

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5259702号
(P5259702)

(45) 発行日 平成25年8月7日(2013.8.7)

(24) 登録日 平成25年5月2日(2013.5.2)

(51) Int.Cl.

F 1

C25B 1/34

(2006.01)

C25B 1/34

C07D 301/26

(2006.01)

C07D 301/26

C07D 303/08

(2006.01)

C07D 303/08

請求項の数 30 (全 37 頁)

(21) 出願番号 特願2010-511619 (P2010-511619)
 (86) (22) 出願日 平成20年6月11日 (2008.6.11)
 (65) 公表番号 特表2010-529301 (P2010-529301A)
 (43) 公表日 平成22年8月26日 (2010.8.26)
 (86) 國際出願番号 PCT/EP2008/057245
 (87) 國際公開番号 WO2008/152043
 (87) 國際公開日 平成20年12月18日 (2008.12.18)
 審査請求日 平成22年2月2日 (2010.2.2)
 (31) 優先権主張番号 0755697
 (32) 優先日 平成19年6月12日 (2007.6.12)
 (33) 優先権主張国 フランス(FR)
 (31) 優先権主張番号 08150927.5
 (32) 優先日 平成20年1月31日 (2008.1.31)
 (33) 優先権主張国 歐州特許庁(EP)

(73) 特許権者 591001248
 ソルヴェイ (ソシエテ アノニム)
 ベルギー・B-1120・ブリュッセル・
 リュ・ドゥ・ランスペーク・310
 (74) 代理人 100108453
 弁理士 村山 靖彦
 (74) 代理人 100110364
 弁理士 実広 信哉
 (72) 発明者 フィリップ・クラフ
 ベルギー・B-1640・ロード・サン・
 ジェネーズ・アヴニュ・シモーヌ・21ア
 一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 塩を含有する水性組成物、製造方法および使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

塩素の製造のための電解プロセスにおける反応体として使用するための水性組成物であつて、

組成物 1 kg 当たり少なくとも 30 g の量の少なくとも 1 つの塩、

少なくとも 1 つのカルボン酸、および、

前記水性組成物 1 kg 当たり 500 mg 以下の含有率の多価金属、
を含有し、

前記水性組成物の全有機炭素含有率が、組成物 1 リットル当たり少なくとも 1 μg の C および多くとも 5 g の C / l である、水性組成物。

10

【請求項 2】

前記カルボン酸が 1 ~ 10 個の炭素原子を含む、請求項 1 に記載の電解反応体としての水性組成物。

【請求項 3】

前記カルボン酸が、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、グリコール酸、乳酸、モノクロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、シュウ酸、コハク酸、アジピン酸、グリセリン酸、ビルビン酸、およびそれらの少なくとも 2 つの混合物から選択される、請求項 1 または 2 に記載の電解反応体としての水性組成物。

【請求項 4】

前記カルボン酸が酢酸である、請求項 3 に記載の電解反応体としての水性組成物。

20

【請求項 5】

前記塩がアルカリまたはアルカリ土類金属塩化物、硫酸塩、硫酸水素塩、水酸化物、炭酸塩、炭酸水素塩、リン酸塩、リン酸水素塩、ホウ酸塩、およびそれらの混合物から選択される、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の電解反応体としての水性組成物。

【請求項 6】

前記塩が塩化ナトリウムである、請求項 5 に記載の電解反応体としての水性組成物。

【請求項 7】

前記多価金属が、カルシウム、マグネシウム、ストロンチウム、バリウム、ケイ素、鉛、コバルト、マンガン、アルミニウム、水銀、鉄およびニッケルから選択される、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の電解反応体としての水性組成物。 10

【請求項 8】

前記電解プロセスが、水銀電解、隔膜電解プロセス、または膜電解プロセスから選択される、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の電解反応体としての水性組成物。

【請求項 9】

前記電解プロセスが、隔膜電解プロセスまたは膜電解プロセスから選択される、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の電解反応体としての水性組成物。

【請求項 10】

前記電解プロセスが、膜電解プロセスである、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の電解反応体としての水性組成物。 20

【請求項 11】

水性組成物 1 kg 当たり 0.001 mg 以上の C₁₂、かつ水性組成物 1 kg 当たり 1 g 以下の C₁₂ の含有率で活性塩素を含有する、請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載の電解反応体としての水性組成物。

【請求項 12】

アセトン、アクロレイン、2-ブタノン、イソプロパノール、3-メトキシ-1,2-エポキシプロパン、シクロヘキサン、エピクロロヒドリン、クロロアセトン、ヒドロキシアセトン(アセトール)、C₆H₁₂O、1,2,3-トリクロロプロパン、2,3-エポキシ-1-プロパノール(グリシドール)、2-クロロ-2-プロペン-1-オール、3-クロロ-2-プロペン-1-オールシス、1-メトキシ-3-クロロプロパン-2-オール、3-クロロ-1-プロパン-1-オール、3-クロロ-2-プロペン-1-オールトランス、C₆H₈O₂、C₆H₁₂OCl₂、C₆H₁₀O₂Cl₂、1,3-ジクロロ-2-プロパノール、C₉H₁₀O₂、2,3-ジクロロ-1-プロパノール、フェノール、グリセロール、1-クロロ-2,3-プロパンジオール、2-クロロ-1,3-プロパンジオール、グリセロール、環状ジグリセロール、グリセルアルデヒド、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒド、およびそれらの混合物から選択される追加の有機化合物を含有する、請求項 1 ~ 11 のいずれか一項に記載の電解反応体としての水性組成物。 30

【請求項 13】

次の工程：

a) 液体反応媒体中で、1,3-ジクロロ-2-プロパノール含有率が 1,3-ジクロロ-2-プロパノールおよび 2,3-ジクロロ-1-プロパノール含有率の合計に対して少なくとも 10 重量 % である、1,3-ジクロロ-2-プロパノールおよび 2,3-ジクロロ-1-プロパノールを含有するジクロロプロパノールの混合物を、エピクロロヒドリンと少なくとも 1 つの塩とを形成するために少なくとも 1 つの塩基性化合物と反応させる工程と、 40

b) 工程 a) からの液体反応媒体の少なくとも一部が沈降操作にかけられ、その操作で沈降操作前の工程 a) からの反応媒体の一部に含有されるエピクロロヒドリンのほとんどを含有する第 1 の画分を、沈降操作前の工程 a) からの反応媒体の一部に含有される塩のほとんどを含有する第 2 の画分から分離する工程と、

c) 工程 b) で分離された第 2 の画分を、物理的処理、化学的処理、生物学的処理、およ 50

びそれらの任意の組み合わせから選択される少なくとも1つの処理にかける工程とを含む、請求項1～12のいずれか一項に記載の水性組成物の製造方法。

【請求項14】

用いられる場合に前記物理的処理が、単独でかまたは組み合わせて、希釈、濃縮、蒸発、蒸留、ストリッピング、液体／液体抽出および吸着操作から選ばれ、用いられる場合に前記化学的処理が、単独でかまたは組み合わせて、酸化、還元、中和、錯体形成および沈殿操作から選ばれ、そして用いられる場合に前記生物学的処理が、単独でかまたは組み合わせて、好気性および嫌気性バクテリア処理から選ばれる、請求項13に記載の方法。

【請求項15】

前記処理がスチームで実施される少なくとも1つのストリッピング操作、引き続く活性塩素を含有する酸化剤の存在下に実施される少なくとも1つの酸化操作を含む、請求項14に記載の方法。

【請求項16】

前記処理が、ストリッピング操作前に実施される、1,3-ジクロロ-2-プロパノールと2,3-ジクロロ-1-プロパノールとの混合物での少なくとも1つの液体／液体抽出操作をさらに含む、請求項15に記載の方法。

【請求項17】

前記工程a)～c)が、工程a)反応条件、工程b)沈降条件および工程c)処理条件下に塩基性化合物に耐性があり、かつ、工程c)処理条件下に酸化剤に耐性がある材料から製造されたかまたはそれで覆われた機器で実施され、塩基性化合物に耐性がある材料が、炭素鋼、ステンレススチール、ニッケル、エナメルスチール、ポリプロピレンおよびポリテトラフルオロエチレンから選ばれ、酸化剤に耐性がある材料がチタン、エナメルスチールおよびハステロイCから選ばれる、請求項13～16のいずれか一項に記載の方法。

【請求項18】

塩素の製造のための膜電解プロセスでの反応体としての請求項1～12のいずれか一項に記載の水性組成物の使用。

【請求項19】

前記膜電解プロセスが0以上および120以下の温度および0.01絶対バール以上および5絶対バール以下の圧力で実施される、請求項18に記載の使用。

【請求項20】

前記膜電解プロセスが隔膜電解槽でかまたは膜電解槽で実施される、請求項18または19に記載の使用。

【請求項21】

前記膜電解プロセスが水素、塩素および水酸化ナトリウムを製造する、請求項18～20のいずれか一項に記載の使用。

【請求項22】

前記水酸化ナトリウムの画分を、エピクロロヒドリンと塩化ナトリウムを含有する水性組成物とを得るためにジクロロプロパノールと反応させる、請求項21に記載の使用。

【請求項23】

前記塩素の画分を、塩化水素を得るために、水素および／またはプロピレン、メタン、塩素化炭化水素、クロロハイドロフルオロカーボン、またはそれらの混合物から選択される化合物と反応させる、請求項21または22に記載の使用。

【請求項24】

前記塩素の画分を、四塩化ケイ素を得るためにケイ素および／または高ケイ素フェロシリコンおよび／または炭化ケイ素および／またはシリカおよび炭素と、および／または1,2-ジクロロエタンを得るためにエチレンと、および／またはホスゲンを得るために一酸化炭素と反応させる、請求項21または22に記載の使用。

【請求項25】

塩化水素を得るために、四塩化ケイ素を火炎加水分解する、および／または1,2-ジクロロエタンを熱分解する、および／またはホスゲンをアミンと反応させる、請求項24

10

20

30

40

50

に記載の使用。

【請求項 2 6】

前記塩化水素の画分を、ジクロロプロパノールを得るためにグリセロールと反応させる、請求項2 3または2 5のいずれか一項に記載の使用。

【請求項 2 7】

前記ジクロロプロパノールの画分を、エピクロロヒドリンと塩化ナトリウムを含有する水性組成物とを得るために水酸化ナトリウムと反応させる、請求項2 6に記載の使用。

【請求項 2 8】

塩化ナトリウムを含有する前記水性組成物を、請求項 1 ~ 1 2のいずれか一項に記載の水性組成物を得るために活性塩素と反応させる、請求項2 2に記載の使用。

10

【請求項 2 9】

前記活性塩素が塩素を含有する、請求項2 8に記載の使用。

【請求項 3 0】

エピクロロヒドリンの製造方法であって、

I . 塩化水素でのグリセロールの塩素化によるジクロロプロパノールの製造工程と、
I I . エピクロロヒドリンと塩化ナトリウムを含有する水性組成物とを得るために水酸化ナトリウムでの工程 (I) で得られたジクロロプロパノールの脱塩化水素の工程と、

I I I . 請求項 1 ~ 1 0のいずれか一項に記載の水性組成物を得るために活性塩素との反応を含む工程 (I I) の水性組成物を処理する工程と、

I V . 水素、塩素および水酸化ナトリウムを得るために工程 (I I I) の水性組成物を電解する工程と、

任意選択的に少なくとも 1 つの次の工程

V . 工程 (I V) で得られた水酸化ナトリウムの画分を工程 (I I) にリサイクルする工程と、

V I . 塩化水素を製造するために、工程 (I V) で得られた塩素の画分を、

a . 工程 (I V) で得られた水素および / または

b . プロピレン、メタン、塩素化炭化水素、クロロハイドロフルオロカーボン、またはそれらの混合物から選択される化合物

と反応させ、そして工程 (V I) で生成した塩化水素の画分を工程 (I) にリサイクルする工程と、

30

V I I . 工程 (I V) で得られた塩素の画分を、

a . 四塩化ケイ素を生み出すためにケイ素および / または 1 , 2 - ジクロロエタンを生み出すためにエチレンおよび / またはホスゲンを生み出すために一酸化炭素と反応させる、および / または

b . 四塩化ケイ素および / または 1 , 2 - ジクロロエタンおよび / またはホスゲンをそれぞれ火炎加水分解、熱分解およびアミンとの反応にかけ、

塩化水素を製造し、そして工程 (V I I) で生成した水素の画分を工程 (I) にリサイクルする工程と、

V I I I . 工程 (I V) で得られた塩素の画分を工程 (I I I) にリサイクルする工程とを含む方法。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

関連出願の相互参照

本件出願は、その両方の内容が参照により本明細書に援用される、2008年1月31日出願の欧州特許出願公開第08150927.5号および2007年6月12日出願の仏国特許出願公開第07/5569号の優先権を主張するものである。

【0 0 0 2】

本発明は、塩を含有する水性組成物に、その製造方法におよび様々な用途でのその使用に関する。本発明は、より具体的には精製食塩水水性組成物に関する。

50

【背景技術】**【0003】**

塩水または食塩水水性組成物の使用法の1つは、電解プロセスにおける反応体としての使用である（（非特許文献1））。これらのプロセスで、塩は天然起源のものであり、岩塩鉱物に、塩沼に由来するか、または鉱山もしくは海水が起源である塩水の蒸発によって得られる。

【0004】

（特許文献1）は、ヒドロキシカルボン酸、リン含有化合物および界面活性剤が電解槽陰極室の水素過電圧を低下させるために電解槽に添加される塩水の電解による塩素の製造方法を開示している。電解槽は隔膜電解槽である。

10

【0005】

（特許文献2）は、消毒に好適な溶液を製造するために酢酸を含有する希塩水を供給され得る膜電解槽を開示している。かかる塩水は、商業的塩素生産に好適ではない。

【先行技術文献】**【特許文献】****【0006】**

【特許文献1】米国特許第3,954,581号明細書

【特許文献2】特開平09-299953号公報

【非特許文献】**【0007】**

20

【非特許文献1】Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry、第5完全改定版、第A6巻、401-477ページ

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】****【0008】**

本発明の目的は、商業的塩素生産に好適である塩を含有する新規水性組成物を提供することである。

【課題を解決するための手段】**【0009】**

本発明はそれ故に、少なくとも1つの塩を組成物1kg当たり少なくとも30gの量で含有する水性組成物であって、その全有機炭素含有率が組成物1リットル当たり少なくとも1μgのCおよび多くとも5gのC/1であり、かつ、少なくとも1つのカルボン酸を含有する組成物に関する。

30

【0010】

本発明の本質的な特性の1つは、塩水中の塩が天然起源のものではないときに、および塩水が様々な有機化合物で汚染されているときに、それをそれにもかかわらず電解プロセスで原材料として使用できることにある。電解されるべき水性組成物中のカルボン酸のおよび高い全有機炭素（TOC）含有率の存在を許容することが可能であることが分かった。かかる特性が電解プロセスの性能に影響を及ぼさないことが実に意外にも分かった。特に、二次電極反応、電極過めつき、過電圧の増加、発泡、膜または隔膜汚れなどによる電解プロセスの収率の予期される低下は観察されない。当該収率を向上させることさえできる。

40

【発明を実施するための形態】**【0011】**

この説明の次の部分で、本発明による水性組成物はまた、本発明による塩水と、または単に塩水と言われる。

【0012】

本発明の水性組成物において、全有機炭素含有率は、多くの場合多くとも3gC/1、頻繁に多くとも2gC/1、より多くの場合多くとも1gC/1、より頻繁に多くとも0.1gC/1、さらにより多くの場合多くとも0.05gC/1、さらにより頻繁に多く

50

とも 0.01 g C / 1、最も特に多くとも 0.005 g C / 1 である。0.001 g C / 1 未満の全有機炭素含有率が特に好適であり、0.5 mg C / 1 未満の全有機炭素含有率が最も特に好適である。

【0013】

本発明による水性組成物において、カルボン酸はモノカルボン酸、ポリカルボン酸、またはそれらの混合物であってもよい。ポリカルボン酸は、ジカルボン酸、トリカルボン酸、テトラカルボン酸、およびそれらの少なくとも 2 つの任意の混合物から選択することができる。ジカルボン酸がより多くの場合使用される。

【0014】

本発明による水性組成物において、カルボン酸は一般に 1 ~ 10 個の炭素原子、多くの場合 1 ~ 5 個の炭素原子、頻繁に 1 ~ 3 個の炭素原子、特に 1 ~ 2 個の炭素原子を含む。カルボン酸は任意選択的に、例えばヒドロキシ基またはクロリドで置換されていてもよい。多くの場合、この酸は、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、グリコール(ヒドロキシ酢)酸、乳(2-ヒドロキシプロパン)酸、モノクロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、シユウ酸、コハク酸、アジピン酸、グリセリン酸、ピルビン酸、およびそれらの少なくとも 2 つの混合物から選ばれてもよい。頻繁に、カルボン酸はヒドロキシカルボン酸ではない。最も多くの場合、カルボン酸はギ酸または酢酸であり、特により頻繁にギ酸である。カルボン酸は特に酢酸である。本発明の水性組成物において、カルボン酸は、水性組成物の pH に依存して、プロトン化された形態にあっても、脱プロトン化された形態にあっても、または 2 つの形態の混合物にあってもよい。

10

20

【0015】

水性組成物 1 リットル当たりの炭素の g 単位で表される、カルボン酸含有率は、通常多くとも 5 g C / 1、普通に多くとも 3 g C / 1、一般に多くとも 2 g C / 1、多くの場合多くとも 1 g の C / 1、頻繁に多くとも 0.1 g の C / 1、より多くの場合多くとも 0.05 g の C / 1、より頻繁に多くとも 0.01 g の C / 1、最も特に多くとも 0.005 g の C / 1 である。0.001 g の C / 1 未満のかかる含有率が特に好適であり、0.5 mg の C / 1 未満のかかる含有率が最も特に好適である。水性組成物 1 リットル当たりの炭素の g 単位で表される、カルボン酸含有率は、一般に少なくとも 1 μg の C / 1 である。

30

【0016】

本発明による水性組成物において、塩含有率は、好ましくは水性組成物 1 kg 当たり少なくとも 50 g、好ましくは少なくとも 70 g / kg、より好ましくは少なくとも 100 g / kg、その上より好ましくは少なくとも 140 g / kg、さらにより好ましくは少なくとも 160 g / kg、最も好ましくは少なくとも 200 g / kg である。塩含有率は、通常多くとも 350 g / kg、普通に多くとも 325 g / kg、一般に多くとも 270 g / kg、多くの場合多くとも 250 g / kg、頻繁に多くとも 230 g / kg である。200 g / kg の塩含有率が特に好都合である。

【0017】

水性組成物は、塩で不飽和、飽和または過飽和であってもよい。

【0018】

塩は、アルカリまたはアルカリ土類金属塩化物、硫酸塩、硫酸水素塩、水酸化物、炭酸塩、炭酸水素塩、リン酸塩、リン酸水素塩、ホウ酸塩、およびそれらの混合物から選ばれてもよい。アルカリおよびアルカリ土類金属ハロゲン化物が好ましい。塩化ナトリウムおよび塩化カリウムがより好ましく、塩化ナトリウムが最も特に好ましい。

40

【0019】

本発明による水性組成物は多価金属を含有してもよい。これらの金属の含有率は、一般に水性組成物 1 kg 当たり 500 mg 以下、好ましくは 300 mg / kg 以下、より好ましくは 200 mg / kg 以下、その上より好ましくは 100 mg / kg 以下、さらにより好ましくは 10 mg / kg 以下、特に好ましくは 0.5 mg / kg 以下、さらにより好ましくは 0.1 mg / kg 以下、最も特に好ましくは 0.02 mg / kg 以下である。

50

【0020】

本発明による水性組成物中に存在する塩がアルカリ金属塩であるとき、これらの多価金属は、例えば、元素の周期表のIUPAC命名法の族IIA、IVA、VA、VIA、VIIA、IIB、IIBおよびIIIBからの金属、特にカルシウム、マグネシウム、ストロンチウム、バリウム、ケイ素、鉛、コバルト、マンガン、アルミニウム、水銀、鉄およびニッケルである。

【0021】

本発明による水性組成物中に存在する塩がアルカリ土類金属塩であるとき、これらの多価金属は、例えば、元素の周期表のIUPAC命名法の族VA、VA、VIA、VIIA、IIB、IIBおよびIIIBからの金属、特に、ケイ素、鉛、コバルト、マンガン、アルミニウム、水銀、鉄およびニッケルである。

10

【0022】

金属の以下の含有率は全て、含有率が水性組成物の重量当たりシリカの重量で表されるケイ素を除けば、水性組成物の重量当たりの元素の重量として表される。

【0023】

本発明による水性組成物において、カルシウムおよびマグネシウム含有率の合計は、一般に水性組成物 1 kg 当たり 0.5 mg 以下、好ましくは 0.2 mg / kg 以下、より好ましくは 0.05 mg / kg 以下、最も好ましくは 0.02 mg / kg 未満である。当該含有率は通常 1 μg / kg 以上である。

【0024】

20

本発明による水性組成物において、ストロンチウム含有率は、一般に 4 mg / kg 以下、好ましくは 2 mg / kg 以下、より好ましくは 1 mg / kg 以下、最も好ましくは 0.4 mg / kg 未満である。当該含有率は通常 1 μg / kg 以上である。

【0025】

本発明による水性組成物において、バリウム含有率は、一般に 5 mg / kg 以下、好ましくは 2 mg / kg 以下、より好ましくは 1 mg / kg 以下、最も好ましくは 0.5 mg / kg 未満である。当該含有率は通常 1 μg / kg 以上である。

【0026】

本発明による水性組成物において、アルミニウム含有率は、一般に 200 mg / kg 以下、好ましくは 100 mg / kg 以下、より好ましくは 50 mg / kg 以下、その上より好ましくは 10 mg / kg 以下、さらにより好ましくは 1 mg / kg 以下、最も好ましくは 0.1 mg / kg 未満である。当該含有率は通常 1 μg / kg 以上である。

30

【0027】

本発明による水性組成物において、バリウム、ストロンチウムおよび水銀以外の重金属の含有率は、一般に 10 mg / kg 以下、好ましくは 5 mg / kg 以下、より好ましくは 2 mg / kg 以下、その上より好ましくは 1 mg / kg 以下、さらにより好ましくは 0.5 mg / kg 以下、最も好ましくは 0.2 mg / kg 未満である。当該含有率は通常 1 μg / kg 以上である。重金属とは、元素の周期表中の銅とビスマスとの間の元素の群を意味することが意図される。

【0028】

40

本発明による水性組成物において、鉛の含有率は、一般に 5 mg / kg 以下、好ましくは 2 mg / kg 以下、より好ましくは 1 mg / kg 以下、その上より好ましくは 0.5 mg / kg 以下、さらにより好ましくは 0.1 mg / kg 以下、最も好ましくは 0.05 mg / kg 未満である。当該含有率は通常 1 μg / kg 以上である。

【0029】

本発明による水性組成物において、コバルトの含有率は、一般に 5 mg / kg 以下、好ましくは 2 mg / kg 以下、より好ましくは 1 mg / kg 以下、その上より好ましくは 0.5 mg / kg 以下、さらにより好ましくは 0.1 mg / kg 以下、最も好ましくは 0.01 mg / kg 未満である。当該含有率は通常 1 μg / kg 以上である。

【0030】

50

本発明による水性組成物において、マンガンの含有率は、一般に 5 mg / kg 以下、好みしくは 2 mg / kg 以下、より好みしくは 1 mg / kg 以下、その上より好みしくは 0.5 mg / kg 以下、さらにより好みしくは 0.1 mg / kg 以下、最も好みしくは 0.01 mg / kg 未満である。当該含有率は通常 1 μg / kg 以上である。

【0031】

本発明による水性組成物において、水銀の含有率は、一般に 10 mg / kg 以下、好みしくは 5 mg / kg 以下、より好みしくは 2 mg / kg 以下、その上より好みしくは 1 mg / kg 以下、さらにより好みしくは 0.5 mg / kg 以下、最も好みしくは 0.1 mg / kg 未満である。当該含有率は通常 1 μg / kg 以上である。

【0032】

本発明による水性組成物において、ニッケルの含有率は、一般に 10 mg / kg 以下、好みしくは 5 mg / kg 以下、より好みしくは 2 mg / kg 以下、その上より好みしくは 1 mg / kg 以下、さらにより好みしくは 0.2 mg / kg 以下、特により好みしくは 0.1 mg / kg 以下、最も好みしくは 0.01 mg / kg 未満である。当該含有率は通常 1 μg / kg 以上である。

【0033】

本発明による水性組成物において、鉄含有率は、一般に 10 mg / kg 以下、好みしくは 5 mg / kg 以下、より好みしくは 2 mg / kg 以下、その上より好みしくは 1 mg / kg 以下、さらにより好みしくは 0.2 mg / kg 以下、最も好みしくは 0.1 mg / kg 未満である。当該含有率は通常 1 μg / kg 以上である。

【0034】

本発明による水性組成物において、ケイ素含有率は、一般に SiO₂ 50 mg / kg 以下、好みしくは 20 mg / kg 以下、より好みしくは 10 mg / kg 以下、最も好みしくは 5 mg / kg 未満である。当該含有率は通常 1 μg / kg 以上である。

【0035】

本発明の水溶液はまた、アンモニウムを含有してもよい。アンモニウム含有率は、一般に、アンモニウム (NH₄ として表される) 10 mg / kg 以下、好みしくは 5 mg / kg 以下、より好みしくは 1 mg / kg 以下、最も好みしくは 0.5 mg / kg 未満である。アンモニウムとは、アンモニウムイオン、アンモニアおよびそれらの混合物を意味することが意図される。当該含有率は通常 0.1 mg / kg 以上である。

【0036】

本発明の水性組成物はまた、ハロゲン、すなわち、フッ素、塩素、臭素およびヨウ素を含有してもよい。

【0037】

本発明による水性組成物において、フッ素含有率は、一般にフッ素 (F₂ として表される) 50 mg / kg 以下、好みしくは 20 mg / kg 以下、より好みしくは 10 mg / kg 以下、最も好みしくは 1 mg / kg 未満である。

【0038】

本発明による水性組成物において、臭素含有率は、一般に臭素 (Br₂ として表される) 500 mg / kg 以下、好みしくは 200 mg / kg 以下、より好みしくは 100 mg / kg 以下、最も好みしくは 50 mg / kg 未満である。

【0039】

本発明による水性組成物において、ヨウ素含有率は、一般にヨウ素 (I₂ として表される) 50 mg / kg 以下、好みしくは 20 mg / kg 以下、より好みしくは 10 mg / kg 以下、最も好みしくは 1 mg / kg 未満である。

【0040】

フッ素、ヨウ素および臭素とは、少なくとも 1 つのフッ素原子または 1 つのヨウ素原子または 1 つの臭素原子を含有する様々な存在する無機化学種、例えば、フッ化物、フッ素、およびそれらの混合物、またはヨウ化物、ヨウ素、次亜ヨウ素、ヨウ素酸塩、およびそれらの混合物、または臭化物、臭素、次亜臭素、臭素酸塩、およびそれらの混合物を意味

10

20

30

40

50

することを意図される。

【0041】

本発明による水性組成物は活性塩素を含有してもよい。表現「活性塩素」は塩素分子および、例えば次亜塩素酸および次亜塩素酸ナトリウムなどの、水とのまたは塩基性試剤とのその反応生成物を意味すると理解される。水性組成物中の活性塩素含有率は、一般に水性組成物 1 kg 当たり 0.001 mg 以上の Cl_2 、好ましくは 0.01 mg / kg 以上、より好ましくは 0.1 mg / kg 以上である。この含有率は、一般に水性組成物 1 kg 当たり 10 g 以下の Cl_2 、通常 5 g Cl_2 / kg 未満、より一般に 1 g / kg 以下、好ましくは 0.1 g / kg 以下、より好ましくは 0.01 g / kg 以下である。

【0042】

10

本発明による水性組成物はまた、塩素酸塩を含有してもよい。本水性組成物中の塩素酸塩含有率は、一般に水性組成物 1 kg 当たり 1 mg 以上の ClO_3 、多くの場合 10 mg / kg 以上、頻繁に 100 mg / kg 以上である。この含有率は、一般に水性組成物 1 kg 当たり 15 g 以下の ClO_3 、多くの場合 10 g / kg 以下、頻繁に 5 g / kg 以下である。塩素酸塩とは、塩素酸塩イオン、塩素酸 (HClO_3) およびそれらの混合物を意味することを意図される。

【0043】

カルボン酸に加えて、本発明による水性組成物はまた、他の有機化合物を含有してもよい。かかる有機化合物は、例えば、ケトン、アルデヒド、アルコール、エポキシド、クロロアルコール、塩素化炭化水素、エーテルおよびそれらの少なくとも 2 つの任意の混合物である。

20

【0044】

ケトンの例は、アセトン、2-ブタノン、シクロヘキサン、クロロアセトン、ヒドロキシアセトン (アセトール)、およびそれらの少なくとも 2 つの任意の混合物である。

【0045】

アルデヒドの例は、アクリレイン、グリセルアルデヒド、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒドおよびそれらの少なくとも 2 つの任意の混合物である。

【0046】

エポキシドの例は、エピクロロヒドリン、2,3-エポキシ-1-プロパノール (グリシドール)、およびそれらの混合物である。

30

【0047】

ハロゲン化炭化水素の例は 1,2,3-トリクロロプロパンである。

【0048】

アルコールの例は、イソプロパノール、フェノール、グリセロール、およびそれらの少なくとも 2 つの任意の混合物である。

【0049】

クロロアルコールの例は、2-クロロ-2-プロパン-1-オール、3-クロロ-2-プロパン-1-オール シス、1-メトキシ-3-クロロプロパン-2-オール、3-クロロ-1-プロパン-1-オール、3-クロロ-2-プロパン-1-オール、3-クロロ-2-プロパン-1-オール トランス、1,3-ジクロロ-2-プロパノール、2,3-ジクロロ-1-プロパノール、1-クロロ-2,3-プロパンジオール、2-クロロ-1,3-プロパンジオール、およびそれらの少なくとも 2 つの任意の混合物である。

40

【0050】

エーテルの例は環状ジグリセロールである。

【0051】

未精製の式 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$ 、 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2$ 、 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{OCl}_2$ 、 $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2$ の有機化合物およびそれらの少なくとも 2 つの任意の混合物もまた、本発明による水性組成物中に存在してもよい。

【0052】

50

本発明はまた、次の工程：

a) エピクロロヒドリンおよび少なくとも 1 種の塩を形成するために、液体反応媒体中に、1, 3 - ジクロロ - 2 - プロパノールおよび 2, 3 - ジクロロ - 1 - プロパノール含有率の合計に対して 1, 3 - ジクロロ - 2 - プロパノール含有量が 10 重量 % 以上である 1, 3 - ジクロロ - 2 - プロパノールおよび 2, 3 - ジクロロ - 1 - プロパノールを含むジクロロプロパノールの混合物を、少なくとも 1 種の塩基性化合物と反応させる工程と、

b) 工程 a) からの液体反応媒体の少なくとも一部を、沈殿操作前に工程 a) からの反応媒体の一部に含有されたエピクロロヒドリンのほとんどを含有する第 1 の画分が、沈殿操作前に工程 a) からの反応媒体の一部に含有された塩のほとんどを含有する第 2 の画分から分離される沈殿操作に供する工程と、

c) 工程 b) で分離された第 2 の画分は、物理的処理、化学的処理、生物学的処理、およびそれらの任意の組み合わせから選択される少なくとも 1 つにかけられる工程とを含む、本発明による水性組成物の製造方法に関する。

【 0053 】

物理的処理は、単独でまたは組み合わせて、希釈、濃縮、蒸発、蒸留、ストリッピング、液体 / 液体抽出、濾過および吸着操作から選ばれてもよい。

【 0054 】

化学的処理は、単独でかまたは組み合わせて、酸化、還元、中和、錯体形成および沈殿操作から選ばれてもよい。

【 0055 】

生物学的処理は、単独でかまたは組み合わせて、好気性および嫌気性バクテリア処理から選ばれてもよい。バクテリアは、自由 (活性スラッジ、ラグーニング) であっても、または固定的 (散水濾床、埋込型フィルター、サンドフィルター、バイオフィルター) であっても、あるいはバイオディスクであってもよい。

【 0056 】

本文書の残りにおいて、表現「のほとんど」は「の半分および半分超」、すなわち、50 重量 % または 50 重量 % 超を意味すると理解される。

【 0057 】

本発明による生成物の製造に用いられる方法の工程 a) および b) は、Solvay SA 出願の仏国特許出願公開第 07 / 53375 号明細書および仏国特許出願公開第 07 / 55448 号明細書に記載のものなどの条件下に実施されればよい。工程 a) からの液体反応媒体は、例えば 1, 2, 3 - トリクロロプロパンなどの有機溶剤を特に含有し得る。

【 0058 】

工程 a) からの液体反応媒体は、工程 b) の沈降操作前に、反応媒体 1 kg 当たり通常 70 g 以上のエピクロロヒドリン、多くの場合 100 g / kg 以上、頻繁に 150 g / kg 以上、特に 175 g / kg 以上の含有率でエピクロロヒドリンを含む。当該エピクロロヒドリン含有率は、通常は液体反応媒体 1 kg 当たり 460 g 以下のエピクロロヒドリン、多くの場合 300 g / kg 以下、頻繁に 275 g / kg 以下、特に 250 g / kg 以下である。

【 0059 】

工程 a) からの液体反応媒体は、幾らかの固体、例えば本発明による方法の工程 a) で生成した塩を含有してもよい。

【 0060 】

本発明による水性組成物を得るための方法の工程 a) ~ c) は、独立して、連続モードまたはバッチモードで実施され得る。工程 a) ~ c) を連続モードで実施することが好ましい。工程 a) ~ c) を連続モードで実施することが好ましい。

【 0061 】

本発明による方法では、工程 a) の反応は、1 つ以上の反応ゾーンで実施されてもよい。

10

20

30

40

50

【0062】

本発明による方法において、反応ゾーンには、互いに独立して、ジクロロプロパノール、塩基性化合物、水またはこれらの化合物の少なくとも2つが供給され得る。

【0063】

本発明による方法では、工程b)で分離された第2の画分に含まれる塩は、有機塩であっても無機塩であってもよい。無機塩が好ましい。表現「無機塩」はその成分イオンが炭素-水素結合を含有しない塩を意味すると理解される。

【0064】

本発明による方法では、工程b)で分離された第2の画分は水を一般に含む。含水率は、一般に第2の画分1kg当たり少なくとも500g、好ましくは少なくとも600g/kg、より好ましくは少なくとも700g/kg、より特に好ましくは少なくとも750g/kgの水である。含水率は、一般に第2の画分1kg当たり多くとも990g、好ましくは多くとも950g/kg、より好ましくは多くとも900g/kg、より特に好ましくは多くとも850g/kgの水である。

10

【0065】

本発明による方法では、工程b)で分離された第2の画分は、一般に少なくとも50gの塩/kg、好ましくは少なくとも100gの塩/kg、より好ましくは少なくとも150gの塩/kg、最も特に好ましくは少なくとも200gの塩/kgを含む。最も特に、塩濃度は、この第2の画分への塩の溶解限度より下である。

【0066】

20

本発明による方法の工程b)で分離された第2の画分中に存在する塩は、好ましくは、アルカリおよびアルカリ土類金属塩化物、硫酸塩、硫酸水素塩、水酸化物、炭酸塩、炭酸水素塩、リン酸塩、リン酸水素塩およびホウ酸塩、ならびにそれらの混合物から選ばれる。この塩の一部は、本発明による方法の工程a)中にジクロロプロパノールと塩基性試剤との間の反応の過程で生成することができない。この塩はこのように、例えば、反応体中に存在してもよい。用語「反応体」はジクロロプロパノールおよび塩基性試剤を意味すると理解される。塩はまた、沈降操作の前に、本発明による方法の工程a)にまたは工程b)に添加されてもよい。好ましくは、この塩は、一部分は工程a)の反応で形成され、一部分は塩基性試剤中に存在する。

【0067】

30

本発明による方法では、第2の画分は有機化合物を含有してもよい。後者は、ジクロロプロパノール製造プロセスに由来し得、および/または本発明による方法の工程a)の最中のジクロロプロパノールと塩基性化合物との反応中に形成され得る。これらの化合物の例は、アセトン、アクロレイン、2-ブタノン、イソプロパノール、3-メトキシ-1,2-エポキシプロパン、シクロペニタノン、エピクロロヒドリン、クロロアセトン、ヒドロキシアセトン(アセトール)、C₆H₁₂O、1,2,3-トリクロロプロパン、2,3-エポキシ-1-プロパノール(グリシドール)、2-クロロ-2-プロペン-1-オール、3-クロロ-2-プロペン-1-オールシス、1-メトキシ-3-クロロプロパン-2-オール、3-クロロ-1-プロパン-1-オール、3-クロロ-2-プロペン-1-オール-トランス、C₆H₈O₂、C₆H₁₂OCl₂、C₆H₁₀O₂Cl₂、1,3-ジクロロ-2-プロパノール、C₉H₁₀O₂、2,3-ジクロロ-1-プロパノール、フェノール、グリセロール、1-クロロ-2,3-プロパンジオール、2-クロロ-1,3-プロパンジオール、環状ジグリセロール、グリセルアルデヒド、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒド、酢酸、プロピオン酸、ギ酸、グリコール酸、シュウ酸、乳酸、およびそれらの混合物である。

40

【0068】

工程b)で分離された第2の画分のエピクロロヒドリン含有率は、一般に少なくとも0.1g/kgの第2の画分、好ましくは少なくとも1g/kg、より好ましくは少なくとも5g/kg、最も特に好ましくは少なくとも10g/kgである。この含有率は、一般に60g/kg、好ましくは50g/kg、さらにより好ましくは40g/kg、最も特

50

に好ましくは 35 g / kg を超えない。

【0069】

工程 b) で分離された第 2 の画分の 1, 3 - ジクロロ - 2 - プロパンノールおよび 2, 3 - ジクロロ - 1 - プロパンノール含有率の合計は、一般に少なくとも 0.1 g / kg の第 2 の画分、好ましくは少なくとも 1 g / kg、より好ましくは少なくとも 2 g / kg である。この合計は、一般に多くとも 100 g / kg、好ましくは多くとも 80 g / kg、さらにより好ましくは多くとも 40 g / kg である。

【0070】

工程 b) で分離された第 2 の画分の 3 - クロロ - 1, 2 - プロパンジオールおよび 2 - クロロ - 1, 3 - プロパンジオール含有率の合計は、一般に多くとも 50 g / kg の第 2 の画分、好ましくは多くとも 10 g / kg、さらにより好ましくは多くとも 1 g / kg である。この合計は一般に少なくとも 0.1 g / kg である。

10

【0071】

本発明による方法では、分離された第 2 の画分は、塩基性化合物、好ましくは無機塩基性化合物を含有してもよい。

【0072】

この無機塩基性化合物は、アルカリまたはアルカリ土類金属酸化物、水酸化物、炭酸塩、炭酸水素塩、リン酸塩、リン酸水素塩およびホウ酸塩、ならびにそれらの少なくとも 2 つの混合物から選ばれてもよい。無機塩基性化合物含有率は、一般に少なくとも 0.005 g / kg の第 2 の画分、好ましくは少なくとも 0.05 g / kg、より好ましくは少なくとも 0.1 g / kg の第 2 の画分、好ましくは少なくとも 0.5 g / kg、より好ましくは少なくとも 1 g / kg である。この含有率は、一般に多くとも 25 g / kg の第 2 の画分、好ましくは多くとも 10 g / kg、より好ましくは多くとも 5 g / kg である。

20

【0073】

工程 b) で分離された第 2 の画分の全有機炭素 (TOC) 含有率は、一般に多くとも 40 g の炭素 / リットルの工程 b) で分離された第 2 の画分、頻繁に多くとも 16 g の炭素 / 1、通常多くとも 13 g の炭素 / 1 である。

【0074】

本発明による水性組成物の製造方法の第 1 実施形態では、工程 c) の処理は、物理的処理であり、蒸発、蒸留、ストリッピング操作およびそれらの組み合わせから選択される少なくとも 1 つの操作を含む。

30

【0075】

第 1 実施形態の第 1 変形では、この処理は蒸発操作を含む。用語「蒸発」は、任意選択的に減圧下に、加熱することによる物質の分離を意味すると理解される。蒸発操作に入る工程 b) で分離された第 2 の画分の温度は、一般に少なくとも 100、通常少なくとも 300、頻繁に少なくとも 400、より特に少なくとも 450 である。この温度は、一般に高くて 2000、通常高くて 1600、頻繁に高くて 1500、より特に高くて 1400 である。

【0076】

蒸発操作は、例えば、蒸発缶、自然循環、上昇流薄膜、流下薄膜もしくは上昇流薄膜および流下薄膜もしくは強制循環チューブラー・エバポレーター、またはプレートエバポレーターなどの任意の機器を用いて実施されてもよい。エバポレーターの「最下部」の温度は、一般に少なくとも 100、通常少なくとも 300、頻繁に少なくとも 400、より特に少なくとも 450 である。この温度は、一般に高くて 2000、通常高くて 1600、頻繁に高くて 1500、より特に高くて 1400 である。

40

【0077】

この第 1 変形では、蒸発は、1 絶対バールの圧力下に、1 絶対バールより上の圧力下にまたは 1 絶対バールより下の圧力下に実施されてもよい。蒸発は、高くて 5 絶対バール、好ましくは高くて 3 絶対バール、より好ましくは高くて 2 絶対バールの圧力下に実施されてもよい。この圧力は、一般に少なくとも 15 ミリ絶対バール、通常少なくとも 3

50

5 ミリバール、頻繁に少なくとも 55 ミリバール、より頻繁に少なくとも 150 ミリバール、より特に少なくとも 350 ミリバールである。

【0078】

第1実施形態の第2変形では、この処理は蒸留操作を含む。用語「蒸留」は、液体状態から気体状態への直接転移、次に得られた蒸気の凝縮を意味すると理解される。用語「蒸留」は好ましくは、化学工学で通常の分離のタイプを意味することを意図され、例えば、「(ペリーの化学工学ハンドブック (Perry's Chemical Engineer's Handbook)」第7版の第13セクション、1997年に記載されている。

【0079】

用語「分別蒸留」は連続凝縮蒸気に基づいて実施される一連の蒸留を意味すると理解される。用語「分別蒸留」は好ましくは、留出物が回分式に抜き出される一連の蒸留を意味すると理解される。

【0080】

この第2変形では、蒸留工程に入る工程b)で分離された第2の画分の温度は、一般に少なくとも10、通常少なくとも30、頻繁に少なくとも40、より特に少なくとも45である。この温度は、一般に高くても200、通常高くても160、頻繁に高くても150、より特に高くても140である。

【0081】

この第2変形では、蒸留は、1絶対バールの圧力下に、1絶対バールより上の圧力下にまたは1絶対バールより下の圧力下に実施されてもよい。蒸留は、高くても5絶対バール、好ましくは高くても3絶対バール、より好ましくは高くても2絶対バールの圧力下に実施されてもよい。この圧力は、一般に少なくとも15ミリ絶対バール、通常少なくとも35ミリバール、頻繁に少なくとも55ミリバール、より頻繁に少なくとも150ミリバール、より特に少なくとも350ミリバールである。

【0082】

蒸留操作は、例えば、通常のプレート塔もしくは「二系統流れ」型プレート塔、あるいはランダムまたは構造化充填の塔などの任意の機器を用いて実施されてもよい。蒸留塔の「最下部」の温度は、一般に少なくとも10、通常少なくとも30、頻繁に少なくとも40、より特に少なくとも45である。この温度は、一般に高くても200、通常高くても160、頻繁に高くても150、より特に高くても140である。

【0083】

この第2変形では、蒸留操作は、ガス流れの存在下にまたは不存在下に実施されてもよい。蒸留をガス流れなしに、大気圧より上の全圧で実施することが好ましい。

【0084】

第1実施形態の第3変形では、この処理はストリッピング操作を含む。用語「ストリッピング」は、この物質を溶解するかまたは溶解しない純材料の蒸気を用いた同伴によるこの物質の分離を意味すると理解される。本発明による方法では、この材料は、例えば、スチーム、空気、窒素、燃焼ガスおよび二酸化炭素などの、エピクロロヒドリンに対して不活性である任意の化合物であることができる。燃焼ガスは、水、炭素酸化物、窒素酸化物および硫黄酸化物から選ばれた少なくとも2つの化合物を含む。窒素またはスチーム、好ましくはスチームを使用することが好ましい。

【0085】

この第3変形では、ストリッピング操作にかけられる工程b)で分離された第2の画分の温度は、一般に少なくとも10、通常少なくとも30、頻繁に少なくとも40、より特に少なくとも45である。この温度は、一般に高くても200、通常高くても160、頻繁に高くても150、より特に高くても140である。

【0086】

この第3変形では、ストリッピングは、1絶対バールの圧力下に、1絶対バールより上の圧力下にまたは1絶対バールより下の圧力下に実施されてもよい。ストリッピングは、

10

20

30

40

50

高くても 5 絶対バール、通常高くとも 3 バール、頻繁に高くても 2 バールの圧力下に実施されてもよい。この圧力は、一般に少なくとも 15 ミリ絶対バール、通常少なくとも 35 ミリバール、頻繁に少なくとも 55 ミリバール、より頻繁に少なくとも 150 ミリバール、より特に少なくとも 350 ミリバールである。

【 0087 】

ストリッピング操作は、熱の外部供給ありでまたは断熱的に実施されてもよい。熱の外部供給は、分離第 2 の画分中へ生蒸気が直接注入されても、スチーム交換器を用いて交換されてもよい。生蒸気の注入が好ましい。ストリッピング操作は、分離された第 2 の画分を気相と接触させる塔で、または液体を小滴に分散させ（スプレーノズル）、6 mm 以下、好ましくは 3 mm 以下、より特に 2 mm 以下の VMD（体積平均径）を生み出すデバイスでの膨張によって実施されてもよい。ストリッピング操作が塔で実施されるとき、この塔はプレート塔（任意のタイプのプレート）またはランダムもしくは構造化充填の塔、好ましくは充填塔、より特にランダム充填の塔であってもよい。ストリッピングが塔でスチームで実施されるとき、圧力は好ましくは 0.5 絶対バール以上、より特に 0.7 絶対バール以上である。この圧力は、好ましくは 5 絶対バール以下、より特に 2 絶対バール以下、最も特に 1.5 絶対バール以下である。ストリッピングがガスによって実施されるとき、このガスは好ましくは空気または熱い燃焼ガス、より好ましくは空気である。圧力は、好ましくは 0.9 絶対バール以上、好ましくは 5 絶対バール以下である。ストリッピングが膨張によって実施されるとき、この膨張は、好ましくは断熱的であり、好ましくは第 3 ガスの不存在下に行われる。この膨張は、0.05 絶対バール以上、より好ましくは 0.1 絶対バール以上、最も特に好ましくは 0.15 絶対バール以上の圧力で実施される。この圧力は、好ましくは 1.5 絶対バール以下、より好ましくは 1 絶対バール以下、最も特に好ましくは 0.7 絶対バール以下である。膨張前に、液体は、交換器によってかまたは生蒸気の注入によって、好ましくは生蒸気の注入によって再加熱される。

10

20

30

【 0088 】

本発明による方法の第 1 実施形態では、工程 c) の処理前に分離された第 2 の画分中に含有されたエピクロロヒドリンおよびジクロロプロパノールのほとんどを含有する第 1 部分が、工程 c) の処理の終わりに回収される。この第 1 部分はまた、軽質有機化合物、すなわち、アクロレインなどの、エピクロロヒドリンの沸点より下の沸点を有する有機化合物と、重質有機化合物、すなわち、グリシドールおよび 2 - クロロ - 2 - プロペン - 1 - オールなどの、エピクロロヒドリンの沸点とジクロロプロパノールの沸点との間の沸点を有する有機化合物と、例えばフェノールなどの水と共に沸混合物を形成する生成物とを含有する。

【 0089 】

この第 1 部分は、2007 年 6 月 12 日に Solvay SA の名前で出願された「エピクロロヒドリン、製造方法および使用 (Epichlorohydrin, manufacturing process and use)」という表題の仏国特許出願公開第 07 / 55696 号明細書に記載されているものなどの様々な成分を分離するために 1 つ以上の補完蒸留操作にかけられてもよい。

【 0090 】

40

この第 1 部分はまた、本発明による方法の工程 a) にリサイクルされてもよい。

【 0091 】

本発明による方法の第 1 実施形態では、本発明による水性組成物を形成する、かつ、水、塩、エピクロロヒドリン、ジクロロプロパノール、超重質有機化合物、すなわち、ジクロロプロパノールの沸点より上の沸点を有するもの、ならびに第 1 部分中に存在する有機化合物の減少した画分を含有する第 2 部分が、工程 c) の処理の終わりに回収される。この第 2 部分の全有機炭素含有率は、5 g C / 1 未満、好ましくは 1 g C / 1 未満である。塩含有率は 30 g / kg 以上である。第 2 部分は少なくとも 1 つのカルボン酸を含む。

【 0092 】

本発明による製品の製造方法の第 2 実施形態では、工程 c) の処理は物理的処理であり

50

、少なくとも 1 つの吸着操作を含む。吸着剤は、イオン交換樹脂、セルロース、デンブンゲル、アルミナ、シリカ、ゼオライトおよび交換ゼオライトなどの無機吸着剤、例えばマクロ多孔性の架橋ポリスチレンなどのポリマー樹脂、活性炭ならびにボロン酸基でグラフトされた樹脂から選ばれてもよい。活性炭が好ましい。活性炭は、天然または合成原材料から得られてもよい。天然原材料の例は、ナツツ殻、ココナツ殻、木材、および石炭である。合成原材料の例は、ポリビニルアルコールのようなポリマーである。市販活性炭の例は、Chemviron 製の CPG F E 9 0 2 1 9 F、CPG F E 0 2 4 1 6 A、C 1340 である。この吸着操作の一般的目的は、金属と、特に臭素酸塩およびヨウ素酸塩などの錯イオンの形態での臭素およびヨウ素などの、塩素以外のハロゲンとを少なくとも部分的に排除することである。

10

【0093】

吸着操作は、一般に少なくとも 10 、通常少なくとも 15 、頻繁に少なくとも 20 、より特に少なくとも 25 の温度で実施される。この温度は、一般に高くて 160 、通常高くて 120 、頻繁に高くて 100 、より特に高くて 80 である。

【0094】

この第 2 実施形態では、吸着操作は、1 絶対バールの圧力下に、1 絶対バールより上の圧力下にまたは 1 絶対バールより下の圧力下に実施されてもよい。吸着操作を高くて 10 絶対バール、通常高くて 5 絶対バール、頻繁に高くて 2 絶対バールの圧力下に実施することが好ましい。この圧力は、一般に少なくとも 0.5 絶対バール、通常少なくとも 0.7 バール、頻繁に少なくとも 0.9 バール、より特に少なくとも 1 バールである。

20

【0095】

本発明による方法の第 2 実施形態では、吸着剤および工程 c) の処理前に分離された第 2 画分中に含有された有機化合物のほとんどを含む第 1 部分と、本発明による水性組成物を形成する、かつ、水および塩および少なくとも 1 つのカルボン酸を含有する第 2 部分とが、工程 c) の処理の終わりに回収される。塩含有率は 30 g / kg 以上である。この第 2 部分の全有機炭素含有率は、5 g C / kg 未満、頻繁に 1 g C / 1 未満である。

【0096】

本発明による製品の製造方法の第 3 実施形態では、工程 c) の処理は物理的処理であり、少なくとも 1 つの液体 / 液体抽出操作を含む。

【0097】

30

抽出溶剤は一般に、エステル、ケトン、エーテル、アルコール、カルボン酸およびホスフィンオキシドから選ばれてもよい有機溶剤である。この有機溶剤は、好ましくは飽和以下の水を含有してもよい。

【0098】

エステルは、カプロン酸、オレイン酸、ミリスチン酸またはステアリン酸などの脂肪酸、フタル酸、グリコール酸、アジピン酸、セバシン酸、およびリン酸のエステルならびにそれらの少なくとも 2 つの任意の混合物から選ばれてもよい。

【0099】

脂肪酸エステルは、オレイン酸ブチル、ミリスチン酸メチル、ジエチレングリコールジラウレート、ステアリン酸シクロヘキシル、カプロン酸エチル、オクタン酸メチル、デカノン酸メチル、ドデカン酸メチル、テトラデカン酸メチル、ヘキサデカン酸メチル、オクタデカン酸メチルおよびそれらの少なくとも 2 つの任意の混合物から選ばれてもよい。脂肪酸エステルは好ましくは、植物油、動物油または魚油のエステル交換によって得られたエステルの混合物、特にパーム油、パーム核油、ココナツ油、ババスト油、菜種油、ヒマワリ油、コーン油、ヒマシ油、綿実油、ラッカセイ油、大豆油、アマニ油およびハマナ油、ならびにまた遺伝組み換えもしくは交配によって得られたヒマワリまたは菜種植物からのオイル全てから製造されたメチルまたはエチルエステルである。

40

【0100】

フタル酸エステルは、フタル酸ジエチル、ジ - n - プチル、ジ - n - アミル、ジ - 2 - エチルヘキシル、およびそれらの少なくとも 2 つの任意の混合物から選ばれてもよい。

50

【0101】

グリコール酸エステルは、グリコール酸メチルフタリルエチル、グリコール酸エチルフタリルエチル、グリコール酸ブチルフタリルエチルおよび多くの場合少なくとも2つの任意の混合物から選ばれてもよい。アジピン酸エステルは、アジピン酸ジ(2-エチルヘキシル)、アジピン酸ジデシルおよびそれらの混合物から選ばれてもよい。

【0102】

セバシン酸エステルはセバシン酸ジ-n-ブチルであってもよい。

【0103】

リン酸エステルは、リン酸トリブチル、リン酸ブチルジオクチル、リン酸トリ-n-オクチル、リン酸トリ(2-エチルヘキシル)、リン酸トリヘキシル、リン酸トリデシル、リン酸トリオクタデシル、リン酸トリクレジル、リン酸2-エチルジフェニル、リン酸クレジルジフェニル、リン酸o-クロロフェニルジフェニル、リン酸ビス(p-第三ブチルフェニル)フェニル、およびそれらの少なくとも2つの任意の混合物から選ばれてもよい。

10

【0104】

ケトンはイソブチルヘプチルケトンであってもよい。

【0105】

エーテルは、ジヘキシルエーテルなどのモノエーテルまたは、エチレングリコールジエーテルエーテル、エチレングリコールジプロピルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、エチレングリコールジヘキシルエーテル、ジエチレングリコールジプロピルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールジヘキシルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールジブチルエーテルおよびジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル、ブチレングリコールジエチルエーテル、ジブチレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールジエチルエーテル、テトラエチレングリコールジエチルエーテル、ヘキサエチレングリコールジエチルエーテルおよびエチレングリコールエチルブチルエーテル、ならびにそれらの少なくとも2つの任意の混合物などのアルキレンジリコールジエーテルであってもよい。

20

【0106】

アルコールは、モノアルコール、ジオールまたはモノアルコールとジオールとの混合物であってもよい。

30

【0107】

モノアルコールの中で、ジクロロプロパノール、好ましくは2,3-ジクロロプロパン-1-オールおよび1,3-ジクロロプロパン-2-オール、ならびに6個以上の炭素原子を含有する線状もしくは分岐の、第一級もしくは第二級アルコールが好ましい。これらのアルコールは、1-オクタノール、ノナノール、5-ノナノール、2,6-ジメチル-4-ヘプタノール、1-デカノール、イソデカノール、1-ドデカノール、ウンデカノール、好ましくは5-エチル-2-ノナノール、テトラデカノール、好ましくは1-テトラデカノールおよび7-エチル-2-メチル-4-ウンデカノール、1-ヘキサデカノール、ヘプタデカノール、好ましくは3,9-ジエチル-6-トリデカノール、1-オクタデカノール、ならびにそれらの少なくとも2つの任意の混合物から選ばれてもよい。

40

【0108】

ジオールは、1,2-オクタンジオール、1,2-デカンジオール、1,2-ドデカンジオール、1,2-テトラデカンジオール、およびそれらの少なくとも2つの任意の混合物から選ばれてもよい。

【0109】

1-オクタノール、1-デカノール、2,3-ジクロロプロパン-1-オールおよび1,3-ジクロロプロパン-2-オールおよび1,2-ドデカンジオールが好ましい。1,2-ドデカンジオール、2,3-ジクロロプロパン-1-オールおよび1,3-ジクロロプロパン-2-オールがより好ましい。1,3-ジクロロプロパン-2-オール、2,3

50

-ジクロロプロパン-1-オール、および少なくとも50重量%の1,3-ジクロロプロパン-2-オールを含有するこれらの混合物が最も好ましい。2つのジクロロプロパノール異性体の混合物は、例えば、塩化アリル次亜塩素酸化法、アリルアルコール塩素化法およびグリセロール塩化水素化法などの幾つかの方法に由来する粗または精製生成物であってもよい。本発明による抽出処理では、ジクロロプロパノールの少なくとも一部は好ましくは、グリセロールとSolvay SAによって特許出願国際公開第2005/054167号パンフレットに記載されているような塩化水素を含有する塩素化剤との間の反応によって得られる。後者は、外部化合物を製造プロセス中へ導入しないという利点を有する。別の利点は、液体/液体抽出工程後に分離される2つのジクロロプロパノール異性体の混合物を本発明による方法の工程a)にリサイクルできることである。

10

【0110】

カルボン酸は好ましくは、オレイン酸、リノール酸、ヘプタン酸、ペラルゴン酸、カブロン酸、カブリル酸、カブリン酸、ウンデカン酸、ラウリン酸、ステアリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、パルミトレン酸、リシノール酸、シクロヘキサンカルボン酸、およびそれらの少なくとも2つの任意の混合物から選ばれる。植物油、動物油または魚油の加水分解から生じる脂肪酸の混合物、とりわけ、パーム油、パーム核油、ココナツ油、ババスト油、菜種油、ヒマワリ油、コーン油、ヒマシ油、綿実油、ラッカセイ油、大豆油、アマニ油およびハマナ油、およびまた遺伝組み換えもしくは交配によって得られたヒマワリまたは菜種植物からのオイル全てから得られた酸の混合物、ならびにトールオイル、木材パルプ製造のクラフト(Kraft)法の液体共生成物の蒸留によって得られる酸もまた使用することができる。

20

【0111】

蒸留されたトールオイルもまた、抽出溶剤として使用されてもよい。

【0112】

ホスフィンオキシドは、トリ-n-ヘキシルホスフィンオキシド、トリ-n-オクチルホスフィンオキシド、トリス(2,4,4-トリメチルペンチル)ホスフィンオキシド、トリシクロヘキシルホスフィンオキシド、トリ-n-ドデシルホスフィンオキシド、トリ-n-オクタデシルホスフィンオキシド、トリス(2-エチルヘキシル)ホスフィンオキシド、ジ-n-オクチルエチルホスフィンオキシド、ジ-n-ヘキシルイソブチルホスフィンオキシド、オクチルジイソブチルホスフィンオキシド、トリベンジルホスフィンオキシド、ジ-n-ヘキシルベンジルホスフィンオキシド、ジ-n-オクチルベンジルホスフィンオキシド、およびそれらの少なくとも2つの任意の混合物から選ばれてもよい。トリ-n-オクチルホスフィンオキシドが好ましい。ホスフィンオキシドは、単独でか、組み合わせてかまたは炭化水素の混合物中の溶液で使用されてもよい。周囲温度で液体である混合物が好ましい。

30

【0113】

液体/液体抽出操作は、一般に少なくとも10、通常少なくとも15、頻繁に少なくとも20、より特に少なくとも25の温度で実施される。この温度は、一般に高くても160、通常高くても120、頻繁に高くても100、より特に高くても80である。

40

【0114】

この第3実施形態では、液体/液体抽出は、1絶対バールの圧力下に、1絶対バールより上の圧力下にまたは1絶対バールより下の圧力下に実施されてもよい。液体/液体抽出操作を高くても10絶対バール、通常高くても5バール、頻繁に高くても2バールの圧力下に実施することが好ましい。この圧力は、一般に少なくとも0.5絶対バール、通常少なくとも0.7バール、頻繁に少なくとも0.9バール、より特に少なくとも1バールである。

【0115】

本発明による方法の第3実施形態では、エピクロロヒドリンなどの、工程c)の処理前に分離された第2の画分中に含有された有機溶剤と有機化合物のほとんどとを含有する第

50

1 カットと、軽質有機化合物、すなわち、アクロレインなどの、エピクロロヒドリンの沸点より下の沸点を有する有機化合物と、重質有機化合物、すなわち、グリシドールおよび 2 - クロロ - 2 - プロパン - 1 - オールなどの、エピクロロヒドリンの沸点とジクロロプロパノールの沸点との間の沸点を有する有機化合物と、超重質有機化合物、すなわち、グリセロール、3 - クロロ - 1 , 2 - プロパンジオール、2 - クロロ - 1 , 3 - プロパンジオールおよび部分的に塩素化されたおよび / またはエステル化されたポリグリセロールなどの、ジクロロプロパノールの沸点より上の沸点を有するものとが、工程 c) の処理の終わりに回収される。

【 0 1 1 6 】

この第 1 カットは、溶剤を様々な有機化合物から分離するために 1 つ以上の補完蒸留操作にかけられてもよい。 10

【 0 1 1 7 】

この第 1 カットは、より特に液体 / 液体抽出操作のために使用された溶剤がジクロロプロパノールであるときに、本発明による方法の工程 a) にリサイクルされてもよい。

【 0 1 1 8 】

本発明による方法の第 3 実施形態では、本発明による水性組成物を形成する、そして水、塩、有機抽出溶剤、例えばグリセロールなどの親水性化合物および工程 b) で分離された第 2 の画分中に存在する有機化合物の画分を含有する、そして有機抽出溶剤で抽出されなかった第 2 カットが、工程 c) の処理の終わりに回収される。塩含有率は 30 g / kg 以上である。この第 2 部分の全有機炭素含有率は、5 g C / 1 未満、頻繁に 1 g C / 1 未満である。この第 2 カットは少なくとも 1 つのカルボン酸を含む。 20

【 0 1 1 9 】

本発明による製品の製造方法の第 4 実施形態では、工程 c) の処理は物理的処理であり、最初の 3 つの実施形態に記載された操作の少なくとも 2 つの組み合わせを含む。

【 0 1 2 0 】

第 4 実施形態の第 1 変形では、物理的処理は、少なくとも 1 つの液体 / 液体抽出操作と 1 つのストリッピング操作とを含む。これらの操作は任意の順番に実施されてもよい。しかしながら、ストリッピング操作の前に液体 / 液体抽出操作を実施することが好ましい。ストリッピング操作は、スチーム、空気、窒素、燃焼ガスまたは二酸化炭素で、好ましくは空気またはスチームで実施されてもよい。 30

【 0 1 2 1 】

この変形では、水、塩および有機抽出溶剤を含有するカットが、液体 / 液体抽出操作の終わりに回収され、このカットがストリッピング操作にかけられる、水および塩を含有し、その全有機炭素含有率が 2 g C / 1 以下、好ましくは 1 g C / 1 未満、より好ましくは 0 . 0 5 g C / 1 未満、さらにより好ましくは 0 . 0 1 g C / 1 未満である部分が、ストリッピング操作の終わりに回収され、この部分が本発明による水性組成物を形成する。この部分は少なくとも 1 つのカルボン酸を含む。

【 0 1 2 2 】

第 4 実施形態の第 2 変形では、物理的処理は、少なくとも 1 つのストリッピング操作と 1 つの吸着操作とを含む。これらの操作は任意の順番に実施されてもよい。しかしながら、吸着操作の前にストリッピング操作を実施することが好ましい。 40

【 0 1 2 3 】

この変形では、水、塩、エピクロロヒドリン、ジクロロプロパノールおよび超重質有機化合物、すなわち、ジクロロプロパノールの沸点より上の沸点を有するものを含有する一部分が、ストリッピング操作の終わりに回収され、この部分が吸着操作にかけられる。水および塩を含有し、その全有機炭素含有率が 2 g C / 1 以下、好ましくは 1 g C / 1 未満、より好ましくは 0 . 0 5 g C / 1 未満、さらにより好ましくは 0 . 0 1 g C / 1 未満である一部分が、吸着操作の終わりに回収され、この部分が本発明による水性組成物を形成する。この部分は少なくとも 1 つのカルボン酸を含む。塩含有率は 30 g / kg 以上である。 50

【0124】

第4実施形態の第3変形では、物理的処理は少なくとも1つの液体／液体抽出操作と、1つのストリッピング操作と1つの吸着操作とを含む。これらの操作は任意の順番に実施されてもよい。しかしながら、ストリッピング操作の前に液体／液体抽出操作を実施し、そして吸着操作で処理を仕上げることが好ましい。

【0125】

この変形では、水、塩および有機抽出溶剤を含有するカットが、液体／液体抽出操作の終わりに回収され、このカットがストリッピング操作にかけられる。水および塩を含有し、その全有機炭素含有率が5gC/1以下、好ましくは4gC/1以下、より好ましくは2gC/1以下、好ましくは1gC/1未満、より好ましくは0.05gC/1未満、さらにより好ましくは0.01gC/1未満である一部分が、ストリッピング操作の終わりに回収され、この部分が吸着操作にかけられる。水および塩を含有し、その全有機炭素含有率が2gC/1以下、好ましくは1gC/1以下、より好ましくは0.1gC/1以下、さらにより好ましくは0.01gC/1以下、さらにより好ましくは0.005gC/1以下、特に好ましくは0.001gC/1未満、より好ましくは0.5mgC/1未満である一部分が吸着操作の終わりに回収され、この部分が本発明による水性組成物を形成する。この部分は少なくとも1つのカルボン酸を含む。塩含有率は30g/kg以上である。

10

【0126】

これらの3つの変形では、ストリッピング操作は好ましくは、塔で、スチームまたは減圧下の膨張（膨張によって発生したスチーム）によって、または第1実施形態の第3変形で記載されたものなどの断熱塔で空気によって実施され、抽出操作は好ましくは、1,3-ジクロロプロパン-2-オールおよび2,3-ジクロロプロパン-1-オールの重量の合計に対して少なくとも50重量%の1,3-ジクロロプロパン-2-オールを含有する、1,3-ジクロロプロパン-2-オールと2,3-ジクロロプロパン-1-オールとの混合物で実施され、使用されるジクロロプロパノール混合物は好ましくは、グリセロールの塩素化によるジクロロプロパノールの製造方法に由来し、吸着操作は好ましくは、イオン交換樹脂または活性炭で、より好ましくは活性炭で実施される。

20

【0127】

本発明による製品の製造方法の第5実施形態では、工程c)の処理は化学的処理であり、少なくとも1つの酸化操作を含む。酸化操作は、任意の酸化剤を使用して実施されてもよい。酸化剤は好ましくは、過酸化水素、過ホウ酸などの無機過酸、過ホウ酸塩、過硫酸塩および過炭酸塩などの無機過酸化物などの、過酸化化合物、空気、酸素、オゾン、分子塩素、一酸化二塩素、二酸化塩素、過塩素酸、塩素酸、亜塩素酸および次亜塩素酸ならびに相当する塩、過塩素酸塩、塩素酸塩、亜塩素酸塩および次亜塩素酸塩などの塩素化酸化性化合物、ならびにそれらの少なくとも2つの混合物から選ばれた化合物を含む。これらの酸化性化合物は、過酸化水素またはオゾンと組み合わせられた紫外線、および過酸化水素と組み合わせられた鉄塩（フェントン（Fenton）系）など、活性化剤または触媒と組み合わせて使用されてもよい。酸化操作は、回分式反応器または連続反応器で、好ましくは連続反応器で実施される。酸化剤は、酸化反応の主部分が実施される反応器の前でかまたはその中で第2の画分中へ導入される。有利には、この操作は連続した一連の反応器で実施され、酸化剤の添加は第1反応器でもしくはその前で実施されるか、または少なくとも2つの反応器でまたはそれらの前で分配される。好ましくは、酸化剤は少なくとも2つの反応器でまたはそれらの前で分配される。

30

【0128】

酸化操作は好ましくは、塩素を含む酸化剤を使用して実施される。塩素は、液体またはガス状分子形態で、次亜塩素酸形態でまたは次亜塩素酸塩形態で使用されてもよい。ガス状分子形態では、それは、例えば空気、窒素および酸素などの他のガスとの混合物として使用されてもよい。次亜塩素酸および次亜塩素酸塩は通常、水溶液の形態で使用される。酸化操作に使用される塩素のまたは塩素等価物の総量は、一般に全有機炭素（TOC）1

40

50

g 当たり少なくとも 7 g の塩素 (C₁₂ として表される)、好ましくは T O C 1 g 当たり少なくとも 14 g の塩素、より好ましくは T O C 1 g 当たり少なくとも 17 g の塩素である。使用される塩素のまたは塩素等価物の量は、一般に T O C 1 g 当たり多くとも 85 g の塩素、通常 T O C 1 g 当たり多くとも 55 g の塩素、好ましくは T O C 1 g 当たり多くとも 40 g の塩素、最も好ましくは T O C 1 g 当たり多くとも 30 g の塩素である。この T O C は、工程 c) の酸化処理の前に工程 b) で分離された第 2 の画分の全有機含有率である。

【 0 1 2 9 】

酸化操作は、一般に少なくとも 10 、通常少なくとも 30 、頻繁に少なくとも 60 、より特に少なくとも 80 である温度で実施される。この温度は、一般に高くても 200 、通常高くても 180 、頻繁に高くても 160 、より特に高くても 135 である。酸化操作は、1 絶対バールの圧力下に、1 絶対バールより上の圧力下にまたは 1 絶対バールより下の圧力下に実施されてもよい。酸化操作を 1 ~ 11 絶対バールに調節されるかまたは設定される圧力下に、より好ましくは 1.1 ~ 7 バールの圧力下に、最も好ましくは 1.1 ~ 4 バールの圧力下に実施することが好ましい。

【 0 1 3 0 】

第 5 実施形態の第 1 変形では、酸化操作は、一般に少なくとも 7 、通常少なくとも 8 、多くの場合少なくとも 8.5 、頻繁に少なくとも 9 である pH で実施される。この pH は、一般に高くても 13 、通常高くても 12 、頻繁に高くても 11 である。pH は一般に、塩素の添加前にかまたは塩素の導入中に工程 b) で分離された第 2 の画分への塩基性化合物の添加によって得られる。この塩基性化合物は、有機または無機塩基性化合物であってもよい。有機塩基性化合物は、例えば、好ましくは立体障害のあるアミン、ホスフィンまたはアルシン、および水酸化アンモニウム、水酸化ホスホニウムまたは水酸化アルソニウムである。無機塩基性化合物が好ましい。表現「無機化合物」は、炭素 - 水素結合を含有しない化合物を意味すると理解される。

【 0 1 3 1 】

無機塩基性化合物は、アルカリおよびアルカリ土類金属酸化物、水酸化物、炭酸塩、炭酸水素塩、リン酸塩、リン酸水素塩およびホウ酸塩、ならびにそれらの混合物から選ばれてもよい。アルカリおよびアルカリ土類金属酸化物および水酸化物が好ましい。アルカリ金属水酸化物がより好ましく、水酸化ナトリウムが特に好ましい。

【 0 1 3 2 】

塩基性試剤は、液体、本質的に無水の固体、水和固体、水性および / または有機溶液または水性および / または有機懸濁液の形態にあってもよい。塩基性化合物は好ましくは、本質的に無水の固体、水和固体、水溶液または水性懸濁液の形態にある。

【 0 1 3 3 】

好ましい塩基性化合物は、水酸化ナトリウムもしくは水酸化カルシウムの濃水溶液もしくは懸濁液の形態に、または精製苛性塩水の形態に、好ましくは水酸化ナトリウムの濃水溶液もしくは懸濁液の形態に、または精製苛性塩水の形態にある。表現「精製苛性塩水」はここでは、例えば、膜電解プロセスで製造されるものなどの塩化ナトリウムを含有する水酸化ナトリウムを意味する。

【 0 1 3 4 】

回分式反応器における反応時間、または連続反応ゾーンにおける全滞留時間は、一般に 0.1 ~ 8 時間、好ましくは 0.25 ~ 8 時間、特に好ましくは 0.5 ~ 6 時間、より好ましくは 1 ~ 4 時間である。

【 0 1 3 5 】

酸化操作の終わりに、工程 b) で分離された第 2 の画分は、水、塩、残存酸化剤、炭酸塩、炭酸水素塩、ギ酸をはじめとするカルボン酸、微量のアルデヒドなどの酸化生成物を含有し、多くの場合 2 g C / 1 以下、好ましくは 1 g C / 1 以下、より好ましくは 0.1 g C / 1 以下、さらにより好ましくは 0.05 g C / 1 以下、その上より好ましくは 0.01 g C / 1 以下、特により好ましくは 0.005 g C / 1 以下、さらに特により好まし

10

20

30

40

50

くは0.005gC/1以下、その上より好ましくは0.002gC/1以下、最も好ましくは0.001gC/1以下、特に最も好ましくは0.5mgC/1以下である全有機炭素含有率を有し、この処理された画分は、本発明による水性組成物を形成する。塩含有率は30g/kg以上である。

【0136】

第5実施形態の第2変形では、工程b)で分離された第2の画分を、第1段階(i)で、液体反応媒体中で、0.001以上で、1.5より低い水酸化物と次亜塩素酸塩とのモル比で水酸化物イオン(OH⁻)および次亜塩素酸塩を含む少なくとも1つの組成物と反応させる。

【0137】

段階(i)で、次亜塩素酸塩を含有する組成物は、固体、次亜塩素酸と次亜塩素酸ナトリウムとを含有する水溶液であることができる。

【0138】

この第2変形では、段階(i)の反応は、6以上および11以下、好ましくは7以上および10以下、最も好ましくは7.5以上および9以下のpHで実施することができる。pH変化が酸化反応の経過中に起こるので、pHは一般にかかる設定値に維持されなければならない。pHは、酸性化合物の添加によるか、塩基性化合物の添加によるかのどちらかによって前記値に維持することができる。任意の酸性または塩基性化合物を、pHを維持するために使用することができる。無機酸および無機塩基が好ましい。ガス状および/または水溶液の、塩化水素がより好ましい酸性化合物である。固体および/または水溶液および/または懸濁液の、水酸化ナトリウムまたは水酸化カルシウムがより好ましい塩基性化合物であり、水酸化ナトリウム水溶液が最も好ましい。

【0139】

この第2変形では、段階(i)の反応は、30以上および180以下、より好ましくは60以上および160以下、最も好ましくは80以上および135以下の温度で実施することができる。

【0140】

この第2変形では、段階(i)の反応は、0.9バール(絶対)以上および11バール以下、好ましくは1バール(絶対)以上および7バール以下、最も好ましくは1.1バール(絶対)以上および4バール以下の圧力で実施することができる。

【0141】

この第2変形では、第1段階(i)は、回分モード、連続モードまたは半連続モードで運転することができる。

【0142】

この第2変形では、段階(i)の反応は、段階(i)が回分モード下に運転されるとき、0.1時間以上および8時間以下、好ましくは0.25時間以上および3時間以下、最も好ましくは0.5時間以上および2時間以下の継続期間で実施することができる。

【0143】

この第2変形では、段階(i)の反応は、段階(i)が連続モード下に運転されるとき、0.1時間以上および8時間以下、好ましくは0.25時間以上および3時間以下、最も好ましくは0.5時間以上および2時間以下の連続反応ゾーンでの全滞留時間で実施することができる。

【0144】

本発明による方法では、工程(i)の反応は、1つ以上の反応ゾーン、好ましくは少なくとも2つの反応ゾーン、より好ましくは少なくとも3つの反応ゾーンで実施することができる。反応ゾーンは、単一ジャケット中に集成された容積または別個ジャケット中の容積からなってもよい。容積が単一ジャケット中に集成される場合には、反応ゾーンは互いに水平にまたは垂直に配置されてもよい。いかなる場合にも、1ゾーンから別のゾーンへの移行は、重力によってかまたは強制循環によって行われてもよい。これらの反応ゾーンは任意の立体配置に、直列に、並列にまたは幾つかは直列に他は並列に設置されてもよい

10

20

30

40

50

。これらの反応ゾーンは、例えば完全混合方式またはプラグフロー方式のような、任意のタイプの方式下に運転することができる。ゾーンの少なくとも1つが完全混合方式下に運転され、そして少なくとも別の1つがプラグフロー方式下に運転されることが好ましく、プラグフロー方式下に動作するゾーンが完全混合方式下に動作するゾーンの後に設置されることがより好ましい。かかる条件は、本方法が連続モード下に実施されるときに特に好適である。

【0145】

本発明による方法では、反応ゾーンは、工程b)で分離された処理されるべき第2の画分を、次亜塩素酸塩を含有する組成物を、任意の他の組成物を、またはこれらの組成物の少なくとも2つを互いに独立して供給されてもよい。他の組成物は、例えば、液体反応媒体のpHを調整するために使用される酸性もしくは塩基性化合物、または揮発性反応生成物を除去するためのストリッピングガスを含んでもよい。幾つかの反応ゾーンが直列にあるとき、次亜塩素酸塩を含有する水性組成物の主部分をこの一連の第1反応ゾーンに供給することが好ましい。液体反応媒体のpHは好ましくは、この一連の異なる反応ゾーンで独立して調整される。

【0146】

当該第1段階(i)に、第1段階(i)の反応媒体の少なくとも一部が第1段階(i)のpH値より低い第2の値のpHにするために酸性化操作にかけられ、そして有機物質がさらに酸化される、第2段階(ii)が続くことができる。pHは、酸性化合物の添加によるか、塩基性化合物の添加によるかのどちらかによって前記値に維持することができる。かかる化合物は、第5実施形態の第2変形に記載された通りである。

【0147】

反応条件は、その内容が参照により本明細書によって援用される、SOLVAY SAの名前で2008年1月31日に出願された、「水性組成物中の有機汚染物質の分解方法(Process for degrading organic contaminants in an aqueous composition)」という表題の欧洲特許出願公開第08150925.9号明細書に記載されている通りである。

【図面の簡単な説明】

【0148】

【図1】本発明の第5実施形態によるプロセスのフローシートである。

30

【図2】膜塩素電解プロセスのフローシートである。

【図3】隔膜塩素電解プロセスのフローシートである。

【図4】水銀塩素電解プロセスのフローシートである。

【0149】

理解の一手段として第5実施形態が図1に提示される。

【0150】

塩化ナトリウムおよび有機化合物を含有する水性組成物が、40m³/時間の流量でライン(1)を通して、それが加熱される第1熱交換器(2)に、次にライン(3)を通して、それがさらに加熱される第2熱交換器(4)に、次にライン(7)を通して一連の3つの反応器(11)に供給される。スチームがライン(5)を通して第2熱交換器(4)に導入され、ライン(6)を通して抜き出される。水酸化ナトリウム、塩化水素および次亜塩素酸塩がライン(8)、(9)および(10)を通してライン(7)の流れにそれぞれ導入される。水酸化ナトリウムおよび塩化水素がpH調整のために、次亜塩素酸塩が流れ(7)中に存在する有機化合物の破壊のために使用される。それらの含有率が酸化反応のために選ばれたpH条件に依存する塩素および二酸化炭素を含むガス状流出物が、ライン(12)を通して一連の反応器(11)から抜き出され、塩化ビニルモノマーの製造に送られる。液体流出物がライン(13)を通して一連の反応器(11)から抜き出され、ライン(13)を通して第1熱交換器(2)で加熱するために使用され、40m³/時間の流量でライン(14)を通して電解装置にさらに供給される。一連の反応器は130で運転され、全滞留時間は約1.5時間である。

40

50

【0151】

本発明による製品の製造方法の第6実施形態では、工程c)の処理は、実施形態1~3に記載された物理的処理から選ばれた少なくとも1つの物理的処理と、第5実施形態に記載されたものなどの化学的処理とを含む。ストリッピング操作をスチームで実施することが好ましい。酸化操作を、活性塩素を含有する酸化剤の存在下に実施することがより好ましい。

【0152】

第6実施形態の第1変形では、この処理は少なくとも1つのストリッピング操作と1つの酸化操作とを含む。これらの操作は任意の順番に実施されてもよい。しかしながら、酸化操作の前にストリッピング操作を実施することが好ましい。

10

【0153】

水、塩、エピクロロヒドリン、ジクロロプロパノールおよび超重質有機化合物、すなわち、ジクロロプロパノールの沸点より上の沸点を有する化合物を含有し、その全有機炭素含有率が一般に5gC/1未満、好ましくは4gC/1以下、より好ましくは2gC/1以下、さらにより好ましくは1gC/1未満、その上より好ましくは0.1gC/1未満、最も好ましくは0.01gC/1未満である一部分がストリッピング操作の終わりに回収され、この部分が酸化操作にかけられる。酸化操作の終わりに、処理された部分は、水、塩、残存酸化剤、炭酸塩、炭酸水素塩、ギ酸またはギ酸の塩をはじめとする、カルボン酸、カルボン酸の塩、微量のアルデヒドなどの酸化生成物を含有し、通常2gC/1以下、好ましくは1gC/1以下、より好ましくは0.1gC/1以下、その上より好ましくは0.05gC/1以下、さらにより好ましくは0.01gC/1未満、特により好ましくは0.005gC/1以下、その上特により好ましくは0.002gC/1以下、最も好ましくは0.001gC/1以下、特に最も好ましくは0.5mgC/1以下である全有機炭素含有率を有し、この処理された部分が本発明による水性組成物を形成する。塩含有率は30g/kg以上である。

20

【0154】

第6実施形態の第2変形では、この処理は、少なくとも1つの液体/液体抽出操作と、1つのストリッピング操作と1つの酸化操作とを含む。これらの操作は任意の順番で実施されてもよい。しかしながら、ストリッピング操作の前に液体/液体抽出操作を実施し、そして酸化操作で処理を仕上げることが好ましい。

30

【0155】

水、塩および有機抽出溶剤を含有するカットが液体/液体抽出操作の終わりに回収され、このカットがストリッピング操作にかけられる。水および塩を含有し、その全有機炭素含有率が多くとも5gC/1、好ましくは多くとも2gC/1、好ましくは1gC/1以下、より好ましくは0.1gC/1以下、その上より好ましくは0.05gC/1以下、最も好ましくは0.01gC/1未満である一部分が、ストリッピング操作の終わりに回収され、この部分が酸化操作にかけられる。酸化操作の終わりに、処理された部分は、水、塩、残存酸化剤、炭酸塩、炭酸水素塩、ギ酸をはじめとするカルボン酸、微量のアルデヒドなどの酸化生成物を含有し、通常2gC/1以下、好ましくは1gC/1以下、より好ましくは0.1gC/1以下、その上より好ましくは0.05gC/1以下、さらにより好ましくは0.01gC/1未満、特により好ましくは0.005gC/1以下、その上特により好ましくは0.002gC/1以下、最も好ましくは0.001gC/1以下、特に最も好ましくは0.5mgC/1以下である全有機炭素含有率を有し、この処理された部分が本発明による水性組成物を形成する。塩含有率は30g/kg以上である。

40

【0156】

第6実施形態のこれらの2つの変形では、ストリッピング操作は好ましくは、スチームでおよび第1実施形態の第3変形に記載された条件下に実施され、酸化操作は好ましくは、活性塩素から主としてなる酸化剤で、第5実施形態の第1および第2変形に記載された条件下に実施される。塩基性試剤または酸性試剤がpHを調整するおよびまたは制御するために使用されるとき、それは一般に最後の物理的処理の後におよび化学的処理の前に、

50

および／または化学的処理中に導入される。抽出操作は好ましくは、少なくとも50重量%の1,3-ジクロロプロパン-2-オールを含有する、1,3-ジクロロプロパン-2-オールと2,3-ジクロロプロパン-1-オールとの混合物で実施され、使用されるジクロロプロパノール混合物は好ましくは、グリセロールの塩素化によるジクロロプロパノールの製造方法に由来する。

【0157】

化学的処理の後に、過剰の酸化剤、例えば、酸化反応を実施するために使用された、活性塩素を排除することが有用であり得る。これは、酸化処理の終わりに、例えば過酸化水素、亜硫酸塩または亜硫酸水素塩のような、ある還元化学種を媒体に添加することによって実施することができる。代案は、適切な温度でおよび場合によりわずかな減圧下の蒸発またはストリッピングの操作と組み合わせた酸化処理の終わりでの媒体の酸性化である。かかる条件下に、過剰の活性塩素は例えば分子塩素に変換され、媒体から取り除かれるであろう。過剰の活性塩素は次にそのようなものとしてかまたは塩基溶液への溶解後に次亜塩素酸塩形態で化学酸化処理にリサイクルすることができる。

10

【0158】

第6実施形態の第3および第4変形では、第6実施形態のそれぞれ第1変形のまたは第2変形の手順に従い、処理された部分は、酸化操作の終わりに、Solvay Deutscheschland GmbHの名前で国際公開第98/37024号パンフレットおよびSolvay Umweltchemie GmbHの名前で国際公開第96/07617号パンフレットに記載されているように担持貴金属をベースとする触媒の存在下の水素による接触還元の化学操作にかけられる。

20

【0159】

本発明による水性組成物（略して本発明による塩水）の製造方法では、工程a)～c)は好ましくは、工程a)反応条件、工程b)沈降条件および工程c)処理条件下に塩基性化合物に耐性があり、かつ、工程c)処理条件下に酸化剤に耐性がある材料から製造されたかまたはそれで被覆された機器で実施される。

【0160】

塩基性化合物に耐性がある材料は、炭素鋼、ステンレススチールおよびニッケル、ガラス内張りスチールのような被覆金属などの金属から、ならびにポリテトラフルオロエチレンおよびポリプロピレンなどのプラスチックから選ばれてもよい。

30

【0161】

酸化剤に耐性がある材料は好ましくは、チタンなどの金属、ハステロイ(Hastelloy)Cなどの金属合金、およびエナメルスチールから選ばれる。

【0162】

本発明による水性組成物の製造方法では、a)、b)およびc)以外の他の工程は一般に、それらの工程の操作条件下に本発明の塩水中で金属イオンを放出しない材料から製造されたかまたはそれで被覆された機器で実施される。かかる他の工程は、例えば、本発明の塩水の製造方法で使用されるまたは生成する化合物の貯蔵、供給、抜き出し、移送、化学的処理または物理的処理の工程である。これらの工程の例は上に記載してきた。

40

【0163】

これらの工程の中で、例えば、塩基性試剤の、ジクロロプロパノールの、および本発明の水性組成物の貯蔵について言及されてもよい。これらの工程の中で、物理的処理について、例えば、ストリッピング、蒸留、蒸発、抽出、デカンテーションおよび濾過による分離の操作について、ならびに熱交換、加熱および冷却の操作について言及されてもよい。

【0164】

これらの工程の中で、供給、抜き出しありは移送について、例えば、リサイクリングの操作、化学反応、貯蔵ならびに化学的および物理的処理が実施される装置の様々な区画間の流体の移送について言及されてもよい。

【0165】

「装置」は、例えば、化合物が貯蔵される、化学反応が実施されるおよび／または物理

50

的操業が実施される容器、これらの容器を連結するパイプおよびコネクター、漏洩しない連結を確実にするエレメント、容器間の化合物の移送に必要な計器、貯蔵の監視のために、化合物の移送のために、ならびに化学反応および物理的操作の実施のために必要な様々なパラメーターを測定するための計器および機器を意味する。

【0166】

好適な材料として、例えば、エナメルスチール、ポリプロピレンおよびポリエチレンなどのポリオレフィン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリ(フッ化ビニリデン)およびポリ(パフルオロプロピルビニルエーテル)などのフッ素化ポリマー、特に芳香族の、ポリスルホンまたはポリスルフィドなどの、硫黄を含むポリマーのようなポリマー、樹脂、その中でエポキシ樹脂またはフェノール樹脂によるコーティング、金属またはそれらの合金、特にタンタル、チタン、銅、金および銀、ニッケルおよびモリブデン、より特にニッケルおよびモリブデンを含有する合金、セラミック、メタロセラミック、耐火材料、および、含浸されても含浸されなくてもよい、グラファイトについて言及されてもよい。

10

【0167】

本発明はまた、電解プロセスにおける、好ましくは塩素、水酸化ナトリウムおよび水素の製造のためを意図される電解プロセスにおける、より特に好ましくは塩素の製造のためを意図される電解プロセスにおける反応体としての本発明による水性組成物の使用に関する。

【0168】

本発明による水性組成物の使用において、電解プロセスから生じた水酸化ナトリウムの画分は、エピクロロヒドリンと塩化ナトリウムを含有する水性組成物とを得るためにジクロロプロパノールと反応させるために工程a)にリサイクルされてもよい。塩化ナトリウムを含有する水性組成物は、本発明による水性組成物を得るために活性塩素と反応させられてもよい。活性塩素は、電解プロセスによって生成した塩素の画分を含有してもよい。

20

【0169】

本発明による水性組成物の使用において、電解プロセスから生じた塩素の画分は、塩化水素を得るために、水素とおよび/またはプロピレン、メタン、塩素化炭化水素、クロロハイドロフルオロカーボン、またはそれらの混合物から選択される化合物と反応させられてもよい。水素の画分は電解プロセスで得られてもよい。

【0170】

30

本発明による水性組成物の使用において、電解プロセスから生じた塩素の画分は、四塩化ケイ素を得るために、ケイ素と、高ケイ素フェロ-シリコンと、炭化ケイ素と、炭素の存在下にシリカと、および/または1,2-ジクロロエタンを得るためにエチレンとおよび/またはホスゲンを得るために一酸化炭素と反応させられてもよい。塩化水素を得るために、四塩化ケイ素はさらに火炎加水分解してもよく、1,2-ジクロロエタンはさらに熱分解してもよく、ホスゲンはさらに、アミンと反応させられてもよい。得られた塩化水素の画分はさらに、ジクロロプロパノールを得るためにグリセロールと反応させられてもよい。ジクロロプロパノールの画分は、エピクロロヒドリンと塩化ナトリウムを含有する水性組成物とを得るために水酸化ナトリウムと反応させられてもよい。

【0171】

40

電解プロセスから生じた塩素の画分はまた、本発明による塩水を製造するために用いられる化学的処理にリサイクルされてもよい。

【0172】

電解プロセスは、水銀電解、隔膜電解または膜電解プロセスであってもよい。これらのプロセスは、Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry、第5完全改訂版、第A6巻 1986年、401-477ページに記載されている。電解プロセスは好ましくは膜電解プロセスである。

【0173】

様々な電解プロセスは一般に、電解工程それ自体に加えて、例えば、塩水飽和、例えば、沈殿、濾過、精密精製(イオン交換)による塩水精製、塩水pH調整、電解および塩水

50

脱塩素前に、塩素酸塩、臭素酸塩およびヨウ素酸塩破壊、ならびにリサイクリングループでの塩水のpH調整のような、幾つかの工程を含む。それらの工程は、Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry、第5完全改定版、第A6巻 1986年、407ページ、図9、10および11」に表されている。

【0174】

図2は、膜塩素電解プロセスに典型的である、第1電解プロセスのフローシートを表す。水および塩は、ライン(11)および(12)を通して塩水飽和装置(13)に加えられる。粗塩水の流れがライン(14)を通して塩水飽和装置(13)から抜き出され、沈殿装置(15)に供給される。沈殿剤はライン(16)を通して沈殿装置(15)に加えられる。流れがライン(17)を通して沈殿装置(15)から抜き出され、濾過装置(18)に供給される。濾過装置の残渣を構成する流れがライン(19)を通して濾過装置(18)から抜き出される。別の流れがライン(20)を通して濾過装置(18)から抜き出され、精密精製装置(21)に供給される。精製された塩水の流れがライン(22)を通して精密精製措置(21)から抜き出される。塩酸の流れは多分、ライン(23)を通して流れ(22)に加えることができ、生じた流れはライン(24)を通して電解装置(25)に供給される。電解装置はまた、ライン(26)を通して苛性溶液の流れを供給される。苛性溶液の流れがライン(27)を通して電解装置(25)から抜き出される。当該流れの画分は、図1のライン(8)にリサイクルすることができる。塩素の流れがライン(28)を通して電解装置(25)から抜き出される。当該流れの画分は、図1のライン(9)にリサイクルすることができる。水素の流れがライン(29)を通して電解装置(25)から抜き出される。ライン(28)および(29)からの両流れは、塩化水素を製造するための装置に供給することができる。使い尽くされた塩水の流れがライン(30)を通して電解装置(25)から抜き出され、塩素酸塩破壊装置(31)に供給される。塩素酸塩破壊装置はまたライン(32)を通して塩酸の流れを供給される。塩素酸塩破壊装置は任意選択的に、貴金属担持触媒を含有する触媒的塩素酸塩低減装置であってもよい。塩素酸塩破壊装置は、この場合、ライン(32)を通して水素の流れを供給される。流れがライン(33)を通して塩素酸塩破壊装置(31)から抜き出され、脱塩素装置(34)に供給される。流れがライン(35)を通して脱塩素装置(34)から抜き出される。苛性溶液の流れがライン(36)を通して流れ(35)に加えられ、生じた流れがライン(37)を通して塩水飽和装置(13)に供給される。

【0175】

図2に関連して、本発明による水性組成物は、例えばライン(38)および/またはライン(39)および/または(40)および/または(41)および/または(42)および/または(43)および/または(44)および/または(45)および/または(46)を通して任意の段階で加えることができる。

【0176】

図3は、隔膜塩素電解プロセスに典型的である第2電解プロセスのフローシートを表す。水および塩(塩水)は、ライン(51)および(52)を通して第1塩水飽和装置(53)に加えられる。粗塩水の流れがライン(54)を通して第1塩水飽和装置(53)から抜き出され、沈殿装置(55)に供給される。沈殿剤は、ライン(56)を通して沈殿装置(55)に加えられる。流れがライン(57)を通して沈殿装置(55)から抜き出され、濾過装置(58)に供給される。濾過装置の残渣を構成する流れがライン(59)を通して濾過装置(58)から抜き出される。別の流れがライン(60)を通して濾過装置(58)から抜き出され、第1熱交換装置(61)に供給される。流れがライン(62)を通して第1熱交換装置(61)から抜き出され、第2塩水飽和装置(63)に供給され、第2塩水飽和装置は、ライン(64)を通して塩の流れを供給される。流れがライン(65)を通して第2塩水飽和装置(63)から抜き出され、第2熱交換装置(66)に供給される。流れがライン(67)を通して第2熱交換装置(66)から抜き出され、電解装置(68)に供給される。水素の流れがライン(69)を通して電解装置(68)か

10

20

30

40

50

ら抜き出される。塩素の流れがライン(70)を通して電解装置(68)から抜き出される。当該流れ(70)の画分は、図1のライン(9)にリサイクルすることができる。ライン(69)および(70)の両流れは、塩化水素を製造するための装置に供給することができる。流れがライン(71)を通して電解装置(68)から抜き出され、濃縮装置(72)に供給される。苛性溶液の流れがライン(73)を通して濃縮装置(72)から抜き出される。当該流れの画分は、図1のライン(8)にリサイクルすることができる。使い尽くされた塩水の流れがライン(74)を通して濃縮装置(72)から抜き出され、ライン(64)を通して第2塩水飽和装置(63)に、そしてライン(75)を通して第1塩水飽和装置(53)に供給される。

【0177】

10

図3に関連して、本発明による水性組成物は、例えばライン(76)および/またはライン(77)および/または(78)および/または(79)および/または(80)および/または(81)および/または(82)および/または(83)および/または(84)を通して任意の段階で加えることができる。

【0178】

図4は、水銀塩素電解プロセスに典型的である第3電解プロセスのフローシートを表す。塩は、ライン(91)を通して塩水飽和装置(92)に加えられる。粗塩水の流れがライン(93)を通して塩水飽和装置(92)から抜き出され、沈殿装置(94)に供給される。沈殿剤は、ライン(95)を通して沈殿装置(94)に加えられる。流れがライン(96)を通して沈殿装置(94)から抜き出され、濾過装置(97)に供給される。濾過装置の残渣を構成する流れがライン(98)を通して濾過装置(97)から抜き出される。別の流れがライン(99)を通して濾過装置(97)から抜き出され、冷却装置(100)に供給される。流れがライン(101)を通して冷却装置(100)から抜き出される。塩酸の流れがライン(102)を通して流れ(101)に供給される。生じた流れがライン(103)を通して電解装置(104)に供給される。電解装置(104)は、ライン(105)を通して水銀を供給される。塩素の流れがライン(106)を通して電解装置(104)から抜き出される。当該流れの画分は、図1のライン(9)にリサイクルすることができる。アマルガムの流れがライン(107)を通して電解装置(104)から抜き出され、アマルガム分解装置(108)に供給される。水がライン(109)を通してアマルガム分解装置(108)に供給される。水素の流れがライン(110)を通してアマルガム分解装置(108)から抜き出され、第1水銀除去装置(111)に供給される。水素の流れがライン(112)を通して第1水銀除去装置(111)から抜き出される。ライン(106)および(112)からの両流れは、塩化水素を製造するための装置に供給することができる。苛性溶液の流れがライン(113)を通してアマルガム分解装置(108)から抜き出され、第2水銀除去装置(114)に供給される。苛性溶液の流れがライン(115)を通して第2水銀除去装置(114)から抜き出される。当該流れの画分は、図1のライン(8)にリサイクルすることができる。流れがライン(116)を通して電解装置(104)から抜き出される。塩酸の流れがライン(117)を通して流れ(116)に供給される。生じた流れがライン(118)を通して脱塩素装置(119)に供給される。流れがライン(120)を通して脱塩素装置(119)から抜き出される。苛性溶液がライン(121)を通して流れ(120)に加えられる。生じた流れがライン(122)を通して塩水飽和装置(92)に供給される。

【0179】

20

図4に関連して、本発明による水性組成物は、例えばライン(123)および/またはライン(124)および/または(125)および/または(126)および/または(127)および/または(128)および/または(129)および/または(130)および/または(131)を通して任意の段階で加えることができる。

【0180】

30

本発明による水性組成物は好ましくは、電解工程直後のリサイクル塩水に加えられる。

【0181】

40

50

本発明による水性組成物は好ましくは、電解工程直後の膜電解プロセスのリサイクル塩水に加えられる。膜電解プロセスでは、本発明による水性組成物は好ましくは、塩酸添加の後で電解装置の前（図2のライン（45））におよび／または電解装置の後で塩素酸塩破壊装置の前（図2のライン（38））に、および／または塩素酸塩破壊装置の後で脱塩素装置の前（図2のライン（39））に加えられる。このやり方の手順は、本発明による水性組成物中に存在する過剰の活性塩素が、電解脱塩素工程でそれが回収されるであろうから排除される必要がないという利点を有する。

【0182】

反応体としての本発明による水性組成物の使用を含む電解プロセスは一般に、水性組成物に直流を通す工程かまたは水性組成物に直流電圧をかける工程を含む。このプロセスは好ましくは、電解されるべき水性組成物に直流を通す工程を含む。 10

【0183】

電解プロセスでは、電解の温度は、多くの場合120以下、頻繁に100以下、特に90以下である。当該温度は、通常0以上、多くの場合25以上、頻繁に50以上、特に75以上、殊更に80以上である。85の温度が特に好都合である。

【0184】

本発明による電解プロセスでは、電解の圧力は、多くの場合5絶対バール以下、頻繁に2バール以下、特に1.8バール以下、殊更に1.5バール以下である。当該圧力は、通常0.01絶対バール以上、多くの場合0.1バール以上、頻繁に0.5バール以上、特に0.6バール以上、殊更に0.7バール以上である。 20

【0185】

本電解プロセスは、連続的にまたは非連続的に実施することができる。それは多くの場合連続的に実施される。連続プロセスとは、塩水が連続的に、電解が起こるゾーン（電解ゾーン）に供給され、そして電解から生じた生成物が当該ゾーンから連続的に取り去られることを意味する。

【0186】

本電解プロセスでは、電解プロセスが回分モードで実施されるとき、反応時間は、多くの場合5時間以下、頻繁に2時間以下、特に1時間以下、殊更に0.5時間以下である。当該時間は、通常0.005時間以上、多くの場合0.05時間以上、頻繁に0.1時間以上、特に0.15時間以上、殊更に0.2時間以上である。 30

【0187】

本電解プロセスでは、電解プロセスが連続モードで実施されるとき、滞留時間は、多くの場合5時間以下、頻繁に2時間以下、特に1時間以下、殊更に0.5時間以下である。当該滞留時間は、通常0.005時間以上、多くの場合0.5時間以上、頻繁に0.1時間以上、特に0.15時間以上、殊更に0.2時間以上である。この滞留時間は、電解が起こるゾーンの容積と電解されるべき水性組成物の電解ゾーンへの流量との比と定義される。

【0188】

本電解プロセスでは、電解が直流モード下に実施されるとき、電解槽に通される電流密度は、一般に電極の1m²当たり1A以上、多くの場合100A/m²以上、頻繁に1000A/m²以上、殊更に5000A/m²以上である。当該電流密度は、一般に電極の1m²当たり25000A以下、多くの場合20000A/m²以下、頻繁に15000A/m²以下、殊更に10000A/m²以下である。 40

【0189】

本電解プロセスでは、電解が直流電圧モード下に実施されるとき、陽極と陰極との間にかけられる電圧は、一般に2.3V以上、多くの場合2.4V以上、頻繁に2.5V以上である。当該電圧は、一般に6V以下、多くの場合5V以下、頻繁に4V以下である。

【0190】

反応体としての本発明による水性組成物の使用を含む電解プロセスは通常、少なくとも1つの陽極と少なくとも1つの陰極とを含む電解槽（または装置）で実施される。 50

【0191】

電解槽は一般に電解ゾーンを含む。この電解ゾーンは通常、電極間に含まれる電解槽の部分と定義される。

【0192】

電解のプロセスは一般に、陰極と陽極との間に直流をかけるかまたは直流電圧をかけることを含み、多くの場合陰極と陽極との間に直流をかけることを含む。

【0193】

電解のプロセスでは、電解槽は連続的にかまたは非連続的に供給されることができる。電解槽の供給は多くの場合連続的に実施される。

【0194】

電解のプロセスでは、電解から生じた生成物は、連続的にかまたは非連続的に電解槽から取り去ることができる。生成物は多くの場合連続的に取り去られる。

10

【0195】

電解槽は、水銀電解槽、隔膜電解槽または膜電解槽であることができる。それは多くの場合隔膜電荷槽または膜電解槽であり、頻繁に膜電解槽である。水銀電解槽もまた便利である。

【0196】

電解槽が隔膜または膜電解槽であるとき、それは一般に、室が少なくとも1つの隔膜または少なくとも1つの膜によって分離されている、少なくとも1つの陽極を含有する陽極液室と少なくとも1つの陰極を含有する陰極液室とを含む。電解されるべき水性組成物は、電解槽の陽極液室に、陰極液室にまたは両室に供給することができる。それは多くの場合陽極液室に供給される。

20

【0197】

様々なタイプの電解槽の、陽極および陰極の、膜および隔膜などの特性は、Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry、第5完全改定版、第A6巻 1986年、401-477ページに見いだすことができる。

【0198】

本発明はまた、エピクロロヒドリンの製造方法であって
 I. 塩化水素でのグリセロールの塩素化によるジクロロプロパノールの製造工程と、
 II. エピクロロヒドリンと塩化ナトリウムを含有する水性組成物とを得るために水酸化ナトリウムでの工程(I)で得られたジクロロプロパノールの脱塩化水素の工程と、
 III. 本発明による水性組成物を得るために活性塩素との反応を含む工程(II)の水性組成物を処理する工程と、

30

IV. 水素、塩素および水酸化ナトリウムを得るために工程(III)の水性組成物を電解する工程と、

任意選択的に少なくとも1つの次の工程

V. 工程(IV)で得られた水酸化ナトリウムの画分を工程(II)にリサイクルする工程と、

VI. 塩化水素を製造するために、工程(IV)で得られた塩素の画分を、
 a. 工程(IV)で得られた水素および/または
 b. プロピレン、メタン、塩素化炭化水素、クロロハイドロフルオロカーボン、またはそれらの混合物から選択される化合物

40

と反応させ、そして工程(V)で生成した塩化水素の画分を工程(I)にリサイクルする工程と、

VII. 塩化水素を製造するために、工程(IV)で得られた塩素の画分を、
 a. 四塩化ケイ素を生み出すために、ケイ素、高ケイ素フェロシリコン、炭化ケイ素、シリカおよび炭素と、および/または1,2-ジクロロエタンを生み出すためにエチレンとおよび/またはホスゲンを生み出すために一酸化炭素と反応させる、および/または
 b. 四塩化ケイ素および/または1,2-ジクロロエタンおよび/またはホスゲンを

50

それぞれ火炎加水分解、熱分解およびアミンとの反応にかけ、そして工程(VII)で生成した水素の画分を工程(I)にリサイクルする工程と、VIII.工程(IV)で得られた塩素の画分を工程(III)にリサイクルする工程とを含む方法に関する。

【0199】

本発明による水性組成物はまた、生物学的処理に関与しても、またはページに排斥されてもよい。この場合には、補完希釈操作が、前記塩水の塩含有率を低下させるために一般に必要とされる。

【実施例】

10

【0200】

以下の実施例は、本発明を限定することなく、それを例示することを意図される。

【0201】

実施例1

1リットルのガラス恒温反応器に、258.76gの1,3-ジクロロプロパン-2-オール(2.01モル)を装入した。このフラスコに20分にわたって、25で激しく攪拌しながら、397.1gのNaOHの19.1重量%水溶液(1.90モル)を加えた。添加の終わりに、生じた混合物を分液漏斗へ移した。その密度が1.185である、179.39gの有機画分と、その密度が1.182であり、その全有機炭素含有率(TOC)が8.7gのC/1である、488.95gの第2の画分とを回収した。第2の画分のアリコート部分を、14.6重量%の凝縮蒸留物とそのTOCが0.69gC/1であり、その主有機成分が3-クロロ-1,2-プロパンジオールである蒸発残留物とが回収されるまで、90で150トルの減圧下に蒸発操作にかけた。蒸留物の、および蒸発残留物の、分離された水性および有機画分のg/kg単位で表される、組成を表1に示す(M.C.=主成分)。

20

【0202】

【表1】

表1

成分	分離された有機画分	分離された水性画分	水性画分の蒸発残留物	蒸留物
水	13	M.C.	M.C.	M.C.
NaCl	0.041	226.5	265	
NaOH		0.16		
エピクロロヒドリン	891	11.1	0.09	79.0
1,3-ジクロロ-2-プロパンノール	95	2.5	<0.5	10.9
3-クロロ-1,2-プロパンジオール	0.2	0.44	0.7	14.2
グリセロール	<0.1		<0.1	
クロロアセトン	<0.1	-	<0.1	
ヒドロキシアセトン	<0.1	<0.01	<0.1	
グリシドール	<0.1	2.6	0.07	0.13
TOC(g C/l)		8.7	0.69	

30

【0203】

実施例2

25%のNaClおよび2.6%の3-クロロ-1,2-プロパンジオールを含有する、ある容積の水性組成物を、半分容積の抽出溶剤と接触させた。30分間激しく攪拌した後、混合物を分液漏斗で分離した。3-クロロ-1,2-プロパンジオール含有率をそれ

40

50

その相でクロマトグラフ分析によって測定し、g / kg 単位での有機相中の 3 - クロロ - 1 , 2 - プロパンジオールの重量濃度対 g / kg 単位での水相中の 3 - クロロ - 1 , 2 - プロパンジオールの重量濃度の比に相当する、3 - クロロ - 1 , 2 - プロパンジオールの分配係数を計算した。表 2 は、例示的な溶剤について、試験温度およびまた、平衡相のそれぞれで得られた濃度ならびに計算された分配係数を繰り返す。L U B R I R O B 9 2 6 . 6 5 は、N o v a n c e によって販売されるオレイン酸メチルである。

【0204】

【表 2】

表 2

溶剤	温度 (°C)	抽出塩水中の3- クロロ-1,2-プロ パン-ジオール濃 度 (g/kg)	有機抽出物中の 3-クロロ-1,2-プロ パン-ジオール 濃度 (g/kg)	分配係数 (g/kg)/(g/kg)
1-オクタノール	25	20	17	0.85
1-デカノール	25	21	13	0.62
1-ドデカノール	45	17	10	0.59
1-テトラデカノール	60	22	8.8	0.40
1,2-ドデカンジオール	100	17	23	1.35
1,3-ジクロロ-2-プロパ ノール(1,3-D)	25	13	23	1.77
2,3-ジクロロ-1-プロパ ノール(2,3-D)	25	13	22	1.69
1,3-D/2,3-D 50/50混合物 g/g	25	13	22	1.69
LUBRIROB 926.65	25	25	0.93	0.04
フタル酸 ジ-n-ブチル	25	24	2.6	0.11
カプリル酸	25	24	5	0.21
トリ-n-オクチル-ホス フィンオキシド	65	2.8	54	19.3

【0205】

実施例 3

22.2 % の N a C l 、 9 . 4 6 g C / k g の T O C 、 3 8 g / k g の 1 , 3 - ジクロ
ロ - 2 - プロパノールおよび 0 . 5 9 g / k g の 2 , 3 - ジクロロ - 1 - プロパノールな
らびに 0 . 0 7 g / k g のエピクロロヒドリンを含有する水性組成物が、1 , 3 - ジクロ
ロ - 2 - プロパノールおよび 2 , 3 - ジクロロ - 1 - プロパノール含有率の合計に対する
1 , 3 - ジクロロ - 2 - プロパノール含有率が少なくとも 10 重量 % である、1 , 3 - ジ
クロロ - 2 - プロパノールと 2 , 3 - ジクロロ - 1 - プロパノールとを含有するジクロロ
プロパノールの混合物と、塩基性化合物との間の反応の終わりにそれ自体得られた第 2 分
離画分の、1 , 3 - ジクロロプロパン - 2 - オールによる、抽出の終わりに得られた。

【0206】

463.2 g の水性組成物を、470 ミリバールの圧力下に 85 の温度で 205 g /
時間の流量の流れのスチームで処理した。

【0207】

1 . 6 5 g C / l 、 0 . 3 5 g C / l 、 0 . 1 0 g C / l および 0 . 0 6 g C / l の水
性組成物中の残存 T O C が、それぞれ、78 g 、 157 g 、 246 g および 335 g であ

10

20

30

40

50

る、累積量のスチームの通過後に得られた。

【0208】

実施例4

1部の吸着剤を、20%のNaClおよび5g/kgの3-クロロ-1,2-プロパンジオールを含有する10部の水性組成物に加えた。この懸濁液を周囲温度で搅拌し、アリコートを1および22時間後に取り出した。濾過後に回収された液体中の3-クロロ-1,2-プロパンジオールの量を測定した。表3は、得られた結果を示す。

【0209】

【表3】

表3

吸着剤		1時間の接触時間後の処理された水性組成物中の3-クロロ-1,2-プロパンジオール濃度(g/kg)	22時間の接触時間後の処理された水性組成物中の3-クロロ-1,2-プロパンジオール濃度(g/kg)
PUROLITE樹脂	MN 270	1.32	1.36
LEWATIT樹脂	UPOC 1163	0.85	1.00
ALDRICH活性炭	CAS 7440-44-0	0.20	0.19
BAKER活性炭	参考文献1991	0.14	0.12
CHEMVIRON 活性炭	CPG FE90219 F	0.26	0.15
CHEMVIRON 活性炭	CPG FE02416 A	0.25	0.14
CHEMVIRON 活性炭	C 1340	0.09	0.07

【0210】

実施例5

水性組成物の酸化処理操作を、磁気搅拌棒と562m1の一定容積の液体が反応器に保たれることを可能にする排水システムとを備えた、ポリテトラフルオロエチレン被覆ジャケット付き反応器で実施した。処理される水性組成物は、前もって1,3-ジクロロ-2-プロパノールで抽出し、スチーム-ストリッピングした、505mgC/1のTOCを有する、20%のNaClおよび1.4g/kgの1,3-ジクロロ-2-プロパノールからなる、実施例3に記載されたものなどの分離画分から得られた。使用した酸化剤は、11.2%g/gのNaOCl、8.8%のNaClおよび2.0%のNaOHを含有する次亜塩素酸ナトリウム溶液であった。水性組成物および次亜塩素酸塩溶液を、それぞれ、1448g/時間および109.2g/時間の一定流量で反応器へ導入した。反応を、4バールの自生圧力下に120で実施した。冷却後に反応器を出る時に回収した水性組成物は、11.71のpHおよび230mgC/1のTOCを有した。

【0211】

4絶対バール下に120の回分式反応器での2時間の補完処理後に、水性組成物のpHは9.22であり、測定されたTOCは13mgC/1であった。得られた水性組成物の組成を表4に示す。

【0212】

10

20

30

40

【表4】

表4

		連続反応器での処理後の水性組成物	回分式反応器での処理後の水性組成物
pH		11.7	9.22
TOC	(mg C/l)	230	13
NaOCl	(g/kg)	6.1	0.5
NaClO ₃	(g/kg)	0.2	0.4
NaCl	(g/kg)	198	200
グリセロール	(mg/l)	140	0.01
1,3-ジクロロ-2-プロパノール	(mg/l)	0	0
プロピオン酸	(mg/l)	30	0.5
ギ酸	(mg/l)	822	3.5
酢酸	(mg/l)	0.5	3
グリコール酸	(mg/l)	204	4.5
乳酸	(mg/l)	0.5	0.5
ホルムアルデヒド	(mg/l)	0.06	0.03
グリセルアルデヒド	(mg/l)	0.2	0
アセトアルデヒド	(mg/l)	0.005	0.005
ヒドロキシアセトン	(mg/l)	0.4	0.5
アセトン	(mg/l)	0.005	0.005

【0213】

実施例6

水性組成物の酸化処理操作を、直列接続した3つの恒温ガラス反応器で連続的に実施し；2つの最初の反応器は磁気攪拌棒で攪拌し、最後の反応器はプラグフロー型のものであった。処理される水性組成物は、実施例3に記載されたものなどの、分離画分から得られた。水性組成物は、1.4 g C / l のTOC値および3.9 g O / l の化学的酸素要求量(COD)値を有する。その組成を表5に示す。水性組成物を第1反応器に連続的に供給した。使用した酸化剤は、10.2% g / g のNaOCl、8.2% のNaClおよび2.3% のNaOHを含有する次亜塩素酸ナトリウム溶液であった。次亜塩素酸塩溶液の一部(流出物のCODの1.2当量)を第1反応器へ連続的に導入し、次亜塩素酸塩の第2部分(流出物のCODの0.8当量)を一定流量で第2反応器に連続的に加えた。pHを濃塩酸の添加によって2つの攪拌反応器で8.5に調整した(サンプリング後に25で測定)。温度を105に維持し、圧力を1絶対バールに維持し、滞留時間は、第1、第2および第3反応器でそれぞれ66、56および47分であった。第3反応器を出る時に回収された水性組成物は冷却後に7.4のpHおよび60 mg C / l のTOCを有した。処理後に得られた水性組成物の組成を表5に示す。

【0214】

10

20

30

40

【表5】

表5

		酸化処理前の水性組成物	酸化処理後の水性組成物
25°CでのpH		9.3	7.4
TOC	(mg C/l)	1400	59
NaOCl	(g/kg)		1.0
NaClO ₃	(g/kg)		6.2
NaCl	(g/kg)	160	154
グリシドール	(g/kg)	0.39	0
グリセロール	(g/kg)	0.69	0
3-クロロ-1,2-プロパンジオール	(g/kg)	0.59	0
2-クロロ-1,3-プロパンジオール	(g/kg)	0.08	0
1,3-ジクロロ-2-プロパノール	(mg/l)	0	0
プロピオン酸	(mg/l)	12	8
ギ酸	(mg/l)	50	4
酢酸	(mg/l)	73	110
グリコール酸	(mg/l)	<1	<1
乳酸	(mg/l)	18	<1
ホルムアルデヒド	(mg/l)	0.8	0.3
グリセルアルデヒド	(mg/l)	1	0.04
アセトアルデヒド	(mg/l)	0.5	0.03
ヒドロキシアセトン	(mg/l)	80	1.2
アクロレイン	(mg/l)	0.2	0.03
アセトン	(mg/l)	0.06	<0.01

10

20

30

【0215】

実施例7

膜電解プロセスで出発原料として古典的に使用される組成物が得られた。当該組成物は、1kg当たり250gのNaClを含み、3mgC/1のTOC含有率を有した。

【0216】

膜で分離された、1陽極の陽極液室と1陰極の陰極液室とを含む、0.6リットルの電解槽を用いた。陽極は、その上に電気化学コーティングが施されたチタン基材からなった。陰極は、その上に電気化学コーティングが施されたニッケル基材からなった。膜は、旭硝子株式会社 - F1emion F8020膜であった。陰極液室に、0.4l/時間の速度で29重量%のNaOHを含有する水性組成物を連続的に供給した。陽極液室に、上述の水性組成物を供給した。陽極液室での水性組成物の滞留時間は53分であった。電極の1m²当たり4kAの直流密度を陽極と陰極との間にかけた。電解槽の温度を85に、圧力を1絶対バールに維持した。陽極と陰極との間の電圧の差を操作時間と共に記録した。電流収率は、塩素-アルカリ電解の当業者に周知の、陽極液中に存在する二次成分と塩素との存在に基づく式に従って計算した。

40

【0217】

電解槽を、かかる条件下に125日間運転した。電解槽電圧は3.0~3.1Vで安定した。電流収率は98~98.7%で安定した。

【0218】

125日後に、酢酸を、5g/lの濃度(2gC/1のTOC)を得るように、陽極液

50

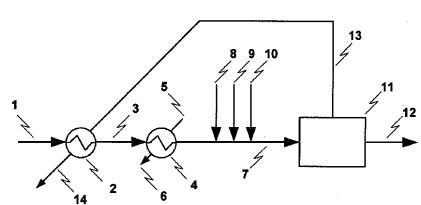
室に供給される水性組成物に加えた。電解槽電圧は変化しないままであり、電流收率は初めには 99.0 ~ 99.5 % に上がった。電流收率は、操業時間の 120 日間、酢酸を加える前のその値より高いままであった。

【 0219 】

発泡は、いかなる時にも陽極液室でも陰極液室でも全く観察されなかった。

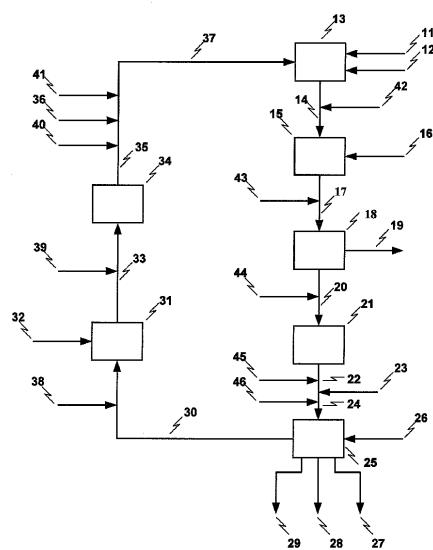
【 図 1 】

Figure 1



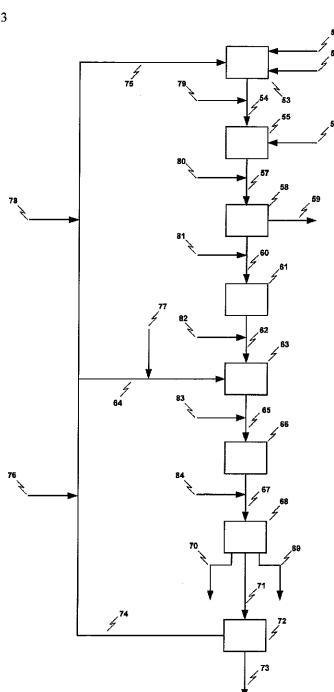
【 図 2 】

Figure 2



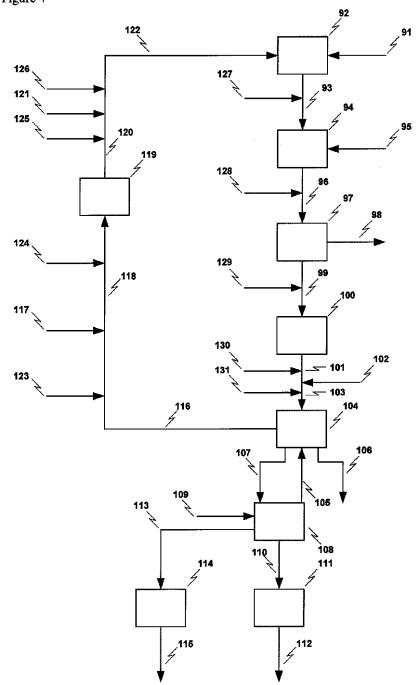
【 図 3 】

Figure 3



【 図 4 】

Figure 4



フロントページの続き

(72)発明者 パトリック・ジルボー

ベルギー・B - 7090・ブレンヌ・ル・コント・シュマン・ドゥ・ラ・フォントネル・20

(72)発明者 ドミニク・バルタザール

ベルギー・B - 1120・ブリュッセル・リュ・デュ・シャトー・ベイヤール・150

(72)発明者 アンドレ・デーヌ

ベルギー・B - 1410・ワーテルロー・アヴニュ・デ・キャトル・セゾン・4

審査官 市枝 信之

(56)参考文献 特開2006-052434(JP, A)

特表2003-502154(JP, A)

国際公開第2007/054505(WO, A1)

特開昭62-278290(JP, A)

特開2002-256494(JP, A)

特開2004-130263(JP, A)

特表2010-519237(JP, A)

特開平06-009589(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C25B 1/00 ~ 15/08

C07D 301/26

C07D 303/08