(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第6898567号
(P6898567)
(45)発行日　令和3年7月7日(2021.7.7)　(24)登録日　令和3年6月15日(2021.6.15)

(51)Int.Cl.　　F I
C07D 207/267 (2006.01)　　C07D 207/267
B01D 3/14 (2006.01)　　B01D 3/14　A

請求項の数 3　(全 13 頁)

(21)出願番号　特願2017-535714(P2017-535714)
(86)(22)出願日　平成29年3月30日(2017.3.30)
(86)国際出願番号　PCT/JP2017/013282
(87)国際公開番号　WO2018/179239
(87)国際公開日　平成30年10月4日(2018.10.4)
審査請求日　令和2年3月12日(2020.3.12)

(73)特許権者　000176763
三菱ケミカルエンジニアリング株式会社
東京都中央区日本橋本石町一丁目２番２号
(74)代理人　100097928
弁理士　岡田　数彦
(72)発明者　田村　貴弘
東京都中央区日本橋本石町一丁目２番２号　三菱ケミカルエンジニアリング株式会社内
(72)発明者　武田　久隆
東京都中央区日本橋本石町一丁目２番２号　三菱ケミカルエンジニアリング株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ＮＭＰの蒸留装置

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
軽沸成分および高沸成分を不純物として含有する使用済みのＮＭＰを精製するＮＭＰの蒸留装置であって、被処理液として使用済みのＮＭＰを貯蔵する原料タンクと、当該原料タンクから供給された被処理液を蒸留して高純度ＮＭＰを精製する蒸留塔と、当該蒸留塔で得られた高純度ＮＭＰを貯蔵する製品タンクとを備え、前記蒸留塔が、濃度９９ｗｔ％以上の高濃度ＮＭＰと軽沸成分含有の水とに分離する塔頂部、および、濃度９９．９ｗｔ％以上の高純度ＮＭＰと高沸成分含有の高濃度ＮＭＰとに分離する塔底部からなり、かつ、中段部からサイドカット蒸気として高純度ＮＭＰを取出可能に構成されたサイドカット方式の蒸留塔であり、前記蒸留塔の中段部には、凝縮器に至るサイドカット蒸気取出用の流路が接続され、前記蒸留塔の中段部は、前記サイドカット蒸気取出用の流路よりも高い位置に配置され且つ前記塔頂部で分離して得られる高濃度ＮＭＰを補集するコレクタと、前記サイドカット蒸気取出用の流路よりも低い位置に配置され且つ前記コレクタで集められた液体の高濃度ＮＭＰを貯留する堰と、当該堰に溜められた高濃度ＮＭＰを還流液として前記塔底部に供給するディストリビュータとを備えており、前記蒸留塔の後段には、サイドカット蒸気として取り出された高純度ＮＭＰを凝縮する凝縮器と、前記蒸留塔の塔底部における液面高さに基づいて、当該液面高さを一定範囲に保持するように、前記凝縮器から前記製品タンクへの高純度ＮＭＰの液の抜出し量を調節する流量制御手段としての流量調整弁とが設けられていることを特徴とするＮＭＰの蒸留装置。
【請求項２】

蒸留塔の内周部のサイドカット蒸気取出用の流路の接続部分には、下端が開放された箱状の液除けカバーが付設されている請求項１に記載のＮＭＰの蒸留装置。
【請求項３】
自動処理機能として、予め、蒸留塔において減圧運転を行った後、原料タンクの被処理液を前記蒸留塔へ供給し且つ当該蒸留塔の留出液およびサイドカット液を前記原料タンクへ戻す循環運転を行って前記蒸留塔を定常状態に調整し、次いで、連続処理運転を開始するスタートアップ機能と、連続処理運転において前記原料タンクの液面が所定高さまで低下した場合または製品タンクの液面が所定高さまで上昇した場合、再び循環運転に切り替える運転モード切替機能とを備えている請求項１又は２に記載のＮＭＰの蒸留装置。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、ＮＭＰの蒸留装置に関するものであり、詳しくは、リチウムイオン二次電池の電極製造工程などから回収される使用済みのＮＭＰ（Ｎ－メチル－２－ピロリドン）をリサイクルするためにオンサイトで精製可能なＮＭＰの蒸留装置に関するものである。
【背景技術】
【０００２】
リチウムイオン二次電池の製造においては、リチウム化合物などの活物質、ポリフッ化ビニリデン等のバインダー及び溶媒としてのＮ－メチル－２－ピロリドン（以下、「ＮＭＰ」と略記する。）から成る電極材料を金属箔の基材にコーティングし、これを焼成して電極を作成する。従来、焼成工程においてガスとして発生するＮＭＰは、活性炭やゼオライトを利用した吸着法あるいは水吸収法により回収され、化学工場へタンクローリー等で輸送された後、化学工場において、最初の製造時と同様に、公知の蒸留法によって純度９９．９ｗｔ％以上に精製している。
【０００３】
これに対し、本発明者等は、リサイクルコスト、すなわち、輸送コスト、ならびに、タンクへの積み降ろしや濃度調節のための前処理などの化学工場での処理コストを軽減する観点から、先に、オンサイトでＮＭＰを精製可能なＮＭＰの蒸留装置を提案している。斯かる蒸留装置は、１塔式蒸留塔を備え、炊き上げ用のリボイラー、冷却用コンデンサー、ポンプ、その他計器類などの付帯装置の数を削減して小型化を図った装置である。当該蒸留装置における蒸留塔は、塔頂部において原料ＮＭＰから軽沸成分含有の水を除去して高濃度ＮＭＰを分離し、更に塔底部において高濃度ＮＭＰから高沸成分を除去して高純度ＮＭＰを精製し、当該高純度ＮＭＰを中段部からサイドカット液として取出可能に構成されたサイドカット方式の蒸留塔であり、純度９９．９ｗｔ％以上の高純度ＮＭＰを約８５％の回収率で得ることができる。そして、自動処理機能として、連続処理運転を開始する際、蒸留塔を定常状態に調整するための減圧運転、循環運転を順次に行って連続処理運転を開始するスタートアップ機能と、連続処理運転の際、原料タンク及び製品タンクの液面に応じて再び循環運転に切り替える運転モード切替機能とを付加することにより、処理量や原料中の水分量の変動に対応して、簡単かつ安全に稼働できるようにしている（特許文献１参照）。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００４】
【特許文献１】国際公開第２０１２／１２０６６６号パンフレット
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００５】
ところで、オンサイトでＮＭＰを精製する蒸留装置においては、高純度ＮＭＰを精製することに加えて、回収率を一層高めることが重要である。本発明の目的は、リチウムイオン二次電池の電極製造工程などから回収される使用済みのＮＭＰをオンサイトで再生可能

な蒸留装置であって、原料中の水分濃度や処理量の変動に拘わらず、簡単かつ安全にＮＭＰを精製でき、しかも、回収率を一層高めることができるＮＭＰの蒸留装置を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【０００６】

本発明においては、装置の小型化を図るため、サイドカット方式の１塔式蒸留塔を採用すると共に、蒸留塔の塔頂部において原料ＮＭＰから軽沸成分含有の水を除去して高濃度ＮＭＰを分離し、更に蒸留塔の塔底部において高濃度ＮＭＰから高沸成分を除去して高純度ＮＭＰを精製し、不純物の一層少ない気化状態の高純度ＮＭＰを蒸留塔の中段部よりサイドカット蒸気として取り出してこれを凝縮器で液化することにより、高純度ＮＭＰの回収率を一層高めるようにした。そして、凝縮器から製品タンクへの高純度ＮＭＰの抜出し量を流量制御手段により調節し、サイドカット蒸気の取出し量の変動に応じて凝縮器での凝縮量をコントロールすることにより、蒸留塔の塔底部における液面高さを一定範囲に保持し、これによって蒸留塔における安定した運転を実現した。

【０００７】

すなわち、本発明の要旨は、軽沸成分および高沸成分を不純物として含有する使用済みのＮＭＰを精製するＮＭＰの蒸留装置であって、被処理液として使用済みのＮＭＰを貯蔵する原料タンクと、当該原料タンクから供給された被処理液を蒸留して高純度ＮＭＰを精製する蒸留塔と、当該蒸留塔で得られた高純度ＮＭＰを貯蔵する製品タンクとを備え、蒸留塔が、濃度９９ｗｔ％以上の高濃度ＮＭＰと軽沸成分含有の水とに分離する塔頂部、および、濃度９９．９ｗｔ％以上の高純度ＮＭＰと高沸成分含有の高濃度ＮＭＰとに分離する塔底部からなり、かつ、中段部からサイドカット蒸気として高純度ＮＭＰを取出可能に構成されたサイドカット方式の蒸留塔であり、当該蒸留塔の後段には、サイドカット蒸気として取り出された高純度ＮＭＰを凝縮する凝縮器と、蒸留塔の塔底部における液面高さに基づいて凝縮器から製品タンクへの高純度ＮＭＰの液の抜出し量を調節する流量制御手段とが設けられていることを特徴とするＮＭＰの蒸留装置に存する。

【発明の効果】

【０００８】

本発明に係るＮＭＰの蒸留装置によれば、蒸留塔の塔頂部において軽沸成分含有の水を除去して高濃度ＮＭＰを分離し、更に蒸留塔の塔底部において高沸成分を除去して高純度ＮＭＰを分離精製し、蒸留塔の中段部から高純度ＮＭＰをサイドカット蒸気として取出してこれを凝縮器で液化するため、ＮＭＰの回収率を一層高めることができ、そして、蒸留塔の塔底部における液面高さに基づいて流量制御手段により凝縮器からの高純度ＮＭＰの液の抜出し量を調節し、蒸留塔の塔底部における液面高さを一定範囲に保持できるため、処理量や原料中の水分量の変動に拘わらず安定した運転が可能である。

【図面の簡単な説明】

【０００９】

【図１】本発明に係るＮＭＰの蒸留装置の主要部の構成例を示すフロー図である。

【図２】図１の蒸留装置における蒸留塔中段部の構造を示す部分図であり、分図（ａ）は蒸留塔中段部の縦断面図、分図（ｂ）は蒸留塔中段部の水平断面図である。

【図３】図１の蒸留装置における凝縮器および液の抜出し量を調節する流量制御手段を示すフロー図である。

【発明を実施するための形態】

【００１０】

本発明に係るＮＭＰの蒸留装置（以下、「蒸留装置」と言う。）の一実施形態を説明する。本発明において、「ＮＭＰ」とは、Ｎ－メチル－２－ピロリドン及びこれを主成分とする水溶液を言う。また、被処理液である使用済みのＮＭＰ（以下、「原料ＮＭＰ」と言う。）に含まれる不純物としては、水およびＮＭＰの各沸点の中間に沸点がある蟻酸などの軽沸成分、ならびに、γ－ブチルラクトン（ＧＢＬ）、ｎ－メチルスクシンイミド等のＮＭＰ由来の高沸成分が挙げられる。

【００１１】
本発明の蒸留装置は、軽沸成分および高沸成分を不純物として含有する原料ＮＭＰを精製する自動運転可能な１塔式の装置であり、図１に示す様に、概略、被処理液として原料ＮＭＰを貯蔵する原料タンク４１と、当該原料タンクから供給された被処理液を蒸留して高純度ＮＭＰを精製するサイドカット方式の蒸留塔１と、当該蒸留塔から得られた高純度ＮＭＰを一旦回収し且つ分析用の試料を採取する第１のチェックドラム３１及び第２のチェックドラム３２と、これらチェックドラムに回収された高純度ＮＭＰを製品として貯蔵する製品タンク４２と、蒸留塔１の塔底部から回収された高沸成分含有の高濃度ＮＭＰ（廃液）を貯蔵する廃液タンク４３を備えている。
【００１２】
原料タンク４１は、例えばリチウムイオン二次電池の電極製造工程から排出される例えば濃度９５ｗｔ％以下、通常は濃度７０～９０ｗｔ％程度の原料ＮＭＰを貯蔵する容器であり、連続して効率的に蒸留処理を行うために設けられる。原料タンク４１には、電極製造工程などから原料ＮＭＰを当該原料タンクへ送り込む流路と共に、原料ＮＭＰを被処理液として蒸留塔１へ供給する原料供給用の流路９０が接続される。図中の符号６１は原料供給ポンプを示し、符号７４は流量調整弁を示す。
【００１３】
蒸留塔１は、供給された原料ＮＭＰを蒸留精製するサイドカット方式の蒸留塔であり、濃度９９ｗｔ％以上の高濃度ＮＭＰと軽沸成分含有の水とに分離する塔頂部、および、濃度９９．９ｗｔ％以上の高純度ＮＭＰと高沸成分含有の高濃度ＮＭＰとに分離する塔底部からなり、そして、中段部からサイドカット蒸気として高純度ＮＭＰを取出可能に構成される。蒸留塔１は、従来周知の蒸留塔、すなわち、不規則または規則充填物が空塔内に装填された充填塔、多孔板トレイ等の気液接触用のトレイ（棚段）が空塔内に多数設置された棚段塔などによって構成される。
【００１４】
蒸留塔１は、処理すべき原料ＮＭＰが上記の流路９０を通じて塔中段上部に供給される様になされている。そして、蒸留塔１の塔底部には、原料ＮＭＰを加熱蒸発させるため、リボイラー６７を含む炊上げ機構が付設される。斯かる炊上げ機構は、蒸留塔１の塔底部の原料ＮＭＰを炊き上げる機構であり、原料ＮＭＰを水蒸気などの熱媒体との熱交換により加熱蒸発させるリボイラー６７と、塔底部から原料ＮＭＰを抜き出してリボイラー６７に供給し且つ当該リボイラーで蒸気化されたＮＭＰを再び塔底部に戻す塔底液循環用の流路９１及び廃液抜出しポンプ６５とから成る。
【００１５】
リボイラー６７としては、複数の伝熱管によって多数の流路が構成された多管式熱交換器などが使用できる。そして、流路９１のリボイラー６７よりも上流側には、蒸留塔１の塔底部を循環する塔底液の一部、すなわち、蒸留塔１で濃縮された高濃度ＮＭＰを廃液として廃液タンク４３へ供給する流路９６が分岐して設けられる。上記の高濃度ＮＭＰは、過酸化物の濃縮を防止する目的で塔底部から排出される。
【００１６】
蒸留塔１の塔頂部には、分離された蒸気を凝縮する凝縮器３０が設けられる。凝縮器３０としては、通常、多数の流路を構成する複数の伝熱管または伝熱板に冷媒が流れ且つ凝縮性蒸気（蒸留分離された蒸気）を通すことにより斯かる凝縮性蒸気を液化する多管式、スパイラル式、プレート式、二重管式などの凝縮器が使用される。凝縮器３０の底部には、不純物の軽沸成分を含有する凝縮水を留出液として系外に排出する流路９２が設けられる。流路９２は、軽沸成分を含有する凝縮水を排水タンク２へ送る流路である。
【００１７】
排水タンク２には、一旦貯留した蒸留塔１の留出液を蒸留塔１の上段へ戻すための流路９３、ポンプ６６及び流路９４が設けられる。そして、流路９４には、後述する循環運転の際に、排水タンク２に貯留した留出液を原料タンク４１へ戻すための流路１００が分岐して設けられる。更に、上記の流路１００には、連続運転の際に排水タンク２に貯留した

留出液を系外に排出するための流路１０１が分岐して設けられる。なお、塔頂には、蒸留塔１の塔内を減圧し、また、不活性ガスを供給するため、後述する流路８０が接続される。

【００１８】

上記の炊上げ機構の塔底液循環用の流路には、蒸留塔１の塔底部を循環する高濃度ＮＭＰの一部、すなわち、不純物の高沸成分を含んだ塔底液を缶出液として抜き出すための流路９６が分岐して設けられる。そして、流路９６の下流側には、抜き出された高濃度ＮＭＰを冷却するための廃液クーラー３５と、冷却された高濃度ＮＭＰを廃液タンク４３に送液する流路９７と、廃液タンク４３に一旦貯蔵された廃液である高濃度ＮＭＰを適宜系外に取り出すための流路９８が設けられる。なお、符号７８は缶出液の流量を制御する流量調整弁を示し、符号６４は廃液排出用のポンプを示す。

【００１９】

本発明においては、より不純物の少ない気化状態の高純度ＮＭＰを取り出し、ＮＭＰの回収率を向上させる。そのため、本発明の蒸留装置では、蒸留塔として、その中段部からサイドカット蒸気として高純度ＮＭＰを取出可能に構成されたサイドカット方式の蒸留塔１が使用される。そして、蒸留塔１の後段（下流側）には、サイドカット蒸気として取り出された高純度ＮＭＰを凝縮する凝縮器６８が設けられる。

【００２０】

図２に示すように、蒸留塔１の中段部は、塔頂部で分離して得られる高濃度ＮＭＰを補集するコレクタ１２と、当該コレクタで集められた液体の高濃度ＮＭＰを貯留する堰１３と、当該堰に溜められた高濃度ＮＭＰを還流液として塔底部に供給するディストリビュータ１４とを備えている。符号１１は、各々、蒸留操作を安定させるための充填物を示す。本発明では、塔底部で還流液を更に蒸留し、得られる高純度ＮＭＰを蒸気で取り出すため、蒸留塔１の中段部には、凝縮器６８に至るサイドカット蒸気取出用の流路９５ａが接続され、蒸留塔１の内周部のサイドカット蒸気取出用の流路９５ａの接続部分には、液の流入を防止するため、下端が開放された箱状の液除けカバー１５が付設される。液除けカバー１５は、底面および一側面が開放された略直方体の箱状の覆い部材であり、例えば上記の堰１３の上方に配置される。

【００２１】

凝縮器６８は、図３に示すように、蒸気として得られた高純度ＮＭＰを凝縮すると共に、液化した高純度ＮＭＰを所定量貯留可能な構造の凝縮器が使用される。斯かる凝縮器６８としては、蒸留塔１の塔頂部におけるのと同様に、多数の流路を構成する複数の伝熱管または伝熱板に冷媒が流れ且つ被処理物である凝縮性蒸気（高純度ＮＭＰの蒸気）を通すことにより当該凝縮性蒸気を液化する凝縮器を使用できるが、通常は、液面変動を緩衝するために多管式の凝縮器が使用される。

【００２２】

更に、蒸留装置においては、原料の変動、換言すれば、処理量や原料中の水分量の変動（ＮＭＰの濃度の変動）により、サイドカット蒸気として取り出される高純度ＮＭＰの量も変動するが、本発明では、安定した蒸留を行うため、凝縮器６８の後段（下流側）の流路９５には、蒸留塔１の塔底部における液面高さに基づいて凝縮器６８から製品タンク４２への高純度ＮＭＰの液の抜出し量を調節する流量制御手段が設けられる。具体的には、斯かる流量制御手段としては、通常は流量調整弁７７で構成され、当該流量調整弁による流量制御により、蒸留塔１の塔底部における液面高さを一定範囲に保持するようになされている。換言すれば、流量調整弁７７は、蒸留塔１の塔底部に付設された液面計５２の信号を検出し、後述する制御装置によるカスケード制御により、蒸留塔１の塔底部における液面高さを略一定に保持するように開度を調節され、その結果、蒸留塔１からのサイドカット蒸気の取出し量の変動に応じて凝縮器６８での凝縮量をコントロールする機能を発揮する。

【００２３】

更に、図３に示すように、凝縮器６８においては、その容器の上部に流路９５ａを通じ

て蒸気が導入され、容器の下部から流路９５を通じて液体の高純度ＮＭＰが取り出されるが、凝縮器６８内での液面を安定させ且つ凝縮器６８から送り出される高純度ＮＭＰを過冷却するため、凝縮器６８の下流側の流路９５の一部が立上がり部９５ｃとして構成される。そして、液化された高純度ＮＭＰを取り出す流路９５は、第１のチェックドラム３１及び第２のチェックドラム３２に接続される。

【００２４】

上記の第１のチェックドラム３１及び第２のチェックドラム３２は、蒸留塔１から得られた高純度ＮＭＰの純度を分析し、製品としての可否を判別するために設けられる。図示しないが、第１のチェックドラム３１と第２のチェックドラム３２は、これらの間で上記の流路９５に介装された切替弁により、交互に高純度ＮＭＰを受け入れる様になされている。

【００２５】

なお、蒸留塔１の塔頂には、当該蒸留塔の塔内を減圧し、また、当該蒸留塔へ不活性ガスを供給するため、後述する流路８２が接続されている。更に、第１のチェックドラム３１及び第２のチェックドラム３２には、容器内を減圧し、また、不活性ガスを供給するため、後述する流路８３，８４が接続されている。

【００２６】

また、精製された高純度ＮＭＰを取り出すため、上記の第１のチェックドラム３１には流路８６が接続され、第２のチェックドラム３２には流路８７接続されており、これら流路８６，８７は、製品抜出しポンプ６２及び流路８８を介して製品タンク４２に接続される。図示しないが、流路８６と流路８７には、各々、開閉弁が付設されており、第１のチェックドラム３１及び第２のチェックドラム３２から製品タンク４２へ高純度ＮＭＰを切り替えて送り出す様になされている。更に、流路８８には、後述する循環運転の際に、蒸留塔１の中段部から取り出した第１のチェックドラム３１及び第２のチェックドラム３２内の高純度ＮＭＰを原料タンク４１へ戻すための流路９９が分岐して設けられる。製品タンク４２は、高純度ＮＭＰを貯留する容器であり、必要に応じて高純度ＮＭＰを例えば電池の製造工程に製品供給ポンプ６３及び流路８９を通じて供給される様になされている。

【００２７】

本発明の蒸留装置においては、通常の蒸留と同様に、減圧条件下で蒸留操作を行うため、系内を真空引きする減圧ラインが付設され、また、酸素の混入を防ぐと共に系内の圧力を調整するため、系内に窒素ガス等の不活性ガスを供給する不活性ガスラインが付設される。

【００２８】

具体的には、蒸留塔１の塔頂には、窒素ガス供給設備から伸長され且つ圧力調整弁７１が介装された流路８０が接続される。また、流路８０には、流路８２が接続され、前述の流路８３，８４が、流路８２から分岐されて第１のチェックドラム３１及び第２のチェックドラム３２に接続される。更に、流路８２の先端は、系内を真空引きするための真空ポンプ３４に繋ぎ込まれる。流路８５は、真空ポンプ３４の排気用の流路である。

【００２９】

本発明の蒸留装置においては、蒸留塔１における蒸留操作を制御し、蒸留塔１の塔底部における液面高さを一定範囲に制御するため、例えば、蒸留塔１の中段部の充填層には温度計５１が付設され、塔底部には上記の液面計５２が付設される。そして、蒸留プログラムが搭載された制御装置により、予め設定された処理条件および上記の温度や液面の検出機器からの検出信号に基づき、炊上げ機構の作動、各流路の開閉、切替、流量調整などを制御する様に構成される。

【００３０】

更に、本発明の好ましい態様においては、上記の制御装置による自動処理機能として、減圧運転、循環運転を順次に行って定常状態に調整した後に連続処理運転を開始するスタートアップ機能、連続処理運転から循環運転に切り替える運転モード切替機能、および、自動停止機能を発揮する様に構成される。以下、サイドカット蒸気取出し方式による本発

明の蒸留装置の運転方法ならびに当該蒸留装置によるＮＭＰの精製方法の一実施例を説明する。

【００３１】

［減圧運転］

制御盤からの運転開始操作により、先ず、減圧運転として、真空ポンプ３４を稼働させ、流路８０，８２，８３，８４を通じて蒸留塔１、第１のチェックドラム３１及び第２のチェックドラム３２を所定圧力まで減圧する。その際、系内を例えば１００ｔｏｒｒ以下まで一旦真空引きした後、窒素ガス供給設備から流路８０を通じて蒸留塔１、第１のチェックドラム３１及び第２のチェックドラム３２へ微量の窒素ガスを供給し、これら機器内の圧力を一定圧力に保持する。上記の減圧運転では、各機器内の温度上昇によって副生物が発生するのを防止するため、例えば、蒸留塔１の圧力は、圧力調整弁７１の制御により１００ｔｏｒｒに設定し、第１のチェックドラム３１及び第２のチェックドラム３２の圧力は、１００ｔｏｒｒに設定する。

【００３２】

［循環運転］

減圧運転の後は、直ちに蒸留処理は行わずに、蒸留塔１に予め収容したメイキャップ液を使用して全還流運転を行い、系内を安定化させる。これにより、蒸留塔１を定常状態に調整し、次の連続処理運転へ円滑に移行することが出来る。なお、還流比を調整し、回収率を９０％程度に設定することにより、純度９９．９ｗｔ％以上の高純度ＮＭＰを得ることができる。

【００３３】

具体的には、先ず、蒸留塔１のリボイラー６７にスチームを供給し、炊上げ機構を稼働させて加熱を開始する。スチーム流量は、例えば４０分程度かけて設計流量まで徐々に増やす。その際、蒸留塔１の塔底部充填層および塔頂部充填層においては温度変化がさほど大きくなく、塔底部や塔頂部の温度を検出して炊上げ機構を制御しようとすると、追従性が悪く、中段部の液中の水分濃度を一定に保つことができない。

【００３４】

そこで、循環運転では、温度変化のある蒸留塔１の中段部充填層の温度を温度計５１で検出し、リボイラー６７のスチーム流量をカスケード制御することにより、中段部充填層の温度を例えば１２０～１３０℃に維持し、中段部から取り出すサイドカット蒸気中の水分濃度を一定にすることができる。これにより、蒸留塔１への原料ＮＭＰの供給量の変動および原料ＮＭＰの濃度の変動、換言すれば、水分量の変動に対応させて最適な加熱を行うことが出来る。その結果、原料ＮＭＰの組成の顕著な変化にも対応でき、また、サイドカット部のＮＭＰ中の水分濃度および塔頂部の水中のＮＭＰ濃度を共に低下させ、分離効率を向上させることができる。すなわち、循環運転（全還流運転）により定常状態とする際、蒸留塔１においては、温度計５１で検出される温度がＮＭＰの沸点に相当する温度となる様に、リボイラーのスチーム流量を制御する。

【００３５】

引き続いて、蒸留塔１を稼働させた状態において、原料ＮＭＰを連続供給し、蒸留塔１の塔頂部の留出液および蒸留塔１の中段部のサイドカット蒸気を原料タンク４１へ戻す循環操作を行い、予め設定された自動運転データの設定値の微調整を行う。これにより、系内を最適な運転条件に調整することが出来る。

【００３６】

具体的には、先ず、原料ＮＭＰの連続供給を開始する。原料ＮＭＰの供給では、蒸留塔１への急激な供給により運転が乱れない様に、流量調整弁７４の開度を徐々に上げ、例えば９０分かけて設計流量にする。一方、蒸留塔１において連続留出を開始する。その際、流量調整弁７５の開度を約１５分かけて徐々に所定流量にすることにより、還流比の急激な変化による塔内の乱れを抑制する。蒸留塔１の還流比は還流分配機構の操作により調整する。詳しくは、蒸留塔１の塔頂部から排出されて排水中間タンク２に貯留された軽沸成分含有の水は、ポンプ６６を使用し且つ流量調節弁７５の開度を調節することにより、流

路９４を通じて塔頂部へ全還流する。その後、系内を安定させるため、排水中間タンク２に貯留された塔頂部の留出液は、流量調節弁７９の開度を調節し、流路１００を通じて原料タンク４１へ戻すことにより、蒸留塔１の塔頂部への還流量を調節する。

【００３７】

次いで、蒸留塔１の中段部においてサイドカット蒸気の連続抜出しを開始し、サイドカット蒸気を凝縮器６８で液化する。その際、流量調整弁７７の開度を約１５分かけて徐々に所定流量まで調節することにより、サイドカット抜出量の急激な変化による塔内の乱れを抑制する。そして、蒸留塔１において液面計５２で塔底部の液面を検出し、流量調整弁７７の開度を調節し、蒸留塔１の塔底部の液面高さを一定範囲に制御する。その場合、塔底部の液面が基準の上限高さよりも高くなった場合は流量調整弁７７の開度を大きくし、凝縮器６８からの抜出し量を増やして凝縮器６８での凝縮量を増大させ、また、塔底部の液面が基準の下限高さよりも低くなった場合は流量調整弁７７の開度を小さくし、凝縮器６８からの抜出し量を減らして凝縮器６８での凝縮量を減少させることにより、塔底部における液面を制御する。

【００３８】

凝縮器６８で液化された高純度ＮＭＰは、流路９５を通じて第１のチェックドラム３１及び第２のチェックドラム３２に受け入れる。そして、得られた高純度ＮＭＰは、原料中のＮＭＰ濃度を一定にし、系内の濃度分布を一定に保つため、第１のチェックドラム３１及び第２のチェックドラム３２から流路８６，８７及び流路９９を通じて原料タンク４１へ戻す。また、蒸留塔１の塔底部において缶出を開始する。その際、蒸留塔１への供給流量に基づいて流量調整弁７８を比率制御し、流路９６を通じて缶出液として供給流量の１０ｗｔ％程度を過酸化物の濃縮を抑制するために廃液として抜き出す。

【００３９】

上記の様に、循環運転により運転条件を最適な条件に調整する。そして、蒸留塔１の中段部から得られた高純度ＮＭＰの送液先を原料タンク４１から例えば製品タンク４２に切り替え、連続処理運転を開始する。すなわち、本発明の蒸留装置においては、自動処理機能として、予め、蒸留塔１において循環運転を行い、原料タンク４１の原料ＮＭＰ（被処理液）を蒸留塔１へ供給し且つ蒸留塔１の塔頂部の留出液および中段部から得られた高純度ＮＭＰを原料タンク４１へ戻すことにより、蒸留塔を定常状態に調整し、次いで、連続処理運転を開始するスタートアップ機能を備えている。斯かる機能により、原料ＮＭＰの供給量の変動や組成の変動に完全に適応した定常状態に系内を調整でき、円滑に連続処理運転に移行できる。

【００４０】

［連続処理運転］

連続処理運転においては、蒸留塔１の塔頂部の留出液（軽沸成分含有の水）は流路９２及び排水中間タンク２を通じて系外に排出し、蒸留塔１から得られた高純度ＮＭＰは流路９５を通じて第１のチェックドラム３１及び第２のチェックドラム３２に一旦貯蔵し、蒸留塔１の塔底部の缶出液（高沸成分含有の高濃度ＮＭＰ）は流路９６、廃液クーラー３５、流路９７を介して廃液タンク４３に貯蔵する。

【００４１】

蒸留塔１の中段部からサイドカット蒸気として取り出され、凝縮器６８で液化される高純度ＮＭＰは、第１のチェックドラム３１と第２のチェックドラム３２に対して交互に切り替えて貯蔵される。その際の第１のチェックドラム３１と第２のチェックドラム３２の切替えは、これらチェックドラム間の流路９５に介装された切替弁（図示省略）を各チェックドラム３１，３２に付設された液面計（図示省略）に基いて制御することにより自動で行う。

【００４２】

例えば、第１のチェックドラム３１に一定量（例えば容器の内容積の８０ｗｔ％相当量）の高純度ＮＭＰが貯液された際、流路９５からの高純度ＮＭＰの送液を第２のチェックドラム３２に切り替えると共に、流路８６の開閉弁（図示省略）を開き、製品抜出しポン

プ６２を起動してミニマムフロー運転を行い、第１のチェックドラム３１内のＮＭＰの濃度を均一にする。そして、次の第２のチェックドラム３２が満液になる前に、第１のチェックドラム３１の高純度ＮＭＰ（製品）の純度を分析し、純度が所期の規格に適合している場合には流路８８を介して製品タンク４２へ高純度ＮＭＰを移送する。また、第２のチェックドラム３２に貯液した場合も同様に、一定量の高純度ＮＭＰが貯液された際、流路９５において切替操作を行うと共に、流路８７の開閉弁（図示省略）を開き、製品抜出しポンプ６２によりミニマムフロー運転を行ってＮＭＰ濃度を均一化し、そして、次の第１のチェックドラム３１が満液になる前に高純度ＮＭＰ（製品）の純度を分析し、純度が所期の規格に適合している場合には製品タンク４２へ高純度ＮＭＰを移送する。

【００４３】

なお、高純度ＮＭＰの純度分析は、各チェックドラム３１及び３２から試料採取流路（図示省略）を通じて高純度ＮＭＰの一部を採取し、ガスクロマトグラフィーを使用して行う。また、純度が所定の規格に達していない場合には、流路９９を通じて各チェックドラム３１及び３２のＮＭＰを原料タンク４１へ戻す。他方、廃液タンク４３に貯蔵された廃液（高沸成分含有の高濃度ＮＭＰ）は、適宜、廃液排出ポンプ６４及び流路９８を介して系外のドラム缶またはローリー車へ排出される。

【００４４】

［運転切替］

また、連続処理運転においては、電極の製造プロセスの変動により処理量や原料ＮＭＰ中の水分量が変動し、原料タンク４１の原料ＮＭＰの貯蔵量や、製品タンク４２の製品量（高純度ＮＭＰの貯蔵量）が変化する場合がある。そこで、連続処理運転において原料タンク４１の原料ＮＭＰの貯蔵量が減少した場合、または、製品タンク４２の高純度ＮＭＰの貯蔵量が増加した場合には、運転を停止せずに、待機運転として、再び前述の循環運転へ移行させる。

【００４５】

すなわち、本発明の蒸留装置においては、自動処理機能として、連続処理運転において原料タンク４１の液面が所定高さまで低下した場合または製品タンク４２の液面が所定高さまで上昇した場合、再び循環運転に切り替える運転モード切替機能を備えている。原料タンク４１の液面高さ（下限高さ）は、当該タンクの内容積の例えば２０ｗｔ％相当量に対応する高さに予め設定され、製品タンク４２の液面高さ（上限高さ）は、当該タンクの内容積の例えば９０ｗｔ％相当量に対応する高さに予め設定される。

【００４６】

更に、上記の運転モード切替機能は、第１のチェックドラム３１及び第２のチェックドラム３２の液面を検出して運転を切り替える様になされていてもよい。すなわち、好ましい態様において、運転モード切替機能は、連続処理運転において上記の様に原料タンク４１の液面が所定高さまで低下した場合、製品タンク４２の液面が所定高さまで上昇した場合、または、第１のチェックドラム３１若しくは第２のチェックドラム３２の液面が所定高さまで上昇した場合、再び循環運転に切り替える様になされている。

【００４７】

上記の様に連続処理運転中に循環運転へ移行した後は、前述した様に、蒸留塔１の各運転条件を自動で調整できる。そして、原料タンク４１、製品タンク４２、第１のチェックドラム３１及び第２のチェックドラム３２の液面が許容範囲にあるか否かを判別し、許容範囲にある場合には、再び自動連続処理運転に移行する。本発明においては、運転モード切替機能により、原料ＮＭＰの処理量や原料ＮＭＰ中の水分量の変動に対応でき、安全に且つ安定して高純度のＮＭＰを精製することが出来る。

【００４８】

［運転停止］

上記の様な連続処理運転において、制御盤からの運転停止操作を行った場合、または、異常発生の検出によりインターロックが作動した場合（緊急停止の場合）には、予め設定されたプログラムに基づき、以下の手順に従って装置が自動停止する。すなわち、装置の

運転停止では、先ず、蒸留塔１の炊上げ機構のリボイラー６７へのスチームの供給を停止し、これにより、蒸留塔１において、留出液、サイドカット蒸気および缶出液の抜出しを停止させる。次いで、原料供給ポンプ６１、製品抜出しポンプ６２及び真空ポンプ３４を含む全てのポンプを停止させた後、真空ブレイクを行い、系内を窒素により約大気圧まで昇圧する。

【００４９】

すなわち、本発明の蒸留装置においては、自動処理機能として、運転停止操作または緊急停止操作により、蒸留塔１におけるリボイラーの稼働、原料タンクからの被処理液の供給、ならびに、蒸留塔からの留出液、サイドカット蒸気、缶出液の抜出しを停止し、蒸留塔１に不活性ガスを供給してこれらの塔内圧力を均等にする自動停止機能を備えている。本発明においては、上記の様な自動停止機能を備えていることにより、蒸留塔１の塔内組成を運転停止時の状態に保持することが出来、再度、運転を行う際、各塔内の組成が乱れず、一層円滑に起動が可能である。

【００５０】

本発明の蒸留装置においては、上記の様に、蒸留塔１の塔頂部において軽沸成分が含まれる水を除去して高濃度ＮＭＰを精製し、蒸留塔１の塔底部において高沸成分を除去し、蒸留塔１の中段部から不純物の一層少ない気化状態の高純度ＮＭＰをサイドカット蒸気として取り出し、これを凝縮器６８で液化するため、ＮＭＰの回収率を９０％以上まで向上させることができる。そして、蒸留塔１の塔底部における液面高さに基づいて流量制御手段としての流量調整弁７７により凝縮器６８からの高純度ＮＭＰの液の抜出し量を調節し、蒸留塔１の塔底部における液面高さを一定範囲に保持できるため、処理量や原料中の水分量の変動に拘わらず安定した運転を行うことができる。

【００５１】

更に、本発明の蒸留装置においては、自動処理機能として、蒸留塔１において減圧運転、循環運転を順次に行って定常状態に調整した後に連続処理運転を開始するスタートアップ機能、ならびに、連続処理運転の際に原料タンク４１及び製品タンク４２の各液面を検出し、原料ＮＭＰの供給量や原料ＮＭＰ中の水分量の変動に対応して循環運転に切り替える運転モード切替機能を備えているため、高度な熟練技術を必要とすることなく、自動運転により、簡単かつ安全にオンサイトでＮＭＰを精製することが出来る。

【００５２】

なお、本発明の蒸留装置においては、蒸留塔１及びその付属機器を除き、原料タンク４１、製品タンク４２、廃液タンク４３及びこれらに付随する機器類は、従来使用されていたものを使用できる。また、本発明においては、例えば電極製造工程から排出される原料ＮＭＰを原料タンク４１に供給する流路、または、原料タンク４１から蒸留塔１に原料ＮＭＰを供給する流路９０に対し、耐酸性を有するセラミック膜のユニットを配置し、セラミック膜によって原料ＮＭＰを脱水処理することにより、蒸留塔１における負荷を低減することができる。すなわち、セラミック膜で原料ＮＭＰの水分を予め除去した場合には、炊き上げ及び留出液の冷却に必要なエネルギーコストを大幅に削減でき、しかも、一層高純度のＮＭＰを精製することができる。

【実施例】

【００５３】

［実施例］

図１～３に示す本発明の蒸留装置を使用し、上記の蒸留操作を行い、使用済みのＮＭＰを原料として高純度ＮＭＰを精製するシミュレーションを実施した。シミュレーションにおいては、蒸留塔１として、内容積約５０m^3の蒸留塔を設置し、凝縮器６８として、伝熱面積約３５m^2の多管式の凝縮器を配置し、蒸留塔１からサイドカット蒸気を取り出して凝縮器６８で液化し、そして、純度９９．９％のＮＭＰを回収する操作を行い、その回収率を確認した。

【００５４】

原料である使用済みのＮＭＰは、ＮＭＰ濃度８０．０ｗｔ％、H_2O濃度２０．０ｗｔ

％、ＨＥ濃度５００～６００ｐｐｍとした。そして、原料タンク４１から蒸留塔１への原料（使用済みのＮＭＰ）を１５００ｋｇ／ｈｒで供給し、連続運転によりＮＭＰを精製した結果、ＮＭＰ濃度９９．９ｗｔ％、$Ｈ_2Ｏ$濃度１００ｐｐｍの高純度ＮＭＰを９０％の回収率で得ることが確認できた。

【００５５】

［比較例］

蒸留塔１からサイドカット液を取り出す方式で同様の蒸留操作を行い、同様の使用済みのＮＭＰを原料として高純度ＮＭＰを精製するシミュレーションを実施した。サイドカット液を冷却する目的で、凝縮器６８に代えて簡易型クーラーを配置した以外、実施例と同様の条件で高純度ＮＭＰを精製した。その結果、ＮＭＰ濃度９９．９ｗｔ％、$Ｈ_2Ｏ$濃度１００ｐｐｍの実施例と同様の組成の高純度ＮＭＰの回収率は８５％であった。

【産業上の利用可能性】

【００５６】

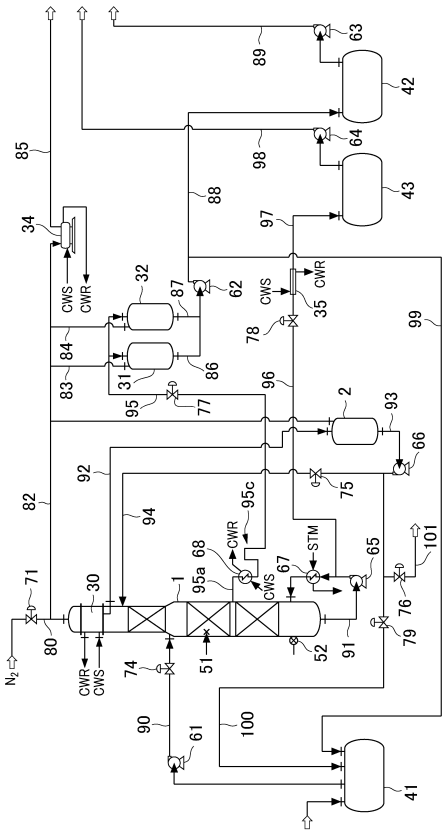
本発明のＮＭＰの蒸留装置は、高度な熟練技術を必要とすることなく、また、原料中の水分濃度や処理量の変動に拘わらず、簡単かつ安全にオンサイトでＮＭＰを精製できるため、リチウムイオン二次電池の電極製造工程などから回収される使用済みのＮＭＰを再生するのに好適である。

【符号の説明】

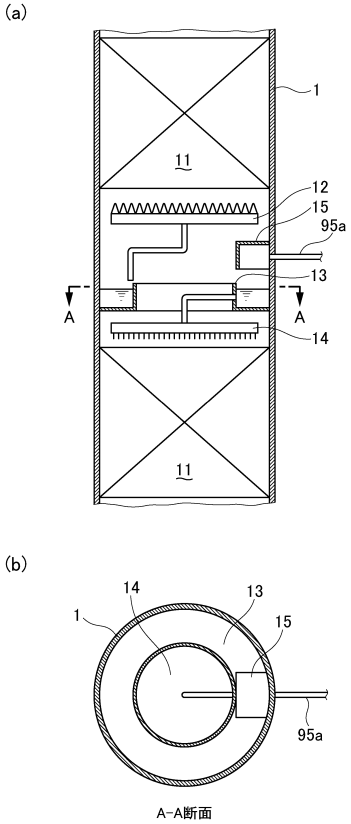
【００５７】

１　：蒸留塔
１１：充填物
１２：コレクタ
１３：堰
１４：ディストリビュータ
１５：液除けカバー
２　：排水中間タンク
３０：凝縮器
３１：第１のチェックドラム
３２：第２のチェックドラム
３４：真空ポンプ
３５：廃液クーラー
４１：原料タンク
４２：製品タンク
４３：廃液タンク
５１：温度計
５２：液面計
６１：原料供給ポンプ
６２：製品抜出しポンプ
６３：製品供給ポンプ
６４：廃液排出ポンプ
６５：廃液抜出しポンプ
６６：排水抜出しポンプ
６７：リボイラー
６８：凝縮器
７１：圧力調整弁
７４～７９：流量調整弁
８０～１０１：流路
９５ｃ：立上がり部

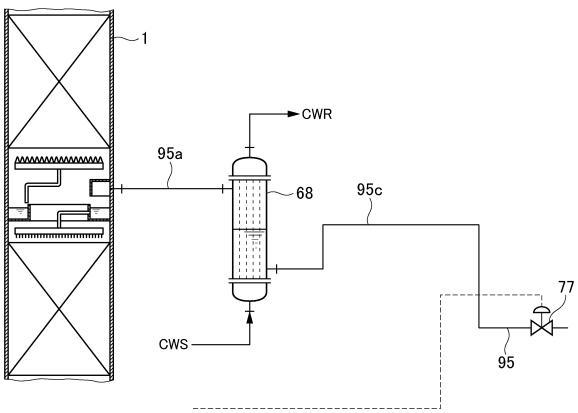
【図１】


89
63
42
85
98
64
43
88
97
34
CWS
CWR
32
87
62
CWS
35
CWR
99
78
84
86
31
83
95
77
96
2
93
66
92
75
82
94
95c
CWR
68
STM
65
101
71
30
1
95a
CWS
67
76
80
74
51
52
91
79
N_2
CWR
CWS
90
61
100
41

【図２】


(a)
1
11
12
15
95a
13
A
A
14
11
(b)
14
13
1
15
95a
A-A断面

【図３】


1
CWR
95a
68
95c
77
CWS
95

フロントページの続き

(72)発明者　工藤　かおり
岡山県倉敷市潮通３　三菱ケミカルエンジニアリング株式会社内

審査官　佐溝　茂良

(56)参考文献　国際公開第２０１２／１２０６６６（WO，Ａ１）
特開２０１１－０５６４８４（ＪＰ，Ａ）
特開平０８－１０９１６７（ＪＰ，Ａ）
工場操作シリーズ　増補　蒸留，株式会社　化学工業社，１９９２年　7月３１日，第１１５－１１７頁

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０７Ｄ　２０７／２６７
Ｂ０１Ｄ　　３／１４