

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4760677号
(P4760677)

(45) 発行日 平成23年8月31日(2011.8.31)

(24) 登録日 平成23年6月17日(2011.6.17)

(51) Int.Cl.

C O 1 B 15/023 (2006.01)

F 1

C O 1 B 15/023

T

請求項の数 6 (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2006-306767 (P2006-306767)
 (22) 出願日 平成18年11月13日 (2006.11.13)
 (65) 公開番号 特開2008-120631 (P2008-120631A)
 (43) 公開日 平成20年5月29日 (2008.5.29)
 審査請求日 平成21年10月13日 (2009.10.13)

(73) 特許権者 000004466
 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 100117891
 弁理士 永井 隆
 (72) 発明者 澤本 真次郎
 茨城県神栖市東和田35 三菱瓦斯化学株
 式会社鹿島工場内
 (72) 発明者 奥田 典和
 茨城県神栖市東和田35 三菱瓦斯化学株
 式会社鹿島工場内
 (72) 発明者 萩原 猪佐夫
 茨城県神栖市東和田35 三菱瓦斯化学株
 式会社鹿島工場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】アントラキノン法による過酸化水素の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

アントラキノン法による過酸化水素の製造方法において、作動溶液に蓄積する溶媒変性物を除去するために、(1)溶剤蒸留工程で得られた缶出液を水で洗浄して、有機相1と水相1に分離し、(2)分離した水相1を処理して溶媒変性物を除去することを特徴とする過酸化水素の製造方法。

【請求項 2】

分離した有機相1を作動液に添加する請求項1記載の製造方法。

【請求項 3】

分離した水相1を、溶媒変性物の分配係数が水より大きい有機溶媒で洗浄して、有機相2と水相2に分離し、有機相2を処理して溶媒変性物を除去する請求項1又は2に記載の製造方法。 10

【請求項 4】

溶媒変性物の分配係数が水より大きい有機溶媒がジクロロメタン及びクロロホルムからなる群から選ばれる一種以上である請求項3記載の製造方法。

【請求項 5】

分離した水相2を前記請求項3記載の有機溶媒を除去した後に、缶出液の洗浄に用いる請求項3又は4に記載の製造方法。

【請求項 6】

溶剤蒸留工程で得られた留出液を精製溶剤として再利用する請求項1～5のいずれかに

記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、作動溶液中に蓄積する不純物を除去して、効率的に過酸化水素を製造する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

現在、工業的な過酸化水素の製造は、アントラキノン類を反応媒体とする方法でアントラキノン法と呼ばれる。アルキル置換基を持つアントラキノンや、アルキル置換基を持つ5,6,7,8-テトラヒドロアントラキノン(以下、両者を「アントラキノン類」と称することがある)を有機溶媒に溶解した溶液は、作動溶液と呼ばれ、有機溶媒は、通常、非極性有機溶媒と極性有機溶媒の2種類の混合物が用いられる。

【0003】

アントラキノン法では、アントラキノン類を触媒の存在下で水素により還元する還元工程、生成したアントラヒドロキノン類を酸化してアントラキノン類に再度転化し、同時に過酸化水素を生成させる酸化工程、生成した過酸化水素を水で抽出する抽出工程から構成され、抽出後の作動溶液は、再び還元工程に戻され、循環プロセスを形成する。

【0004】

ここで、アントラキノン類が還元・酸化を繰り返すうちに、副生物が生成・蓄積し、過酸化水素の生産性を低下させる原因となっており、またプラントの安定運転の障害にもなっている。また、アントラキノン類の変性物だけではなく、作動溶液中の有機溶媒も変性物が生成され、生産性に悪影響が出ている。

【0005】

この問題に対し、種々の副生物の除去・再生方法が提案されている。特許文献1では、還元されたアントラキノン類にアルカリ水溶液で抽出操作を施し、過酸化水素生成に寄与しない無効アントラキノン類を除去する方法が記載されている。この方法のように薬品を用いて処理を行うと、大量のアルカリ廃液が発生する問題がある。

【0006】

特許文献2では、同様に薬品による処理を行なうものとして、アルミニウム、アンモニウム等のハロゲン化物の固体または水溶液を用い、100-170にて作動溶液を処理し、無効アントラキノン類を再生する方法が記載されている。特許文献3には、作動溶液をオゾンで処理し、ついでアルカリ金属水酸化物水溶液で抽出し、抽出分離後の作動溶液を活性アルミナまたは活性マグネシアと接触させる方法が記載されている。

【0007】

特許文献4では、作動溶液中の溶剤を分離する第1段蒸留、次いでアントラキノン類及びモノアントラセン系の軽質物質を分離する第2段蒸留をする際に、留出物の結晶化閉塞を防止する為に第2段蒸留の溜出蒸気を冷溶剤の液膜上で凝縮させることを特徴とする方法が記載されている。この作動溶液中には、溶剤、アントラキノン類、重質分解物(ポリアントラセン)、軽質分解物及び場合によってヒドロキシ化合物を含有するとしている。この方法では、軽質分解物はハイドロキノン類の溶解性助剤として有用であるので除去せず、有害な重質分解物のみを除去することを目的としている。

【0008】

以上のように、提案されている技術では、アントラキノン類単量体副生物やアントラキノン類の溶剤付加物、アントラキノン類の重合物など、アントラキノン類変性物を除去・再生する方法はあるものの、溶媒変性物を除去する方法は報告されていない。溶媒変性物は作動溶液の比重や粘度、表面張力等の物性を変化させてしまうため、作動溶液の還元・酸化・抽出工程の効率低下や安定運転への障害の原因となる。溶剤ロスの少ない環境に配慮したプラントでは、溶剤を環境に排出する量が極少量であり、溶媒変性物も排出されないので蓄積の問題が顕在化する。

10

20

30

40

50

【0009】

また、アントラキノン法では、抽出工程で得られた粗製過酸化水素水は、溶剤で洗浄され、溶解している作動溶液成分が除去され、次いで濃度調整を兼ねた蒸留工程において、溶解している有機成分が除去されている。しかし、この方法では、水溶性の極性溶媒変性物の除去が難しい問題がある。

【0010】

近年、半導体の集積度が上がる中で、洗浄剤として使われる過酸化水素への要求も厳しくなってきており、過酸化水素中の残留有機物の低減が望まれている。有機物の低減化方法としては、吸着樹脂や逆浸透膜による方法があるが、原料となる過酸化水素中の有機物が多い場合は、樹脂や膜の劣化が激しく交換頻度が高い問題を抱えていた。

10

以上のような観点から、残留有機物の低い精製の容易な過酸化水素が得られる方法が望まれている。

【特許文献1】特開平6-135705号公報

【特許文献2】特公昭41-18497号公報

【特許文献3】特公昭45-19164号公報

【特許文献4】特公昭55-23762号公報

【発明の開示】**【発明が解決しようとする課題】****【0011】**

本発明の目的は、従来技術における上記のような課題を解決し、作動溶液を構成する有機溶媒由来の変性物を除去することにより、生産効率を低下させることなく、プラントの安定運転を継続させ、かつ有機物濃度の低減された過酸化水素を製造する方法を提供することにある。

20

【課題を解決するための手段】**【0012】**

本発明者らは、溶媒変性物の除去について鋭意研究を重ねた結果、溶剤蒸留工程の缶出液に極性溶媒変性物が濃縮されていることを見出し、更にこの缶出液から極性溶媒変性物を効率よく除去する方法を見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、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おいて、作動溶液に蓄積する溶媒変性物を除去するために、(1)溶剤蒸留工程で得られた缶出液を水で洗浄して、有機相1と水相1に分離し、(2)分離した水相1を処理して溶媒変性物を除去することを特徴とする過酸化水素の製造方法に関するものである。

30

【発明の効果】**【0013】**

本発明により、作動用液中に蓄積していた極性溶媒変性物の除去が可能となり、溶剤口スの少ない環境に配慮されたプロセスにより、効率的に過酸化水素を製造することができ、また、有機物濃度の低減された過酸化水素水を得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】**【0014】**

本発明の実施態様の一例である図1のフローによって説明する。作動溶液は、還元工程1、酸化工程2及び抽出工程3を循環しており(ライン11)、抽出工程3より粗製過酸化水素水が得られる。

40

【0015】

本発明で使用するアントラキノンは、アルキル置換基を有するエチルアントラキノン、t-ブチルアントラキノン、アミルアントラキノンなどが例示される。これらは単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。また、アルキル置換基を有する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、t-ブ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などが例示される。これらは単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

【0016】

50

本発明において作動溶液を調製するために用いられる有機溶媒は、特に限定されるものではない。好ましい有機溶媒として、非極性溶媒は芳香族炭化水素が挙げられる。例えばベンゼンまたは炭素数1～5のアルキル置換基を含むベンゼン誘導体などである。極性溶媒は高級アルコール、カルボン酸エステル、四置換尿素、環状尿素、トリオクチルリん酸などが例示される。

【0017】

溶媒変性物は、主として溶媒成分の酸化物、分解物である。具体的にはカルボン酸類、ポリオール類、フェノール類などが例示される。これらの化合物の一部は、水添工程において触媒被毒物として作用するため、作動溶液中に蓄積すると、触媒活性の悪化による水添効率低下の原因となる。また、これらの溶媒成分変性物は作動溶液の比重や粘度、表面張力等の物性を変化させてしまうため、作動溶液の還元・酸化・抽出工程の効率低下や安定運転への障害の原因となる。作動溶液中の溶媒変性物の一部は過酸化水素に溶解するため、製品過酸化水素水中に有機不純物として残留し、過酸化水素の品質を低下させる。

10

【0018】

<溶剤蒸留工程4>

酸化工程2の排ガスからの回収溶剤、過酸化水素洗浄工程7からの回収溶剤、触媒洗浄工程からの回収溶剤、フィルター洗浄に使用された回収溶剤等を溶剤蒸留工程4で蒸留する。

【0019】

酸化工程2の排ガスに含まれる溶剤は、排ガスを冷却して溶剤蒸気を液化する深冷分離法や、溶剤蒸気を活性炭に吸着させて捕集し、スチーミング処理を行うことで脱着させる活性炭吸着法などにより回収される。

20

【0020】

作動溶液から抽出された粗製過酸化水素水には、極微量の作動溶液成分(アントラキノン類など)が含まれており、過酸化水素洗浄工程7において作動溶液成分の回収と過酸化水素水を精製することを目的として溶剤で洗浄する。

【0021】

触媒を入れ替える際に触媒に付着した作動溶液成分を除去するために、触媒洗浄工程において溶剤で洗浄される。また、作動溶液を使用する工程におけるフィルターなどのメンテナンスの際に付着した作動用液成分を除去することを目的として、フィルター洗浄工程において溶剤で洗浄される。このような洗浄溶媒には、少量であるがアントラキノン類や極性溶媒変成物が含まれている。

30

【0022】

蒸留装置としては、一般的に用いられる蒸留設備が使用でき、特に制限は無い。たとえば、バッチ蒸留装置、連続蒸留装置、薄膜蒸留装置などが挙げられる。酸化塔排ガス回収溶剤、過酸化水素洗浄溶剤などは定常に回収されているため、連続蒸留装置が好適である。蒸留の条件は、作動溶液に用いられている有機溶媒により適宜選択されるので一概には規定できないが、以下のような条件が選択される。即ち、圧力としては1～100kPa(大気圧)が好ましく、5～30kPaがより好ましい。温度は50～200が好適である。

40

【0023】

溶剤蒸留の留出液(ライン13)は、精製溶剤として過酸化水素洗浄工程7や、触媒洗浄工程、フィルター洗浄工程に再利用される。また、精製溶剤の一部は作動溶液調製工程を経由して、または直接循環ライン11に戻される。戻す場所は、還元工程1前、酸化工程2前、抽出工程3前のいずれでもよい。各工程で使用されたアントラキノン類を少量含む溶剤(使用後の精製溶剤)は、溶剤蒸留工程4に戻されリサイクルされる。

【0024】

<缶出液洗浄工程5>

溶剤蒸留の缶出液(ライン12)は、缶出液洗浄工程5で水洗により有機相1(ライン14)と水相1(ライン15)に分離し、極性溶媒変成物を除去された有機相1は、ライ

50

ン 11 へ戻される。戻す場所は、還元工程 1 前、酸化工程 2 前、抽出工程 3 前のいずれでもよい。極性溶媒変成物を含んだ水相 1 は、洗浄水処理工程 6 で、極性溶媒変性物を除去してリサイクルされる。洗浄工程で使用される装置は、特に制限はなく、例えば、ミキサー・セトラー、遠心抽出器、向流式の液 / 液抽出塔などが使用できるが、ミキサー・セトラー方式が好適である。

【 0 0 2 5 】

洗浄に用いる水は、実質的に酸・アルカリ・有機物を含まない水であればよい。イオン交換水・蒸留水・超純水等は問題なく使用できる。経済的にはスチーム凝縮水を使用するのが好ましい。スチーム凝縮水には、金属分、スケール等が混入しているので、 $10 \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $1 \mu\text{m}$ 以下のフィルターにてろ過するのが好ましい。また、必要に応じてイオン交換処理や逆浸透膜処理を行ってもよい。洗浄水量は、缶出液に対して多量に用いるほど極性溶媒変性物の除去量が増えるが、抽出後の水の処理量も増えてしまうので通常、1 ~ 10 倍が適当であり、3 ~ 7 倍量が好適である。10

【 0 0 2 6 】

< 洗浄水処理工程 6 >

水相 1 は、高濃度の有機物を含んでおり、そのまま廃水として処理するのは環境への負荷から好ましくない。そこで、水相 1 に含まれる極性溶媒変成物を有機溶媒により洗浄することにより、廃水の処理負担を低減させる。有機溶媒としては、水への溶解性が低く、極性溶媒変成物の分配係数が大きく、極性溶媒変成物との沸点差が 50 以上あるものが望ましい。具体的には、ジクロロメタン、クロロホルムが好適である。この洗浄には例えば、ミキサー・セトラー、蒸気ストリッピング、遠心抽出機、交流式の液 / 液抽出塔等の装置が使用できる。有機溶媒の使用量は、分配係数の大小により適宜選択されるが、少なくとも水洗後洗浄水 1 m^3 あたり 0.01 m^3 である。好ましくは水洗後洗浄水 1 m^3 あたり 0.1 m^3 以上である。20

【 0 0 2 7 】

< 有機相蒸留工程 8 >

洗浄処理工程 6 により水相 1 から有機相 2 (ライン 16) へ分離した極性溶媒変成物は、有機相蒸留工程 8 により濃縮・分離される (ライン 19) 。蒸留装置は、特に制限はなく、バッチ蒸留装置、連続蒸留装置、薄膜蒸留装置などが使用できる。圧力としては、 $50 \sim 100 \text{ kPa}$ が好適である。温度は $50 \sim 80$ が好適である。ここで留出液に含まれる有機溶媒 (ライン 17) は、水洗液の洗浄ヘリサイクルされる。また缶出液として得られる極性溶媒変性物は、廃棄処理される。30

【 0 0 2 8 】

< 水相処理工程 9 >

一方、極性溶媒変性物が除去された水相 2 (ライン 18) は、水相処理工程 9 により有機溶媒を水蒸気蒸留で除去することにより、缶出液洗浄工程に使用される水として再利用できる。

【 実施例 】

【 0 0 2 9 】

次に、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、作動溶液および溶剤に用いた溶媒は極性溶媒、非極性溶媒としてそれぞれジイソブチルカルビノールおよびブソイドクメンを用いた。極性溶媒変性物として 2 , 6 - ジメチル - 2 , 4 - ヘプタンジオール濃度を定量した。分析機器に FID - GC 、内部標準物質に 1 - ノナノールを用いて定量を行った。なお、実施例では極性溶媒変性物の除去量を比較する為に代表物質として 2 , 6 - ジメチル - 2 , 4 - ヘプタンジオールを定量したが、含まれる極性溶媒変性物は、種々の混合物である。40

【 0 0 3 0 】

実施例 1

還元・酸化・抽出の循環プロセスを有するアントラキノン法による過酸化水素製造装置で使用していた作動溶液を用い、小スケールの過酸化水素製造装置を用いて連続運転を行50

った。酸化工程の排ガスより回収した溶剤は、還元工程の触媒洗浄工程、過酸化水素洗浄工程に用いた。2つの洗浄工程から回収された溶剤は溶剤蒸留工程で蒸留し、留出液は精製溶剤としてリサイクルし、その一部を循環作動溶液へ戻した。

缶出液は、向流式5段ミキサー・セトラー抽出器を用いて体積比5倍の純水を用いて缶出液洗浄工程で洗浄を行った。洗浄後の有機相は、循環作動溶液へ戻した。水相は、廃棄した。小スケールの過酸化水素製造装置を3ヶ月間運転した。

運転開始時と運転終了時の各工程における2,6-ジメチル-2,4-ヘプタンジオール濃度および取得した過酸化水素水の全有機炭素濃度は表1の通りであった。缶出液の水洗により、作動溶液に含まれる極性溶媒変性物が減少し、得られた過酸化水素水の全有機炭素濃度も減少した。

10

【0031】

【表1】

	運転開始時	運転終了時
還元工程前の作動溶液 2,6-ジメチル-2,4-ヘプタンジオール濃度	2.5 g/l	0.7 g/l
溶剤蒸留工程の缶出液 2,6-ジメチル-2,4-ヘプタンジオール濃度	5.7 g/l	1.7 g/l
缶出液洗浄後の有機相 2,6-ジメチル-2,4-ヘプタンジオール濃度	1.1 g/l	0.3 g/l
缶出液洗浄後の水相 2,6-ジメチル-2,4-ヘプタンジオール濃度	0.8 g/l	0.2 g/l
60%過酸化水素水 全有機炭素濃度	184 mg/l	55 mg/l

20

【0032】

実施例2

<洗浄水処理工程6>

実施例1で缶出液を洗浄した洗浄水100リットルを向流式5段ミキサー・セトラー抽出器用いてクロロホルム10リットルで洗浄を行った。洗浄後の水相として2,6-ジメチル-2,4-ヘプタンジオール濃度=0.05 g/lを得た。クロロホルム層として2,6-ジメチル-2,4-ヘプタンジオール濃度=7.8 g/lを得た。

30

【0033】

実施例3

<有機相蒸留工程8>

実施例2で得られたクロロホルム層10リットルをロータリーエバポレーターを用いて、50 kPa、50 °Cにて仕込み液の95%を目標に留去した。留出率96%まで蒸留を行い、留出液のクロロホルム純度を測定したところ99%以上であった。

【0034】

実施例4

<水相処理工程>

実施例2で得られた洗浄後の水層10リットルにスチームを吹き込み、クロロホルムを留去した。留出率10%まで留去を行い、水層中のクロロホルム濃度を測定したところ、1 ppm以下であった。

40

【0035】

比較例1

実施例1の運転開始時に得られた溶剤蒸留缶出液洗浄水を蒸留原料に用いた以外は、実施例4と同様に処理を行った。水層中の2,6-ジメチル-2,4-ヘプタンジオール濃度を測定したところ0.7 g/lであった。

【0036】

50

実施例 5

実施例 4 相当の処理を行い得られた水を洗浄水として用いた以外は、実施例 1 と同様に小スケールの過酸化水素製造装置の運転を実施した。運転開始時と運転終了時の各工程における 2,6-ジメチル-2,4-ヘプタンジオール濃度および取得した過酸化水素水の全有機炭素濃度は以下の通りであった。水洗水の再利用を伴う缶出液の水洗により、作動溶液に含まれる極性溶媒変性物が減少し、得られる過酸化水素水の全有機炭素濃度も減少した。結果を表 2 に示す。

【0037】

【表 2】

	運転開始時	運転終了時
還元工程前作動溶液 2,6-ジメチル-2,4-ヘプタンジオール濃度	2. 5 g/l	0. 8 g/l
溶剤蒸留工程の缶出液 2,6-ジメチル-2,4-ヘプタンジオール濃度	5. 7 g/l	1. 9 g/l
缶出液洗浄後の有機相 2,6-ジメチル-2,4-ヘプタンジオール濃度	1. 1 g/l	0. 4 g/l
缶出液洗浄後の水相 2,6-ジメチル-2,4-ヘプタンジオール濃度	0. 8 g/l	0. 3 g/l
60%過酸化水素水 全有機炭素濃度	184 mg/l	67 mg/l

10

20

【図面の簡単な説明】

【0038】

【図 1】本発明による製造プロセスの態様を示すフロー図である。

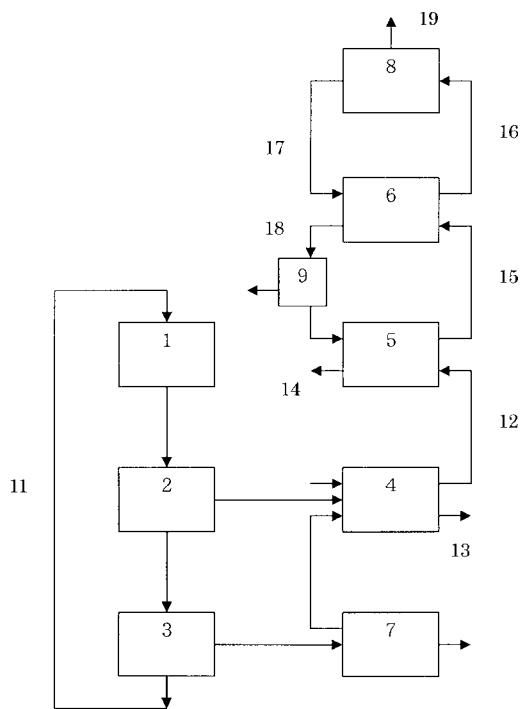
【符号の説明】

【0039】

- 1 還元工程
- 2 酸化工程
- 3 抽出工程
- 4 溶剤蒸留工程
- 5 缶出液洗浄工程
- 6 洗浄水処理工程
- 7 過酸化水素洗浄工程
- 8 有機相蒸留工程
- 9 水相処理工程

30

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 井浦 克弘

茨城県神栖市東和田 35 三菱瓦斯化学株式会社鹿島工場内

審査官 壱内 信吾

(56)参考文献 特公昭38-009702(JP,B1)

特開2001-348210(JP,A)

特開平05-201708(JP,A)

特公昭55-023762(JP,B1)

特開2000-302418(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01B15/00 - 23/00