

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6577462号  
(P6577462)

(45) 発行日 令和1年9月18日 (2019.9.18)

(24) 登録日 令和1年8月30日 (2019.8.30)

(51) Int.Cl. F I  
**C O 7 C 29/86 (2006.01)** C O 7 C 29/86  
**C O 7 C 31/04 (2006.01)** C O 7 C 31/04  
**C O 7 C 29/80 (2006.01)** C O 7 C 29/80

請求項の数 24 (全 25 頁)

(21) 出願番号	特願2016-521949 (P2016-521949)	(73) 特許権者	517102259
(86) (22) 出願日	平成26年10月13日 (2014.10.13)		アンドリッツ オサケユイチア
(65) 公表番号	特表2016-536290 (P2016-536290A)		フィンランド国, エフイー-00180
(43) 公表日	平成28年11月24日 (2016.11.24)		ヘルシンキ, タンマサーレンカトゥ 1
(86) 国際出願番号	PCT/SE2014/051205	(74) 代理人	100099759
(87) 国際公開番号	W02015/053704		弁理士 青木 篤
(87) 国際公開日	平成27年4月16日 (2015.4.16)	(74) 代理人	100077517
審査請求日	平成29年9月27日 (2017.9.27)		弁理士 石田 敬
(31) 優先権主張番号	1351209-0	(74) 代理人	100087413
(32) 優先日	平成25年10月11日 (2013.10.11)		弁理士 古賀 哲次
(33) 優先権主張国・地域又は機関	スウェーデン (SE)	(74) 代理人	100128495
			弁理士 出野 知
		(74) 代理人	100173107
			弁理士 胡田 尚則

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 粗メタノールから硫黄を除去する方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

パルプ工場におけるパルプ製造のクラフト又は硫酸塩プロセス中の副生成物として得られる、硫黄化合物を含む粗メタノールの精製方法であって、方法が、非極性有機溶媒で粗メタノールを洗浄して硫黄化合物を抽出する工程を含み、非極性有機溶媒が、C 8 ~ C 20 アルカン及び / 又はシクロアルカンを少なくとも 50 質量 % 含む溶媒であるか、又は、非極性有機溶媒が、40 未満の温度において液体であるトリグリセリドを少なくとも 50 質量 % 含む溶媒である、方法。

【請求項 2】

非極性有機溶媒が、  
 100 より高いが 600 未満の沸点を有し；  
 100 c S t 以下の 40 における粘度を有し；及び / 又は  
 2 . 5 質量 % 未満の多環芳香族炭化水素を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

非極性有機溶媒が、少なくとも 60 質量 % の炭素数が 14 以上であるアルカン及び / 又はシクロアルカンを含む溶媒である、請求項 1 又は 2 に記載の方法。

【請求項 4】

非極性有機溶媒が、炭化水素の混合物である、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 5】

10

20

非極性有機溶媒の 25 における密度が、 $0.80 \sim 0.90 \text{ g/cm}^3$ である、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 6】

非極性有機溶媒の 25 における密度が、 $0.91 \sim 1.20 \text{ g/cm}^3$ である、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 7】

非極性有機溶媒が、 $C_8 \sim C_{20}$  アルカン及びこれらの混合物、40 未満の温度において液体であるトリグリセリド、並びにパラフィンオイルから選択される、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 8】

さらに、水で粗メタノールを希釈する工程を、メタノールを非極性有機溶媒で洗浄して硫黄化合物を抽出する工程の前に含み、希釈される前の粗メタノール中のメタノール含有量が、少なくとも 65 質量%である、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 9】

希釈された水性メタノール相の密度が、非極性有機溶媒より高い、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 10】

希釈された水性メタノールを洗浄する前に、テレピン油を分離する工程をさらに含む、請求項 8 又は 9 に記載の方法。

【請求項 11】

メタノールと非極性有機溶媒の体積比が、粗メタノールを非極性有機溶媒で洗浄して硫黄化合物を抽出する工程において、 $1:0.75 \sim 1:5$ である、請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 12】

粗メタノールを非極性有機溶媒で洗浄して硫黄化合物を抽出する工程が、 $15 \sim 60$  の温度にて実施される、請求項 1 ~ 11 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 13】

非極性有機溶媒が水蒸気蒸留により再生され、再使用される、請求項 1 ~ 12 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 14】

粗メタノールが酸性化され、沈殿した塩が、粗メタノールを非極性有機溶媒で洗浄して硫黄化合物を抽出する工程の前に除去される、請求項 1 ~ 13 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 15】

プロセスが、粗メタノールを非極性有機溶媒で洗浄して硫黄化合物を抽出する工程の前に、メタノールを酸性化してアンモニウム塩を沈殿させる工程、及び/又はテレピン油を分離する工程をさらに含む、請求項 1 ~ 13 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 16】

酸性化されたメタノールの pH が  $2 \sim 4.5$  である、請求項 14 又は 15 に記載の方法。

【請求項 17】

メタノールを酸性化した後に、テレピン油を分離する工程をさらに含む、請求項 14 ~ 16 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 18】

プロセスが、粗メタノールを非極性有機溶媒で洗浄して硫黄化合物を抽出する工程の前に、硫化水素及びメチルメルカプタンを分離する工程をさらに含む、請求項 14 ~ 17 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 19】

酸性化された後にメタノールを蒸留する工程をさらに含む、請求項 14 ~ 17 のいずれか 1 項に記載の方法。

10

20

30

40

50

## 【請求項 20】

蒸留が、揮発性不純物が第一に蒸留され、次いでメタノールが蒸留されるように実施される、請求項 19 に記載の方法。

## 【請求項 21】

メタノールより揮発性の高い硫黄化合物の量が、メタノールを酸性化する前に蒸留により低減される、請求項 14 ~ 20 のいずれか 1 項に記載の方法。

## 【請求項 22】

洗浄されたメタノール中の水、アセトン及びノ又はエタノールの含有量が、粗メタノールを非極性有機溶媒で洗浄して硫黄化合物を抽出する工程の後に、蒸留により低減される、請求項 1 ~ 21 のいずれか 1 項に記載の方法。

10

## 【請求項 23】

パルプ工場からの粗メタノールが、以下の工程：  
硫黄化合物及び窒素化合物を含む粗メタノールの酸性化する工程と、  
粗メタノールの酸性化により形成された沈殿を除去する工程と、  
任意選択的にテレピン油を除去する工程と、  
任意選択的に硫黄不純物の蒸留をする工程と、  
沈殿物が除去された、酸性化されたメタノールを蒸留する工程と、  
蒸留されたメタノールを水で希釈する工程と、  
希釈されたメタノールからテレピン油を任意選択的に除去する工程と、  
希釈されたメタノールを非極性有機溶媒で洗浄する工程であって、非極性有機溶媒が、C 8 ~ C 20 アルカン及びノ又はシクロアルカンを少なくとも 50 質量%含む溶媒であるか、又は、非極性有機溶媒が、40 未満の温度において液体であるトリグリセリドを少なくとも 50 質量%含む溶媒である、工程と、  
1 つ又は幾つかの蒸留工程により、アセトン、水、及びノ又はエタノールを除去する工程により処理される、請求項 1 ~ 22 のいずれか 1 項に記載の方法。

20

## 【請求項 24】

希釈されたメタノールを非極性有機溶媒で洗浄する工程で用いられた非極性有機溶媒を、水蒸気蒸留により再生する工程と、次に、希釈されたメタノールの非極性有機溶媒による洗浄において、再生された非極性有機溶媒を再使用する工程とをさらに含む、請求項 23 に記載の方法。

30

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、粗メタノール (raw methanol) の精製方法に関する。より具体的には、本発明は、パルプ工場におけるパルプ製造のクラフト又は硫酸塩プロセス中の副生成物として得られる粗メタノールからの硫黄化合物を含む不純物の除去に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

メタノールは、多くの製造プロセスにおける試薬、及び燃料として用いられる単純なアルコールである。

40

## 【0003】

メタノールの環境に優しい源に対する要求は、ある程度、他のエネルギー源の価格の増大、非化石燃料に対する要求、及び他のプロセス中の成分としてのメタノールに対する要求のために、近年増大している。この需要の増大は、粗メタノールの精製に再確認された興味をもたらしている。

## 【0004】

パルプ工場におけるパルプ製造のクラフト又は硫酸塩プロセス中に、メタノールは副生成物として得られる。得られた粗メタノールは、硫黄有機化合物、エタノール、アンモニア、及びテレピン油 (種々のテルペンの混合物) 等の不純物で汚染される。クラフトパルプ化は、活性成分として水酸化ナトリウムと硫化ナトリウムとを含む希アルカリ液中での

50

高温、高圧における木材チップの蒸解からなる。蒸解はセル構造を破壊し、リグニン（木材及びヘミセルロース中に含まれる他の化学的生成物）の溶解を生じさせる。したがって、蒸解からの使用済みの液中に分散したセルロース繊維は、ろ過により分離されてよい。黒液として知られるリーミング（reaming）液を、さらに塩及びアルカリの回収のために蒸発させ、か焼させて、それをクラフトパルプ化プロセスに戻す。

【 0 0 0 5 】

粗メタノールは、リグニンポリマー上で主に見出されるメトキシ基の脱メチル化によりプロセス中に得られる。粗メタノールは、黒液の蒸発による凝縮物中で主に見出される。しかし、粗メタノールは、蒸解相からの凝縮物及び蒸気中等、パルプ化プロセス中の他の点においても得られる。

10

【 0 0 0 6 】

パイン及びトウヒからのパルプ製造の間に、パルプ 1 トン当たり約 6 k g の粗メタノールが得られる（理論的には最大約 9 . 5 k g を得ることができる）。メタノールは、黒液の蒸発による凝縮物、及び蒸解システムからの凝縮物中で得られ、蒸留により濃縮される。この濃縮されたストリーム中のメタノール含有量は、典型的にかなり高いが（ > 7 5 質量 % ）、汚染されている。メチル基の開裂がメタノールの形成をもたらすパルプ工場において、より多くのサブプロセス（たとえば酸化漂泊 / 漂泊 / 蒸発）があるとき、1 トン当たり 6 k g より多いメタノールを抽出することがさらに可能である。しかし、これは、粗メタノールの経済的価値が皆無かそれに近いため、今日では実施されない。

【 0 0 0 7 】

20

6 k g 以上の粗メタノールは、エネルギー使用の観点から少量のエネルギーと考えることができるが、それは、実効炭素排出量が 0 である環境に優しいメタノールであるため、間接的に重要である。

【 0 0 0 8 】

粗メタノールが他のプロセスで用いられない主な理由は、粗メタノールが、硫黄化合物、例えば  $H_2S$ 、メチルメルカプタン、ジメチルスルフィドや、揮発性の低い硫黄化合物により汚染される際、それが、主に臭気問題のために、オフサイトで輸送することが不可能であると通常考えられることである。高い  $H_2S$  濃度及び毒性等の他の危険が考えられるとき、基本的に全てのパルプ工場は、蒸発システムからのメタノールの抽出の後に、直接的に完全に閉じられたシステムを用いて、燃焼によりメタノールを破壊することを選択している。

30

【 0 0 0 9 】

粗メタノールの精製に関する既存のプロセスがある。係るプロセスは、K e m i O Y に関する S u o k a s による F I 5 2 7 1 0 に記載される。開示されたプロセスにおいて、粗メタノールのストリームは、第一に酸性化されてアンモニウム塩の沈殿を生じさせ、その後粗メタノールは蒸留され、それによって任意の揮発性硫黄化合物、例えば、 $H_2S$ 、メチルメルカプタン、及びジメチルスルフィドが除去される一方で、メタノールは底のフラクションに残る。粗メタノールは、次いで酸化剤で処理されて、任意の残っている溶解した硫黄化合物の沸点を上げる。その後、メタノールは高沸点の酸化された硫黄化合物を含む水相から蒸留又は水蒸気蒸留により分離され、硫黄化合物の含有量が低いメタノールを与える。

40

【 0 0 1 0 】

M e t s o P o w e r A B に関する U S 8 4 4 0 1 5 9 号は、F I 5 2 7 1 0 に開示された 1 つと類似のプロセスに関する。M e t s o p r o c e s s において、酸性化された粗メタノール混合物は、沈殿する濃度より低いアンモニウム塩の濃度を維持しつつ加熱される。粗メタノールは、酸性化された混合物から蒸発し、その後 F I 5 2 7 1 0 のように処理される。

【 0 0 1 1 】

これらのプロセスの両方は、化学薬品、例えば、酸化剤の十分な量を要求し、それには入手と廃棄両方のコストがかかる。さらにそれらは、大きな最初の建造コストを要求する

50

。

## 【 0 0 1 2 】

比較的高い建造コストと組み合わされた各製造施設において利用可能な比較的小さい体積、及び試薬のコストは、既存の技術的解決法のいずれかを導入することは採算性がないことを示唆する。したがって、メタノールは、熱を生成するパルプ工場において、依然として単に燃やされる。

## 【 0 0 1 3 】

粗メタノールを中心のプロセッシング施設に輸送してスケールの経済性を達成する可能性もない。係るシステムは、全体のスカンジナビア領域の粗メタノール全体の体積を処理して十分なメタノールを製造し、係るプラントの製造コストを構成するように設計されることを必要とする。

10

## 【 0 0 1 4 】

既存の精製システムを導入する採算性のなさの結果として、メタノールを単に燃焼することは、依然としてよりコスト効率がよいと考えられる。

## 【 0 0 1 5 】

したがって、コスト効率のよい方法での粗メタノールの精製が可能であることに関してより効率的な精製の方法が要求され、それによって、例えば植物起源の脂肪酸 ( F A M E ) のメチルエステル、すなわち、バイオディーゼルの製造に関する環境に優しいメタノールを、パルプ製造中の副生成物として製造することができる。

20

## 【 発明の概要 】

## 【 0 0 1 6 】

本発明は、少なくとも 1 つ (たとえば 1 つ又はそれより多く) の当分野の上記で特定された不足を緩和し、軽減し、回避し、又は取り除くことを追求する。

## 【 0 0 1 7 】

したがって、本発明の 1 つの側面によれば、硫黄化合物を含む粗メタノールを精製する方法が与えられる。方法は、非極性有機溶媒で粗メタノールを洗浄する工程を含む。

## 【 0 0 1 8 】

本発明の側面によれば、非極性有機溶媒は：

1 0 0 より高い (たとえば 1 5 0 、 2 0 0 、 2 5 0 、又は 3 0 0 より高い) 沸点を有し、

30

少なくとも 6 0 質量 % (たとえば少なくとも 7 0 、 7 5 、 8 0 、 8 5 、又は 9 0 質量 %) の炭素数が 1 4 以上であるアルカン及び / 若しくはシクロアルカンを含む溶媒であり、

2 . 5 質量 % 未満の多環芳香族炭化水素を含み、

4 0 における粘度が 1 0 0 c S t 以下 (たとえば 7 5 c S t 以下、 5 0 c S t 以下、又は 2 5 c S t 以下) であり、

炭化水素の混合物、例えば、鉱油、ホワイトオイル、鉱油、パラフィンオイル、若しくはこれらの任意の混合物であり、並びに / 又は

2 5 における密度が 0 . 8 0 ~ 0 . 9 0 g / c m <sup>3</sup> (たとえば 0 . 8 2 ~ 0 . 8 8 又は 0 . 8 3 ~ 0 . 8 7 g / c m <sup>3</sup>)、又は 0 . 9 1 ~ 1 . 2 0 g / c m <sup>3</sup> である。

40

## 【 0 0 1 9 】

本発明の側面によれば、方法は、非極性有機溶媒で洗浄される前に、水で粗メタノールを希釈する工程をさらに含み、希釈される前の粗メタノール中のメタノール含有量は、好ましくは少なくとも 6 5 質量 % (たとえば 8 0 ~ 9 0 質量 %) である。希釈の後に、非極性有機溶媒で希釈された水性メタノールを洗浄する前に、テレピン油を分離してよい。

## 【 0 0 2 0 】

本発明の側面によれば、非極性有機溶媒は水蒸気蒸留等により再生され、再使用される。

。

## 【 0 0 2 1 】

本発明の側面によれば、粗メタノールは硫酸の添加等により酸性化され、沈殿した塩は、非極性有機溶媒で粗メタノールを洗浄する前に除去される。酸性化の後にメタノールを

50

蒸留してよい。蒸留は、硫黄化合物等の揮発性不純物が第一に蒸留され、次いでメタノールが蒸留されるように実施してよい。

【0022】

本発明の側面によれば、洗浄されたメタノール中の水、アセトン、及びノ又はエタノールの含有量は、非極性有機溶媒による洗浄の後の蒸留により低減する。

【0023】

本発明のさらに有利な特徴は、従属請求項において規定される。さらに、本発明の有利な特徴は、本開示で開示される実施態様において詳述される。

【図面の簡単な説明】

【0024】

これら及び他の側面（本発明の実施態様の以下の記載から明らかであり、明らかにすることのできる本発明の特徴及び利点）は、添付の図面について述べられる。

【図1】図1は、本発明によるパルプ化工場からの粗メタノールを処理する例示的な実施態様を示す。

【図2】図2は、パイロットプラントにおいて非極性有機溶媒で粗メタノールを洗浄した後の蒸留物中のアセトンとエタノールの含有量を示す。

【図3】図3は、パイロットプラントにおいて非極性有機溶媒で粗メタノールを洗浄した後の蒸留物中の硫黄含有量を示す。

【発明を実施するための形態】

【0025】

パルプ製造、例えば、FAMEの製造由来の粗メタノールの使用を可能にするために、それを精製し、不純物の濃度を低減させなければならない。しかし、メタノールに関して到達可能な価格が精製のコストを上回るように、精製プロセスはコスト効率が高くなければならない。

【0026】

当分野において、粗メタノールは、典型的にMetso（US8440159参照）及びKemioy（FI52710）に開示されたもの等の蒸留及び化学的プロセスにより精製されている。しかし、これらのプロセスは、工業的使用、例えばバイオディーゼルの製造に好適なコストの水準において、メタノールの製造に好適でない。

【0027】

既に記載したように、粗メタノールは、典型的にクラフトパルプ化の副生成物として得られる。本発明は、硫黄化合物、及び任意選択的に、同様に粗メタノールからの他の不純物、例えば、アンモニア及びテレピン油の除去に関するコスト効率のよいプロセスに関する。プロセスは、非極性有機溶媒で粗メタノールを洗浄することを含み、それによってメタノールから硫黄化合物及び他の不純物を抽出する。プロセスの低コストの方法は、得られたメタノールをさらなるプロセスで用いることができるように、パルプ工場において直接的に粗メタノールを処理すること、又は幾つかのパルプ工場からのメタノールを処理することを経済的に実行可能にする。既存のクラフトパルプ化プロセスに、洗浄プロセスを組み入れることができる。さらに、プロセスを既存の粗メタノールの精製方法に組み入れて、その効率を向上させることもできる。

【0028】

したがって、実施態様は、硫黄化合物を含む粗メタノールの精製方法であって、非極性有機溶媒で粗メタノールを洗浄することを含む方法に関する。典型的に、粗メタノールは、硫黄化合物を除いて水、アンモニア、及びテレピン油も含む。粗メタノール中に存在する不純物のほとんど、特に、硫黄化合物は、メタノール等の極性溶媒に比較的溶けにくい。しかし、係る不純物は極性の低い溶媒にはるかによく溶ける。本発明者らは、非極性有機溶媒で粗メタノールを洗浄することが、効果的に、かつ効率的に硫黄不純物を抽出することを示した。さらに、残っているテレピン油の残留物も除去してよい。しかし、テレピン油の大部分は、相分離（水による希釈を必要とする場合がある）に次ぐデカンテーションにより、より効率的に除去される。非極性有機溶媒による粗メタノールの洗浄は、した

10

20

30

40

50

がってコスト効率のよい方法、特に、非極性有機溶媒が再生され、再使用されてよい方法で、硫黄不純物の量を十分に低減したメタノールを提供する。

【0029】

蒸留によりメタノールを含む種々の凝縮物を濃縮する蒸留物として一般的に得られる際、パルプ化プロセスで得られる粗メタノールは、典型的にかなり高いメタノール含有量（たとえば少なくとも65質量%）、及び典型的に80～90質量%のメタノール含有量を有する。

【0030】

親水性を増大させることにより洗浄中の相分離を容易にするために、水の添加により、抽出前に水分含有量を増加させてよい。さらに、水分含有量を増加させることは、メタノール相の密度も増加させ、より軽い溶媒に関して洗浄中の相分離を容易にすることにも寄与する。さらに、水の添加はテレピン油の分離を補助してよく、それはメタノールの洗浄の前にデカンテーションされてよい。したがって実施態様によれば、水は非極性有機溶媒を洗浄する前にメタノールに添加される。

【0031】

実施態様によれば、水分含有量は、メタノール相が、用いられた非極性有機溶媒より高い密度を得るように調節される。以下で概略が説明されるように、洗浄に用いられる非極性有機溶媒より高い密度を有する水性メタノールを洗浄することは、洗浄されたメタノールの非極性溶媒の含有量を低減させる場合がある。

【0032】

25における密度が0.91 g/mlを超える溶媒等の、より重い溶媒が用いられる実施態様において、メタノール相が、用いられる非極性有機溶媒より依然として低い密度を有するように水分含有量を増加させてよい。係る実施態様において、水の添加の後の希釈された水性メタノールの密度は、25において0.90 g/ml未満、例えば、25において0.82～0.89 g/ml又は0.85～0.87 g/mlであってよい。

【0033】

水性メタノールの密度は、水分含有量に比例する。実施態様によれば、水は、25における密度が0.87～0.91 g/ml（たとえば0.88～0.90 g/ml）に調節されるように添加される。したがって、25における密度を約0.89 g/mlに調節するように水を添加してよい。密度は、ASTM E346 D891に準拠して決定してよい。

【0034】

別の実施態様によれば、水を添加して、希釈された水性メタノールの25における密度を0.82～0.91（たとえば0.83～0.89 g/ml、又は0.85～0.87 g/ml）に調節する。より少ない水分含有量は、蒸留による水の除去が必要とするエネルギーがより少ないことを示唆する。

【0035】

実施態様によれば、水性メタノール及び非極性有機溶媒の水分含有量は、25における密度の差が少なくとも0.01 g/ml（たとえば少なくとも0.02、0.025、0.03、又は0.05 g/ml）であるように選択される。

【0036】

水性メタノールのメタノール含有量だけでなく、非極性有機溶媒の特性も重要であってよい。メタノールの洗浄において相分離を得るために、非極性有機溶媒は混和性でないのがよく、又は極めて低い程度に水性メタノールと混合できるのがよい。好ましくは、メタノールは100 gのメタノール当たり1 g未満の非極性有機溶媒（たとえば0.5 g未満又は0.1 g未満の非極性有機溶媒）を溶解させるのがよい。メタノールの水分含有量だけでなく、非極性有機溶媒の親油性もメタノール中に溶解してよい非極性有機溶媒の量を決定する。さらに、非極性有機溶媒は、好ましくは水蒸気処理による再生を容易にする高い沸点を有するのがよい。非極性有機溶媒は、好ましくは最大約60の温度にて不純物及びメタノールに対してかなり不活性であるのもよい。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 3 7 】

実施態様によれば、非極性有機溶媒は、アルカン及び／又はシクロアルカン（たとえば少なくとも50、60、70、80、又は90質量%のアルカン及び／又はシクロアルカン）を含む。アルカン及び／又はシクロアルカンは、C8～C20アルカン及びシクロアルカン（たとえばC12～C16アルカン及び／又はシクロアルカン）であってよい。さらに、非極性有機溶媒は、少なくとも50質量%のC8～C20アルカン及び／又はC8～C20シクロアルカンを含んでよい。実施態様において、非極性有機溶媒は、C8～C20アルカン及び／又はC8～C20シクロアルカンを含み、それは、少なくとも60質量%（たとえば少なくとも70、75、80、85、又は90質量%）のC8～C20アルカン及び／又はC8～C20シクロアルカンを含んでよい。

10

## 【 0 0 3 8 】

実施態様において、非極性有機溶媒は再生されるのがよく、好ましくは、それは100より高い（たとえば150、200、250より高く、又は300より高い）沸点を有する。高い沸点、すなわち、少なくとも100は、非極性有機溶媒が水蒸気蒸留及びその後の再使用により再生されてよいことを示唆する。

## 【 0 0 3 9 】

さらに、非極性有機溶媒の好ましい種類を代表する、炭化水素の混合物を含む非極性有機溶媒は、典型的に沸点の区間を呈する。沸点の区間の下端は、100より高く（たとえば150、200、250より高く、又は300より高い）。さらに、沸点の区間の上端は、600未満（たとえば560未満）であってよい。

20

## 【 0 0 4 0 】

アルカン及び／又はシクロアルカンを含む非極性有機溶媒において、アルカン及び／又はシクロアルカンの炭素数、すなわち炭素原子の数は、溶媒の沸点と関連する。例としてnヘキサデカンは約287の沸点を有し、一方でnテトラデカンは約254の沸点を有する。沸点が約少なくとも250である非極性有機溶媒中のアルカン及び／又はシクロアルカンの主要部分の炭素数は、したがって14以上である。

## 【 0 0 4 1 】

実施態様によれば、非極性有機溶媒は、少なくとも60質量%（たとえば少なくとも70、75、80、85、又は90質量%）の炭素数が14以上であるアルカン及び／又はシクロアルカンを含む溶媒である。好ましくは、多環芳香族炭化水素の含有量は、2.5質量%未満（たとえば1.0質量%未満）である。さらに、非極性有機溶媒は、10質量%未満（たとえば15質量%未満）の炭素数が30以上であるアルカン及び／又はシクロアルカンを含んでよい。

30

## 【 0 0 4 2 】

さらに、より高級なアルカン及びシクロアルカンの程度は、沸点特性だけでなく、非極性有機溶媒の粘度にも影響を及ぼす。

## 【 0 0 4 3 】

粘度が高すぎる非極性有機溶媒は、処理するのがより困難である場合がある。したがって、実施態様によれば、非極性有機溶媒の40における粘度は100cSt以下（たとえば75cSt以下、50cSt以下、又は25cSt以下）である。さらに、非極性有機溶媒は、好ましくは40（例えば30、20、又は10）において液体である。本開示で与えられる非極性有機溶媒の密度は、実施態様によれば、ASTM D 445に準拠して決定される。

40

## 【 0 0 4 4 】

メタノールの本洗浄において用いるのに好適なアルカン及びシクロアルカンを含む非極性有機溶媒の例は、ヘキサデカン、ホワイト鉱油、ホワイトオイル、鉱油、及びパラフィンオイルである。鉱油又はパラフィンオイルは、ナフテン油及びパラフィン系オイルの混合物を含むことができる。実施態様に関して、非極性有機溶媒はホワイト鉱油、ホワイトオイル、鉱油、又はパラフィンオイルであり、沸点及び密度に関して上記で与えられた指針を適用できる。

50



## 【 0 0 4 5 】

実施態様によれば、非極性有機溶媒はホワイト鉱油、ホワイトオイル、鉱油、又はパラフィンオイルであり、

40 における粘度は100 cSt以下（たとえば40 において75 cSt以下、50 cSt以下、又は25 cSt以下）であり、

沸点は少なくとも100 （たとえば少なくとも150 、200 、250 、又は少なくとも300 ）であり、及び/又は

多環芳香族炭化水素の含有量が2.5質量%未満（たとえば1.0質量%未満）である。

## 【 0 0 4 6 】

別の実施態様によれば、非極性有機溶媒は炭化水素の混合物であり、

40 における粘度は100 cSt以下（たとえば40 において75 cSt以下、50 cSt以下、又は25 cSt以下）であり、

沸点は少なくとも100 （たとえば少なくとも150 、200 、250 、又は少なくとも300 ）であり、及び/又は

多環芳香族炭化水素の含有量が最大10質量%である。

## 【 0 0 4 7 】

さらに、洗浄される水性メタノールの密度だけでなく、非極性有機溶媒の密度も重要であってよい。実施態様によれば、非極性有機溶媒の25 における密度は、したがって0.80~0.90 g/cm<sup>3</sup>（たとえば0.82~0.88 g/cm<sup>3</sup>又は0.83~0.87 g/cm<sup>3</sup>）である。しかし、非極性有機溶媒は、25 における密度が少なくとも0.91 g/cm<sup>3</sup>（たとえば0.91~1.20 g/cm<sup>3</sup>又は0.91~1.0 g/cm<sup>3</sup>）である、より高い密度の非極性有機溶媒であってもよい。芳香族炭化水素を含む炭化水素の混合物は、典型的に芳香族炭化水素を含まない、又はその含有量が低い混合物より密度が高い。

## 【 0 0 4 8 】

さらに、硫黄不純物を含むメタノールの洗浄に用いてよい非極性有機溶媒の例は、50 未満（たとえば40 未満、30 未満、又は20 未満）の温度において液体であるトリグリセリドである。例として、非極性有機溶媒はパームオイルであってよい。

## 【 0 0 4 9 】

実施態様によれば、非極性有機溶媒は、トリグリセリド（たとえば少なくとも10質量%（たとえば少なくとも25、50、75、85、又は90質量%）のトリグリセリド）を含む。

## 【 0 0 5 0 】

理想的には、非極性有機溶媒は、低濃度の不飽和炭化水素及び/又はトリグリセリドを有する。例えば、非極性有機溶媒は、ヨウ素価測定のW i j s 法に準拠して測定された、約55 未満のヨウ素価を有することができる。

## 【 0 0 5 1 】

非極性有機溶媒による粗メタノールの洗浄は、バッチ式又は連続で実施してよい。バッチ式で実施する場合、洗浄は、1回又は複数回繰り返してよい。

## 【 0 0 5 2 】

洗浄の実施において、メタノールと非極性有機溶媒の比は変化してよい。例として、体積比は1:0.75~1:5であってよい（水と他の不純物を含むメタノールの体積）。

## 【 0 0 5 3 】

硫黄化合物は、洗浄の間に非極性有機溶媒が連続的な相を作り上げ、粗メタノールが分散した相を作り上げる場合、溶解し、より効率的に抽出されと考えられる。好ましくは、非極性有機溶媒の若干の超過は、したがって洗浄工程において用いられる。実施態様によれば、洗浄における非極性有機溶媒とメタノールの体積比は、1.01:1~1.5:1（たとえば1.1:1~1.3:1、例えば、約1.2:1）である。

## 【 0 0 5 4 】

洗浄プロセスは、洗浄される粗メタノールのストリーム及び非極性有機溶媒のストリー

10

20

30

40

50

ムを受けるのに適合した容器中で実施することができる。容器は、垂直に並んだカラムであってよい。カラムは、乱流の導入、すなわち、メタノール及び非極性有機溶媒の混合等により、非極性有機溶媒と粗メタノールとの間の接触領域を増大させるように修正されてよい。さらにカラムは、2つの相が反対の方向に移送されるように、好ましくは乱流が少ないセクションを有するものもよい。

【0055】

1つの実施態様において、垂直に並んだカラムは、したがって1つ又は複数の穴あきプレートを含んでよい。典型的に、係るカラムは、カラムに沿って軸方向に配置された一連の穴あきプレート又はトレイを有する。例えば、カラムは穴を備える幾つかのプレートを含むことができる。穴の直径は、5～15mm（たとえば約10mm）であってよい。断面積の50%未満が穴あきであるように、プレートを形成することができる。例えば、プレートの断面積の50%～30%が穴あきであるように、プレートを形成することができる。

10

【0056】

別の実施態様において、粗メタノールと非極性有機溶媒との接触表面を増大させるように、垂直に並んだカラムをガラスビーズ等のパッキング体で充填することができる。さらに、攪拌部を備えたカラムを用いてもよい。係るカラムは、垂直な軸に沿って配置された攪拌部を有してよい。

【0057】

穴あきトレイを備えたカラムは、パッキング体を含むカラムと比較して、汚染物により悪影響を受ける傾向が小さい場合がある。さらに、穴あきトレイを備えたカラムを綺麗にすることは、パッキング体を含むカラムを綺麗にすることより容易である場合がある。

20

【0058】

さらに、攪拌部を備えた1つ又は幾つかの容器中で洗浄を実施してよい。係る容器は、連続の洗浄よりバッチ式の洗浄に対してより好適である。互いに並んで水平に配列されたミキサーセトラー容器等の攪拌部を備えた幾つかの連絡容器を連続の洗浄で用いてもよい。

【0059】

実施態様において、垂直に並んだカラムは洗浄に用いられ、メタノールはカラムのおおよそ一端における領域等のカラムの上部又は下部に供給され、非極性有機溶媒は、他に対して供給される。液体、すなわち、より高い密度を有するメタノール又は非極性有機溶媒は、カラムの上部に供給される。より低い密度を有する他の液体は、カラムの下部に供給される。

30

【0060】

上記で概説されたように、メタノールより低い密度を有する非極性有機溶媒で洗浄を実施することが好ましい場合がある。水の添加によりメタノールの密度を増加させてよい。非極性有機溶媒の流れと反対向きに洗浄カラム中で下側に動く、より密度の高い水性メタノールを洗浄することは、メタノール中の非極性有機溶媒を少なくすることが見出された。

【0061】

40

カラムに沿って軸方向に配列された一連の穴あきプレート又はトレイを備えたカラムにおいて、液体の1種は、最も上及び上から2番目のプレートの間に与えられ、他は、最も下及び下から2番目のプレートの間に与えられる。したがって、メタノール及び非極性有機溶媒は、反対方向に抽出容器を横切る。粗メタノール及び非極性有機溶媒は、カラム内に分散液を形成し、それによって、メタノール中に元々存在する硫黄不純物は、非極性有機溶媒中に溶解する。カラムの端部の1つにおいて、洗浄されたメタノールの洗浄された層が形成される。他方において、硫黄不純物を含む非極性有機溶媒の層が形成される。洗浄されたメタノールの層をカラムから好ましくは連続的に取り出すことができる。同様に、非極性有機溶媒をカラムから取り出すことができ、好ましくは連続的に取り出すことができる。取り出された非極性有機溶媒を廃棄し、又は再生してよい。再生された非極性有

50

機溶媒がさらなる洗浄に用いられる場合、幾らかの未使用の非極性有機溶媒を補充として添加してよい。

【 0 0 6 2 】

S u o k a s 等の既存の方法と比較して、酸化工程を再生された非極性有機溶媒による洗浄プロセスと置き換えることができ、したがってエネルギー及び化学品の両方を節約し、したがって粗メタノールの精製のコストを十分に低減する。

【 0 0 6 3 】

複数サイクルの洗浄プロセスにおいて、洗浄工程は複数回繰り返され、非極性有機溶媒は洗浄サイクルの間に再生される。

【 0 0 6 4 】

15 ~ 60 の温度（たとえば40 ~ 55 の温度）において洗浄を実施してよい。高温における洗浄の実施は、非極性有機溶媒の粘度がより低く、洗浄を容易にすることを示唆する。温度は、洗浄の前に非極性有機溶媒を加熱することにより上昇させてよい。非極性有機溶媒を再生する水蒸気中で非極性有機溶媒の温度は本質的に上昇し、洗浄工程中に再導入される前に、その温度を下げるのがさらに必要である場合がある。

【 0 0 6 5 】

上記で述べたように、非極性有機溶媒を再生することができる。非極性有機溶媒を再生する好ましい方法は、水蒸気での蒸留である（水蒸気吹き込み）。

【 0 0 6 6 】

蒸留は、非極性有機溶媒の液相からガス相中に硫黄不純物を移す。さらに、存在する場合には、テルペン（すなわちテレピン油）も蒸留してよい。少量の硫黄不純物が、再生後の非極性有機溶媒中に残ってよい。一見すると、幾つかの硫黄不純物は非極性有機溶媒に不可逆的に結合する。しかし、非極性有機溶媒が、さらなる粗メタノールの洗浄に用いるために、効果的に再生されるために、全ての硫黄不純物が除去される必要があるというわけではないことが示された。最終的に、非極性有機溶媒は廃棄され、交換される必要があ

【 0 0 6 7 】

硫黄不純物を含む非極性有機溶媒の再生に関する蒸留プロセスにおいて、非極性有機溶媒を蒸留容器中に供給してよい。蒸留容器は、充填塔、噴霧塔、気泡塔又は遠心性接触器又は任意の他の好適な蒸留容器であることができる。非極性有機溶媒は、水蒸気で蒸留される。

【 0 0 6 8 】

実施態様において、蒸留容器はカラムの長さに沿って規則的に置き換わった穴あきプレート又はトレイを備えたカラムである。または、カラムは充填体を含んでよい。典型的に、カラムは垂直に配列される。非極性有機溶媒はカラムの上端において導入され、下端において取り出されてよく、一方で水蒸気は下端に導入され、上端において取り出される。これは、非極性有機溶媒の効率的な蒸留を与える。

【 0 0 6 9 】

非極性有機溶媒の蒸留において、水蒸気が、次いで蒸留容器に供給され、非極性有機溶媒との接触がもたらされる。水蒸気は、約0.1 ~ 1 kgの水蒸気と1 kgの非極性有機溶媒、例えば、0.3 ~ 0.6 kgの水蒸気と1 kgの非極性有機溶媒（たとえば約0.45 kgの水蒸気と1 kgの非極性有機溶媒）の比にて供給することができる。用いられる水蒸気量は、用いられる非極性有機溶媒、蒸留容器の種類、並びに非極性有機溶媒中の硫黄及び/又はテルペンの量等の因子に応じてより高く、又はより低いことができる。

【 0 0 7 0 】

典型的に、蒸留された非極性有機溶媒は洗浄容器に再供給される。洗浄容器に再供給される前に、洗浄された非極性有機溶媒は非極性有機溶媒と熱交換して再生される。メタノールの洗浄に用いられる非極性有機溶媒の温度は、好ましくはメタノールの沸点を上回らないのがよい。実施態様によれば、メタノールの洗浄に用いられる非極性有機溶媒の温度は、60 以下である。さらに、メタノールの洗浄に用いられる非極性有機溶媒の温度は

10

20

30

40

50

、少なくとも40 であってよい。

【0071】

硫黄不純物を含む水蒸気は、コンデンサーを介して容器から供給することができる。このコンデンサーにて形成された硫黄を含む凝縮物を廃棄システムに排水することができる。凝集していないガスをプラントの濃厚ガスシステムに送ることができる。

【0072】

非極性有機溶媒を連続プロセス又はバッチ式のプロセスにおいて水蒸気蒸留することができる。実施態様によれば、蒸留は連続プロセスである。

【0073】

上記で述べたように、クラフトパルプ化において黒液の蒸発を介して得られた粗メタノールは、多かれ少なかれ、他の硫黄化合物の中で特に硫化水素、メチルメルカプタン、ジメチルスルフィド、ジメチルジスルフィド等の種々の揮発性不純物を含む。非極性有機溶媒でメタノールを洗浄する前に、メタノールより揮発しやすい硫黄化合物、例えば、硫化水素、メチルメルカプタン、及びジメチルスルフィドの量を低減してよい。係る揮発性硫黄化合物を、その沸点より若干だけ低い温度において、ガス状の粗メタノールを凝縮させることにより除去してよい。さらに、それらを液体粗メタノールから蒸留してよい。

10

【0074】

さらに、メタノールの相対的な含有量を増加させ、水及びノ又はテレピン油の相対的な含有量を減少させるために、揮発性硫黄化合物を含む液体粗メタノールを蒸留してよい。さらに、揮発性硫黄化合物をメタノールの蒸留の前に蒸留してよい。バッチ式の方法において運転される場合、揮発性硫黄化合物は、メタノールを蒸留する前に蒸留してよい。これは、加熱、コンデンサーからのリフラックス及びコンデンサーの冷却を調節することにより実施してよい。連続プロセスにおいて、2つのカラム、又は分配カラムを用いて揮発性硫黄化合物の蒸留をして蒸留メタノールから分離してよい。

20

【0075】

硫黄化合物を別として、粗メタノールは、典型的に窒素化合物（主にアンモニア）及びテレピン油も含む。アンモニア及び他の窒素化合物を除去するために、粗メタノールを酸性化してよい。酸性化すると、溶解度の低いアンモニウム塩が粗メタノール中で形成するため、それは沈殿し、除去されてよい。

【0076】

実施態様によれば、粗メタノールは酸性化され、沈殿した塩が除去される。デカンテーション及びノ又はろ過等の従来の技術により、沈殿した塩を除去してよい。残っている揮発性硫黄化合物の粗メタノール中の溶解度が、酸性化すると多かれ少なかれなくなるため、酸性化は、若干酸性にされた、残っている揮発性硫黄化合物（例えば、硫化水素及びメチルメルカプタン）のその後の蒸発をさらに容易にする。

30

【0077】

酸性化及び沈殿した塩の除去は、典型的に、非極性有機溶媒で粗メタノールを洗浄する前に実施される。さらに以下で議論されるように、粗メタノールを酸性化の後に蒸留してよい。蒸留は、典型的に非極性有機溶媒による洗浄の前に実施する。

【0078】

アンモニウム塩を沈殿させ、残っている若干酸性の揮発性硫黄化合物のその後の蒸発を容易にするために、pHは4.5以下であるのがよい。酸を添加することにより、pHは2~4.5（たとえば2~3、又は4.0~4.5）に設定されてよい。より高いpHの区間が実施態様において有利であってよく、メタノールの含有量は、この工程において可能な限り高く維持されるのがよい。

40

【0079】

実施態様によれば、硫酸を粗メタノールに添加してpHを下げる。いずれにせよ硫黄化合物が粗メタノール中に存在するため、硫酸の使用は、メタノール中の不純物のさらなる種類の導入を回避する。

【0080】

50

粗メタノールのpHを直接的に、又は導電性の測定により間接的に測定することができ、一方で酸を添加して所望のpHが達成されることを確実にする。pHを測定することなく、酸のバルク量を添加することもできる。酸と粗メタノールの比は、所望のpHが粗メタノール中で達成されるのに十分であるのがよい。

【0081】

蒸留が、ガス状の硫黄の放出の排除に関して既存のパルプ工場システムにおいて扱うことができない十分な量のガスを製造するため、揮発性硫黄化合物の酸性化はKemioにより開示された蒸留を上回る改善である。これは、係る場合において、白液等の強いアルカリ性液体によりガスの不純物を取り除いてプロセスエアを綺麗にしなければならないことを示唆する。この任意の側面は、増大したガス状硫黄の放出と、工場からの増大した「におい」をもたらす。両方の側面は望ましくない。蒸留を酸性化と置き換えたとき、極めて濃縮されたガスが生成し、それは、パルプ工場の濃厚ガスシステムに対する連結の要件を満たす。これは、メタノール処理のプロセスと、蒸留された硫黄化合物の廃棄の両方を簡易化する。

10

【0082】

テレピン油は、酸性化の間に分離してよい。テレピン油の異なる層の生成を回避するために、粗メタノールを攪拌し(stirred)、又は攪拌する(agitation)ことができる。この攪拌も、粗メタノール混合物から離れる任意のガスの性能を軽減する。

【0083】

20

酸性化の後に、粗メタノールからデカンテーションによりテレピン油を除去してよい。水の添加により相分離が容易になる場合があり、テレピン油がより効果的に除去される場合がある。したがって、実施態様によれば、水が添加される。水分含有量は、水の添加により、及び/又は酸性化中に希酸を用いることにより増加させてよい。

【0084】

しかし、高い水分含有量は、より多くの熱が、酸性化の後の蒸発工程において要求されることを示唆する。したがって、プロセスのこの段階において、メタノールの希釈を回避することは有利である場合がある。さらに、メタノールの希釈は、より多くの塩がメタノール中に溶解し、したがって沈殿しないことを示唆する。実施態様によれば、水分含有量は、酸性化工程において1単位質量%未満で増加する。

30

【0085】

粗メタノールを酸及び沈殿していないアンモニウム塩から分離するために、メタノールを蒸発(例えば蒸留により)させてよい。蒸発工程は、任意の残っている揮発性硫黄化合物も除去する。

【0086】

実施態様によれば、メタノールは、酸性化された後に希釈され、好ましくは硫黄化合物等の揮発性不純物が第一に蒸留され、次いでメタノールが蒸留されるように蒸留される。蒸留は、バッチ式又は連続であってよい。連続プロセスにおいて、硫黄化合物等の揮発性不純物を第一に蒸留する2つの工程を含むことが必要である場合がある。2つの連続の蒸留工程は、2つの分離カラム又は分配カラム中で実施してよい。

40

【0087】

実施態様において、蒸留はバッチ式で実施され、蒸留は、メタノールを蒸留する前に硫黄化合物を第一に蒸留するように実施してよい。蒸留は、加熱されたガスの温度をより良好に制御する凝縮又は冷却工程を含んでよい。最初に、任意の蒸発したメタノールが凝縮する一方で、蒸発した硫黄化合物は凝縮しないように凝縮を実施してよい。さらに、蒸留されるメタノールの温度を徐々に上昇させてよい。

【0088】

蒸留が連続で実施される実施態様において、それは2つの工程を含んでよく、硫黄化合物等の揮発性不純物が第一の工程において蒸留され、メタノールが第二の工程で蒸留される。

50

## 【 0 0 8 9 】

蒸留が連続である実施態様において、メタノールが凝縮するが、全ての揮発性硫黄化合物が凝縮する訳ではないように、塔頂生成物の冷却を調節してよい。ガス状の硫黄化合物をパルプ工場において濃厚ガスシステムに排気してよい。

## 【 0 0 9 0 】

既に議論したように、メタノールを非極性有機溶媒で洗浄する前に、水で希釈してよい。メタノールの希釈は、任意の残っているテレピン油の分離を容易し、洗浄工程の間の非極性有機溶媒及びメタノールの分離を改善するという利点を有する。

## 【 0 0 9 1 】

実施態様によれば、既に議論したように、メタノールは、非極性有機溶媒で洗浄する前に、水で希釈される。さらに、メタノールを希釈した後（ただし洗浄する前）に、テレピン油をデカンテーション等で除去してよい。

## 【 0 0 9 2 】

例として、非極性有機溶媒による洗浄の前に、粗メタノールをバッファータンク中に保持することができる。洗浄の前に水を加えてよい。水の添加により分離されたテレピン油を洗浄工程の前にデカンター中のデカンテーション等により分離してよい。水性メタノールの密度に応じて、テレピン油相はメタノール相より軽く、又は密度が高くてよい。

## 【 0 0 9 3 】

バッファータンクの上部又は底部において層を形成するテレピン油を取り出すことができ、又は抽出塔へのくみ上げは、テレピン油をポンプでくみ上げる前に停止することができる。

## 【 0 0 9 4 】

実施態様によれば、洗浄されるメタノールの水分含有量は 10 ~ 40 質量%である。これは、25 における 0.82 ~ 0.89 の密度におおよそ相当する。実施態様によれば、洗浄されるメタノールの密度は、25 において 0.85 ~ 0.87 である。

## 【 0 0 9 5 】

代替的な実施態様によれば、洗浄されるメタノールの水分含有量は、40 ~ 65 質量%である。これは、25 における 0.880 ~ 0.926 の密度におおよそ対応する。実施態様によれば、洗浄されるメタノールの密度は、25 において 0.880 ~ 0.926 である。

## 【 0 0 9 6 】

より高い水分含有量は、メタノールと非極性有機溶媒との分離を改善するが、メタノールの蒸留に対してより大きなエネルギーを要求する。希釈の程度は、したがって洗浄工程におけるメタノールの損失と、続く蒸留工程において必要とされるエネルギーとのトレードオフである。

## 【 0 0 9 7 】

洗浄後のメタノール混合物は、メタノールに加えて水、アセトン、及びノ又はエタノールを含んでよい。高度に濃縮されたメタノールを得るために、これらの化合物の含有量を低減してよい。非極性有機溶媒による洗浄の後にメタノール中に存在するアセトンの含有量を蒸留を介して低減してよい。さらに、水分含有量をメタノールの蒸留により低減してよい。エタノール含有量を低減する、メタノールとエタノールの分離も蒸留により実施してよい。

## 【 0 0 9 8 】

実施態様によれば、メタノールは 3 つの工程で蒸留される：アセトンと、メタノールより揮発性の高い他の化合物とを除去する第一の蒸留工程と、水と、メタノールより揮発性の低い任意の残っている不純物を除去する第二の蒸留工程と、メタノールより揮発性の若干低い任意の残っているエタノールを除去する第三の蒸留工程。

## 【 0 0 9 9 】

幾つかの実施態様において、第一及びノ又は第三の蒸留は省略される。さらに、当分野で分配カラムとも表記される隔壁塔で、第一と第二、又は第二と第三の蒸留を実施してよい。

#### 【0100】

通常必要ではないが、S u o k a s 又はM e t s o により記載されるように、プロセスの幾つかの段階において酸化剤、典型的には過酸化水素又は次亜塩素酸ナトリウム等の過酸化物で粗メタノールをさらに処理して、任意の残っている硫黄化合物を酸化してよい。

#### 【0101】

上記の実施態様に基づいて、図1に示される例示的な実施態様にしたがってよい、パルプ工場からの粗メタノールは、以下の工程を含むプロセスで処理されてよい：

硫黄化合物及び窒素化合物を含む粗メタノールの酸性化する工程と、  
粗メタノールの酸性化により形成された沈殿を除去する工程と、  
任意選択的にテレピン油を除去、例えばデカンテーションする工程と、  
任意選択的に硫黄不純物の蒸留をする工程と、  
沈殿物が除去されている、酸性化されたメタノールを蒸留する工程と、  
蒸留されたメタノールを水で希釈する工程と、  
希釈されたメタノールからテレピン油を任意選択的に除去、例えばデカンテーションする工程と、  
希釈されたメタノールを非極性有機溶媒で洗浄する工程と、  
1つ又は幾つかの蒸留工程により、アセトン、水、及びノ又はエタノールを除去する工程と。

#### 【0102】

係る例示的な実施態様における各工程の種々の側面は、上記で本開示に記載されており、本実施態様に対しても明白に適用できる。制限されない例として、用いられた非極性有機溶媒は、典型的に水蒸気蒸留により再生され、その後係る例示的な実施態様において再使用される。

#### 【0103】

##### 実験データ

実験は、非極性有機溶媒を介した粗メタノールの精製の実施を比較し、評価するように実施された。

#### 【0104】

##### 例1

非極性有機溶媒による抽出が、抽出の工業的に実行可能なプロセスシミュレーションであるかどうかを評価するために、オイル蒸留を実施した。シミュレーションは、Lund大学の化学工学部門と協働して実施し、気体-液体-液体平衡(VLE)(J. & G., 2001)に関するデータが補われるシミュレーションソフトウェアAspen Plusを用いた。シミュレーションにおいて、ヘキサデカン( $C_{16}H_{34}$ )を非極性有機溶媒のモデル基質として用いた。ヘキサデカンの気体-液体、及び液体-液体平衡は良好に規定され、このことは、シミュレーション精度にとって重要である。シミュレーションに含まれている他の基質は、メタノール、ジメチルスルフィド、ジメチルジスルフィド、及び水である。

#### 【0105】

シミュレーションは、オイルの抽出が、工業的に実行可能なプロセスであるはずであることを明確に示す。シミュレーションによれば、少なくとも5つの工程を含む抽出プロセスは、硫黄化合物の95%の分離をもたらした。

#### 【0106】

##### 例2

粗メタノールからの硫黄化合物の抽出の代替的な方法の実施を比較した。F I 2 7 1 0に記載されるS u o k a sの既存の方法を、オイル又はテレピン油、及び塩化鉄等の代替的な試薬による洗浄と比較した。また、S u o k a s法を代替的な試薬による洗浄と組み

合わせた。粗メタノール及び処理されたメタノールの構成を分析し、硫黄化合物と比較したメタノールの濃度を決定した。

【 0 1 0 7 】

【表 1】

方法	全硫黄	H <sub>2</sub> S (ppm)	H <sub>4</sub> SH (ppm)	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> S (ppm)	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> (ppm)	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (ppm)	CH <sub>3</sub> OH (%質量/質量)
粗メタノール (ベースライン)	74000	600	6000	31000	5700	1900	63
Suokasのような 処理	340	0	0	30	0	-	
非極性有機溶媒 による洗浄 (トリグリセリド)	715	0	300	0	20	-	
テレピン油による 処理	552	0	0	0	60	-	
AlSO <sub>4</sub> による処理	785	0	800	0	20	-	
FeCl <sub>2</sub> による処理	602	0	0	0	20	-	
非積極性有機溶媒 による洗浄+Suokas	149	0	0	0	70	-	
AlSO <sub>4</sub> + Suokas	390	0	0	0	109	-	
FeCl <sub>2</sub> + Suokas	187	0	0	0	70	-	
FeSO <sub>4</sub> + Suokas	320	0	0	0	36	-	
FeCl <sub>3</sub> + Suokas	190	0	0	0	523	-	
フラー土 + Suokas	90	0	0	0	35	-	
水 + Suokas	598	0	0	0	40	-	

【 0 1 0 8 】

上記の表は、オイル等の非極性有機溶媒による抽出が、粗メタノール中の硫黄化合物を低減する期待できる方法であることを示す。他の方法が、硫黄濃度を低減することができ、一方で、プロセス中の試薬は非常に大きいコストがかかり、廃棄物処理の問題を作りだす。

【 0 1 0 9 】

例 3

例 1 の結果を実験的に検証するために、( 1 5 質量 % の水で希釈された ) 粗メタノールをヘキサデカン ( 質量比 1 : 1 ) で複数回洗浄して有機溶媒による複数サイクルの抽出プロセスの有効性を決定した。実験は、未使用のヘキサデカンにより粗メタノールを繰り返し洗浄することから構成された。

【 0 1 1 0 】

メタノール及び有機溶媒 ( ヘキサデカン ) の両方の硫黄含有量が、各洗浄工程の後に測定された。

【 0 1 1 1 】

10

20

30

40



【表 2】

抽出工程	メタノール中の 全硫黄 (ppm)	溶媒中の 全硫黄 (ppm)
工程 0 (抽出前)	2929	0
工程 1	842	1842
工程 2	393	470
工程 3	223	140
工程 4	157	44
工程 5	126	17
工程 6	114	8
工程 7	108	5
工程 8	104	3
工程 9	102	3
工程 10	100	2

10

## 【0112】

20

この実験は、有機溶媒による複数サイクルの抽出プロセスが、粗メタノールから硫黄を除去することを示し、5回を超える抽出で>95%の除去効率を確認した。溶媒の硫黄含有量は、硫黄が粗メタノールから溶媒中に抽出されたことを裏付ける。

## 【0113】

例 4

抽出の後に、オイルを蒸留により硫黄化合物から精製した。再生される有機溶媒の潜在力は、実験的にも検証された。

## 【0114】

鉱油を粗メタノールと1:1の質量比で混合し、40℃にて1時間混合した。2つの相が互いに分離し、オイルは、1未満の理論段に対応するガラスフィラー体で充填されたカラムを通過した。水蒸気の流れは、オイルの方向と反対方向にされ、水蒸気とオイルの比はおおよそ4:1であった。オイルと粗メタノールとを混合し、その後オイルと水蒸気をカラムに通過させるプロセスは、同じオイルと新たな一定分量の粗メタノールで7回繰り返された。硫黄含有量は、EN ISO 20846に準拠して測定された。

30

## 【0115】

結果は、オイル中に残っている硫黄の量が、各工程で増加したことを示した。各工程の硫黄含有量の増加は、オイルと反応した硫黄の幾らかが不可逆的に結合したことを示す。しかし、オイルは、硫黄含有量の増加にもかかわらず、粗メタノールから硫黄を抽出するその能力を維持した。

## 【0116】

40

さらに、以下に記載されるパイロットプラントの運転においても、再生されたオイルにおいて、硫黄含有量は当初は増加したが、その後一定のままであった。多くの洗浄サイクルの後でさえ、オイルは硫黄化合物を溶解させる良好な能力を維持した。

## 【0117】

【表 3】

試験	抽出後の メタノール硫黄 含有量 (ppm)	オイル処理方法	処理後のオイル 硫黄含有量 (ppm)
0 (粗メタノール)	5694	-	-
1	2611	処理なし	3362
		水蒸気蒸留	80,9
2	2751	処理なし	3205
		水蒸気蒸留	154
3	2700	処理なし	3530
		水蒸気蒸留	246
4	2920	処理なし	3622
		水蒸気蒸留	286
5	2967	処理なし	3750
		水蒸気蒸留	231
6	2882	処理なし	2877
		水蒸気蒸留	317
7	2916	処理なし	3746
		水蒸気蒸留	409

【0118】

例 5

本発明による代替的なプロセスの後にメタノール中に残っている成分を比較した。

【0119】

粗メタノールは有機溶媒による洗浄により処理され、それは、その後水蒸気蒸留 10 回により綺麗にされた。硫黄含有量は、4 ~ 5 回のみの洗浄の後に約 100 mg / kg に低減した。さらなる洗浄工程は、硫黄含有量のわずかだけの減少をもたらした。

【0120】

追加の蒸留工程を有機溶媒による洗浄の後にも追加した。蒸留工程は、さらに硫黄含有量を 140 ~ 150 mg / kg から 10 mg / kg 未満に低減した。

【0121】

増大した精製を達成することができたかどうかを決定するために、S u o k a s 法のように、処理したメタノールにアルカリ及び過酸化物を添加した。

【0122】

10

20

30

40

【表 4】

プロセス	化合物	試験プロトコル	値	単位
非極性有機溶媒 による洗浄	硫黄	EN ISO 20846	106	mg/kg
非極性有機溶媒 による洗浄 + 蒸留	硫黄	EN ISO 20846	0,8	mg/kg
非極性有機溶媒 による洗浄 + NaOH 及び H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + 蒸留	エタノール	GC-FID	1,5	% (質量/質量)
	メタノール		96,7	% (質量/質量)
	アセトン		0,7	% (質量/質量)
	水	EN ISO 12937	1,2	% (質量/質量)
	アンモニア	DIN 38406-5 変更	< 5	mg/L
	硫黄	EN ISO 20846	1,5	mg/kg

## 【 0 1 2 3 】

上記の実験は、有機溶媒による洗浄が、メタノールの硫黄含有量を低減する効果的な方法であることを示す。S u o k a s 法に準拠する酸化工程を非極性有機溶媒による抽出の後に実施したとき、硫黄の濃度の十分な差はなかった。

## 【 0 1 2 4 】

結果は、メタノールがアセトンを含むことも示した。これは、メタノールを用いるその後のプロセスが、菜種のメチルエステルの製造のプロセスを確立することができるため、悪いことではない。

## 【 0 1 2 5 】

例 6

研究室スケールを検証するために、パイロットプラントの試験が確立された。粗メタノール ( 8 7 0 d m<sup>3</sup> ) を第一に硫酸 ( H<sub>2</sub> S O<sub>4</sub> ) 及び任意選択的に水で処理して窒素化合物を除去した。p H を下げて形成されたアンモニウム塩をろ別した。

## 【 0 1 2 6 】

次いで、粗メタノール、酸及び水の混合物を充填塔中の熱交換器に供給された水蒸気を介して加熱した。蒸留システムの排気口におけるコンデンサーは、第一に揮発性の硫黄化合物を分離するために、蒸気の温度が 6 5 に到達した後使用可能となった。容器中の温度が 9 0 に到達した際、蒸留を終了した ( 1 1 2 d m<sup>3</sup> 残留 ) 。

## 【 0 1 2 7 】

粗メタノールをバッファータンク中に集め、その密度が約 8 9 0 k g / m<sup>3</sup> であるように、水で希釈した。混合物 ( 7 5 8 d m<sup>3</sup> ; 6 7 5 d m<sup>3</sup> M e O H ) を圧縮空気により希釈の間に攪拌した。混合物を次いで終夜放置し、メタノールの上にテレピン油の層を分離させた。水分含有量の増加が、予め第二の液相としてメタノール中に溶解していたテレピン

油の分離をもたらした。

【0128】

次いで、粗メタノールをバッファータンクから抽出システムに供給した。メタノールの流れは、テレピン油が抽出塔に入る前にそれが停止することを確実にするように制御された。抽出塔は、32個の穴あきプレートを含み、第一に水が充填されたケーシングを介して温められた。その後、抽出システムを非極性有機溶媒（40における密度が15 c S tであるホワイト鉱油）で充填した。非極性有機溶媒を水蒸気蒸留容器にあふれさせることができた。メタノールをポンプで周波数50 Hz（116リットル/時間と等価）にて抽出塔にくみ上げ、非極性有機溶媒を周波数60 Hz（140リットル/時間と等価）にてくみ上げた。メタノールと非極性有機溶媒との比は、約1：1.2であった。

10

【0129】

パイロットプロセスにおいて、水蒸気を蒸留容器に供給して硫黄から非極性有機溶媒を蒸留した。非極性有機溶媒を100%メタノールのkg当たり0.9kgの比における水蒸気蒸留により再生し、又は水蒸気と非極性有機溶媒に関して、非極性有機溶媒のkg当たり0.45kgの比における水蒸気により再生した。

【0130】

洗浄したメタノール（737 dm<sup>3</sup>；652 dm<sup>3</sup> MeOH）を手動で抽出塔から、カラムの底と第一の穴あきプレートとの間より排水した。平均硫黄含有量は、予想と一致して、洗浄工程において94%近い硫黄の低減に対応する167 mg/kgであった。非極性有機溶媒の損失は、100%メタノールから算出された0.4質量%未満であった。したがって、少量の補充だけが必要とされると考えられる。さらに、抽出されたメタノールの硫黄含有量の差がないことが徐々にわかり、溶媒の水蒸気再生が十分であることを裏付ける。

20

【0131】

洗浄されたメタノールを蒸留塔に排水し、そこでは洗浄されたメタノールは水蒸気熱交換機を介して温められた。蒸留塔は、55に設定されたコンデンサーを備えた。生成した第一の蒸留物は、概してアセトン及び任意に残っている硫黄化合物であり、これらは分析のために集められた。次いで、コンデンサーの設定温度を約57に上げ、蒸留物を再度分析のために集めた。次いで、コンデンサーを60に設定し、メタノールを分析のために凝縮させ、集めた。

30

【0132】

メタノールをパイロットプロセスに亘って異なる点において分析した：  
水による希釈の前の混合物のメタノール含有量：91%（質量/質量）  
水による希釈の後の混合物のメタノール含有量：62%（質量/質量）

【0133】

図2は、Y軸上の蒸留物のアセトン及びエタノール含有量（%質量/質量）をX軸上のリッター中に生成した蒸留物の全体積に対して示す。図2において理解することができるように、揮発性アセトンは迅速に低減し、約180リッターの蒸留物が生成した後に、蒸留物中に0.1%（質量/質量）の濃度にてのみ存在する。

40

【0134】

図3はY軸上の蒸留物の硫黄含有量（ppm）をX軸上のリッター中に生成した蒸留物の全体積に対して示す。図Yにおいて理解することができるように、残っている硫黄の主要な成分が揮発性硫黄であることがわかり、それは、20リッターだけの蒸留物が生成した後に蒸留され、又は不揮発性硫黄が容器中に残っている。100リッターの後の蒸留物の硫黄濃度は、約14 ppmにて極めて安定であった。この濃度における硫黄含有量は、メタノールの下流の使用に関して許容される。

本開示は以下も包含する。

[1]

硫黄化合物を含む粗メタノールの精製方法であって、方法が、非極性有機溶媒で粗メタノールを洗浄する工程を含む方法。

50

[ 2 ]

非極性有機溶媒が、100 より高い(たとえば150、200、250、又は300 より高い)沸点を有する、上記態様1に記載の方法。

[ 3 ]

非極性有機溶媒が、少なくとも60質量%(たとえば少なくとも70、75、80、85、又は90質量%)の炭素数が14以上であるアルカン及び/又はシクロアルカンを含む溶媒である、上記態様1又は2に記載の方法。

[ 4 ]

非極性有機溶媒が、2.5質量%未満の多環芳香族炭化水素を含む、上記態様3に記載の方法。

[ 5 ]

非極性有機溶媒の40における粘度が、100 cSt以下(たとえば75 cSt以下、50 cSt以下、又は25 cSt以下)である、上記態様1~4のいずれかに記載の方法。

[ 6 ]

非極性有機溶媒が、炭化水素の混合物である、上記態様1~5のいずれかに記載の方法。

[ 7 ]

非極性有機溶媒が、ホワイト鉱油、ホワイトオイル、鉱油、パラフィンオイル、又はこれらの任意の混合物である、上記態様6に記載の方法。

[ 8 ]

非極性有機溶媒の25における密度が、0.80~0.90 g/cm<sup>3</sup>(たとえば0.82~0.88又は0.83~0.87 g/cm<sup>3</sup>)である、上記態様1~7のいずれかに記載の方法。

[ 9 ]

非極性有機溶媒の25における密度が、0.91~1.20 g/cm<sup>3</sup>である、上記態様1~7のいずれかに記載の方法。

[ 10 ]

非極性有機溶媒が、C8~C20アルカン(たとえばC12~16アルカン)及びこれらの混合物、40未満、例えば20未満の温度において液体であるトリグリセリド、並びにパラフィンオイルから選択される、上記態様1~9のいずれかに記載の方法。

[ 11 ]

非極性有機溶媒で洗浄される前に、水で粗メタノールを希釈する工程をさらに含み、希釈される前の粗メタノール中のメタノール含有量が、好ましくは少なくとも65質量%(たとえば80~90質量%)である、上記態様1~10のいずれかに記載の方法。

[ 12 ]

希釈された水性メタノール及び非極性有機溶媒の水分含有量が、25における密度の差が少なくとも0.01 g/ml(たとえば少なくとも0.02、0.025、0.03、又は0.05 g/ml)であるように選択される、上記態様11に記載の方法。

[ 13 ]

希釈された水性メタノール相の密度が、非極性有機溶媒より高い、上記態様11又は12に記載の方法。

[ 14 ]

希釈された水性メタノールの25における密度が、0.82~0.91(たとえば0.83~0.89 g/ml又は0.85~0.87 g/ml)である、上記態様11~13のいずれかに記載の方法。

[ 15 ]

希釈された水性メタノールを洗浄する前に、テレピン油を分離する工程をさらに含む、上記態様11~14のいずれかに記載の方法。

[ 16 ]

10

20

30

40

50

洗浄工程におけるメタノールと非極性有機溶媒の体積比が、 $1 : 0.75 \sim 1 : 5$ （たとえば  $1 : 1.01 \sim 1 : 1.5$ ）である、上記態様 1 ~ 14 のいずれかに記載の方法。

[ 17 ]

洗浄が、垂直に並んだカラム中で実施される、上記態様 1 ~ 16 のいずれかに記載の方法。

[ 18 ]

洗浄が、 $15 \sim 60$ （たとえば  $40 \sim 55$ ）の温度にて実施される、上記態様 1 ~ 17 のいずれかに記載の方法。

[ 19 ]

非極性有機溶媒が水蒸気蒸留等により再生され、再使用される、上記態様 1 ~ 18 のいずれかに記載の方法。

10

[ 20 ]

非極性有機溶媒が水蒸気蒸留により再生され、水蒸気の量が非極性有機溶媒  $1 \text{ kg}$  当たり  $0.1 \sim 1 \text{ kg}$ （たとえば非極性有機溶媒  $1 \text{ kg}$  当たり  $0.3 \sim 0.6 \text{ kg}$  の水蒸気）である、上記態様 19 に記載の方法。

[ 21 ]

粗メタノールが硫酸の添加等により酸性化され、沈殿した塩が、非極性有機溶媒で粗メタノールを洗浄する前に除去される、上記態様 1 ~ 20 のいずれかに記載の方法。

[ 22 ]

プロセスが、洗浄する工程の前にメタノールを酸性化してアンモニウム塩を沈殿させる工程、及び／又はテレピン油を分離する工程をさらに含む、上記態様 1 ~ 20 のいずれかに記載の方法。

20

[ 23 ]

酸性化されたメタノールの  $\text{pH}$  が  $2 \sim 4.5$ （たとえば  $2 \sim 3$ 、又は  $4.0 \sim 4.5$ ）である、上記態様 21 又は 22 に記載の方法。

[ 24 ]

メタノールを酸性化した後に、テレピン油を分離する工程をさらに含む、上記態様 21 ~ 23 のいずれかに記載の方法。

[ 25 ]

プロセスが、洗浄工程の前に硫化水素及びメチルメルカプタンを分離する工程、好ましくは、それらの蒸発又はメタノールの凝縮により分離する工程をさらに含む、上記態様 1 ~ 24 のいずれかに記載の方法。

30

[ 26 ]

酸性化された後にメタノールを蒸留する工程をさらに含む、上記態様 21 ~ 24 のいずれかに記載の方法。

[ 27 ]

蒸留が、硫黄化合物等の揮発性不純物が第一に蒸留され、次いでメタノールが蒸留されるように実施される、上記態様 26 に記載の方法。

[ 28 ]

メタノールより揮発性の高い硫黄化合物、例えば、硫化水素、メチルメルカプタン、及びジメチルスルフィドの量が、メタノールを酸性化する前に低減される、上記態様 21 ~ 27 のいずれかに記載の方法。

40

[ 29 ]

メタノールより揮発性の高い硫黄化合物、例えば硫化水素、メチルメルカプタン、及びジメチルスルフィドの量が、蒸留により低減される、上記態様 28 に記載の方法。

[ 30 ]

洗浄されたメタノール中の水、アセトン及び／又はエタノールの含有量が、非極性有機溶媒による洗浄の後に蒸留により低減される、上記態様 1 ~ 29 のいずれかに記載の方法。

[ 31 ]

50

メタノールが、3つの工程で蒸留される、上記態様30に記載の方法。

[32]

パルプ工場からの粗メタノールが、以下の工程：

硫黄化合物及び窒素化合物を含む粗メタノールの酸性化する工程と、

粗メタノールの酸性化により形成された沈殿を除去する工程と、

任意選択的にテレピン油を除去する工程と、

任意選択的に硫黄不純物の蒸留をする工程と、

沈殿物が除去されている、酸性化されたメタノールを蒸留する工程と、

蒸留されたメタノールを水で希釈する工程と、

希釈されたメタノールからテレピン油を任意選択的に除去する工程と、

希釈されたメタノールを非極性有機溶媒で洗浄する工程と、

1つ又は幾つかの蒸留工程により、アセトン、水、及び/又はエタノールを除去する工程により処理される、上記態様1～31のいずれかに記載の方法。

[33]

水蒸気蒸留により非極性有機溶媒を再生する工程と、次に、希釈されたメタノールの洗浄において、再生された非極性有機溶媒を再使用する工程とをさらに含む、上記態様32に記載の方法。

10

【図1】

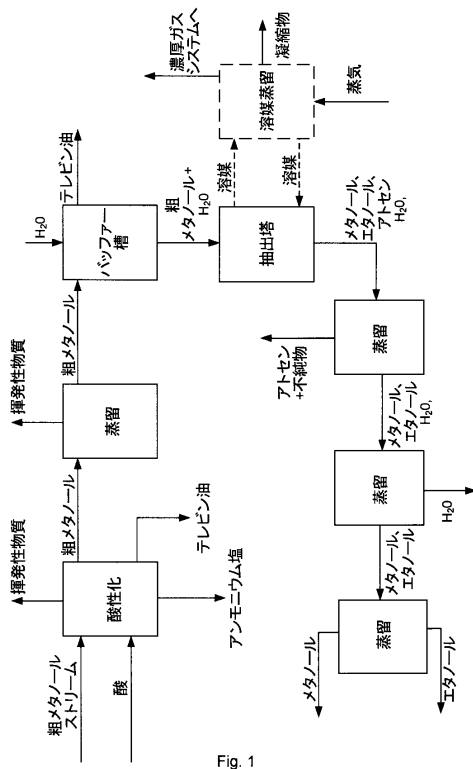


Fig. 1

【図2】

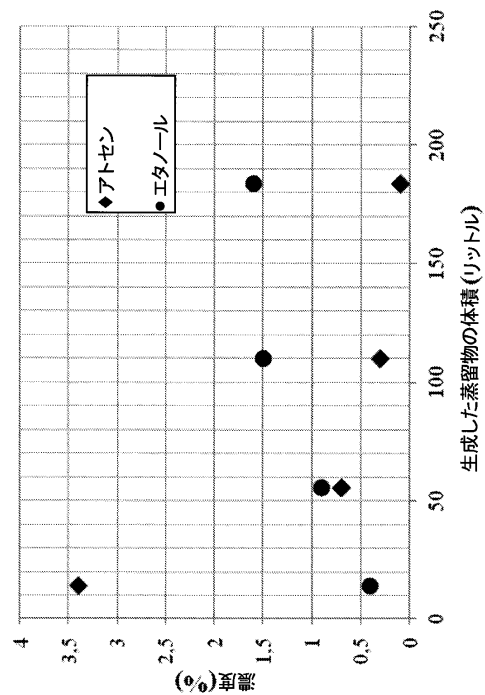


Fig. 2

【図 3】

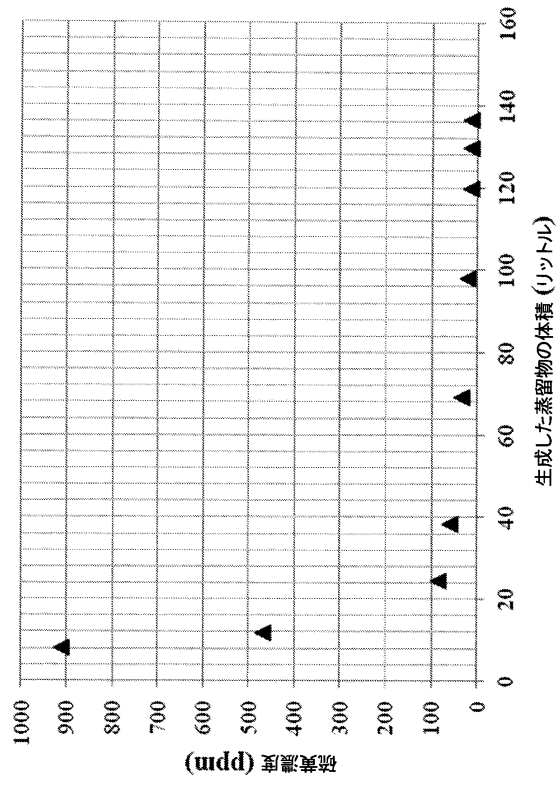


Fig. 3



## フロントページの続き

(74)代理人 100142387

弁理士 齋藤 都子

(72)発明者 ヤーン バルクビスト

スウェーデン国, エス - 6 1 0 2 5 ビクボランデット, ベールデンシュ エンデ 2 0

(72)発明者 ヨーアン オルソン スレーゲル

スウェーデン国, エス - 2 3 3 9 1 スベダラ, ミルベージェン 8

(72)発明者 アンデシュ エリアソン

スウェーデン国, エス - 3 7 5 9 1 モールム, メランベクスベージェン 1 2 0 - 2 0

審査官 伊藤 佑一

(56)参考文献 国際公開第 2 0 1 3 / 0 6 7 2 8 7 ( W O , A 1 )

特開 2 0 0 1 - 3 1 0 9 1 0 ( J P , A )

特開 2 0 0 1 - 1 8 1 2 6 5 ( J P , A )

特表平 0 6 - 5 0 1 9 5 8 ( J P , A )

特表 2 0 0 5 - 5 2 1 7 4 8 ( J P , A )

国際公開第 2 0 1 4 / 2 0 1 5 5 5 ( W O , A 1 )

米国特許出願公開第 2 0 1 3 / 0 1 7 2 6 3 3 ( U S , A 1 )

実験化学講座 1 基本操作 I , 1 9 9 0 年 1 1 月 5 日, 第 1 6 7 頁

NAQVI et al. , Bio-refinery system in a pulp mill for methanol production with comparison of perssurized black liquor gasification and dry gasification using direct causticization , Applied Energy , 2 0 1 2 年, 90 , pp.24-31

HAGGSTROM et al. , Catalytic methanol synthesis via black liquor gasification , Fuel Processing Technology , 2 0 1 2 年, 94 , pp.10-15

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C 0 7 C

C A p l u s ( S T N )

J S T P l u s / J M E D P l u s / J S T 7 5 8 0 ( J D r e a m I I I )