

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6440708号
(P6440708)

(45) 発行日 平成30年12月19日 (2018.12.19)

(24) 登録日 平成30年11月30日 (2018.11.30)

(51) Int. Cl.	F 1
F 2 3 G 7/06 (2006.01)	F 2 3 G 7/06
C 0 7 C 45/75 (2006.01)	C 0 7 C 45/75
C 0 7 C 47/22 (2006.01)	C 0 7 C 47/22 H
C 0 7 B 61/00 (2006.01)	C 0 7 B 61/00 3 0 0

請求項の数 13 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2016-528411 (P2016-528411)	(73) 特許権者	390009128
(86) (22) 出願日	平成26年7月15日 (2014.7.15)		エボニック レーム ゲゼルシャフト ミ
(65) 公表番号	特表2017-503751 (P2017-503751A)		ット ベシュレンクテル ハフツング
(43) 公表日	平成29年2月2日 (2017.2.2)		Evonik Roehm GmbH
(86) 国際出願番号	PCT/EP2014/065067		ドイツ連邦共和国 ダルムシュタット キ
(87) 国際公開番号	W02015/010944		ルシェンアレー (番地なし)
(87) 国際公開日	平成27年1月29日 (2015.1.29)		Kirschenaallee, D-64
審査請求日	平成29年5月26日 (2017.5.26)		293 Darmstadt, Germ
(31) 優先権主張番号	13177840.9		any
(32) 優先日	平成25年7月24日 (2013.7.24)	(74) 代理人	100114890
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		弁理士 アインゼル・フェリックス＝ライ
			ンハルト
		(74) 代理人	100116403
			弁理士 前川 純一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アミン接触プロセスの際の触媒水溶液の再循環及び廃棄処理

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

プロパナールをホルムアルデヒドと反応させてメタクロレインにするアミン接触プロセスからのアミン含有反応水を廃棄処理する方法において、前記廃棄処理を、バーナー、燃料供給部及び空気供給部を備えた第1の区域と、第2の酸化区域と、3体積%未満の酸素含有率を有する第3の還元区域とからなるサーマルオキシダイザー中で前記アミン含有反応水を燃焼させることによりおこない、ここで、第1の区域と第2の区域との間の移行部が、前記サーマルオキシダイザー中の温度が1100℃未満に低下する、前記サーマルオキシダイザーの箇所であり、かつ第2の区域と第3の区域との移行部が、前記サーマルオキシダイザー内の酸素含有率が3体積%未満に低下する、前記サーマルオキシダイザーの箇所であり、かつ、前記アミン含有反応水を第2の酸化区域内に噴射することを特徴とする、前記廃棄処理する方法。

【請求項 2】

マンニヒ反応を、プロパナールを基準として、それぞれ有機塩基0.1～20モル%及び酸0.1～20モル%の存在で、100～300℃の温度で、5～100barの圧力で連続的に実施することを特徴とする、請求項1に記載の方法。

【請求項 3】

前記有機塩基が第二級アミンである、請求項2に記載の方法。

【請求項 4】

前記アミン含有反応水を蒸留塔の塔底から取り出し、塔底物の残余をプラントの反応室

に導入することを特徴とする、請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 5】

前記アミン含有反応水は、膜分離段に通した、蒸留塔の塔底物の濃縮物であることを特徴とする、請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 6】

前記サーマルオキシダイザーの酸化区域中では、850～1100℃の温度及び3～21体積%の酸素含有率であることを特徴とする、請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 7】

前記サーマルオキシダイザーの還元区域内に、更にアンモニア、尿素又はアミンを供給することを特徴とする、請求項 1 から 6 までのいずれか 1 項に記載の方法。 10

【請求項 8】

前記サーマルオキシダイザーの第 1 の区域内又は第 2 の区域内に、更に、他の方法からの有機成分を含む少なくとも 1 種の燃焼させるべき液体を供給することを特徴とする、請求項 1 から 7 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 9】

前記他の方法が、メタクロレインをメチルメタクリレート又はメタクリル酸に変換する方法であることを特徴とする、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 10】

前記他の方法が、エチレン及び合成ガスから出発するプロピオンアルデヒドの製造方法であり、前記製造方法において副生成物及び高沸点物を含む液体廃棄相が生じ、前記液体廃棄相をサーマルオキシダイザー中で燃焼させることを特徴とする、請求項 8 に記載の方法。 20

【請求項 11】

前記サーマルオキシダイザーの第 1 の区域内又は第 2 の区域内に、更に、他の方法からの有機成分及び／又は水素を含む少なくとも 1 種の燃焼させるべき気相を供給することを特徴とする、請求項 1 から 7 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 12】

前記他の方法が、メタノールから出発するホルマリンの製造方法であり、前記製造方法において水素含有廃ガスが生じ、前記水素含有廃ガスをサーマルオキシダイザー中で燃焼させることを特徴とする、請求項 11 に記載の方法。 30

【請求項 13】

前記アミン含有反応水を、前記バーナーの天然ガス量を基準として、0.3～3.6モル/Nm³の量で前記酸化区域中に供給することを特徴とする、請求項 1 から 12 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、アミン含有廃水、特にメタクロレインの製造方法におけるアミン含有廃水の酸化燃焼に関する。 40

【0002】

メタクロレインは、化学合成において、特にメタクリル酸、メチルメタクリレート、又は作用物質、匂い物質又は味覚物質の製造のための中間生成物として使用される。特に、本発明は、僅かな窒素酸化物形成下での、このアミン含有廃水の酸化燃焼に関する。

【0003】

メタクロレインのための、できる限り簡単で、経済的かつ環境に優しい製造方法に関する多大な需要が生じている。

【0004】

先行技術

様々なアミン接触プロセスが公知であり、このプロセスにおいてアミン含有反応水が生 50

じる。これについての例は、大規模工業的に重要な、プロパナールとホルムアルデヒドとから出発してメタクロレインを製造する方法である。この反応はマンニッヒ反応によって行う。このようなメタクロレインの製造方法は、特に文献、US 7, 141, 702、US 4, 408, 079、JP 3069420、JP 4173757、EP 0317909 及び US 2, 848, 499 に記載されている。

【0005】

この場合に、特に重要なのは当然、この反応を連続的に実施することである。この場合、マンニッヒ反応又はアルドール型付加反応の副生成物として、アミン含有水が生じる。この水は、一方で反応媒体でありかつ出発材料用溶媒でありかつ触媒溶液であり、特に反応熱の抑制及び反応管理のために必要である。他方では、このようなプロセス中で、水、例えば触媒を含む水は返送される。しかしながら、この処置の欠点は、時間と共に反応循環路中で水が濃縮され、除去しなければならない点にある。反応生成物であるメタクロレインから十分に除去した後に、この水は活性及び不活性の触媒成分と一緒に、酸化燃焼の形で廃棄処理のために、サーマルオキシダイザーに供給される。更に、考慮しなければならないのは、出発材料のホルマリンによっても大量の水が系内に達し、ホルマリンの選択した濃度に応じて、通常では水中の36～60質量%のホルムアルデヒドの市販の及び製造に基づき通常のホルマリン濃度が使用され、それ自体基底負荷量(Grundlast)の水が生じ、この水は有用生成物であるメタクロレインから除去した後に、反応の間に生成される水と一緒に処理しなければならない点である。更に、反応及び後処理中での水収支に関して、この副反応が水を遊離することも配慮しなければならない。このことは、プロパナールの副反応についても、触媒活性アミンの副反応についても通用する。この触媒活性アミンは、エシュバイラー・クラーク型反応又はロイカート・ヴァラッハ型反応による反応条件下で、部分的にもはや触媒活性ではない高度にアルキル化された誘導体を形成する。このように、例えばジメチルアミンから、ホルムアルデヒドとの反応によって当量のトリメチルアミンが形成され、一方で水が遊離される。

【0006】

DE 3213681には、これに関して複数の選択肢を提案している。水相中の低い触媒量の場合又は水相及び触媒の他に付加的に高沸点の副生成物及び残りの出発材料及びメタクロレインを含有する蒸留塔底物の場合に、これらを廃棄処理することが提案される。比較的高い濃度の場合には、塔底物を、水の量を低下させるために更に、極めて手間のかかる蒸留に供することが提案される。この場合に、次いで残余は反応室中へ返送される。しかしながら、この処置はエネルギー論的に望ましくないばかりか、この処置はこのような更なる蒸留の際に、この低い沸点に基づいて一緒に留去されるメタクロレインが廃棄されてしまい、同時に収率が低下する。

【0007】

DE 3213681の第3の選択肢の場合に、塔底物を分けて、その一部を、含水率を一定に維持するように反応室内に返送する。この塔底物の他の部分、つまり水相は廃棄される。DE 3213681は、この場合、この水溶液を後処理するかどうか又はどのように後処理するのかを開示していない。

【0008】

水を留去しない場合には、この水は、触媒、出発材料、生成物及び副生成物によって比較的高く負荷されているため、一般に、生物学的な利用に供給できない。その代わりに、この廃水は酸化燃焼させなければならない。例えば、マンニッヒ反応又はアルドール縮合の廃水中の高いアミン含有率に基づいて、先行技術によるこのような燃焼の場合に大量の窒素酸化物が生じる。この燃焼ガスを排出する前に、この窒素酸化物を、更に、触媒により分解するか、又は分離しなければならない。このような措置は、相応する投資コストにつながる。

【0009】

簡単な公知の選択肢は、サーマルオキシダイザー中へのアンモニアの供給である。このようなサーマルオキシダイザーは3つの領域に大きく分けることができる。第1の領域に

10

20

30

40

50

はバーナーが存在する。この箇所に、燃焼されるべき液体、この場合にはアミン含有水溶液及び空気が供給される。これに続く第2の領域で酸化燃焼が行われる。この区域ではアミンから窒素酸化物が形成される。サーマルオキシダイザーの末端の第3の区域中では、この燃焼がむしろ還元的に行われるように酸素含有率が低い。従って、この第2段階は、酸化区域ともいわれ、第3の領域は、サーマルオキシダイザーの還元区域ともいわれる。この還元区域中で、酸素含有率は、一般に2.5体積%未満である。

【0010】

先行技術から、還元区域にアンモニアを供給することによって、最終的な排出の前の窒素酸化物割合を低減できることは公知である。しかしながら、この処置の欠点は、窒素酸化物形成を低減するか若しくは生成された窒素酸化物を再び低減するため、かつ国内で有効な、認可ガイドラインの基準値を満たすためには、空気供給の他に更なる供給が必要であり、かつ等モル量のアンモニアを使用しなければならない点である。

10

【0011】

つまり、上述の方法によるメタクロレインの製造の際のアミン含有反応水を燃焼させるための、有効でかつ同時に環境に優しい方法に関して至急の需要が生じている。

【0012】

課題

従って、先行技術を考慮して、本発明の課題は、アミン接触反応の際に生じるアミン含有廃水を、500ppm、特に250ppmの排気濃度を超える窒素酸化物の形成を抑制しながら廃棄処理することであった。

20

【0013】

先行技術を考慮して、特にこの課題は、サーマルオキシダイザーの基底負荷を超える窒素酸化物の形成を抑制しながらアミン含有廃水を廃棄処理することができる方法を提供することであった。

【0014】

更に、本発明の課題は、この場合にアンモニアをできる限り少なく使用することであった。

【0015】

特に、本発明の課題は、メタクロレインの製造のために連続運転されるマンニッヒ反応のアミン含有反応水を、環境に優しく廃棄処理することであった。

30

【0016】

更に、この方法は、現存のプラントを、比較的簡単でかつ低コストで変更することによって実現できることが好ましい。この変更は、従って低い投資コストにつながるのが好ましい。この場合、このプラントは、変更後でも簡単に整備でき、かつ低い維持コストがかかるのが好ましい。

【0017】

明確に記載されていない他の課題は、後続する明細書及び請求項の全体の関連から明らかになる。

【0018】

解決手段

前記課題は、アミン含有反応水を酸化燃焼させる新規の方法によって解決される。この方法の場合に、アミン含有反応水をサーマルオキシダイザー中で燃焼させる。このようなサーマルオキシダイザーは、一般に、バーナー、燃料供給部及び空気供給部を備えた第1の区域と、第2の酸化区域と、3体積%未満の酸素含有率を有する第3の還元区域とからなる。

40

【0019】

従って、この方法は、例えば公知のサーマルオキシダイザーの軽微な変更のもとで行うことができる。これは、サーマルオキシダイザーの第1の区域、第2の酸化区域又は第3の還元区域内への供給部を補う形で行われる。

【0020】

50

本発明により使用されるサーマルオキシダイザーは、一般に少なくとも3つの区域を使用する。第1の区域は、バーナーを備えた火炎室である。多くのプラントの場合、この火炎室は後続する第2の区域とは空間的に移行部によって区切られているので、両方の区域の区別は当業者にとって容易にわかる。この両方の区域が互いにシームレスに移行している実施態様の場合、第2の区域に対する境界は、1100℃を下回る温度の箇所であるといふことができる。火炎自体の中ではたいていはこの温度を下回らない。第1の区域（火炎室又はバーナーともいわれる）は、たいていは天然ガスで運転されるバーナーの他に、更に空気供給部及び任意の液体燃料用の供給部を有する。この液体燃料は、例えば重油又は溶媒のような有機化合物であるか、もしくはプラントの、容易に燃焼可能な有機廃棄物であってもよい。この液体燃料は、一方で、付加的な加熱のために必要であり、他方で、ここで他の生産プロセスのアミン不含の有機副生成物を燃焼させて、それにより環境基準に従って廃棄処理できる。供給される空気は、この領域内での効率的な燃焼を可能にするために、供給の前に加熱されていてもよい。更に、任意で、第1の区域中に、生産プロセスからの排気、特に付加的な燃焼及び／又は燃焼効率の向上のために有機成分を含む排気を供給してもよい。

10

【0021】

任意の実施態様の場合に、このアミン含有反応水は、この第1の区域に、この場合に好ましくはバーナーの火炎内に直接供給される。

【0022】

本発明による方法の、第2の、好ましい実施態様の場合に、アミン含有反応水は、第2の、酸化区域中に供給される。この第2の酸化区域は、しばしば燃焼室ともいわれ、第1の区域と比べて低い温度で同時に高い酸素含有率を特徴とする。一般に、この酸素含有率は、第2の区域の前方領域では、後続領域よりも高い。この第2の区域は、水平型にも垂直型にも設置することができる。第2の区域は垂直型に設置するのが好ましい。好ましくは、アミン含有水溶液は二流体ノズルによって供給される。このような二流体ノズルによって、任意の霧化及びそれによる噴霧される反応水の有機分及びアミン含有分の反応が達成される。反応水の他に、この二流体ノズルを介して、分配を改善するために、空気、蒸気又は他のキャリアガス、好ましくは空気を供給する。二流体ノズルは他の任意の実施態様でも使用することができる。

20

【0023】

サーマルオキシダイザーのこの酸化区域は、好ましくは850～1100℃、特に好ましくは880～1080℃、特に全く好ましくは900～950℃の温度を有する。この酸素含有率は、全体の第2の酸化区域にわたって考慮して、好ましくは3～21体積%、特に5～21体積%であり、ここで酸化区域内に勾配が存在していてもよい。この酸化プロセスによって、酸素は、進行方向で還元区域に向かって消費される。相応して、酸素含有率は、アミン含有反応水を供給又は噴射する領域中で、好ましくは10～21体積%、特に好ましくは15～21体積%である。

30

【0024】

本発明の、第3の、任意の実施態様の場合に、アミン含有反応水を、サーマルオキシダイザーの、還元反応を行う第3の区域に噴射する。この区域も、たいていは第2の区域から通路によって空間的に区切られている。このような区分ができないプラントについて、当業者にとって、この移行部は酸素含有率によって決定することができる。この還元区域は、酸素含有率が3体積%を下回ることにより表される。この第3の区域内の温度は、たいていは、第2の区域内の温度と同様であり、一般に850～1000℃、特に900～950℃である。この区域中に、それぞれの実施態様とは無関係に、更に後記する、窒素酸化物を低減するために脱窒試薬、例えばアンモニア水溶液を、任意に噴射することもできる。

40

【0025】

酸素含有率とは、本発明の場合に単体酸素の含有率であると解釈される。他の元素と化学的に結合した酸素、例えばCO₂又はCOは、酸素含有率に数えない。

50

【0026】

この第3の区域に後続して、本発明の場合に使用可能なサーマルオキシダイザーは、他の構成要素を有していてもよい。この他の構成要素には、例えば好ましくは現存の滞留区域が属し、この滞留区域中で動的に緩慢な還元プロセスを更に行うことができる。これに、例えば1つ以上の熱交換器が後続していてもよい。この熱交換器により、例えば、生産プラントのため、二流体ノズルのため、火炎室中に供給される空気の加熱のため又は燃焼させるべき廃水流の加熱のために蒸気を製造することがきる。このように、サーマルオキシダイザーの使用される燃料に関して、エネルギー論的に効果的な運転様式を実現することができる。最後に、このサーマルオキシダイザーは排気筒等を有している。

【0027】

10

本発明による方法は、プロパナールをホルムアルデヒドと反応させてメタクロレインにする、好ましくは連続的に実施される、マンニッヒ反応からのアミン含有反応水の後処理のために使用される。ホルムアルデヒドの直接的な添加とは別に、これは、殊にホルマリン又はパラホルムアルデヒド（これらは以後、ホルムアルデヒドの概念に明確に含まれている）の添加下でのプロセスであってもよい。

【0028】

メタクロレインの製造のために適した、マンニッヒ反応を基礎とする方法は当業者に公知であり、相応する概要文献、例えばUllmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry 2012, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, アクロレイン及びメタクロレイン, DOI: 10.1002/14356007.a01_149.pub2の主題である。特に、アミン含有反応水の供給の前に、特に好ましく実施される本発明の方法は、出願番号13002076.1の欧州特許出願に開示されているような連続的に実施されるマンニッヒ反応に関する。本発明の場合に、このような好ましい前段階の明確化のために、メタクロレイン合成に関するこの出願の開示内容を引き合いに出す。

20

【0029】

特に好ましいこのようなマンニッヒ反応は、使用されたプロパナールを基礎としてそれぞれ、有機塩基、好ましくは第二級アミン0.1~20モル%、及び酸0.1~20モル%の存在で、100~300℃の温度で、5~100barの圧力で実施される。

【0030】

この酸は、一般に無機酸又は有機のモノカルボン酸、ジカルボン酸又はポリカルボン酸、好ましくはモノカルボン酸、特に脂肪族モノカルボン酸である。特に好ましくは、プロパナール及びホルムアルデヒドの反応のために、少なくとも1種の有機酸、特に好ましくは酢酸が使用される。酸の割合は、プロパナールを基準として0.1~20モル%、好ましくは0.5~10モル%、特に1~5モル%である。

30

【0031】

有機塩基は、好ましくはアミン、特に好ましくは第二級アミンである。アミンとして、例えば次のものが挙げられる：ジメチルアミン、ジエチルアミン、メチルエチルアミン、メチルプロピルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、ジイソプロピルアミン、ジイソブチルアミン、メチルイソプロピルアミン、メチルイソブチルアミン、メチル-sec-ブチルアミン、メチル-(2-メチルペンチル)-アミン、メチル-(2-エチルヘキシル)-アミン、ピロリジン、ピペリジン、モルホリン、N-メチルピペラジン、N-ヒドロキシエチルピペラジン、ピペラジン、ヘキサメチレンジイミン、ジエタノールアミン、メチルエタノールアミン、メチルシクロヘキシルアミン、メチルシクロペンタールアミン、ジシクロヘキシルアミン又は相応する混合物。有機塩基の割合は、プロパナールを基準として0.1~20、好ましくは0.5~10、特に1~5モル%である。

40

【0032】

当量のアミン対酸の比率は、好ましくは、反応混合物中で、反応の前に2.5~9のpH値が実現されるように選択される。

【0033】

本発明により廃棄処理されるアミン含有反応水中には、上述の成分及び副生成物の他に

50

、更に残留する出発材料又はその二次生成物が含まれていてもよい。特に、この場合、触媒成分は、例えば第二級アミン及び有機酸、並びにこれらから生成された塩を挙げることができる。これらの触媒の副生成物は、廃棄処理に関して特に重要である。ここでは、この例として、特に、本来の触媒アミンとしてジメチルアミンを使用する場合により高度にアルキル化されたアミン、例えば特にトリエチルアミンが挙げられる。少量の出発材料又は生成物も、アミン含有反応水中に含まれていてもよい。これについての例は、メタクロレイン、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド及びプロパナールである。同様にアミン含有反応水中に含まれている反応の副生成物として、例えばメタクロレインの二量体、オリゴマー又はポリマーが挙げられる。更に、プロセス管理に応じて、他の助剤、例えば有機溶剤、例えばメタノール、ギ酸、プロパノール、ジオキサン、テトラヒドロフラン又はメトキシエタノールが含まれていてもよく、並びに他の反応母体中に含まれていた又は含まれる物質が含まれていてもよい。

10

【0034】

このような方法の場合に、生成物、つまりメタクロレインの分離は、一般に蒸留塔によって行う。後処理されるべき反応溶液の供給は、この場合に、塔の上部、塔の中部又は塔の底部に行うことができる。この塔の蒸発器部分中に、塔底物が集まり、この塔底物は主にこの反応の反応水からなるか、又はホルマリン溶液により循環プロセス内に持ち込まれた水量を含む。この反応水は、更に、有機酸及び第二級アミン、又はこれらから生成された塩、並びにこの反応の副生成物、触媒溶液又はこれらの両方の組み合わせのような触媒成分を含む。この触媒溶液からなるこのような副生成物は、例えばジメチルアミンから形成されるトリメチルアミンであってもよい。この触媒水溶液は、好ましくは、供給部の下側から、特に塔底から引き出すことができる。このように生じる反応水は、この場合、触媒溶液として添加された水、反応の際に生成された水及び場合によりホルムアルデヒド溶液からなる水から構成される。僅かな程度で考慮される他の水源は、工業的出発生成物、例えばプロピオナール及び、触媒成分と、出発生成物、副生成物及び反応生成物との異なる副反応において生成される水、並びに反応条件下で生じるこれらの全ての成分からの反応水である。

20

【0035】

別の方法様式の場合に、このアミン含有反応水は生成物から相分離器によって分離され、この相分離器からアミン含有反応水は、直接又は更なる後処理の後で、サーマルオキシダイザーに全部又は一部が供給される。有機相は、また、次いでこの蒸留塔に供給され、この蒸留塔によってメタクロレインが得られる。この蒸留塔の塔底物は、また、相分離器に戻されるか、反応室に戻されるか又は同様に全部又は一部をサーマルオキシダイザーに供給することができる。

30

【0036】

後続の加工のために、極めて少量のアミン及び／又は酸が使用され、かつ従って触媒の返送に値しない場合には、この塔底液は廃棄することができる。それにもかかわらずこの高い有機物による負荷、特にアミンによる負荷のために、このような水は直接生物学的後処理に提供されず、熱的に、特にサーマルオキシダイザーによって廃棄処理しなければならない。

40

【0037】

しかしながら、塔底搬出物中のアミン濃度及び／又は酸濃度が比較的高い場合には、水を部分的に蒸留により分離し、かつこの触媒溶液を再び反応器に返送することもできる。しかしながら、このような方法の場合に、この触媒溶液中に副生成物が濃縮されるため、この触媒溶液を規則的に更新し、かつ排出された部分を上述の方法と同様に熱的に廃棄処理しなければならない。

【0038】

更に、塔底搬出物を、一方の部分流が、反応の際に生成された又は出発物質によって持ち込まれた水の量をちょうど伴うように、2つの部分流に分けることができる。次いで、この部分流を搬出し、残りの分を反応器に返送する。搬出された分は、この処置の場合に

50

熱的に廃棄処理される。

【0039】

本発明の場合に、特に好ましくは、アミン含有反応水を、部分的に供給部の下方で、好ましくは蒸留塔の塔底から取り出し、かつ熱的に、記載されたサーマルオキシダイザーによって廃棄処理する。この塔底物の残りを、このプラントの反応室に導入する。

【0040】

好ましくは、アミン含有反応水を、バーナーの天然ガス量を基準として、 $0.3 \sim 3.6$ モル/ Nm^3 の量で酸化区域内に供給する。更に、この供給されたアミンは、サーマルオキシダイザー中に供給された全体の水を基準として、 $17 \sim 350$ モル/ m^3 の濃度で存在するのが好ましい。

10

【0041】

本発明の他の実施態様の場合に、例えば蒸留塔の塔底から取り出されたアミン含有反応水は膜分離段に通される。この場合に得られた濃縮物、つまり膜分離段の前の供給流に対して水が少ない相を、部分的に又は完全に反応循環路に返送するか、又は搬出しかつ本発明の場合にサーマルオキシダイザーに供給することができる。これとは別に又はこれに加えて、透過物も、有機成分又はアミン成分が他の方法で使用するため又は廃棄処理するためには高すぎる場合について、本発明によるサーマルオキシダイザーに供給することもできる。このように、反応室中の含水率及び触媒含有率の最適な制御が達成され、同時に要求された反応のために必要な触媒量の最適な利用及び減少、及び残留する水含有触媒溶液の確実かつ環境基準に即した廃棄処理が達成され、ここで、サーマルオキシダイザー中

20

で生じる窒素酸化物の排出を制御かつ低減でき、かつ同時にサーマルオキシダイザーに供給される相中の発熱量は、本来の単一経路の反応により生じる発熱量よりも高くなる。それにより、天然ガス又は一般的な燃料を節約することができる。

【0042】

本発明による方法の実施態様の場合に、付加的に、サーマルオキシダイザーの還元区域中に、アンモニア、尿素又はアミンを供給する。この実施態様は、この付加的な、任意の特徴に関して先行技術に対応し、かつ対応する窒素酸化物の割合を更に低減するために用いられる。この場合、過半数は単体窒素が形成される。しかしながら、本発明による方法によって、先行技術と比較して、上述の物質の一つの明確に低減された量を還元区域に供給することが必要なだけである。しかしながら、好ましくは、この方法は、完全に、この

30

付加的な供給なしで実施される。

【0043】

本発明による方法の他の実施態様の場合に、サーマルオキシダイザーの第1の区域又は第2の区域に、付加的に、他の方法からの有機成分を含む燃焼させるべき液体を供給する。この液体は、この場合、同様に単なる有機溶液又は水溶液又はそれらの混合物として存在してもよい。この供給は、通常では、第1の区域中の火炎内へ直接、個別に第2の区域に、又はアミン含有反応水と一緒に行うことができる。

【0044】

特に好ましくは、この実施態様において付加的に供給された液体は、メタクロレインからメチルメタクリレートにする反応及び／又はメタクロレインから直接メタクリル酸にする反応からの廃棄生成物である。対応する方法は、Nagai et al. 著 (http://www.sumitomo-chem.co.jp/english/rd/report/theses/docs/20040200_30a.pdf) に詳細に記載かつ議論されている。特に、これはメタクロレインからMMAへの直接の酸化エステル化並びにメタクロレインからメタクリル酸への気相酸化である。

40

【0045】

本発明による方法の他の実施態様の場合に、サーマルオキシダイザーの第1の区域又は第2の区域中に、更に、他の方法からの、特に本発明によるメタクロレイン法のための出発物質を提供する方法からの有機成分を含む燃焼されるべき液体又は燃焼されるべきガス流を供給する。この場合、特に、エチレン及び合成ガスから出発するプロピオナル法、並びにメタノールから出発する多様なホルマリン法のような、メタクロレインプロセスの

50

出発物質を製造するための方法が挙げられる。この液体は、この場合、同様に単なる有機溶液又は水溶液又はそれらの混合物として存在してもよい。この供給は、通常では、第1の区域中の火炎内へ直接、個別に第2の区域に、又はアミン含有反応水と一緒に行うことができる。特に好ましくは、この実施態様の場合に付加的に供給される液体は、エチレン及び合成ガスからのプロパナールへの反応及び／又はメタノールからホルマリンへの反応からの廃棄生成物である。

【0046】

プロパナールの製造方法、並びにペンタナール含有の有機廃棄物の生成は、同様に十分に文献中に記載されていて、この廃棄物は、エチレンのヒドロホルミル化の副反応から所望の生成物の継続反応によって生じることがあり、かつ本発明の方法により、メタクロレインプロセスのアミン含有相と一緒に燃焼され、かつ熱利用することができる。

10

【0047】

本発明による方法の大きな利点は、この方法を比較的簡単でかつ低コストのプラントで実施できる点である。このプラントは低い投資コストに結びつく。この場合、このプラントは、簡単に整備できかつ低い維持コストの要因となる。

【0048】

次の実施例は、本発明の好ましい実施態様の詳細な説明のために利用されるが、それにより本発明を限定するものではない。

【図面の簡単な説明】

【0049】

20

【図1】本発明により運転されるサーマルオキシダイザーの略図を表す。

【0050】

実施例

1時間当たり廃水35トンの燃焼用に設計されたサーマルオキシダイザーを使用した。これは、この場合1時間当たり蒸気73トン(343℃で36bar)を産出した。この場合、1時間当たり天然ガス4.5トンを燃焼させ、これは約62MWの電力消費に相当する。このサーマルオキシダイザーは、更に、サーマルオキシダイザーの酸化区域への供給部を備えている。この供給部は、空気駆動式の二流体ノズルを有する。反応水として、ジメチルアミン40質量%を含有する廃水を使用した。記載された窒素酸化物濃度は、廃ガス中でIR測定によってインラインで測定し、数分後に運転に達する安定な状態に關していた。次のプロセスパラメータは、全ての試験においても維持された：

30

廃水の流動速度：21.6～23.5トン/h

還元区域中の気相の温度：870～905℃

廃ガス量：128000～132000m³/h

排気(低い有機物分を有する付加的なプロセス空気)：2000Nm³/h

アンモニア溶液の濃度：20質量%

【0051】

本発明による実施例1～7において、アミン含有反応水の供給を、サーマルオキシダイザーの酸化区域内に行った。実施例1～6において、更にアンモニア溶液を、サーマルオキシダイザーの還元区域に噴霧した。実施例7においてはこれを行わなかった。

40

【0052】

基底負荷実施例1～4の場合に、ジメチルアミン溶液の供給を行わず、基底負荷実施例1の場合には、更にアンモニアの供給も行わなかった。基底負荷実施例1で測定された、廃ガス中の窒素酸化物濃度についての値は、サーマルオキシダイザーの基底負荷と見なすことができる。この窒素酸化物は、供給された空気の単体窒素から、たいていは火炎中で既に生じている。

【0053】

同じく本発明の実施例8～10の場合に、ジメチルアミン溶液の供給を、サーマルオキシダイザーの第1の区域(火炎室)内に直接行った。

【表 1】

	ジメチルアミン溶液	アンモニア溶液	排ガス中のNOx
	kg/h	kg/h	mg/m ³
実施例 1	220	180	35
実施例 2	400	180	35
実施例 3	500-550	180	38
実施例 4	600	150	37
実施例 5	625	100	37
実施例 6	650	50	40
実施例 7	650-700	0	45-50
基底負荷実施例 1	0	0	90-100
基底負荷実施例 2	0	35	55
基底負荷実施例 3	0	70	30
基底負荷実施例 4	0	180	35
実施例 8	550	70	40-45
実施例 9	550	35	65-70
実施例 10	550	0	155

10

【0054】

これらの試験は、供給位置とは無関係に、意外にも、アミン接触プロセスからのアミン含有反応水をサーマルオキシダイザー中で極めて少量の窒素酸化物の形成下でかつ少量のアンモニアの供給下で又はアンモニアの供給なしで廃棄処理できることを示す。

20

【0055】

更に、実施例 7 と実施例 10 との比較は、アミン含有水溶液のサーマルオキシダイザーへの供給位置が、窒素酸化物形成の低減に関して、更に意外な効果を有することを示す。実施例 7 は、更に、全く意外にも、本発明による方法によって、サーマルオキシダイザーの還元区域にアンモニア供給を全く行わなくてもよいことを示す。

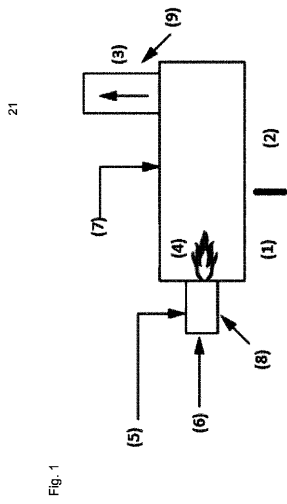
【符号の説明】

【0056】

- 1 サーマルオキシダイザーの第 1 の区域
- 2 サーマルオキシダイザーの第 2 の酸化区域
- 3 サーマルオキシダイザーの第 3 の還元区域
- 4 火炎
- 5 空気又は酸素供給
- 6 燃料供給
- 7 アミン含有の反応水の供給
- 8 少なくとも 1 種の他の燃焼されるべき液体又は少なくとも 1 種の燃焼されるべきガスの任意の供給
- 9 アンモニア又は第 2 のアミンの任意の供給

30

【図 1】



フロントページの続き

- (74)代理人 100135633
弁理士 二宮 浩康
- (74)代理人 100162880
弁理士 上島 類
- (72)発明者 シュテフェン クリル
ドイツ連邦共和国 ミュールタール イム アラーツグルント 8
- (72)発明者 トアステン バルドーフ
ドイツ連邦共和国 プフングシュタット アカツィエンヴェーク 31
- (72)発明者 ルドルフ ブアクハート
ドイツ連邦共和国 ダルムシュタット ロスデアファーシュトラッセ 73
- (72)発明者 ゲアハート ケルブル
ドイツ連邦共和国 ゲアンスハイム アインズィードラーシュトラッセ 87
- (72)発明者 リード ジャオ
中華人民共和国 シャンハイ ジンシャン ディストリクト ドーンチュエンシンツン ビルディ
ング ナンバー48 ルーム 301

審査官 岩▲崎▼ 則昌

- (56)参考文献 特開昭58-188831 (JP, A)
特開昭55-105111 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- | | |
|------|-------|
| F23G | 7/06 |
| C07C | 45/75 |
| C07C | 47/22 |
| C07B | 61/00 |