

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5537415号
(P5537415)

(45) 発行日 平成26年7月2日(2014.7.2)

(24) 登録日 平成26年5月9日(2014.5.9)

(51) Int.Cl.	F 1		
CO 1 B 7/07	(2006.01)	CO 1 B 7/07	B
CO 1 B 7/04	(2006.01)	CO 1 B 7/04	A
CO 1 B 31/28	(2006.01)	CO 1 B 31/28	
BO 1 D 53/04	(2006.01)	BO 1 D 53/04	C

請求項の数 11 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2010-504512 (P2010-504512)	(73) 特許権者	504037346 バイエル・マテリアルサイエンス・アクチ エンゲゼルシャフト Bayer MaterialScien ce AG ドイツ連邦共和国デーー51368レーフ エルクーゼン
(86) (22) 出願日	平成20年4月14日 (2008.4.14)	(74) 代理人	100100158 弁理士 鮫島 瞳
(65) 公表番号	特表2010-524829 (P2010-524829A)	(74) 代理人	100068526 弁理士 田村 恭生
(43) 公表日	平成22年7月22日 (2010.7.22)	(74) 代理人	100132252 弁理士 吉田 環
(86) 國際出願番号	PCT/EP2008/003110	(74) 代理人	100132263 弁理士 江間 晴彦
(87) 國際公開番号	W02008/131873		
(87) 國際公開日	平成20年11月6日 (2008.11.6)		
審査請求日	平成23年3月8日 (2011.3.8)		
(31) 優先権主張番号	102007020144.5		
(32) 優先日	平成19年4月26日 (2007.4.26)		
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 塩化水素含有ガスストリームから有機成分を取り除くための凝縮一吸着方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

塩化水素含有粗ガスストリームから有機成分を除去する方法であって、以下の工程：

A) 精製すべき粗ガスストリーム (1) を、粗ガスストリームの有機成分の少なくともい
くらかが凝縮される温度に調節する工程、

C) 凝縮後の予備精製ガスストリーム中に残存する残存有機成分を、第 1 吸着媒体において少なくとも部分的に吸着させる工程、

E) 精製ガスストリーム (4) を供給する工程

を含む方法であって、工程 A) において得られた凝縮物を、精留工程 F) に付すこと、お
よび精留において得られた頂部ガスストリーム (9) を、予備精製ガスストリームと一緒に
に工程 C) による吸着に付することを特徴とする、方法。

【請求項 2】

プロセス全体を、20 barまでの圧力で行うことを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

精留を、少なくとも 40 の水溜め蒸発器 (29) における温度で行うことを特徴とする、
請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 4】

D) 吸着工程 C) を出るガスストリームと、プロセスに入る粗ガスストリームとの間で
熱交換する工程

を更に含み、吸着(32)を出るガスストリーム(3)とプロセスに入る粗ガスストリーム(1)との間の熱交換を、レキュペレーター(22)において行うことを特徴とする、請求項1～3のいずれか1項に記載の方法。

【請求項5】

温度調節工程A)を、第1工程において、冷却器(21)で45℃を超えない温度となるように行い、第2工程において、レキュペレーターで40℃を超えない温度となるように行い、第3工程において、0℃を超えない温度で凝縮を行うことを特徴とする、請求項1～4のいずれか1項に記載の方法。

【請求項6】

吸着工程(32)の吸着器(24、24')の吸着媒体を、加熱した不活性ガスストリームを用いて再生することを特徴とする、請求項1～5のいずれか1項に記載の方法。 10

【請求項7】

精製すべき粗ガスストリーム(1)が、実質的に、塩化水素から成ることを特徴とする、請求項1～6のいずれか1項に記載の方法。

【請求項8】

粗ガスストリーム(1)から分離すべき有機成分が、実質的に、炭化水素またはハロゲン化炭化水素、または塩素化炭化水素、または塩素化芳香族炭化水素であることを特徴とする、請求項1～7のいずれか1項に記載の方法。

【請求項9】

吸着(32)を、少なくとも2つの吸着段階で行うことを特徴とする、請求項1～8のいずれか1項に記載の方法。 20

【請求項10】

粗ガスストリーム(1)が実質的に塩化水素から成り、精製された塩化水素含有ガスストリームを、塩化水素および酸素から塩素を製造する製造工程において更に用いることを特徴とする、請求項1～9のいずれか1項に記載の方法。

【請求項11】

粗ガスストリーム(1)が、以下のプロセス：ホスゲンおよびアミンからのイソシアネート製造、酸塩化物製造、ポリカーボネート製造、二塩化エチレンからの塩化ビニル製造、および芳香族化合物の塩素化の中の一つのプロセスにおける副生成物として得られた塩化水素含有廃ストリームであることを特徴とする、請求項1～10のいずれか1項に記載の方法。 30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、有機化合物で汚染されている塩化水素含有ガスストリームを、凝縮と吸着との組み合わせによって処理する（または単離もしくは精製する）方法に関する。

【0002】

本発明は、特に、イソシアネート製造からの塩化水素含有プロセスガスの精製に関する。

【背景技術】

【0003】

ガスストリームからの、特に有機成分の吸着的分離は、プロセス工業において頻繁に用いられる。

【0004】

常套的に、再生の間に吸着剤を加熱し、再生ガスストリームと接触させる。吸着された成分はそれによって再生ガスストリーム中に溶解し、吸着剤は吸着成分を含まない。

【0005】

HClガスの触媒酸化方法は、欧州特許第233773号B1明細書から公知であり、前記明細書においては、例えばベンゼン、クロロベンゼン等の有機不純物で汚染されたHClガスを、ディーコン法（酸素による触媒HCl酸化）で用いるために予備精製する。 40 50

【0006】

そのために、活性炭を吸着剤として使用し、使用後に再生する。吸着剤を高温で又は減圧下で、場合により不活性ガスを用いて、再生することが更に提示されている。

【0007】

H C 1 精製の形態に関する更なる詳細は、欧州特許第 2 3 3 7 7 3 号 B 1 において見出されない。

【0008】

精製すべきガストリームの有機成分の含有量に依存して、および分離すべき有機成分の蒸気圧に依存して、吸着プロセスの上流に設けられた低温凝縮を用いることが、経済的に好都合であり得る。その場合において、有機成分の含有量の大部分は、通常、凝縮システムにおいて分離され、一方、必要とされる純度への後精製は吸着工程を用いて行われる。
10

【0009】

上述の、凝縮と吸着との組み合わせは先行技術であり、例えば米国特許第 5 7 4 0 6 8 2 号 A に記載されている。炭化水素はそれによって例えば空気から除去される。

【0010】

しかし、H C 1 ガストリームから有機成分を除去するという提示された問題の場合において、上述の、低温凝縮とその後の吸着との組み合わせは、ガストリーム中に存在するかもしれない相当量の H C 1 およびホスゲンが、凝縮によって分離した有機成分中に溶解するという結果を有する。その結果、それらの成分の溶解は、水酸化ナトリウムによってホスゲンおよび H C 1 を塩化ナトリウムおよび炭酸ナトリウムに転化するために、その後で著しい費用を発生させる。同時に、そのようにしてプロセスから排出されたホスゲンおよび H C 1 の量は、塩素の少なからぬ減損を意味しており、そのことは、特に塩素回路を有するプロセスにおいて望ましくない。
20

【発明の概要】

【0011】

本発明の目的は、H C 1 含有粗ガスからの有機成分の除去および場合により再使用を可能にする、改良された分離方法を提供することである。

【0012】

本発明の更なる目的は、有機化合物で汚染された塩化水素含有ガストリームのプロセスガス精製における有用な成分、例えば塩素の減損を、特に減らすことである。
30

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図 1】図 1 は、本発明の粗ガス精製方法の流れ図を示す。

【発明を実施するための形態】

【0014】

本発明は、場合により高温であり得る塩化水素含有粗ガストリームから有機成分を除去する方法であって、以下の工程：

A) 精製すべき粗ガストリームを、40 を超えない温度に調節する工程、

B) 粗ガストリームの有機成分の少なくともいくらかを、0 を超えない温度、好ましくは -10 を超えない温度で凝縮する工程、
40

C) 凝縮後の予備精製ガストリーム中に残存する残存有機成分を、吸着媒体において少なくとも部分的に吸着させる工程、

D) 場合により、その後、吸着工程 C) を出るガストリームと、プロセスに入る粗ガストリームとの間で熱交換する工程、

E) 精製ガストリームを供給する工程

を含む方法であって、工程 B) において得られた凝縮物を、精留工程 F) に付すことを特徴とする。

【0015】

吸着 C) に用いられる吸着剤は、一般に、活性炭、ゼオライト、酸化アルミニウム、ベ
50

ントナイト、シリカゲル、または有機金属錯体である。活性炭が好ましい。集約的なガス-吸着剤接触を生じさせるための一般的な装置の種類は、単純な固定床、流動床、流動化床、または全体として移動可能な固定床である。

【0016】

成分をガスストリームから吸着的に除去することの利点は、精製ガスストリームの非常に高い純度が達成可能であること、および、再生吸着プロセスの場合において、目標とする廃棄のための、または前の製造工程に戻すための、有機成分の回収が可能であることがある。

【0017】

従って、そのような塩化水素含有粗ガスストリームは、例えば以下のプロセス、ホスゲンおよびアミンからのイソシアネート製造、酸塩化物製造、ポリカーボネート製造、二塩化ホウ素からの塩化ビニル製造、および芳香族化合物の塩素化の中の一つのプロセスにおける副生成物として得られた塩化水素含有廃ストリームであることが好ましい。

【0018】

粗ガスストリームの温度は、特に、400まで、好ましくは250まで、特に好ましくは150までである。

【0019】

粗ガスストリームの冷却を、まず、冷却器において45を超えない温度となるように行うことを特徴とする方法が好ましい。粗ガスストリームの冷却を、第2工程において、特にレキュペレーター（または復熱装置もしくは換熱器）において、40を超えない温度となるように行うこともまた、好ましい。特に好ましい変形において、吸着を出るガスストリームと、プロセスに入る粗ガスストリームとの間の熱交換を、レキュペレーターにおいて行う。冷却は、第1工程において、冷却器において、45を超えない温度となるように行い、第2工程において、レキュペレーターにおいて、40を超えない温度となるように行うことが好ましい。

【0020】

本発明の方法の特に好ましい変形は、吸着媒体を、（特に少なくとも50の温度に）加熱した別の不活性ガスストリームを用いて再生することを特徴とする。

【0021】

好ましい変形において、精留工程F）を、少なくとも40の、好ましくは少なくとも60の水溜め（または集水用；sump）蒸発器における温度で行う。

【0022】

本発明の方法は、精製すべき粗ガスストリームが、実質的に塩化水素および場合により2重量%までのホスゲンから成る場合に、特に好ましく用いられる。粗ガスストリームから分離すべき有機成分は、特に好ましくは、実質的に炭化水素またはハロゲン化炭化水素、特に好ましくはベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、およびC₆-C₁₂-脂肪族化合物、または四塩化炭素、塩化ビニル、およびジクロロエタン等の塩素化炭化水素、またはヘキサクロロベンゼン、クロロベンゼン、若しくはオルトジクロロベンゼン等の塩素化芳香族炭化水素である。

【0023】

新規の方法の特に好都合な変形は、精留において得られた頂部ガスストリームを、予備精製ガスストリームと一緒に、段階C）による吸着に付することを特徴とする。

【0024】

本発明の方法の更なる特に好ましい変形は、吸着を、少なくとも2つの吸着段階で行うことを特徴とする。特に好ましくは、工程C）の第1段階の吸着媒体を、粗ガスストリームの部分ストリームを用いて再生し、吸着成分を含有する粗ガス部分ストリームを、場合により、凝縮工程B）に入る粗ガスストリームと組み合わせる。

【0025】

本発明の方法の好ましい変更は、工程C）の第1段階の吸着媒体を、粗ガス部分ストリームと交互に、シングルパスにおける不活性ガスによって時々再生することを特徴とする

10

20

30

40

50

。

【0026】

本発明の方法は、塩化水素含有精製ガストリームを、塩化水素および酸素から塩素を製造する製造工程において、特に、酸素による塩化水素の触媒気相酸化において、または塩化水素と酸素との非熱的反応において更に用いる場合に、特に好ましく用いられる。酸素による塩化水素の触媒気相酸化（ディーコン法）と結び付けることが、特に好ましい。

【0027】

上で既に説明したように、ディーコン法として知られている触媒的方法は、好ましくは本発明の方法と組み合わせて用いられる。その方法において、塩化水素は発熱的平衡反応において酸素によって塩素へと酸化され、それと共に水蒸気が生成される。反応温度は通常150～500であり、通常の反応圧力は1～25barである。反応が平衡反応であるので、触媒が未だ十分な活性を有する、できるだけ低い温度で操作することが好都合である。酸素を、塩化水素に対して化学量論量を超えた量で用いることもまた、好都合である。例えば、2～4倍の酸素過剰が常套的である。選択率が減損する危険性がないので、常圧と比べて比較的高圧で、かつそれに従ってより長い滞留時間で操作することが経済的に好都合であり得る。

【0028】

ディーコン法に適した好ましい触媒には、担体としての二酸化ケイ素、酸化アルミニウム、二酸化チタン、または二酸化ジルコニウム上の、酸化ルテニウム、塩化ルテニウム、または他のルテニウム化合物が含まれる。適切な触媒は、例えば、塩化ルテニウムを担体に適用し、その後、乾燥させる又は乾燥および焼成することによって得てよい。適切な触媒には、ルテニウム化合物に加えて又はルテニウム化合物の代わりに、他の貴金属の化合物、例えば金、パラジウム、白金、オスミウム、イリジウム、銀、銅、またはレニウムの化合物もまた、含まれてよい。適切な触媒には、酸化クロム（III）が更に含まれてよい。

【0029】

触媒による塩化水素の酸化は、断熱的に、または好ましくは等温的若しくはほぼ等温的に、不連續的に、しかし好ましくは連続的に、流動床または固定床プロセスとして、好ましくは固定床プロセスとして、特に好ましくは管式反応器において、不均一触媒で、180～500、好ましくは200～400、特に好ましくは220～350の反応器温度、および1～25bar（1000～25,000hPa）、好ましくは1.2～20bar、特に好ましくは1.5～17bar、特に2.0～15barの圧力で行ってよい。

【0030】

触媒による塩化水素の酸化が行われる通常の反応装置は、固定床または流動床反応器である。触媒による塩化水素の酸化は、好ましくは複数の段階で行ってよい。

【0031】

断熱的、等温的、またはほぼ等温的処理の場合において、中間冷却を有する（または中間冷却と）、直列接続された複数の反応器、即ち2～10個の、好ましくは2～6個の、特に好ましくは2～5個の、特に2または3個の反応器を用いることも可能である。塩化水素は、第1反応器の上流で酸素と一緒に全量を加えてよく、または種々の反応器にわたって分配してもよい。個々の反応器のこの直列接続は、一つの装置内で組み合わせてもよい（または組み込まれてよい）。

【0032】

本発明の方法に適した装置の更なる好ましい形態において、触媒活性が流れの方向に増加する、構造化バルク触媒を用いる。バルク触媒のそのような構造化は、活性物質を触媒担体に可変的に含浸させることによって、または不活性材料により触媒を可変的に希釈することによって行ってよい。不活性材料として、例えば、二酸化チタン、二酸化ジルコニウム、またはそれらの混合物、酸化アルミニウム、ステアタイト、セラミックス、ガラス、グラファイト、ステンレス鋼、またはニッケル合金のリング、シリンダー、または球体

10

20

30

40

50

を用いてよい。触媒成形体を用いる場合（それが好ましいので）、不活性材料は、好ましくは類似した外形寸法を有するべきである。

【0033】

適切な触媒成形体は、任意の形状の成形体であり、好ましい形状は、ひし形、リング、シリンドラー、星型、車輪型（cart wheel）、または球体であり、特に好ましい形状は、リング、シリンドラー、または星型押出成形品である。

【0034】

適切な不均一触媒は、特に、担体材料上のルテニウム化合物または銅化合物であり、それらはドープされていてもよく、好ましくは、場合によりドープされたルテニウム触媒である。適切な担体材料の例としては、二酸化ケイ素、グラファイト、ルチル構造若しくはアナターゼ構造の二酸化チタン、二酸化ジルコニウム、酸化アルミニウム、またはそれらの混合物、好ましくは二酸化チタン、二酸化ジルコニウム、酸化アルミニウム、またはそれらの混合物、特に好ましくは - 若しくは - 酸化アルミニウムまたはそれらの混合物が挙げられる。

10

【0035】

銅またはルテニウム担持触媒は、例えば、CuCl₂ または RuCl₃、および場合によりドーピングのための（好ましくは塩化物の形態の）促進剤の水溶液を、担体材料に含浸させることによって得てよい。触媒の成形は、担体材料の含浸の後または好ましくは前に行ってよい。

【0036】

20

触媒のドーピングに適した促進剤は、アルカリ金属（例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、およびセシウム等、好ましくはリチウム、ナトリウム、およびカリウム、特に好ましくはカリウム）、アルカリ土類金属（例えば、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、およびバリウム等、好ましくはマグネシウムおよびカルシウム、特に好ましくはマグネシウム）、希土類金属（例えば、スカンジウム、イットリウム、ランタン、セリウム、プラセオジム、およびネオジム等、好ましくはスカンジウム、イットリウム、ランタン、およびセリウム、特に好ましくはランタンおよびセリウム）、またはそれらの混合物である。

【0037】

その後、成形体を、100～400、好ましくは100～300の温度で、例えば窒素、アルゴン、または空気雰囲気下で、乾燥および場合により焼成してよい。成形体は、まず100～150で乾燥させ、その後、200～400で焼成することが好ましい。

30

【0038】

シングルパスでの塩化水素の転化率は好ましくは、15～90%、好ましくは40～85%、特に好ましくは50～70%に制限し得る。分離の後に、未反応塩化水素のいかで又は全部を、触媒による塩化水素の酸化にフィードバックしてよい。反応器の入口における、酸素に対する塩化水素の体積比は、好ましくは1：1～20：1、好ましくは1：1～8：1、特に好ましくは1：1～5：1である。

【0039】

40

触媒による塩化水素の酸化の反応熱は、高压水蒸気を製造するのに好都合に用いることができる。この高压水蒸気は、ホスゲン化反応器および/または蒸留塔、特にイソシアネート蒸留塔を操作するのに用いてよい。

【0040】

更なる工程において、生成した塩素を分離する。通常、分離工程には複数の段階、即ち、塩化水素の触媒酸化の生成物ガスストリームからの未反応塩化水素の分離および場合により再使用、実質的に塩素および酸素を含有する得られたストリームの乾燥、並びに乾燥させたストリームからの塩素の分離が含まれる。

【0041】

未反応塩化水素の分離および生成した水蒸気の分離は、冷却により、塩化水素酸化の生

50

成物ガスストリームから塩酸水溶液を除去することによって行ってよい。塩化水素は、希塩酸または水に吸収させてもよい。

【0042】

本発明の方法を、図面を参照して以下に例として説明する。

【実施例1】

【0043】

粗ガス1（ここではTDI製造からの塩化水素ガス）を、プロセスの第1段階31に送る。そこで、前記粗ガス1を冷却器21において予冷し、10より低い温度を達成するためにレキュベレーター22に通す。有機不純物、例えばヘキサクロロベンゼン、オルトジクロロベンゼン、またはクロロベンゼンを、凝縮器23において-35の温度で凝縮し、ストリーム10として送り出す（図1）。同時に、HC1および場合によりホスゲンは、上で既に説明したように、凝縮物に溶解する。

【0044】

予備精製された粗ガス2を、プロセスの第2段階32に送り、吸着剤床24に通し、前記吸着剤床24において有機不純物を更に減少させる。

【0045】

負荷を有する（または不純物が付着した）吸着剤床24'（これは吸着剤床24と交互に操作される）を、熱交換器25において予備加熱した、新たな不活性ガス5および戻りストリーム11から成る不活性ガス6を用いて精製する（または浄化する）。戻りストリーム11は、ファン35によって輸送する。

【0046】

吸着剤24'に通した後に、不純物を含有する再生ガスストリーム7を処理（work up）する。

【0047】

その後、第1吸着剤床24からのガスストリームを、重複する活性炭の吸着剤システム34、34'に通す。この重複する吸着剤システムにおいて、一の吸着剤34は常に吸着に利用可能であり、その間、重複する吸着剤34'を再生することができる。再生は、高温の不活性ガスを用いて行ってよく、または循環ストリームにおいて高温の粗ガス若しくは不活性ガスを用いて行ってよい（両方とも図1に図示せず）。

【0048】

吸着により精製されたガスストリーム3は、プロセスの第2段階を出て、プロセスの第1段階からの粗ガスストリーム1を用いた熱交換を行うレキュベレーター22を通った後に、ストリーム4としてディーコン法（図示せず）に利用可能になり、前記ディーコン法はガス精製の後に続き、そこで前記ストリーム4は塩素に酸化される。プロセスの段階31および段階32は、装置および導管の圧力損失を除いて6barの圧力で等圧的に行われる。

【0049】

プロセスの第1段階31において得られた凝縮物10を、第3処理段階33（精留）に供給する。図1に示す態様において、プロセスの第3段階33は、実質上、濃縮部28、回収部27を有する精留塔26、並びに水溜め蒸発器29および頂部凝縮器30から成る。とりわけHC1およびホスゲンが充填された、段階31からの有機ストリームを、精留塔26へ、回収部27と濃縮部28との間に供給する。回収部27において、水溜め蒸発器29で発生する気体が、塔26を通って流下する有機ストリームに対して向流で上昇する。上昇する気体ストリームにおけるHC1およびホスゲンの比率は、それによって連続的に増加する。HC1およびホスゲンは、流下する液体から同時に取り除かれる。塔の濃縮部28において、ガスストリーム中のHC1およびホスゲンの更なる濃縮がおこり、一方、有機成分は激減する。塔の頂部における、または塔の頂部凝縮器30の下流における、HC1/ホスゲン濃縮または有機濃縮は、実質上、凝縮器温度およびそれによって生じる塔の還流に影響される。頂部凝縮器30は分離器（またはデフレグメーター）の形態であり、その結果、実質的にホスゲンおよびHC1を含有するガス状気体ストリーム9が、

10

20

30

40

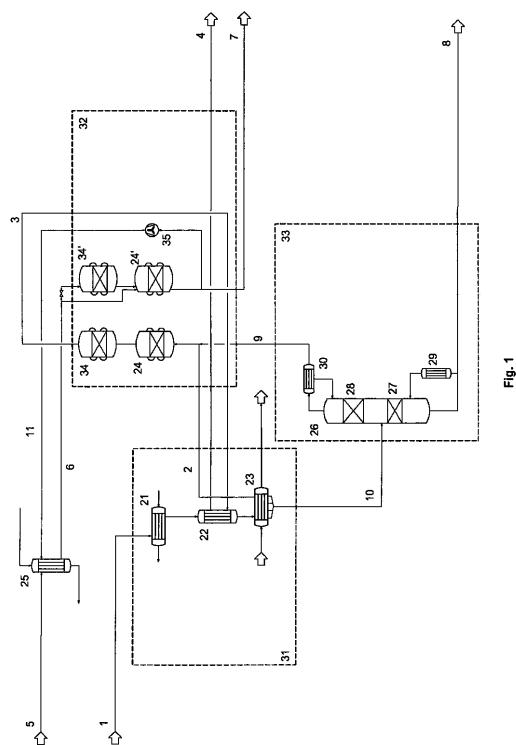
50

精留の頂部を介して除去され、ストリーム 2 と一緒にプロセスの吸着段階 3 2 に送られる。精留の凝縮温度は、ストリーム 9 中の有機成分含有量が、ストリーム 1 中に存在する有機成分含有量のごく一部であるように選択するべきである。凝縮器温度は - 10 である。

(0 0 5 0)

塔の水溜めにおいて取り出された有機ストリーム 8 は、可能な限り H C 1 およびホスゲンを含まず、更なる処理または廃棄に利用可能である。水溜め温度は 140 ° である。塔の圧力は、プロセスの段階 32 の圧力レベルより大きい。従って、ストリーム 9 を、圧縮することなく第 2 処理段階の吸着に送ることができる。

【 図 1 】



フロントページの続き

(72)発明者 オレ・ブレットシュナイダー

ドイツ連邦共和国デー - 10711ベルリン、ネストルシュトラーセ5番

(72)発明者 クヌート・ヴェルナー

ドイツ連邦共和国デー - 47800クレーフェルト、デスヴァティネスシュトラーセ86番

審査官 廣野 知子

(56)参考文献 国際公開第2006/038705 (WO, A1)

特開2006-131617 (JP, A)

国際公開第2006/137583 (WO, A1)

特開2005-306734 (JP, A)

特開昭62-191403 (JP, A)

特開昭62-270404 (JP, A)

特開昭63-045102 (JP, A)

特開昭62-275001 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01B 7/00-9/08

B01D 53/02-53/12

C07C 263/10