溶液中に含まれるアントラヒドロキノン類はアントラキノン類となるとともに、過酸化水素が生成される。未反応の酸化剤124は、未反応酸化剤排出ライン109から排出される。酸化された作動溶液は酸化作動溶液供給ライン117を通り、抽出塔104に入る。抽出塔104では、水供給ライン110から供給される水125と酸化作動溶液とが混合され、過酸化水素が水相に抽出され、過酸化水素輸送ライン111から過酸化水素水126として取り出される。過酸化水素抽出後の作動溶液は、再び過酸化水素抽出後作動溶液供給ライン118を通り、ゼオライト膜モジュール101による処理を受ける。

【0029】

本発明の過酸化水素製造システムにおいて、ゼオライト膜透過液輸送ラインは抽出塔と連通していてもよい。ゼオライト膜透過液輸送ラインと抽出塔とが連通している本発明の過酸化水素製造システムの概要を、図2を参照して説明する。なお、図2において、図1に示した過酸化水素製造システムA1と同じ構成要素については同じ符号を付し、その説明は省略する。

【0030】

図2に示す過酸化水素製造システムB2では、ゼオライト膜透過液輸送ライン105が抽出塔104に接続しており、ゼオライト膜モジュール101と抽出塔104とが、ゼオライト膜透過液輸送ライン105により連通している。

過酸化水素製造システムB2において、ゼオライト膜モジュール101のゼオライト膜を透過したゼオライト膜透過液は、ゼオライト膜透過液輸送ライン105を通り、抽出塔104に供給される。ゼオライト膜透過液は水分を多く含んでいるため、抽出塔104における過酸化水素の抽出に寄与する。このため、ゼオライト膜透過液を有効利用できるだけでなく、水供給ライン110から供給する水125の量を節約することができ、省資源およびランニングコストの低減などに寄与する。

【0031】

本発明の製造システムは、作動溶液再生装置をさらに備えていてもよい。この態様において、ゼオライト膜モジュールと作動溶液再生装置とはゼオライト膜処理後作動溶液供給ラインにより連通し、水素化塔と作動溶液再生装置とは再生作動溶液供給ラインにより連通していてもよい。作動溶液再生装置を備えた本発明の過酸化水素製造システムの概要を、図3を参照して説明する。なお、図3において、図1～2に示した過酸化水素製造システムA1～B2と同じ構成要素については同じ符号を付し、その説明は省略する。

【0032】

図3に示す過酸化水素製造システムC3は、過酸化水素製造システムB2の各構成要素に加え、アルミナ固定床を備えた作動溶液再生装置301をさらに備えており、ゼオライト膜モジュール101と作動溶液再生装置301とはゼオライト膜処理後作動溶液供給ライン115により連通し、水素化塔102と作動溶液再生装置301とは再生作動溶液供給ライン302により連通している。

【0033】

ゼオライト膜モジュール101で脱水されたゼオライト膜処理後作動溶液は、ゼオライト膜処理後作動溶液供給ライン115を通して作動溶液再生装置301に入る。作動溶液再生装置301に備えられたアルミナ固定床により、作動溶液に含まれるアントラキノン類由来の副生成物からアントラキノン類が再生される。作動溶液再生装置301で得られた再生作動溶液は、再生作動溶液供給ライン302を通して水素化塔102に入り、過酸化水素の製造に使用される。再生された作動溶液は、再生処理を受けていないものに比べ、過酸化酸素産生能を有するアントラキノン類の濃度が高く、単位体積当たりの過酸化酸素性能が高い。このため、作動溶液再生装置を備えることにより、過酸化酸素製造システムの過酸化酸素製造効率を高めることができるうえ、新たな（未使用の）アントラキノン類の添加量を低減することができる。

【0034】

図4に、ゼオライト膜モジュールの一態様を示す。図4に示すゼオライト膜モジュールA4は縦型のモジュールであり、管状のゼオライト膜エレメント401が複数配置された円盤状の管板402と、管板402で仕切られた静置槽403とヘッドスペース404とを備えている。静置槽403は過酸化水素抽出後作動溶液供給口405と、ゼオライト膜処理後作動溶液排出口406とを備え、ヘッドスペース404は、ゼオライト膜透過液排出口407を備えている。ゼオライト膜モジュールA4を、過酸化水素製造システムA1～C3のいずれかに設置する場合、過酸化水素抽出後作動溶液供給ライン118が過酸化水素抽出後作動溶液供給口405に、ゼオライト膜処理後作動溶液供給ライン115がゼオライト膜処理後作動溶液排出口406に、ゼオライト膜透過液輸送ライン105がゼオライト膜透過液排出口407にそれぞれ接続される。

【0035】

過酸化水素抽出後作動溶液408は過酸化水素抽出後作動溶液供給口405から静置槽403に入る。ゼオライト膜エレメント401には、ゼオライト膜透過液排出口407から陰圧がかけられており、過酸化水素抽出後作動溶液に含まれる水分はゼオライト膜を透過し、ゼオライト膜エレメント401の管内に入り、ヘッドスペース404を経て、ゼオライト膜透過液409としてゼオライト膜透過液排出口407から排出される。一方、静置槽403に滞留する水分が除去された作動溶液は、ゼオライト膜処理後作動溶液410としてゼオライト膜処理後作動溶液排出口406から排出される。

【0036】

図 5 に、ゼオライト膜モジュールの別の態様を示す。図 5 に示すゼオライト膜モジュール B 5 は横型のモジュールであり、管状のゼオライト膜エレメント 5 0 1 が複数配置された円盤状の管板 5 0 2 と、管板 5 0 2 で仕切られた静置槽 5 0 3 とヘッドスペース 5 0 4 とを備えている。ゼオライト膜モジュール B 5 では、ゼオライト膜エレメント 5 0 1 を支持するために、管板 5 1 1 がゼオライト膜エレメント 5 0 1 のヘッドスペース 5 0 4 とは反対側の端部付近に備えられている。静置槽 5 0 3 は過酸化水素抽出後作動溶液供給口 5 0 5 と、ゼオライト膜処理後作動溶液排出口 5 0 6 とが備えられ、ヘッドスペース 5 0 4 には、ゼオライト膜透過液排出口 5 0 7 が備えられている。ゼオライト膜モジュール B 5 を、過酸化水素製造システム A 1 ～ C 3 に設置する場合、過酸化水素抽出後作動溶液供給ライン 1 1 8 が過酸化水素抽出後作動溶液供給口 5 0 5 に、ゼオライト膜処理後作動溶液供給ライン 1 1 5 がゼオライト膜処理後作動溶液排出口 5 0 6 に、ゼオライト膜透過液輸送ライン 1 0 5 がゼオライト膜透過液排出口 5 0 7 にそれぞれ接続される。

10

【0037】

過酸化水素抽出後作動溶液 5 0 8 は過酸化水素抽出後作動溶液供給口 5 0 5 から静置槽 5 0 3 に入る。ゼオライト膜エレメント 5 0 1 には、ゼオライト膜透過液排出口 5 0 7 から陰圧がかけられており、過酸化水素抽出後作動溶液に含まれる水分はゼオライト膜を透過し、ゼオライト膜エレメント 5 0 1 の管内に入り、ヘッドスペース 5 0 4 を経て、ゼオライト膜透過液 5 0 9 としてゼオライト膜透過液排出口 5 0 7 から排出される。一方、静置槽 5 0 3 に滞留する水分が除去された作動溶液は、ゼオライト膜処理後作動溶液 5 1 0 としてゼオライト膜処理後作動溶液排出口 5 0 6 から排出される。

20

【0038】

本発明の過酸化水素製造システムは、上記に説明した態様に限定されず、本発明の趣旨の範囲内で種々の改変が可能である。例えば、図 1 ～ 3 に示した過酸化水素製造システム A 1 ～ C 3 において、水素化塔 1 0 2、ゼオライト膜処理後作動溶液供給ライン 1 1 5 (過酸化水素製造システム A 1 ～ B 2 の場合) および／または再生作動溶液供給ライン 3 0 2 (過酸化水素製造システム C 3 の場合) に、新たな(未使用の)作動溶液を供給するためのラインを接続すること、図 3 に示した過酸化水素製造システム C 3 において、作動溶液再生装置の前に、作動溶液を洗浄するための洗浄槽(例えば、アルカリ洗用洗浄槽、酸洗用洗浄槽および／または水洗用洗浄槽)を設けること、必要に応じてラインの少なくとも 1 つにポンプやバルブ、分岐ラインを設けること、などが可能である。

30

【実施例】

【0039】

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

<作動溶液(W S)水分値の測定方法>

滴定液(三菱ケミカル株式会社製カールフィッシャー試薬 S S 3 m g)を用いて京都電子工業株式会社製カールフィッシャー水分計 M K S - 5 2 0 により測定した。

<W S 水分残存率>

下記式に基づき、算出した。

$$W S \text{ 水分残存率 } (\%) = W S \text{ 水分値 } / \text{ 初期水分値 } \times 100$$

40

【0040】

<水素化触媒の活性値を測定方法>

1 0 0 m L の 2 つ口フラスコに水素化触媒と測定対象の作動溶液を入れた。フラスコの 1 つの口に攪拌機を接続し、もう 1 つの口は水素供給部に接続し、フラスコを密閉した。水素供給部は、水素計量管と U 字管マンオメーターと水貯液部から構成され、水素化反応中は U 字管マンオメーターの液面の変化に合わせて水貯液部の高さを調節することで、フラスコ内圧と大気圧を等しく保った。水素吸収量は、水素計量管内の液面高さの変化として測定した。フラスコを 3 0 ℃ の水浴に浸し、1 0 分間静置した。フラスコ内の排気と水素導入を 3 回繰り返した後、攪拌機を作動させた。水素吸収開始から 3 0 分後までの水素吸収量を測定した。水素吸収量は 0 ℃、1 a t m の値に換算した。水素化触媒の活性値は単

50

位水素化触媒重量当たりの標準状態水素吸収速度 $[\text{NmL} / (\text{min} \times \text{g})]$ で表した。
なお、水素化触媒には、 120°C で乾燥した $2\text{wt}\% \text{Pd} / \text{SiO}_2$ 0.05g を用いた。

【0041】

(実施例1)

ヒドロキノン溶剤（極性溶媒）としてトリオクチルホスフェート25体積%、キノン溶剤（非極性溶媒）としてC10芳香族溶剤75体積%からなる混合溶媒に、2-エチルアントラキノン $0.51\text{mol} / \text{L}$ を溶解したものを作動溶液として用い（WS種：A）、初期水分値（遊離水を含むWS水分値）を $10.50 (\text{g} / \text{L})$ とした。

図6に示す実験装置6を用い、体積 300mL のWSを反応器604に導入し、ゼオライト膜処理を行った。ゼオライト膜605は市販の三菱ケミカル株式会社製ZEBREX（CHA型、ゼオライト膜面積： 0.005m^2 ）を使用した。攪拌機601の回転数を 1000rpm とし、ゼオライト膜透過側圧力は真空ポンプ611により 0.4kPa とし、WS温度は温度コントローラー607により 30°C に設定した。

ゼオライト膜処理したWSは冷却トラップ610から定期的に抜き出し、WS水分値を測定した。WS水分値、WS水分残存率の経時変化を表2に示した。

【0042】

(実施例2)

初期水分値を $9.02 (\text{g} / \text{L})$ 、WS温度を 40°C に設定した以外は、実施例1と同様にWS水分値の測定を行った。WS水分値、WS水分残存率の経時変化を表2に示した。

【0043】

(実施例3)

初期水分値を $15.90 (\text{g} / \text{L})$ 、WS温度を 50°C に設定した以外は、実施例1と同様にWS水分値の測定を行った。WS水分値、WS水分残存率の経時変化を表2に示した。

また、ゼオライト膜処理時間 0.5hr 、 1.0hr 、 2.0hr 、 4.0hr にて得られたWSについて、水素化触媒の活性値を測定した結果を表3および図7に示した。

【0044】

(実施例4)

初期水分値を $13.25 (\text{g} / \text{L})$ 、ゼオライト膜透過側圧力を 59.9kPa とした以外は、実施例3と同様にWS水分値の測定を行った。WS水分値、WS水分残存率の経時変化を表2に示した。

【0045】

(実施例5)

初期水分値を $11.63 (\text{g} / \text{L})$ 、ゼオライト膜透過側圧力を 30.6kPa とした以外は、実施例3と同様にWS水分値の測定を行った。WS水分値、WS水分残存率の経時変化を表2に示した。

【0046】

(実施例6)

ヒドロキノン溶剤としてジイソブチルカルビノール40体積%、キノン溶剤としてC9芳香族溶剤60体積%からなる混合溶媒に、2-アミルアントラキノン $0.6\text{mol} / \text{L}$ を溶解したものを作動溶液として用い（WS種：B）、初期水分値を $15.40 (\text{g} / \text{L})$ とした以外は、実施例3と同様にWS水分値の測定を行った。WS水分値、WS水分残存率の経時変化を表2に示した。

【0047】

(実施例7)

ヒドロキノン溶剤としてテトラブチル尿素30体積%、キノン溶剤としてC10芳香族溶剤70体積%からなる混合溶媒に、2-エチルアントラキノン $0.6\text{mol} / \text{L}$ を溶解したものを作動溶液として用い（WS種：C）、初期水分値を $21.54\text{g} / \text{L}$ とした以

外は、実施例 3 と同様に W S 水分値の測定を行った。W S 水分値、W S 水分残存率の経時変化を表 2 に示した。

【0048】

(実施例 8)

ヒドロキノン溶剤として 2-メチルシクロヘキシルアセテート 30 体積%、キノン溶剤として C10 芳香族溶剤 70 体積% となる混合溶媒に、2-エチルアントラキノ 0.51 mol/L を溶解したものを作動溶液として用い (W S 種: D)、初期水分値を 14.76 g/L とした以外は、実施例 3 と同様に W S 水分値の測定を行った。W S 水分値、W S 水分残存率の経時変化を表 2 に示した。

【0049】

10

(実施例 9)

初期水分値を 7.98 g/L とし、ゼオライト膜面積を 0.003 m²、W S 体積を 200 mL とした以外は、実施例 3 と同様に W S 水分値の測定を行った。W S 水分値、W S 水分残存率の経時変化を表 2 に示した。

【0050】

(実施例 10)

初期水分値を 8.25 g/L とし、膜面積を 0.004 m²、W S 体積を 250 mL とした以外は、実施例 3 と同様に W S 水分値の測定を行った。W S 水分値、W S 水分残存率の経時変化を表 2 に示した。

【0051】

20

【表 2】

表2 WS水分値、WS水分残存率の経時変化

ゼオライト 膜処理条 件	ゼオライト 膜透過側 圧力(kPa)	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10
		0.4	0.4	0.4	59.9	30.6	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
ゼオライト 膜処理結 果	WS温度 (°C)	30	40	50	50	50	50	50	50	50	50
	WS種	A	A	A	A	A	B	C	D	A	A
	WS体積 (mL)	300	300	300	300	300	300	300	300	200	250
	ゼオライト 膜面積 (m ²)	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.003	0.004
	作動溶液体 積(ml)/ゼ オライト膜面 積(m ²)	60000	60000	60000	60000	60000	60000	60000	60000	66667	62500
	ゼオライト 膜処理時 間(h)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	(初期水分 値)	10.50	9.02	15.90	13.25	11.63	15.40	21.54	14.76	7.98	8.25
	WS 水分 値 (g/L)	6.64	3.80	6.50	10.52	8.22	11.60	13.26	8.04	3.21	3.17
	WS 水分 残存率 (%)	63%	42%	41%	79%	71%	75%	62%	55%	40%	38%
	WS 水分 残存率 (%)	49%	30%	25%	69%	62%	61%	53%	35%	23%	23%
	WS 水分 残存率 (%)	22%	14%	8%	64%	49%	49%	47%	19%	19%	19%
	WS 水分 残存率 (%)	8%	7%	4%	61%	41%	25%	28%	8%	3%	3%
	WS 水分 残存率 (%)	0.80	0.63	0.66	5.85	4.40	1.08	1.00	0.39	0.39	0.39
	WS 水分 残存率 (%)	4.5	4.5	4.5	4.42	4.04	4.04	4.04	4.04	4.04	4.04
	WS 水分 残存率 (%)	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
	WS 水分 残存率 (%)	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0

【表 3】

表3 WS 水分値と水素化触媒の活性値との関係

ゼオライト膜処理時間 (h)	WS 水分値 (g/L)	水素化触媒の活性値 Nm l / (m i n * g)
0.5	3.93	115
1.0	2.68	139
2.0	1.31	123
4.0	0.66	60

10

【符号の説明】

【 0 0 5 3 】

- 1 : 過酸化水素製造システム A
 1 0 1 : ゼオライト膜モジュール
 1 0 2 : 水素化塔
 1 0 3 : 酸化塔
 1 0 4 : 抽出塔
 1 0 5 : ゼオライト膜透過液輸送ライン
 1 0 6 : 水素化剤供給ライン
 1 0 7 : 未反応水素化剤排出ライン
 1 0 8 : 酸化剤供給ライン
 1 0 9 : 未反応酸化剤排出ライン
 1 1 0 : 水供給ライン
 1 1 1 : 過酸化水素輸送ライン
 1 1 2 : 冷却トラップ
 1 1 3 : 真空引きライン
 1 1 4 : 真空ポンプ
 1 1 5 : ゼオライト膜処理後作動溶液供給ライン
 1 1 6 : 水素化作動溶液供給ライン
 1 1 7 : 酸化作動溶液供給ライン
 1 1 8 : 過酸化水素抽出後作動溶液供給ライン
 1 1 9 : ゼオライト膜透過液
 1 2 0 : 排気
 1 2 1 : 水素化剤
 1 2 2 : 未反応水素化剤
 1 2 3 : 酸化剤
 1 2 4 : 未反応酸化剤
 1 2 5 : 水
 1 2 6 : 過酸化水素水
 2 : 過酸化水素製造システム B
 3 : 過酸化水素製造システム C
 3 0 1 : 作動溶液再生装置
 3 0 2 : 再生作動溶液供給ライン
 4 : ゼオライト膜モジュール A
 5 : ゼオライト膜モジュール B
 4 0 1、5 0 1 : ゼオライト膜エレメント
 4 0 2、5 0 2、5 1 1 : 管板
 4 0 3、5 0 3 : 静置槽

20

30

40

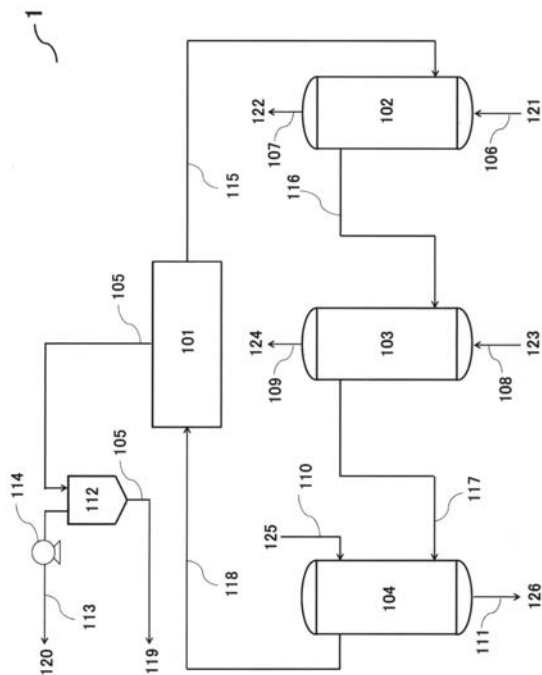
50

- 404、504：ヘッドスペース
 405、505：過酸化水素抽出後作動溶液供給口
 406、506：ゼオライト膜処理後作動溶液排出口
 407、507：ゼオライト膜透過液排出口
 408、508：過酸化水素抽出後作動溶液
 409、509：ゼオライト膜透過液
 410、510：ゼオライト膜処理後作動溶液
 6：実験装置
 601：攪拌機
 602：攪拌子
 603：マントルヒーター
 604：反応器
 605：ゼオライト膜
 606：熱電対
 607：温度コントローラー
 608、609：圧力計
 610：冷却トラップ
 611：真空ポンプ
 612：マノメーター
 V：バルブ

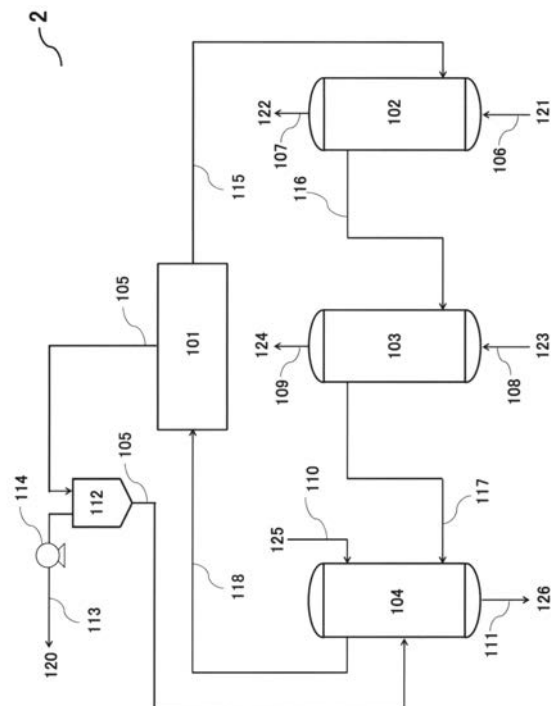
10

20

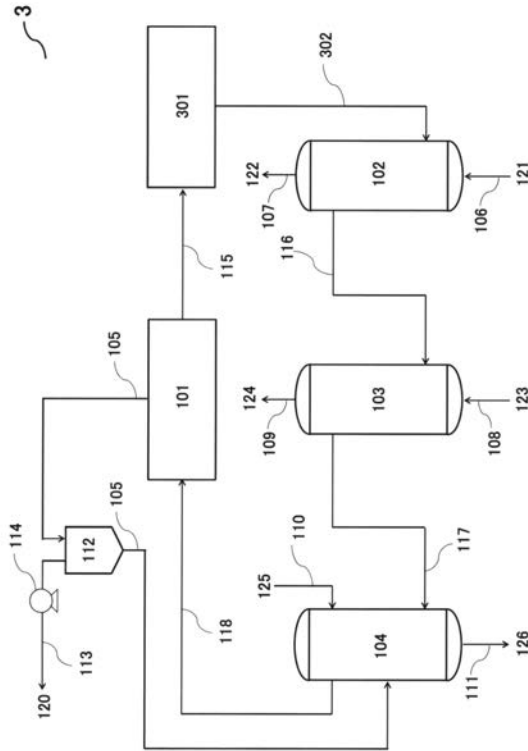
【図1】



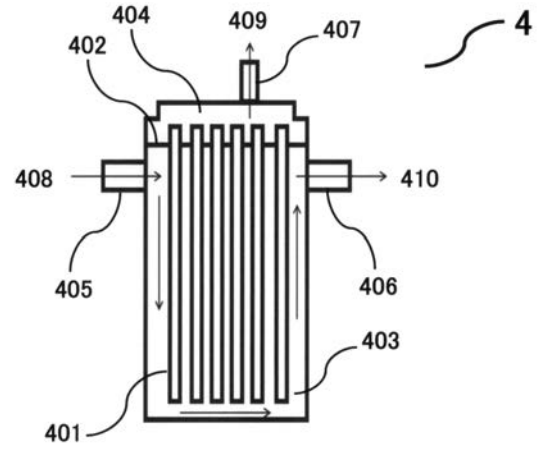
【図2】



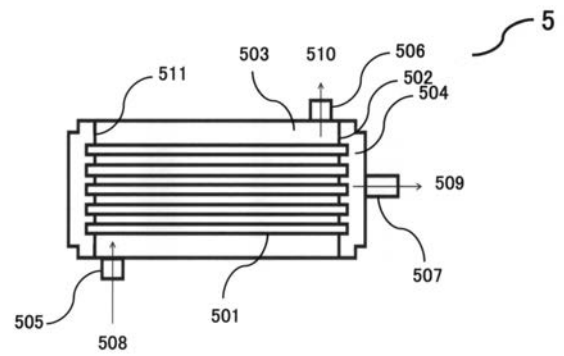
【図 3】



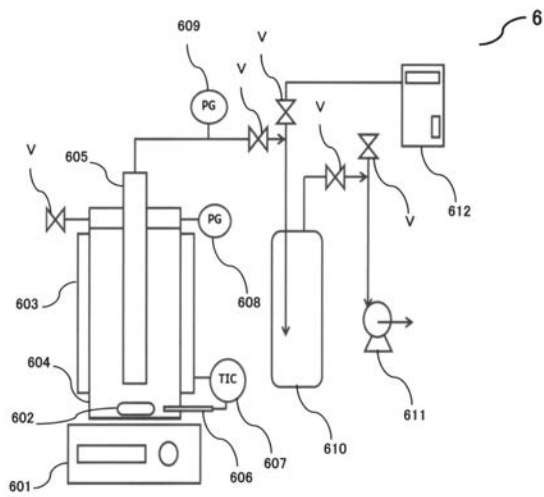
【図 4】



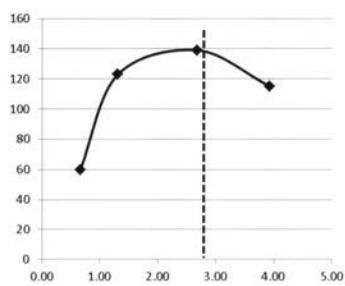
【図 5】



【図 6】



【図 7】



フロントページの続き

(72)発明者 田崎 賢

東京都葛飾区新宿 6 丁目 1 番 1 号 三菱瓦斯化学株式会社 東京研究所内

(72)発明者 松本 倫太郎

東京都葛飾区新宿 6 丁目 1 番 1 号 三菱瓦斯化学株式会社 東京研究所内

F ターム(参考) 4D006 GA25 HA28 HA77 JA12A JA25Z JA27Z JA51Z JA52Z KB30 KE08R

KE14R KE16R KE28R MA01 MA02 MA06 MA31 MC03 PA02 PB14

PB70 PC80

4G169 AA03 BA02B BC72B CB02 DA05