

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2024年9月19日(19.09.2024)



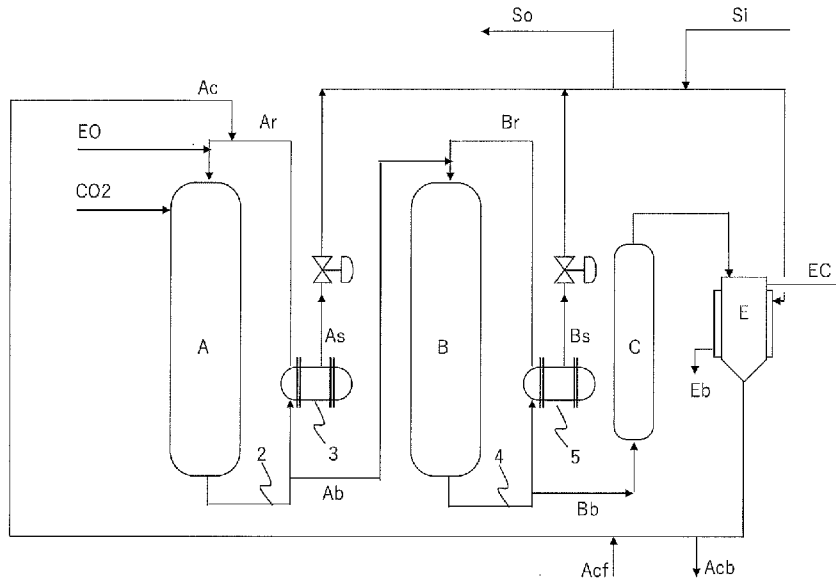
(10) 国際公開番号

WO 2024/190880 A1

- (51) 国際特許分類:
C07D 317/38 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2024/010056
- (22) 国際出願日: 2024年3月14日(14.03.2024)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2023-041979 2023年3月16日(16.03.2023) JP
- (71) 出願人: 旭化成株式会社 (ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒1000006 東京都千代田区有楽町一丁目1番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 越智 裕之 (OCHI, Hiroyuki); 〒1000006 東京都千代田区有楽町一丁目1番2号 旭化成株式会社内 Tokyo (JP). 林 文範 (HAYASHI, Fuminori); 〒1000006 東京都千代田区有楽町一丁目1番2号 旭化成株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 稲葉 良幸, 外 (INABA, Yoshiyuki et al.); 〒1066123 東京都港区六本木6-10-1 六本木ヒルズ森タワー23階 T M I 総合法律事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING ETHYLENE CARBONATE

(54) 発明の名称: エチレンカーボネートの製造方法



(57) Abstract: This method for manufacturing ethylene carbonate includes: a first reaction step for obtaining a reaction mixture containing ethylene carbonate by reacting ethylene oxide and carbon dioxide inside of a first reactor; and a first steam generation step for using a first kettle heat exchanger having a plurality of paths and a shell to perform heat exchange and evaporate water by introducing the reaction mixture into the paths and introducing water into the shell. The reaction temperature in the first reactor during the first reaction step is 150-200 ° C, and the difference between the reaction temperature during the first reaction step and the steam temperature generated by the shell during the first steam generation



WO 2024/190880 A1

HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

step is 5-20°C.

(57) 要約: 第1反応器内でエチレンオキサイドと二酸化炭素を反応させることでエチレンカーボネートを含む反応混合物を得る第1反応工程と、複数のパス及びシェルを有する第1ケトル型熱交換器を用いて、前記パス内に前記反応混合物を導入し、且つ、前記シェルに水を導入することで、熱交換により水を蒸発させる、第1蒸気生成工程と、を含み、前記第1反応工程における前記第1反応器内の反応温度が150~200°Cであり、且つ、前記第1反応工程における前記反応温度と、前記第1蒸気生成工程における前記シェルから発生する蒸気温度との差が5~20°Cである、エチレンカーボネートの製造方法。

明 細 書

発明の名称：エチレンカーボネートの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、エチレンカーボネートの製造方法に関する。

背景技術

[0002] エチレンカーボネートは、例えば、プラスチック、染料、高分子合成、ガス浄化分離、電子工業及び有機合成工業などの分野に広く用いられ、より具体的には、極性有機溶媒及び有機合成中間体として用いられている。そのため、エチレンカーボネートを工業的に生産する大規模な工業生産装置が開発されている。例えば、特許文献1～3では、エチレンカーボネートの合成方法において、蒸気を収集し、再利用することが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：国際公開第2004/108696号公報

特許文献2：中国特許出願公開第106608865号明細書

特許文献3：特開平05-271218号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 特許文献2で示されるように、高温で熱を回収するために反応温度を300℃以上として、170℃程度の蒸気を回収している例もあるが、反応温度が高くなると副反応量が増加し、装置内の汚れの原因となる高沸点物質（HB）が、多く生成し、メンテナンスの負荷が増し、更には原料原単位が悪化する。

[0005] エチレンオキサイドと二酸化炭素を反応させることでエチレンカーボネートを得る反応は、発熱反応であるため、エチレンカーボネートの工業生産において、熱交換器を用いて反応熱を除去すると、熱交換器の反応液側流路に汚れ物質が生成付着する。その結果、熱交換器の除熱能力が低下して、エチ

レンカーボネートを安定且つ連続的に製造することができなくなる。また、汚れ物質が付着した熱交換器を洗浄するために多大な時間と労力が必要となる。

[0006] 本発明は、外部からの供給熱量を低減するとともに、メンテナンスが容易なエチレンカーボネートの製造方法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0007] すなわち本発明は、以下の実施形態を包含する。

<1>

第1反応器内でエチレンオキサイドと二酸化炭素を反応させることでエチレンカーボネートを含む反応混合物を得る第1反応工程と、

複数のパス及びシェルを有する第1ケトル型熱交換器を用いて、前記パス内に前記反応混合物を導入し、且つ、前記シェルに水を導入することで、熱交換により水を蒸発させる、第1蒸気生成工程と、
を含み、

前記第1反応工程における前記第1反応器内の反応温度が150～200℃であり、且つ、

前記第1反応工程における前記反応温度と、前記第1蒸気生成工程における前記シェルから発生する蒸気温度との差が5～20℃である、
エチレンカーボネートの製造方法。

<2>

前記第1蒸気生成工程における前記蒸気温度が、145℃以上である、<1>に記載のエチレンカーボネートの製造方法。

<3>

前記第1蒸気生成工程を経たのち、前記反応液の少なくとも一部を前記第1反応器に循環させる第1循環工程を有し、

循環させる反応液の流通量を第1反応器の循環ライン流通量 A_r (t/h)、最終的に製造するエチレンカーボネートの量をエチレンカーボネートの生産量 A_p (t/h)としたとき、「 A_r (t/h)」/ $[A_p$ (t/h)

] の比が、50～150である、<1>又は<2>に記載のエチレンカーボネートの製造方法。

<4>

前記第1ケトル型熱交換器の前記シェル内に供給する水の温度が140℃以上である、<1>～<3>のいずれかに記載のエチレンカーボネートの製造方法。

<5>

前記第1蒸気生成工程における前記シェルから発生する蒸気の圧力が0.40～0.80MPaGである、<1>～<4>のいずれかに記載のエチレンカーボネートの製造方法。

<6>

前記第1ケトル型熱交換器のチューブの入出口をノズルで洗浄する工程を有する、<1>～<5>のいずれかに記載のエチレンカーボネートの製造方法。

<7>

前記第1ケトル型熱交換器におけるパス数が2～8である、<1>～<6>のいずれかに記載のエチレンカーボネートの製造方法。

<8>

前記ケトル式熱交換器の前記反応混合物の流路における折り返し数が、1～7である、<1>～<6>のいずれかに記載のエチレンカーボネートの製造方法。

<9>

前記第1反応工程を経た反応混合物からエチレンカーボネートを分離回収する分離回収工程を有し、

前記第1蒸気生成工程により得られた蒸気を前記分離回収に利用する、<1>～<8>のいずれかに記載のエチレンカーボネートの製造方法。

<10>

前記第1反応工程を経た反応混合物の少なくとも一部を、第2反応器内で

エチレンオキサイドと二酸化炭素を反応させることでエチレンカーボネートを含む反応混合物を得る第2反応工程と、

複数のパス及びシェルを有する第2ケトル式熱交換器を用いて、前記パス内に前記第2反応工程により得られた反応混合物を導入し、且つ、前記シェルに水を導入することで、熱交換により水を蒸発させる、第2蒸気生成工程と、

を含む、<1>~<9>のいずれかに記載のエチレンカーボネートの製造方法。

<11>

前記第2反応工程を経た前記反応混合物からエチレンカーボネートを分離回収する分離回収工程を有し、

前記第1蒸気生成工程及び第2蒸気生成工程により得られた蒸気を前記分離回収に利用する、<10>に記載のエチレンカーボネートの製造方法。

<12>

前記第1蒸気生成工程におけるケトル式熱交換からの発生蒸気量を A_s (kg/h)、前記第1蒸気生成工程におけるケトル式熱交換からの発生蒸気量を B_s (kg/h)、前記分離回収工程における蒸気使用量を E_b (kg/h)としたとき、 $\{ [A_s (\text{kg/h}) + B_s (\text{kg/h})] / E_b (\text{kg/h}) \} \times 100$ で計算される蒸気使用量 E_b 中の回収蒸気使用率が40%以上である、<10>又は<11>に記載のエチレンカーボネートの製造方法。

<13>

前記分離回収工程における蒸気使用量を E_b (kg/h)、外部からの蒸気供給量を S_i (kg/h)としたとき、 $\{ S_i (\text{kg/h}) / E_b (\text{kg/h}) \} \times 100$ で計算される蒸気使用量 E_b 中の外部蒸気使用率が60%以下である、<1>~<12>のいずれかに記載のエチレンカーボネートの製造方法。

発明の効果

[0008] 本発明によれば、外部からの供給熱量を低減するとともに、メンテナンスが容易なエチレンカーボネートの製造方法を提供することが可能となる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]図1は、エチレンカーボネートの製造方法の概略構成を示す。

[図2]図2は、第1ケトル型熱交換器の概略構成図である。

[図3]図3は、比較例で用いた2重管の概略構成図である。

発明を実施するための形態

[0010] 以下、必要に応じて図面を参照しつつ、本発明の実施の形態（以下、「本実施形態」という。）について詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではなく、その要旨を逸脱しない範囲で様々な変形が可能である。なお、図面中、上下左右等の位置関係は、特に断らない限り、図面に示す位置関係に基づくものとする。更に、図面の寸法比率は図示の比率に限られるものではない。

[0011] 本実施形態に係るエチレンカーボネートの製造方法は、

第1反応器内でエチレンオキサイドと二酸化炭素を反応させることでエチレンカーボネートを含む反応混合物を得る第1反応工程と、

前記複数のパス及びシェルを有する第1ケトル型熱交換器を用いて、前記パス内に前記反応混合物を導入し、且つ、前記シェルに水を導入することで、熱交換により水を蒸発させる、第1蒸気生成工程と、
を含み、

前記第1反応工程における前記第1反応器内の反応温度が150～200℃であり、且つ、

前記第1反応工程における前記反応温度と、前記第1蒸気生成工程における前記シェルから発生する蒸気温度との差が5～20℃である。

[0012] また、本実施形態に係るエチレンカーボネートの製造方法は、

前記第1反応工程を経た反応混合物を、第2反応器内でエチレンオキサイドと二酸化炭素を反応させることでエチレンカーボネートを含む反応混合物を得る第2反応工程と、

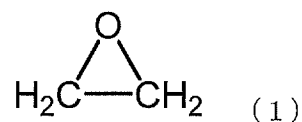
前記複数のパス及びシェルを有する第2ケトル式熱交換器を用いて、前記パス内に前記第2反応工程により得られた反応混合物を導入し、且つ、前記シェルに水を導入することで、熱交換により水を蒸発させる、第2蒸気生成工程と、
を含んでいてもよい。

[0013] さらに、本実施形態に係るエチレンカーボネートの製造方法は、
前記第2反応工程を経た反応混合物を、第3反応器内でエチレンオキシドと二酸化炭素を反応させることでエチレンカーボネートを含む反応混合物を得る第3反応工程を含んでいてもよい。

[0014] なお、本明細書で第1、第2及び第3とは、順序を意味するものではなく、単位、異なる装置、異なる工程を区別する意味で、第1、第2及び第3と称する。

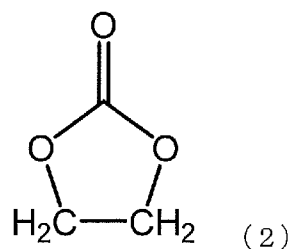
[0015] 本実施形態に係るエチレンカーボネートの製造方法において原料として用いられるエチレンオキシドは、式(1)で表される化合物である。原料は、バイオ由来のエチレンオキシド及び／又はバイオ由来エチレンオキシドの製造により副生する二酸化炭素を含んでもよい。

[化1]



[0016] 本実施形態の製造方法における目的化合物である、エチレンカーボネートは、式(2)で表される化合物である。

[化2]



[0017] 本明細書において「パス」とは、ケトル式熱交換器において、管側流体が

シェル内を通過する回数を意味する。つまり、「複数のパス」とは、ケトル式熱交換器における管側流体の折り返し数が2以上であることを意味する。

[0018] 続いて、本実施形態に係るエチレンカーボネートの製造方法において、用いられる装置の概略について説明する。図1は、エチレンカーボネートの製造方法の概略構成を示す。本実施形態に係るエチレンカーボネートの製造方法1は、第1反応器Aと、第1反応液導出ライン2と、第1ケトル型熱交換器3と、第2反応器Bと、第2反応液導出ライン4と、第2ケトル式熱交換器5と、第3反応器Cと、分離回収装置Eとを有する。製造方法1を用いて本実施形態に係るエチレンカーボネートの製造方法における各工程について説明する。

[0019] <第1反応工程>

第1反応工程では、第1反応器A内でエチレンオキサイドと二酸化炭素を反応させることでエチレンカーボネートを含む反応混合物を得る。

[0020] 第1反応器Aとしては、完全混合の反応器、プラグフロー反応器等の、一般的に用いられる反応方式の反応器を使用してもよい。これらの中でも第1反応器Aとしては、完全混合の反応器を用いることが好ましい。

[0021] 完全混合の反応器は、二酸化炭素を反応液に溶解させる反応器を用いることが好ましく、

シャワーノズル式反応器、エジェクター方式反応器、及び気泡塔反応器が挙げられる。完全混合の反応器として、ベンチュリー攪拌子を備えた完全混合槽反応器を用いることも好ましい。

[0022] 第1反応器Aでは、アルキレンオキサイド、及び二酸化炭素を、第1反応器Aの上部から供給される。反応触媒は予めアルキレンカーボネートを溶媒として所定濃度に調整された上、定量的に第1反応器Aの下部から外部循環回路2に供給され、第1蒸気生成工程へと供される。

[0023] 第1反応工程では、触媒を用いてもよい。触媒としては、通常用いられる触媒であれば特に限定はないが、例えば、テトラエチルアンモニウムブロマイド、5員環／6員環炭化水素のハロゲン化物、ロダンアンモニウム又はそ

の熱分解生成物のような有機物質系触媒、金属又はアルカリ金属の臭化物や沃化物などの無機物質系触媒、並びにこれらに少量のアルコール類や水を添加したものなどが挙げられる。これらの中でも、触媒回収の容易な無機物質系の触媒が好ましい。

[0024] 触媒の使用量は、反応系全量に対して、好ましくは0.1～3質量%であり、より好ましくは0.1～2質量%である。

[0025] 図1に示されるように第1反応器Aは、触媒供給ラインAcと接続し、第1反応器A内に触媒が供給される。

[0026] 第1反応工程における反応温度は、後述の第1ケトル型熱交換器3から回収される蒸気の温度を上昇させ、熱源としての汎用性を高める観点から、及び、装置内の汚れの原因となる高沸点物質(HB)の生成を抑制する観点から、150～200℃である。第1反応工程における反応温度は、好ましくは155～195℃であり、より好ましくは160～190℃である。

[0027] 第1反応工程における反応圧力は、好ましくは2～15MPaGであり、より好ましくは4～12MPaGであり、更に好ましくは6～10MPaGである。

[0028] 第1反応工程における反応時間は原料であるエチレンオキサイドと二酸化炭素との組成比、使用触媒の種類と濃度、反応温度等によって異なる。完全混合反応器の滞留液量と全供給液量から求められる平均滞留時間は、好ましくは0.5～10時間であり、より好ましくは1～5時間である。

[0029] 第1反応工程におけるエチレンオキサイドに対する二酸化炭素のモル比は、好ましくは1～5であり、より好ましくは1～2である。第1反応器Aの圧力が一定となるように二酸化炭素供給量を調整して、二酸化炭素の反応器への供給することが好ましい。

[0030] <第1蒸気生成工程>

第1蒸気生成工程では、複数のパス及びシェルを有する第1ケトル型熱交換器を用いて、当該パス内に前記反応混合物を導入し、且つ、当該シェルに水を導入することで、熱交換により水を蒸発させる。図1に示されるように

、第1反応器A内の反応液は、第1反応液導出ライン2から導出され、その少なくとも一部は、第1ケトル型熱交換器3に送液される。第1ケトル型熱交換器3から、発生した蒸気は、発生蒸気取り出しラインAsから取り出される。なお、第1反応液導出ライン2に導出された反応液の少なくとも一部は、反応液供給ラインAbを通じて、第2反応器Bへと送液される。

[0031] 図2は、第1ケトル型熱交換器の概略構成図である。第1ケトル型熱交換器3は、筐体状のシェル31と、シェル31の筐体内を貫通する複数のチューブ32（一部のみを図示）とを有する。シェル31は、水を導入するための導入孔（図示せず）と、熱交換により発生する蒸気を取り出す蒸気導出孔（図示せず）を備える。チューブ32は、シェル31の上面及び底面内を貫通し、反応液の流路を形成する。なお、チューブ32内の流路は、シェル31との水とは互いに混じらないよう独立に流路が形成される。

[0032] シェル31内を貫通する複数のチューブ32には、チューブ32との組み合わせにより反応液の流路を形成するチャンネルカバー33及び34が装着される。チャンネルカバー33及び34は、シェル31と隣接する側の内部が区画され、第1ケトル型熱交換器3内の反応液流路を形成する。チャンネルカバー33には、反応液を導入する導入孔331及び反応液を導出する導出孔332を有する。図2において反応液流路は、第1パスP1、第2パスP2、第3パスP3、及び第4パスP4の4つのパスを有する。反応液は、導入孔331から導入され、第1パスP1、第2パスP2、第3パスP3、及び第4パスP4をこの順に通過し、シェル31内の水と熱交換された後、導出孔332から導出される。このように、第1ケトル型熱交換器3内に、パスが複数形成されることで、反応液流路が3回折り返し数を有する。反応液流路が折り返す際に、反応液内に含まれる重合体などの高沸点成分（HB）が遠心分離されチャンネルカバーに沈殿する。このように、高沸点成分（HB）がチャンネルカバーに蓄積するため、当該チャンネルカバーを外して洗浄することで熱交換器の重合体を取り除くことができるため熱交換器の維持管理が容易となる。

- [0033] 第1ケトル熱交換器3の反応液流路側の材質は、反応液に対する耐蝕性を有することが好ましく、具体的には、ステンレス鋼であることが好ましい。
- [0034] 第1ケトル型熱交換器は、予熱器と冷却器の両方として機能する装置が好ましい。このような熱交換器は、スタートアップ時は反応液を反応開始温度まで昇温する予熱器として使用し、定常運転中は反応熱の除去を行う為の冷却器として使用することができる。
- [0035] 第1ケトル型熱交換器におけるパス数は、熱交換器の維持管理を容易とする観点から、好ましくは2～8であり、より好ましくは3～7であり、更に好ましくは3～6である。
- [0036] 第1ケトル型熱交換器における反応混合物の流路における折り返し数は、熱交換器の維持管理を容易とする観点から、好ましくは1～7であり、より好ましくは2～6であり、更に好ましくは2～5である。
- [0037] 第1反応工程における反応温度と、第1蒸気生成工程におけるシェルから発生する蒸気温度との差は、5～20℃である。このような範囲の温度で蒸気を発生させることで、水蒸気用途の選択肢が広がり、反応器で使用する熱を効率よく再利用できる。例えば、後述するように薄膜蒸発器、蒸留塔等の分離回収工程において使用することが可能となる。第1反応工程における反応温度と、第1蒸気生成工程におけるシェルから発生する蒸気温度との差は、好ましくは5～15℃であり、より好ましくは6～15℃である。
- [0038] 第1蒸気生成工程におけるシェルから発生する蒸気温度は、水蒸気用途の選択肢を広げる観点から、好ましくは145℃以上であり、より好ましくは150℃以上であり、更に好ましくは150℃～200℃である。
- [0039] 第1蒸気生成工程におけるシェルから発生する蒸気の圧力は、水蒸気用途の選択肢を広げる観点から、好ましくは0.40～0.80MPaGであり、より好ましくは0.50～0.70MPaGである。蒸気の圧力は、圧力計で測定した値である。
- [0040] 第1ケトル型熱交換器3のシェル内に供給する水の温度は、好ましくは140℃以上であり、より好ましくは145～200℃である。当該供給する

水の温度と、シェルから発生する蒸気温度との差は、好ましくは $5 \sim 30^{\circ}\text{C}$ であり、より好ましくは $10 \sim 25^{\circ}\text{C}$ である。

[0041] 第1ケトル型熱交換器3のパス内を通過する反応液の温度は、第1ケトル型熱交換器3の入り口において、好ましくは $150 \sim 200^{\circ}\text{C}$ であり、より好ましくは $155 \sim 195^{\circ}\text{C}$ であり、更に好ましくは $160 \sim 190^{\circ}\text{C}$ である。当該範囲の温度とすることで、第1ケトル型熱交換器の反応液流路側の内壁に汚れ物質が生成付着を抑制することができる。

[0042] <第1洗浄工程>

本実施形態に係るエチレンカーボネートの製造方法は、第1ケトル型熱交換器のチューブの入出口をノズルで洗浄する第1洗浄工程を有していてもよい。

[0043] <第1循環工程>

本実施形態に係るエチレンカーボネートの製造方法は、第1蒸気生成工程を経たのち、前記反応液の少なくとも一部を前記第1反応器に循環させる第1循環工程を有していてもよい。図1に示すように、第1循環工程は、例えば、第1反応器循環ラインArを通じて、反応液を第1反応器Aに供給することで実施される。

[0044] 循環させる反応液の流通量を第1反応器の循環ライン流通量 A_r (t/h)、最終的に製造するエチレンカーボネートの量をエチレンカーボネートの生産量 A_p (t/h)としたとき、「 A_r (t/h)」/ $[A_p$ (t/h)]の比は、好ましくは $50 \sim 150$ であり、より好ましくは $55 \sim 140$ であり、更に好ましくは $60 \sim 130$ である。このような範囲で反応液を循環させることで、生産量に見合った適切な循環動力で高い反応効率を達成でき、原料ロスやHBの生成による第1ケトル型熱交換器の汚れを抑えられる。

なお、最終的に製造するエチレンカーボネートの量をエチレンカーボネートの生産量 A_p とは、本実施形態に係るエチレンカーボネートの製造方法における最終的な製造量である。

[0045] 完全混合方式の反応器を用いる場合、反応混合物中により多量の二酸化炭

素が溶解するように、大流量の反応液をポンプで循環する方法が好ましい。通常、単位時間当たりの循環回数は10～70回/時間であり、好ましくは20～50回/時間である。反応混合物をポンプ循環する配管の途中に第1ケトル型熱交換器を設けて、反応熱の除去を行う場合には、大流量の循環を行うと、熱交換器の冷却能力が上がるので好ましい。

[0046] <第2反応工程>

本実施形態に係るエチレンカーボネートの製造方法は、第1反応工程を経た反応混合物の少なくとも一部を、第2反応器B内でエチレンオキサイドと二酸化炭素を反応させることでエチレンカーボネートを含む反応混合物を得る第2反応工程を有していてもよい。

図1に示されるように、第2反応器B内の反応液は、第2反応液導出ライン4から導出され、その少なくとも一部は、第2ケトル式熱交換器5に送液される。第2ケトル式熱交換器5から、発生した蒸気は、発生蒸気取り出しラインBsから取り出される。なお、第2反応液導出ライン4に導出された反応液の少なくとも一部は、反応液供給ラインBbを通じて、第3反応器Cへと送液される。

[0047] 第2反応器Bとしては、上述の第1反応器Aにおける例示と同様である。第2反応器Bでは、第1反応器Aと同様に、アルキレンオキサイド、及び二酸化炭素を、第2反応器Bの上部から供給される。反応触媒は予めアルキレンカーボネートを溶媒として所定濃度に調整された上、定量的に第2反応器Bの下部から外部循環回路4に供給され、第2蒸気生成工程へと供される。

[0048] 第2反応工程における反応温度は、後述の第2ケトル式熱交換器5から回収される蒸気の温度を上昇させ、熱源としての汎用性を高める観点から、及び、装置内の汚れの原因となる高沸点物質（以下、「HB」ともいう）の生成を抑制する観点から、150～200℃である。第2反応工程における反応温度は、好ましくは155～195℃であり、より好ましくは160～190℃である。

[0049] 第2反応工程における反応圧力は、好ましくは2～12MPaGであり、

より好ましくは4～8 MP a Gであり、更に好ましくは4.5～6.5 MP a Gである。

[0050] 第2反応工程における反応時間は原料であるエチレンオキサイドと二酸化炭素との組成比、使用触媒の種類と濃度、反応温度等によって異なる。完全混合反応器の滞留液量と全供給液量から求められる平均滞留時間は、好ましくは0.5～10時間であり、より好ましくは1～5時間である。

[0051] 第2反応工程における第2反応器入口のエチレンオキサイドに対する二酸化炭素のモル比は、好ましくは1～5であり、より好ましくは1～4である。第2反応器Bにおいて新たに二酸化炭素を供給せず、第1反応器Aからの反応液をそのまま利用してもよい。

[0052] <第2蒸気生成工程>

本実施形態に係るエチレンカーボネートの製造方法は、複数のパス及びシェルを有する第2ケトル式熱交換器を用いて、前記パス内に前記第2反応工程により得られた反応混合物を導入し、且つ、前記シェルに水を導入することで、熱交換により水を蒸発させる、第2蒸気生成工程を有していてもよい。

[0053] 第2ケトル式熱交換器の構成は、上述の第1ケトル型熱交換器と同様である。

第2ケトル式熱交換器におけるパス数は、熱交換器の維持管理を容易とする観点から、好ましくは2～8であり、より好ましくは2～7であり、更に好ましくは2～6である。

[0054] 第2ケトル型熱交換器における反応混合物の流路における折り返し数は、熱交換器の維持管理を容易とする観点から、好ましくは1～7であり、より好ましくは1～6であり、更に好ましくは1～5である。

[0055] 第2反応工程における反応温度と、第2蒸気生成工程におけるシェルから発生する蒸気温度との差は、5～20℃である。このような範囲の温度で蒸気を発生させることで、水蒸気用途の選択肢が広がる。例えば、後述するように蒸留塔や薄膜蒸発器等の分離回収工程において使用することが可能とな

る。第2反応工程における反応温度と、第2蒸気生成工程におけるシェルから発生する蒸気温度との差は、好ましくは5～15℃であり、より好ましくは6～15℃である。

[0056] 第2蒸気生成工程におけるシェルから発生する蒸気温度は、水蒸気用途の選択肢を広げる観点から、好ましくは145℃以上であり、より好ましくは150℃～200℃である。

[0057] 第2蒸気生成工程におけるシェルから発生する蒸気の圧力は、水蒸気用途の選択肢を広げる観点から、好ましくは0.40～0.80MPaGであり、より好ましくは0.50～0.7MPaGである。蒸気の圧力は、圧力計で測定した値である。

[0058] 第2ケトル式熱交換器5のシェル内に供給する水の温度は、好ましくは140℃以上であり、より好ましくは145℃以上である。当該供給する水の温度と、シェルから発生する蒸気温度との差は、好ましくは5～30℃であり、より好ましくは10～25℃である。

[0059] 第2ケトル式熱交換器5のパス内を通過する反応液の温度は、第2ケトル式熱交換器5の入り口において、好ましくは150～200℃であり、より好ましくは155～195℃であり、更に好ましくは160～190℃である。当該範囲の温度とすることで、第2ケトル式熱交換器の反応液流路側の内壁に汚れ物質が生成付着を抑制することができる。

[0060] <第2洗浄工程>

本実施形態に係るエチレンカーボネートの製造方法は、第2ケトル式熱交換器のチューブの入出口をノズルで洗浄する第2洗浄工程を有していてもよい。

[0061] <第2循環工程>

本実施形態に係るエチレンカーボネートの製造方法は、第2蒸気生成工程を経たのち、前記反応液の少なくとも一部を第2反応器に循環させる第2循環工程を有していてもよい。図1に示すように、第2循環工程は、例えば、第2反応器循環ラインBrを通じて、反応液を第2反応器Bに供給すること

で実施される。

[0062] 循環させる反応液の流通量を第2反応器の循環ライン流通量 B_r (t/h)、最終的に製造するエチレンカーボネートの量をエチレンカーボネートの生産量 A_p (t/h) としたとき、「 B_r (t/h)」 / [A_p (t/h)] の比は、好ましくは10~100であり、より好ましくは15~95であり、更に好ましくは20~90である。このような範囲で反応液を循環させることで、生産量に見合った適切な循環動力で高い反応効率を達成でき、原料ロスやHBの生成を抑えられる。

[0063] 完全混合方式の反応器を用いる場合、反応混合物中により多量の二酸化炭素が溶解するように、大流量の反応液をポンプで循環する方法が好ましい。通常、単位時間当たりの循環回数は5~50回/時間であり、好ましくは10~30回/時間である。反応混合物をポンプ循環する配管の途中に第2ケトル式熱交換器を設けて、反応熱の除去を行う場合には、大流量の循環を行うと、熱交換器の冷却能力が上がるので好ましい。

[0064] <第3反応工程>

本実施形態に係るエチレンカーボネートの製造方法は、第2反応工程を経た反応混合物の少なくとも一部を、第3反応器C内でエチレンオキサイドと二酸化炭素を反応させることでエチレンカーボネートを含む反応混合物を得る第3反応工程を有していてもよい。

[0065] 第3反応器は、満液反応器であることが好ましい。第3反応器では、未反応のエチレンオキサイドと二酸化炭素を反応させるために設けられる。また、第3反応器は、外部循環経路を有さないことが好ましい。

[0066] <分離回収工程>

本実施形態に係るエチレンカーボネートの製造方法は、第1反応工程を経た反応混合物からエチレンカーボネートを分離回収する分離回収工程を有してもよい。なお、分離回収工程において用いられる反応混合物は、第2反応工程を更に経たものであってもよいし、第3反応工程を更に経たものであってもよい。なお、反応混合物は、分離回収工程前に、溶存している二酸化炭

素とアルキレンオキサイドを分離除去してもよい。

[0067] 分離回収に用いられる分離回収装置Eとしては、例えば、精留塔、蒸留塔、晶析装置、薄膜蒸発器などが挙げられる。これらの中でも、薄膜蒸発器がアルキレンカーボネートの分解抑制と装置の単純さの観点から好ましい。分離回収装置E内で使用された蒸気は、蒸気ドレンラインE bより導出される。

[0068] 本実施形態に係るエチレンカーボネートの製造方法では、第1蒸気生成工程により得られた蒸気を前記分離回収に利用する。本実施形態に係るエチレンカーボネートの製造方法では、第2蒸気生成工程を有する場合、第2蒸気生成工程により得られた蒸気を前記分離回収に利用する。特開平05-271218号公報には、エチレンカーボネートの製造方法において、蒸気生成工程を経ない反応液のまま、分離回収工程の蒸発器のジャケットに導入する方法が記載されている。この方法によると、エチレンカーボネートの生成反応の反応熱を、蒸気生成させないままに分離回収工程の熱源として利用することになるが、本発明者の検討によると、この場合、分離回収工程の装置が蒸気を利用する場合と比べて非常に大きくなってしまふ。これは、エチレンカーボネート顕熱を使用した伝熱の熱伝達率が水蒸気の潜熱を使用した伝熱の熱伝達率よりも小さいため、液体のエチレンカーボネートを熱媒として利用するためには、少なくとも水蒸気の2倍の伝熱面積が必要になる。そのため、分離回収装置を巨大にすることなく反応熱を熱源として利用するには、反応液を利用して蒸気を生成させ、この蒸気を利用する態様が望ましい。

[0069] 本実施形態に係るエチレンカーボネートの製造方法において、第1蒸気生成工程におけるケトル式熱交換からの発生蒸気量を A_s (kg/h)、第1蒸気生成工程におけるケトル式熱交換からの発生蒸気量を B_s (kg/h)、分離回収工程における蒸気使用量を E_b (kg/h)としたとき、 $\{ [A_s$ (kg/h) + B_s (kg/h)] / E_b (kg/h) $\} \times 100$ で計算される蒸気使用量 E_b 中の回収蒸気使用率が40%以上であることが好ましい。当該回収蒸気使用率は、好ましくは50%以上であり、より好ましくは

60%以上であり、更に好ましくは65%以上である。回収蒸気使用率は、その上限は特に限定されないが、例えば、100%以下であってもよく、90%以下であってもよい。

[0070] 図1に示すように蒸気供給ラインS_iから外部から蒸気を導入してもよい。また、蒸気が余剰に発生する場合には、蒸気放出ラインS_oから蒸気を外部へと放出してもよい。

[0071] 本実施形態に係るエチレンカーボネートの製造方法において、分離回収工程における蒸気使用量E_b (kg/h)、外部からの蒸気供給量S_i (kg/h)としたとき、 $\{S_i (kg/h) / E_b (kg/h)\} \times 100$ で計算される蒸気使用量E_b中の外部蒸気使用率が60%以下であることが好ましい。外部蒸気使用率は、好ましくは50%以下であり、より好ましくは40%以下であり、更に好ましくは35%以下である。

「外部からの蒸気供給量」とは、回収された熱を利用して発生させた蒸気ではなく、熱を加えて新たに発生させた蒸気の供給量を意味する。外部からの蒸気としては、より具体的には、第1蒸気回収工程、第2蒸気回収工程により発生した蒸気ではなく、ボイラーなどにより新たに熱を加えて発生させた蒸気が挙げられる。

[0072] 分離回収工程後、蒸留残渣は、廃液排出ラインA_cbから一部が排出され、一部は第1反応器Aへとリサイクルされる。この際、フレッシュ触媒供給ラインA_cfから、新たに触媒が供給されてもよい。

[0073] 本実施形態に係るエチレンカーボネートの製造方法は、工業的規模で実施されることが好ましい。本明細書において、工業的規模とは、エチレンカーボネートを1トン/時間以上の割合で製造する規模を意味する。本実施形態に係るエチレンカーボネートの製造方法におけるエチレンカーボネートの製造量は、好ましくは1トン/時間以上であり、より好ましくは2トン/時間以上、更に好ましくは3トン/時間以上、更に好ましくは4~20トン/時間である。

実施例

[0074] 以下、実施例により本実施形態をさらに具体的に説明するが、本実施形態は以下の実施例に限定されるものではない。

[0075] [E C濃度、H B濃度の測定]

実施例及び比較例で得られたE C、H Bの各々の濃度は、H G / T 5 3 9 1に記載されたガスクロマトグラフィー法により測定した。

[0076] [触媒濃度の測定]

I C P発光分光分析装置（I C P）で触媒の金属（カリウム）濃度〔質量％〕を測定し、触媒（ヨウ化カリウム）の分子量から触媒量〔質量％〕を計算して求めた。

[0077] [実施例1]

図1に示す製造装置を用いてエチレンカーボネートを製造した。第1反応器Aは、ステンレス製の縦型円筒槽であった。

[0078] 原料、プロセス液の流量、分析結果、熱量、蒸気量を表1に示す。

エチレンオキサイドは、約5℃に冷却し、ポンプで昇圧して供給した。二酸化炭素は、液化二酸化炭素を温水浴型の二酸化炭素蒸発器でガス化させ、約90℃の温度で約9.81MPaGの一定圧力となるよう調節して供給した。

[0079] 触媒溶液は、エチレンカーボネート製品を精製した後に回収した回収触媒及びフレッシュ触媒溶液を約9対1の割合で調合して供給した。

[0080] 第1反応器Aに接続するケトル型熱交換器3は横型ケトル型熱交換器であった。ケトル型熱交換器のパス数は4であり、折り返し数は3であった。

[0081] 第2反応器Bに接続するケトル型熱交換器3は、横型ケトル式熱交換器であった。ケトル型熱交換器のパス数は2であり、折り返し数は1であった。

表1に製造条件と測定結果を示す。

[0082] [実施例2、3]

生産量以外は、実施例1と同様にエチレンカーボネートを製造した。

表1に製造条件と測定結果を示す。

[0083] [実施例4～6、比較例2、3]

反応温度以外は、実施例 1 と同様にエチレンカーボネートを製造した。

比較例 2 では、蒸気は回収できなかった。

表 1 に製造条件と測定結果を示す。

[0084] [実施例 7、 8]

第 1 反応器の循環ライン流通量 A_r の流量以外は、実施例 1 と同様にエチレンカーボネートを製造した。

表 1 に製造条件と測定結果を示す。

[実施例 9]

第 1 及び第 2 ケトル型熱交換器の給水温度以外は、実施例 1 と同様にエチレンカーボネートを製造した。

表 1 に製造条件と測定結果を示す。

[0085] [比較例 1]

図 6 に示す製造装置を用いてエチレンカーボネートを製造した。

反応器 A 及び、反応器 B のケトル式熱交換器を多管式熱交換器に変更し、蒸気の回収を行わなかった以外は、実施例 1 と同様にエチレンカーボネートを製造した。

表 1 に製造条件と測定結果を示す。

[0086] [比較例 4、 5、 6]

実施例 1 と同様の装置で 3 : 第 1 ケトル型熱交換器 (伝熱面積 291 m^2) のみを図 3 に示すような 2 重管 (350 m) と置き換え、その他の条件はそれぞれ実施例 1、 4、 5 に合わせている。2 重管 50 は、内側配管 51 と外側配管 52 とを有し、供給口 I_n から導入される供給水が外側配管 52 と内側配管 51 の間を通過し、出口 $O_u t$ から蒸気として放出される。

汚れが堆積すると総括伝熱係数が小さくなるので、冷媒である蒸気の温度を下げて熱交換を促す必要がある。したがって汚れが発生すると第 1 ケトル型熱交換器の発生蒸気の圧力を下げる必要があるので分離回収工程での熱回収が難しくなる。

実施例 1 ~ 9 は 6 か月以上、蒸気の圧力を下げる必要は無いが、比較例 2 ~

6は1～4か月の間に発生蒸気の圧力を下げる必要があり、分離回収工程で熱回収が出来なくなる。実施例9は連続運転6か月を超えた付近から蒸気の圧力を下げる操作が必要になる。比較例1は、多管式熱交換器を用いたため、同じスケールの実施例と比較して、外部からの供給熱量を多く必要とする。

[0087] [表1-1]

表1(1/3)

			実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
EO	流量	kg/H	2495	9210	2390	2495	2495
CO2	流量	kg/H	3020	11175	2893	3016	3027
Ac	流量	kg/H	290	1073	278	290	290
	触媒濃度	質量%	5	5	5	5	5
	HB濃度	質量%	13.5	13.5	13.5	13.5	13.5
Acb	廃液流量	kg/H	32.4	118	31.1	30.7	39.0
Acf	触媒流量	kg/H	32.4	118	31.1	30.7	39.0
Ar	流量	T/H	460	1260	460	460	460
Ab	流量	kg/H	5805	21458	5561	5801	5812
	EC濃度	質量%	81.4	81.4	81.4	81.3	81.6
	HB濃度	質量ppm	7500	7500	7500	7450	7690
A	反応温度	°C	180	180	180	165	196
As	給水温度	°C	145	145	145	145	145
	蒸気量	kg/H	825	3053	791	823	827
	蒸気圧力	MPaG	0.60	0.60	0.60	0.50	0.81
	蒸気温度	°C	165	165	165	159	176
Br	流量	T/H	345	630	345	345	345
Bb	流量	kg/H	5805	21458	5561	5801	5812
	EC濃度	質量%	90.3	90.3	90.3	90.2	90.4
	HB濃度	質量ppm	7680	7680	7680	7620	7810
Bs	給水温度	°C	145	145	145	145	145
	蒸気量	kg/H	165	611	158	164	165
	蒸気圧力	MPaG	0.60	0.60	0.60	0.50	0.81
	蒸気温度	°C	165	165	165	159	176
Dv	流量	kg/H	550	2035	525	551	545
Eb	流量	kg/H	1475	5478	1413	1474	1474
Ap	流量	kg/H	4910	18165	4705	4907	4909
□ス	EO原単位	kg/kg-EC	0.508	0.507	0.508	0.508	0.508
Si	蒸気使用	kg/H	485	2260	457	492	471
So	蒸気放出	kg/H	0	0	0	0	0
Ar(T/H)/Ap(T/H)		—	94	69	98	94	94
回収蒸気使用率		%	67.12	66.89	67.16	66.96	67.30
分離回収工程で使用するために必要な圧力を下回るまでの期間			6ヶ月以上	6ヶ月以上	6ヶ月以上	6ヶ月以上	6ヶ月以上

[0088]

[表1-2]

表1(2/3)

			実施例6	実施例7	実施例8	実施例9
EO	流量	kg/H	2495	2495	2495	2495
CO2	流量	kg/H	3009	2920	3220	3020
Ac	流量	kg/H	290	290	290	290
	触媒濃度	質量%	5	5	5	5
	HB濃度	質量%	13.5	13.5	13.5	13.5
Acb	廃液流量	kg/H	27.2	32.4	32.4	32.3
Acf	触媒流量	kg/H	27.2	32.4	32.4	32.3
Ar	流量	T/H	460	230	750	460
Ab	流量	kg/H	5794	5705	6005	5805
	EC濃度	質量%	81.1	74.3	83.1	81.4
	HB濃度	質量ppm	7380	7500	7500	7480
A	反応温度	°C	155	180	180	180
As	給水温度	°C	145	145	145	135
	蒸気量	kg/H	816	779	990	825
	蒸気圧力	MPaG	0.38	0.60	0.60	0.60
	蒸気温度	°C	150	165	165	165
Br	流量	T/H	345	345	345	345
Bb	流量	kg/H	5794	5705	6005	5805
	EC濃度	質量%	88.9	90.3	90.3	90.3
	HB濃度	質量ppm	7530	7680	7680	7660
Bs	給水温度	°C	145	145	145	135
	蒸気量	kg/H	160	201	0	165
	蒸気圧力	MPaG	0.38	0.60	0.60	0.60
	蒸気温度	°C	150	165	165	165
Dv	流量	kg/H	557	350	750	550
Eb	流量	kg/H	1471	1469	1469	1475
Ap	流量	kg/H	4897	4890	4890	4910
□ス	EO原単位	kg/kg-EC	0.509	0.510	0.510	0.508
Si	蒸気使用	kg/H	505	525	314	485
So	蒸気放出	kg/H	0	0	0	0
Ar(T/H)/Ap(T/H)		-	94	47	153	94
回収蒸気使用率		%	66.35	66.71	67.39	67.12
分離回収工程で使用するために必要な圧力を下回るまでの期間			6ヶ月以上	6ヶ月以上	6ヶ月以上	6ヶ月以上

[0089]

[表1-3]

表1(3/3)

			比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
EO	流量	kg/H	2495	2495	2495	2495	2495	2495
CO2	流量	kg/H	3020	2975	3035	3020	3016	3027
Ac	流量	kg/H	290	290	290	290	290	290
	触媒濃度	質量%	5	5	5	5	5	5
	HB濃度	質量%	13.5	13.5	13.5	13.5	13.5	13.5
Acb	廃液流量	kg/H	32.4	17.8	54.9	32.4	30.7	39
Acf	触媒流量	kg/H	32.4	17.8	54.9	32.4	30.7	39
Ar	流量	T/H	460	460	460	460	460	460
Ab	流量	kg/H	5805	5760	5820	5805	5801	5812
	EC濃度	質量%	81.4	80.2	81.8	81.4	81.3	81.6
	HB濃度	質量ppm	7500	7140	8090	7500	7450	7680
A	反応温度	°C	180	145	205	180	165	195
As	給水温度	°C	—	145	145	145	145	145
	蒸気量	kg/H	—	813	829	760	760	760
	蒸気圧力	MPaG	—	0.26	0.60	0.60	0.50	0.69
	蒸気温度	°C	—	140	165	165	159	175
Br	流量	T/H	345	345	345	345	345	345
Bb	流量	kg/H	5805	5760	5820	5805	5801	5812
	EC濃度	質量%	90.3	88.1	90.7	90.3	90.2	90.4
	HB濃度	質量ppm	7580	7260	8330	7680	7620	7870
Bs	給水温度	°C	—	145	145	145	145	145
	蒸気量	kg/H	—	164	167	165	164	165
	蒸気圧力	MPaG	—	0.26	0.60	0.60	0.50	0.69
	蒸気温度	°C	—	140	165	165	159	175
Dv	流量	kg/H	550	577	541	550	551	545
Eb	流量	kg/H	1475	1458	1475	1475	1474	1474
Ap	流量	kg/H	4910	4853	4911	4910	4907	4909
□s	EO原単位	kg/kg-EC	0.508	0.514	0.508	0.508	0.508	0.508
Si	蒸気使用	kg/H	1475	1458	481	550	555	539
So	蒸気放出	kg/H	—	953	0	0	0	0
Ar(T/H)/Ap(T/H)			—	94	95	94	94	94
回収蒸気使用率			—	0.00	67.53	62.71	62.69	62.75
分離回収工程で使用するために必要な圧力を下回るまでの期間			—	—	約4ヶ月	約2ヶ月	約3ヶ月	約1ヶ月

符号の説明

- [0090] A 第1反応器
- A c 触媒供給ライン
- A r 第1反応器循環ライン
- A s 発生蒸気取り出しライン
- A b 反応液供給ライン

- 2 第1反応液導出ライン
- 3 第1ケトル型熱交換器
 - 3 1 ケトル型熱交換器のシェル
 - 3 2 シェル3 1内を貫通する複数のチューブ（一部のみを図示）
 - 3 3 チャンネルカバー
 - 3 4 チャンネルカバー
 - 3 3 1 反応液を導入する導入孔
 - 3 3 2 反応液を導出する導出孔
- P 1 第1パス
- P 2 第2パス
- P 3 第3パス
- P 4 第4パス
- B 第2反応器
 - B r 第2反応器循環ライン
 - B s 発生蒸気取り出しライン
 - B b 反応液供給ライン
- 4 第2反応液導出ライン
- 5 第2ケトル式熱交換器
- C 第3反応器
- E 分離回収装置
 - E b 蒸気ドレンライン
- A c f フレッシュ触媒供給ライン
- A c b 廃液排出ライン
- S o 蒸気放出ライン
- S i 蒸気供給ライン

請求の範囲

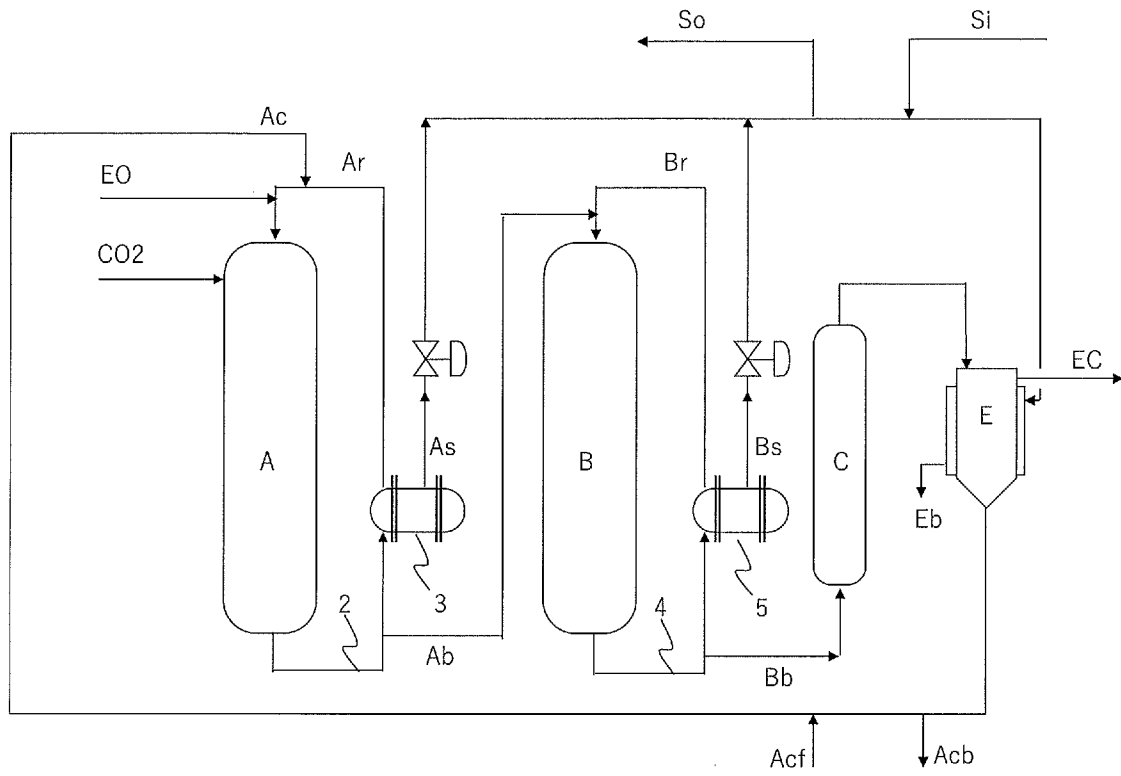
- [請求項1] 第1反応器内でエチレンオキサイドと二酸化炭素を反応させることでエチレンカーボネートを含む反応混合物を得る第1反応工程と、
複数のパス及びシェルを有する第1ケトル型熱交換器を用いて、前記パス内に前記反応混合物を導入し、且つ、前記シェルに水を導入することで、熱交換により水を蒸発させる、第1蒸気生成工程と、
を含み、
前記第1反応工程における前記第1反応器内の反応温度が150～200℃であり、且つ、
前記第1反応工程における前記反応温度と、前記第1蒸気生成工程における前記シェルから発生する蒸気温度との差が5～20℃である、
、
エチレンカーボネートの製造方法。
- [請求項2] 前記第1蒸気生成工程における前記蒸気温度が、145℃以上である、請求項1に記載のエチレンカーボネートの製造方法。
- [請求項3] 前記第1蒸気生成工程を経たのち、前記反応液の少なくとも一部を前記第1反応器に循環させる第1循環工程を有し、
循環させる反応液の流通量を第1反応器の循環ライン流通量 A_r (t/h)、最終的に製造するエチレンカーボネートの量をエチレンカーボネートの生産量 A_p (t/h)としたとき、「 A_r (t/h)」/ $[A_p$ (t/h)]の比が、50～150である、請求項1に記載のエチレンカーボネートの製造方法。
- [請求項4] 前記第1ケトル型熱交換器の前記シェル内に供給する水の温度が140℃以上である、請求項1に記載のエチレンカーボネートの製造方法。
- [請求項5] 前記第1蒸気生成工程における前記シェルから発生する蒸気の圧力が0.40～0.80MPaGである、請求項1に記載のエチレンカーボネートの製造方法。

- [請求項6] 前記第1ケトル型熱交換器のチューブの入出口をノズルで洗浄する工程を有する、請求項1～4に記載のエチレンカーボネートの製造方法。
- [請求項7] 前記第1ケトル型熱交換器におけるパス数が2～8である、請求項1に記載のエチレンカーボネートの製造方法。
- [請求項8] 前記ケトル式熱交換器の前記反応混合物の流路における折り返し数が、1～7である、請求項7に記載のエチレンカーボネートの製造方法。
- [請求項9] 前記第1反応工程を経た反応混合物からエチレンカーボネートを分離回収する分離回収工程を有し、
前記第1蒸気生成工程により得られた蒸気を前記分離回収に利用する、請求項1～8のいずれか一項に記載のエチレンカーボネートの製造方法。
- [請求項10] 前記第1反応工程を経た反応混合物の少なくとも一部を、第2反応器内でエチレンオキサイドと二酸化炭素を反応させることでエチレンカーボネートを含む反応混合物を得る第2反応工程と、
複数のパス及びシェルを有する第2ケトル式熱交換器を用いて、前記パス内に前記第2反応工程により得られた反応混合物を導入し、且つ、前記シェルに水を導入することで、熱交換により水を蒸発させる、第2蒸気生成工程と、
を含む、請求項1に記載のエチレンカーボネートの製造方法。
- [請求項11] 前記第2反応工程を経た前記反応混合物からエチレンカーボネートを分離回収する分離回収工程を有し、
前記第1蒸気生成工程及び第2蒸気生成工程により得られた蒸気を前記分離回収に利用する、請求項10に記載のエチレンカーボネートの製造方法。
- [請求項12] 前記第1蒸気生成工程におけるケトル式熱交換からの発生蒸気量を A_s (kg/h)、前記第1蒸気生成工程におけるケトル式熱交換か

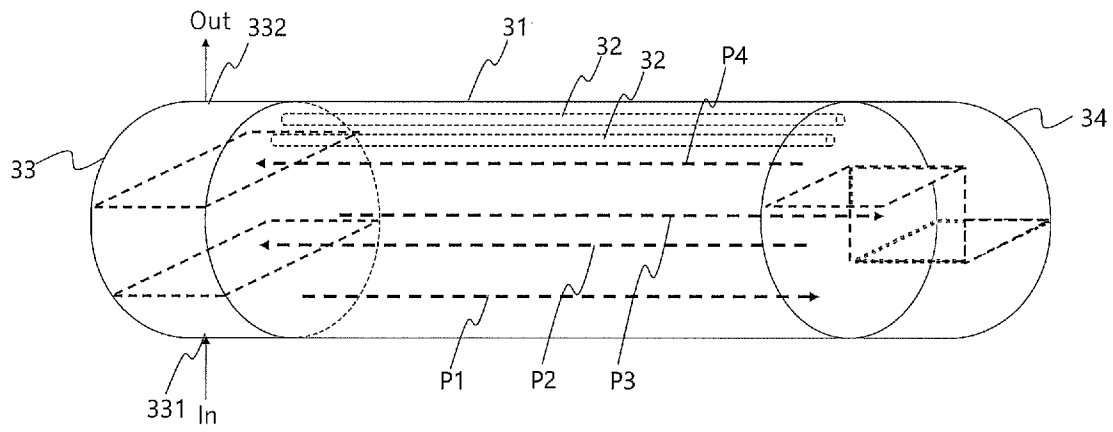
らの発生蒸気量を B_s (kg/h)、前記分離回収工程における蒸気使用量を E_b (kg/h) としたとき、 $\{ [A_s$ (kg/h) + B_s (kg/h)] / E_b (kg/h) $\} \times 100$ で計算される蒸気使用量 E_b 中の回収蒸気使用率が 40% 以上である、請求項 10 に記載のエチレンカーボネートの製造方法。

[請求項13] 前記分離回収工程における蒸気使用量を E_b (kg/h)、外部からの蒸気供給量を S_i (kg/h) としたとき、 $\{S_i$ (kg/h) / E_b (kg/h) $\} \times 100$ で計算される蒸気使用量 E_b 中の外部蒸気使用率が 60% 以下である、請求項 12 に記載のエチレンカーボネートの製造方法。

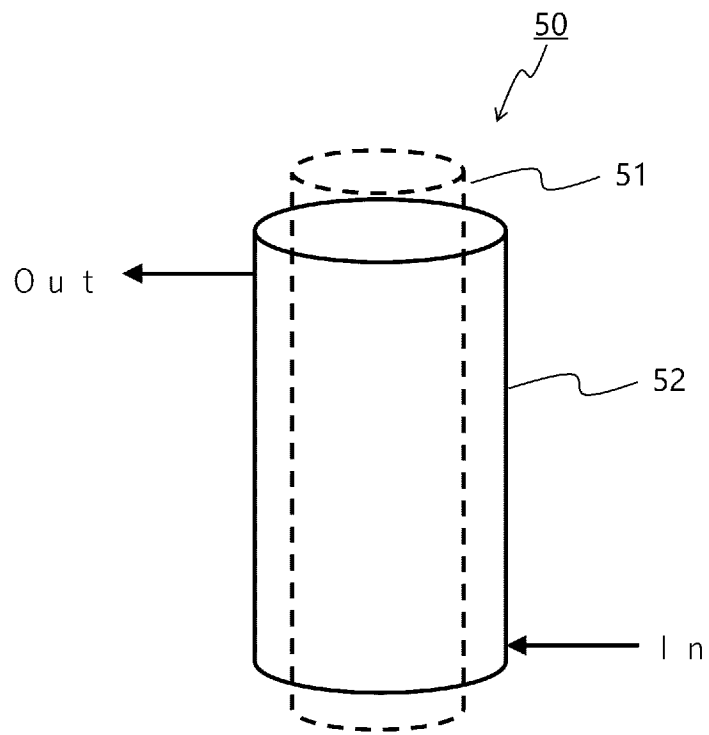
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/010056

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
C07D 317/38(2006.01)i FI: C07D317/38		
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) C07B61/00; C07C68/00; C07D317/36; C07D317/38		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2004/108696 A1 (ASAHI KASEI CHEMICALS CORPORATION) 16 December 2004 (2004-12-16) claims 1-4, column 1, lines 2-13, column 3, lines 1-9, column 4, line 10 to column 5, line 11, column 12, line 8 to column 13, line 23, column 19, line 2 to column 25, line 18, examples	1-13
A	JP 2022-551354 A (GREEN CHEMICAL CO.,LTD.) 09 December 2022 (2022-12-09) claims 1, 6-7, paragraphs [0012], [0018], [0025], [0029]	1-13
A	WO 2015/182732 A1 (MARUZEN PETROCHEMICAL CO., LTD.) 03 December 2015 (2015-12-03) claims 1, 4, 6-9, paragraphs [0039], [0062], examples, fig. 1, 2	1-13
A	JP 2022-161807 A (ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA) 21 October 2022 (2022-10-21) claims 1-3, paragraphs [0009], [0022], [0029], [0035], [0036], [0039], examples	1-13
A	CN 205046024 U (PETROCHINA CO. LTD.) 24 February 2016 (2016-02-24) claims 1-3, 10-11, paragraphs [0029], [0056], examples	1-13
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 "D" document cited by the applicant in the international application "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 "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 16 May 2024		Date of mailing of the international search report 28 May 2024
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2024/010056

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2004/108696	A1	16 December 2004	US 2006/0281929 A1 claims 1-6, paragraphs [0002], [0009], [0040]-[0042], [0060]-[0071], examples EP 1630161 A1 KR 10-2006-0026034 A CN 1829705 A	

JP	2022-551354	A	09 December 2022	KR 10-2150240 B1 claims 1, 6-7, paragraphs [0016], [0035], [0041], [0041]	

WO	2015/182732	A1	03 December 2015	US 2017/0197931 A1 claims 1, 4, 6-9, paragraphs [0087], [0136], [0137], examples, fig. 1, 2 EP 3150588 A1 CN 106414422 A KR 10-2017-0012217 A	

JP	2022-161807	A	21 October 2022	EP 4321510 A1 claims 1-3, paragraphs [0009], [0023], [0031], [0037], [0038], [0041], examples CN 114011101 A KR 10-2383931 B	

CN	205046024	U	24 February 2016	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C07D 317/38(2006.01)i FI: C07D317/38		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C07B61/00; C07C68/00; C07D317/36; C07D317/38 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2024年 日本国実用新案登録公報 1996-2024年 日本国登録実用新案公報 1994-2024年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2004/108696 A1 (旭化成ケミカルズ株式会社) 16.12.2004 (2004-12-16) [請求項1]-[請求項4], 1欄2-13行, 3欄1-9行, 4欄10行-5欄11行, 12欄8行-13欄23行, 19欄2行-25欄18行, 実施例	1-13
A	JP 2022-551354 A (グリーン ケミカル カンパニー リミテッド) 09.12.2022 (2022-12-09) [請求項1], [請求項6]-[請求項7], [0012], [0018], [0025], [0029]	1-13
A	WO 2015/182732 A1 (丸善石油化学株式会社) 03.12.2015 (2015-12-03) [請求項1], [請求項4], [請求項6]-[請求項9], [0039], [0062], 実施例, 図1-2	1-13
A	JP 2022-161807 A (旭化成株式会社) 21.10.2022 (2022-10-21) [請求項1]-[請求項3], [0009], [0022], [0029], [0035]-[0036], [0039], 実施例	1-13
A	CN 205046024 U (PETROCHINA CO, LTD.) 24.02.2016 (2016-02-24) [請求項1]-[請求項3], [請求項10]-[請求項11], [0029], [0056], 実施例	1-13
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの “D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献 “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 16.05.2024	国際調査報告の発送日 28.05.2024	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 藤田 雅也 4P 8381 電話番号 03-3581-1101 内線 3443	

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2024/010056

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2004/108696	A1	16.12.2004	US	2006/0281929	A1	Claims1-6, [0002], [0009], [0040]-[0042], [0060]- [0071], examples EP 1630161 A1 KR 10-2006-0026034 A CN 1829705 A
JP	2022-551354	A	09.12.2022	KR	10-2150240	B1	
WO	2015/182732	A1	03.12.2015	US	2017/0197931	A1	
JP	2022-161807	A	21.10.2022	EP	4321510	A1	
CN	205046024	U	24.02.2016	(ファミリーなし)			