

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2007-246346

(P2007-246346A)

(43) 公開日 平成19年9月27日(2007.9.27)

(51) Int. Cl.

C O 1 B 7/14 (2006.01)

F I

C O 1 B 7/14

Z

テーマコード (参考)

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2006-73066 (P2006-73066)

(22) 出願日 平成18年3月16日 (2006.3.16)

(71) 出願人 392000888

合同資源産業株式会社

東京都中央区京橋三丁目1番3号

(71) 出願人 397075940

南 保

神奈川県藤沢市鵠沼藤が谷1丁目11番地
29号

(74) 代理人 100107250

弁理士 林 信之

(74) 代理人 100120868

弁理士 安彦 元

(72) 発明者 南 保

神奈川県藤沢市鵠沼藤が谷1丁目11番地
29号

最終頁に続く

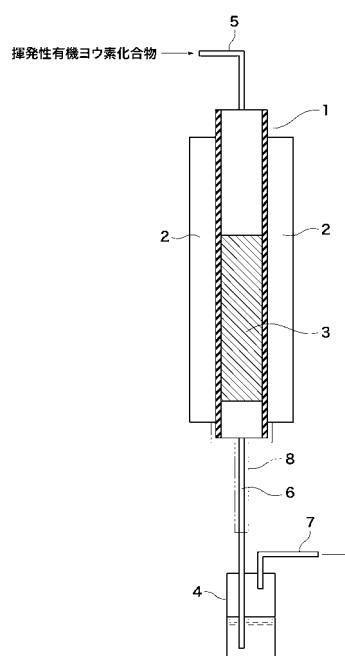
(54) 【発明の名称】 揮発性有機ヨウ素化合物からヨウ素の回収方法

(57) 【要約】

【課題】高温での熱処理を必要とせず、揮発性有機ヨウ素化合物を含む気体中から低エネルギーでヨウ素を回収することができるヨウ素の回収方法を提供する。

【解決手段】ヨウ化メチル等の揮発性有機ヨウ素化合物を含有する空気を、酸化金属触媒3が充填された反応管1内に導入し、80～250の温度条件下で酸化金属触媒3と接触させることにより、空気中の揮発性有機ヨウ素化合物を酸化分解する。そして、その酸化生成ガスを含む空気を水酸化ナトリウム水溶液等のヨウ素吸収液が充填されたヨウ素回収器4に導入することにより、酸化生成ガスから遊離ヨウ素を分離し、回収する。

【選択図】図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

揮発性有機ヨウ素化合物及び酸素を含有するガスを、80～250 の温度条件下で酸化触媒に接触させて前記ガス中の揮発性有機ヨウ素化合物を酸化した後、その酸化生成ガスから遊離ヨウ素を回収することを特徴とする揮発性有機ヨウ素化合物からのヨウ素の回収方法。

【請求項 2】

前記酸化触媒として、二酸化マンガンを主成分とする酸化金属触媒を使用することを特徴とする請求項 1 に記載の揮発性有機ヨウ素化合物からのヨウ素の回収方法。

【請求項 3】

150～250 の温度条件下で、前記揮発性有機ヨウ素化合物及び酸素を含有するガスを前記酸化触媒に接触させることを特徴とする請求項 2 に記載の揮発性有機ヨウ素化合物からのヨウ素の回収方法。

【請求項 4】

前記酸化触媒は、粒状又はハニカム状であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項に記載の揮発性有機ヨウ素化合物からのヨウ素の回収方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ヨウ化メチル、ヨウ化メチレン、ヨードホルム及びヨウ化エチル等の揮発性有機ヨウ素化合物を含有する気体からヨウ素を回収する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

ヨウ素は、医薬用途、工業用途、農業用途及び食品用途等の幅広い分野で利用されており、更に新しい分野での需要も拡大している。しかしながら、ヨウ素は、地殻構成元素第 64 番目と極めて量の少ない元素である。そこで、近時、ヨウ素資源の有効利用を目的として、ヨウ素化合物を含む廃液及び汚泥等の廃棄物からのヨウ素の回収が行われている。

【0003】

一般に、ヨウ素化合物を含む廃棄物からヨウ素を回収する場合は、燃焼法が利用されている（例えば、特許文献 1 参照）。図 2 は特許文献 1 に記載の燃焼法によるヨウ素回収方法を模式的に示す図である。図 2 に示すように、特許文献 1 に記載のヨウ素の回収方法においては、加熱処理炉 104 内に配置された耐熱性磁性容器 102 にヨウ素化合物を含む廃棄物を充填すると共に、この廃棄物に容器 102 a 内のアルカリ金属又はアルカリ土類金属水溶液 101 を添加してアルカリ性水溶液 103 とする。そして、このアルカリ性水溶液 103 を、空気導入孔 106 から空気を導入しながらバーナー 105 で加熱し、300～1300 の温度で熱処理することにより、廃棄物 101 中に含まれる有機化合物を燃焼除去すると共に、ヨウ素化合物をヨウ化アルカリ金属とする。その後、塩素法、硫酸・二酸化マンガ法又は亜硫酸ナトリウム法等により、ヨウ化アルカリ金属からヨウ素を分離する。

【0004】

また、従来、高温での熱処理を行わずに、ヨウ素化合物を含む廃液からヨウ素を回収する方法が提案されている（例えば、特許文献 2。）。この特許文献 2 に記載のヨウ素回収方法では、タール状ヨウ素化合物を生成することなく、高品質のヨウ素を高収率で回収するため、脂肪族アミン又はアミド系化合物及びヨウ素化合物を含む水溶液に苛性アルカリを加え、気体を吹き込むことにより脂肪族アミン又はアミド系化合物を除去した後、酸化剤を添加してヨウ素を析出・沈殿させている。

【0005】

【特許文献 1】特開平 1 - 108101 号公報

【特許文献 2】特開平 6 - 80402 号公報

【発明の開示】

10

20

30

40

50

【発明が解決しようとする課題】**【0006】**

しかしながら、前述した従来技術には、以下に示すような問題点がある。先ず、特許文献1に記載されているような燃焼によるヨウ素の回収では、廃棄物中に結合しているヨウ素を分離回収するために高温での熱処理が必要となり、大量の燃料が必要であるという問題点がある。一方、特許文献2に記載のヨウ素回収方法は、高温での熱処理は不要であるが、ヨウ化メチル等の揮発性有機ヨウ素化合物は苛性アルカリを加えただけでは反応が殆ど進行しないため、これらの揮発性有機ヨウ素化合物には適用できないという問題点がある。

【0007】

また、特許文献1及び2に記載の技術は、いずれも液状又は汚泥状の廃棄物からヨウ素を回収する方法であるため、ヨウ素化合物がヨウ化メチルのような揮発性有機ヨウ素化合物には適用できないという問題点がある。このように、従来のヨウ素回収方法では、液体状若しくは固体状のヨウ素化合物、又は溶液中若しくは固体中に含まれるヨウ素化合物を回収することはできるが、揮発性有機ヨウ素化合物等の常温で気化しやすいヨウ素化合物から、少ないエネルギーでヨウ素を分離回収することは困難である。

【0008】

本発明は、上述した問題点に鑑みて案出されたものであり、高温での熱処理を必要とせず、揮発性有機ヨウ素化合物を含む気体中から低エネルギーでヨウ素を回収することができるヨウ素の回収方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】**【0009】**

本発明に係る揮発性有機ヨウ素化合物からヨウ素の回収方法は、揮発性有機ヨウ素化合物及び酸素を含有するガスを、80～250の温度条件下で酸化触媒に接触させて前記ガス中の揮発性有機ヨウ素化合物を酸化した後、その酸化生成ガスから遊離ヨウ素を回収することを特徴とする。

【0010】

本発明においては、燃焼法に比べて低い温度で、揮発性有機ヨウ素化合物を酸化分解することができるため、低エネルギーでヨウ素を回収することができる。

【0011】

この揮発性有機ヨウ素化合物からヨウ素回収方法においては、前記酸化触媒として、二酸化マンガンの主成分とする酸化金属触媒を使用することができる。その場合、150～250の温度条件下で、前記揮発性有機ヨウ素化合物及び酸素を含有するガスを前記酸化触媒に接触させることが好ましい。また、前記酸化触媒は、例えば、粒状又はハニカム状とすることができる。

【発明の効果】**【0012】**

本発明によれば、揮発性有機ヨウ素化合物を、80～250と燃焼法に比べて低い温度で酸化分解することができるため、低エネルギーでかつ高収率でヨウ素を回収することができる。

【発明を実施するための最良の形態】**【0013】**

以下、本発明の実施形態に係るヨウ素回収方法について、添付の図面を参照して詳細に説明する。本発明者は、上記問題点を解決するため、ヨウ素が他のハロゲンに比べて触媒毒になり難いこと、また、有機ヨウ素化合物における炭素とヨウ素との結合エネルギーが小さいことに注目し、各種酸化触媒による有機ヨウ素化合物の酸化分解能について検討を行った。その結果、反応環境及び反応条件を最適化することにより、一般に使用されている酸化金属触媒でも、有機ヨウ素化合物における酸化反応が進行することを見出し、本発明に至った。

【0014】

図 1 は本発明の実施形態に係るヨウ素回収方法を模式的に示す図である。図 1 に示すように、本実施形態のヨウ素回収方法においては、先ず、配管 5 を介して、ヨウ化メチル、ヨウ化メチレン、ヨードホルム及びヨウ化エチル等の揮発性有機ヨウ素化合物を含有する空気を、酸化金属触媒 3 が充填された反応管 1 内に導入する。このとき、電気ヒーター 2 又は加熱蒸気等により反応管 1 を加熱し、揮発性有機ヨウ素化合物を含有する空気と酸化金属触媒 3 とが接触する際の酸化金属触媒 3 の温度が 80 ~ 250 になるようにする。これにより、反応管 1 内において、空気中に含まれる揮発性有機ヨウ素化合物が酸化され、遊離ヨウ素が生成する。

【0015】

その後、配管 6 を介して、反応管 1 から遊離ヨウ素等の酸化生成ガスを含有する空気を、水酸化ナトリウム水溶液等のヨウ素吸収液が充填されたヨウ素回収器 4 に導入する。そして、ヨウ素回収器 4 において、酸化生成ガスを含有する空気をヨウ素吸収液に接触させることにより、その中から遊離ヨウ素を分離する。そして、このヨウ素吸収液に塩酸等の強酸を添加して酸性にすると、ヨウ素吸収液中に溶解していた遊離ヨウ素が析出するため、この析出物をろ過することにより、ヨウ素を回収することができる。一方、遊離ヨウ素以外の酸化生成ガスは空気と共に配管 7 を経由してヨウ素回収器 4 の外に排出される。なお、この遊離ヨウ素以外の酸化生成ガスを含む空気は、例えば活性炭等により酸化生成ガスを吸着除去した後、大気中に排出する。

【0016】

本実施形態のヨウ素回収方法で使用する酸化金属触媒 3 として使用可能な金属材料としては、鉄、銅、マンガン、ニッケル、コバルト及びバナジウム等の遷移金属、白金及びパラジウム等の貴金属又はこれらの混合物等が挙げられる。これらの中でも特にマンガンは、揮発性有機ヨウ素化合物を酸化する性能が高く、また安価であるため、酸化金属触媒 3 として二酸化マンガンを使用することが好ましい。

【0017】

また、酸化金属触媒 3 の形状は、造粒したもの又はハニカム状であることが好ましく、例えば、市販の脱臭触媒又はオゾン分解触媒をそのまま使用することができる。更に、酸化金属触媒 3 としてマンガン鉱石（主成分は二酸化マンガン）を使用する場合は、粒径が 0.5 mm 未満の場合空気の圧力損失が大きくなり、また粒径が 5 mm を超えると反応面積が小さくなるため、その粒径を 0.5 ~ 5 mm とする。なお、マンガン鉱石の粒径は、

【0018】

更に、本実施形態のヨウ素回収方法における揮発性有機ヨウ素化合物の最適な反応温度は 80 ~ 250 である。この反応温度が 80 未満の場合、揮発性有機ヨウ素化合物の酸化分解が十分に進行せず、また、反応温度が 250 を超えても、酸化効率は上がらず熱エネルギーが無駄になる。なお、この反応温度の最適値は触媒の種類によって異なり、例えば、酸化金属触媒 3 が二酸化マンガンである場合は 150 ~ 250 であることが好ましく、180 ~ 220 であることがより好ましい。また、揮発性有機ヨウ素化合物を含有する空気の反応管 1 への導入速度は、空間速度で 6000 / 時間以下とすることが望ましい。これにより、揮発性有機ヨウ素化合物の酸化反応の効率を向上させることができる。

【0019】

なお、本実施形態のヨウ素回収方法においては、反応管 1 及び配管 5 ~ 7 を、硬質ガラス、石英ガラス及びフッ素樹脂等のヨウ素により腐食が生じない材料により形成することが望ましい。また、配管 6 及び反応管 1 における配管 6 が接続されている端部の周囲を保温材 8 で覆い、酸化生成ガスを含有する空気の温度の低下を抑制することが望ましい。これにより、遊離ヨウ素が冷却されて固化し、配管に付着することを防止できる。

【0020】

なお、本実施形態のヨウ素回収方法は、図 1 に示す構成の装置を使用する場合に限定されるものではなく、揮発性有機ヨウ素化合物を含有する空気を 80 ~ 250 の温度条件

10

20

30

40

50

下で酸化金属触媒に接触させることができればよく、装置の構成は揮発性有機ヨウ素化合物の種類及び処理量等に応じて適宜選択することができる。また、本実施形態のヨウ素回収方法においては、キャリアガスとして空気を使用しているが、本発明はこれに限定されるものではなく、揮発性有機ヨウ素化合物を含むキャリアガスは酸素を含有しているガスであればよい。更に、本実施形態のヨウ素回収方法では、ヨウ素回収後の空気を大気中に放出しているが、本発明はこれに限定されるものではなく、例えばキャリアガスとして酸素濃度が高いガスを使用している場合は、再度キャリアガスとして使用することも可能である。

【0021】

以上詳述したように、本発明のヨウ素回収方法においては、揮発性有機ヨウ素化合物及び酸素を含有するガスを、80～250の温度条件下で酸化触媒に接触させて前記ガス中の揮発性有機ヨウ素化合物を酸化した後、その酸化生成ガスから遊離ヨウ素を回収しているため、従来の燃焼法に比べて低い温度で、揮発性有機ヨウ素化合物を酸化分解することができるため、低エネルギーでヨウ素を回収することができる。

10

【0022】

また、本発明のヨウ素回収方法においては、蒸気圧を利用することにより、揮発性有機ヨウ素化合物を、比較的容易に定量的かつ連続的に供することが可能であり、これを酸化分解することにより、ヨウ素を定量的に得ることができる。その結果、回収したヨウ素を原料として、その後の製造工程に定量的に供給することができる。

【実施例1】

20

【0023】

以下、本発明の効果について、実施例及び比較例を挙げて具体的に説明する。なお、本発明の形態はこれらに限定されるものではない。先ず、本発明の実施例1について説明する。本実施例においては、図1に示す構成のヨウ素回収装置を使用してヨウ化メチルからヨウ素を回収した。具体的には、内径が26mmのガラス製の反応管1に、酸化金属触媒3として、関東化学株式会社製の酸化マンガンを適宜粉碎分級して粒径を1～2mmとしたものを200g充填した。次に、ヒーター2により反応管1を200に加熱した後、反応管1内にヨウ化メチルを0.5体積%含有する空気を、5リットル/分の速度で導入した。そして、反応管1から排出された空気を、5質量%水酸化ナトリウム水溶液が充填されたヨウ素吸収器4に導入し、生成したヨウ素を水酸化ナトリウム水溶液中に溶解させた。

30

【0024】

その後、10質量%の塩酸水溶液を添加することにより水酸化ナトリウム水溶液を酸性にしてヨウ素を析出させ、ヨウ化メチルから分離回収したヨウ素の量を測定した。その結果、供給したヨウ化メチル中のヨウ素の94%を回収できたことが確認された。

【実施例2】

【0025】

次に、本発明の実施例2について説明する。本実施例においては、前述の実施例1と同様の装置及び条件で、酸化金属触媒3の種類を変えて、ヨウ化メチルからヨウ素を回収した。具体的には、内径が26mmのガラス製の反応管1に、酸化金属触媒3として八ニカム触媒(日揮ユニバーサル株式会社製オゾン分解触媒NH₂C-453)20gを充填した。次に、ヒーター2により反応管1を200に加熱した後、反応管1内にヨウ化メチルを0.5体積%含有する空気を、5リットル/分の速度で導入した。そして、反応管1から排出された空気を、5質量%水酸化ナトリウム水溶液が充填されたヨウ素吸収器4に導入し、生成したヨウ素を水酸化ナトリウム水溶液中に溶解させた。

40

【0026】

その後、10質量%の塩酸水溶液を添加することにより水酸化ナトリウム水溶液を酸性にしてヨウ素を析出させ、ヨウ化メチルから分離回収したヨウ素の量を測定した。その結果、供給したヨウ化メチル中のヨウ素の94%を回収できたことが確認された。

【実施例3】

50

【 0 0 2 7 】

次に、本発明の実施例 3 について説明する。本実施例においては、前述の実施例 1 と同様の装置を使用し、反応管 1 の加熱温度を変えて、ヨウ素の回収率と反応管 1 の加熱温度との関係を確認した。具体的には、本発明の実施例として、内径が 26 mm のガラス製の反応管 1 に、関東化学株式会社製の酸化マンガンに適宜粉碎分級して粒径を 1 ~ 2 mm としたものを 200 g 充填した。次に、ヒーター 2 により反応管 1 を 250 に加熱した後、反応管 1 内にヨウ化メチルを 0.5 体積% 含有する空気を、5 リットル/分の速度で導入した。そして、反応管 1 から排出された空気を、5 質量% 水酸化ナトリウム水溶液が充填されたヨウ素吸収器 4 に導入し、生成したヨウ素を水酸化ナトリウム水溶液中に溶解させた。一方、本発明の比較例として、反応管 1 の加熱温度を 70 とし、それ以外は前述の実施例と同じ条件でヨウ化メチルからヨウ素を回収した。 10

【 0 0 2 8 】

そして、実施例及び比較例夫々についてヨウ素回収量を測定した結果、反応管 1 を 250 に加熱した実施例の条件では、供給したヨウ化メチル中のヨウ素の 94 % を回収できたが、反応管 1 の加熱温度が 70 であった比較例の条件では、ヨウ素の回収率は 25 % であった。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 2 9 】

【 図 1 】 本発明の実施形態のヨウ素回収方法を模式的に示す図である。

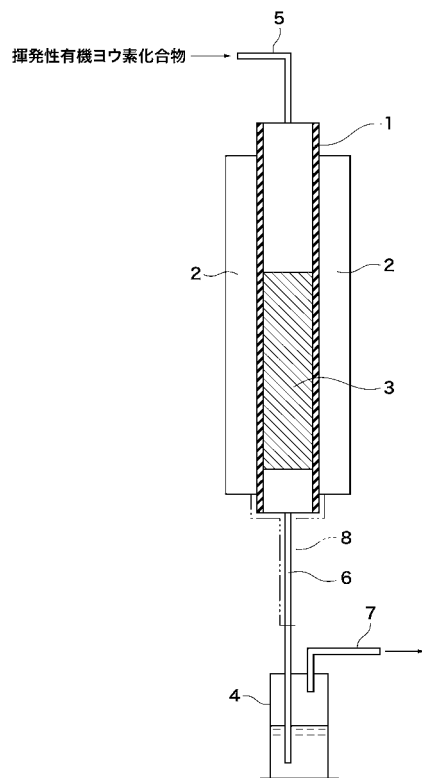
【 図 2 】 特許文献 1 に記載の従来のヨウ素回収方法を模式的に示す図である。 20

【 符号の説明 】

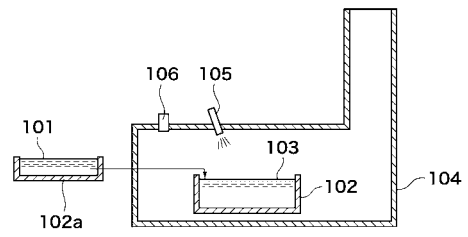
【 0 0 3 0 】

- 1 反応管
- 2 ヒーター
- 3 酸化金属触媒
- 4 ヨウ素吸収器
- 5 ~ 7 配管
- 8 保温材
- 101 アルカリ金属又はアルカリ土類金属の水溶液
- 102 , 102 a 容器
- 103 アルカリ性水溶液
- 104 加熱処理炉
- 105 バーナー
- 106 空気導入孔

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

- (72)発明者 江澤 晴雄
千葉県長生郡長南町佐坪 2 3 5 0 - 1
- (72)発明者 鈴木 二郎
千葉県夷隅郡大多喜町馬場内 4 3 - 3