

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4005152号

(P4005152)

(45) 発行日 平成19年11月7日(2007.11.7)

(24) 登録日 平成19年8月31日(2007.8.31)

(51) Int. Cl.		F I	
C10C	1/18	(2006.01)	C10C 1/18
C07C	7/11	(2006.01)	C07C 7/11
C07C	7/148	(2006.01)	C07C 7/148
C07C	13/465	(2006.01)	C07C 13/465
C10C	1/20	(2006.01)	C10C 1/20

請求項の数 2 (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平6-313527
(22) 出願日	平成6年12月16日(1994.12.16)
(65) 公開番号	特開平8-165475
(43) 公開日	平成8年6月25日(1996.6.25)
審査請求日	平成13年1月12日(2001.1.12)

(73) 特許権者	591067794
	J F E ケミカル株式会社
	東京都台東区蔵前二丁目17番4号
(74) 代理人	100077698
	弁理士 吉田 勝広
(74) 代理人	100098707
	弁理士 近藤 利英子
(72) 発明者	谷口 博昭
	東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日
	本鋼管株式会社内
(72) 発明者	加藤 友則
	東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日
	本鋼管株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 粗インデンの薬洗方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

粗インデンを酸水溶液及び/又はアルカリ水溶液で洗浄するに際し、液滴径 $0.3 \sim 0.7$ mm であって、濃度が $5 \sim 40$ 重量%の酸水溶液及び/又は液滴径 $0.3 \sim 0.7$ mm であって、濃度が $2 \sim 20$ 重量%のアルカリ水溶液で洗浄することを特徴とする粗インデンの薬洗方法。

【請求項2】

スタティックミキサーを用いて行う請求項1に記載の粗インデンの薬洗方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明はコ-ルタ-ル蒸留工程において得られる留分からコ-ルタ-ル系軽質油を原料とし、高純度のインデンを製造する方法に関するものである。さらに詳しくは、インデンを製造する場合の分離精製工程の一つである洗浄工程に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

分離・精製によって高純度インデンを得ようとする場合、工業的に入手及び利用可能な原料としては1)エチレン製造の際、副生する C^8+ 留分中のインデン、2)コ-クス製造の際、副生する粗ベンゼン中の C^8+ 留分、3)コ-ルタ-ルを蒸留して得られる $170 \sim 240$ の留分からフェノ-ル、クレゾ-ルなどの石炭酸類を苛性ソ-ダで抽出した残

油などがある。これらのうちインデン含有率、精製分離等の困難さ等の問題により原料としては3)が最適であり、一般的に多く用いられている。しかしながらいずれの方法も不純物により保存中経時的に着色してしまい、保存安定性が劣る。このための高純度で高品質のインデンを得る方法としては、一連の工程の中で、精製工程の一つとして、酸水溶液及び/またはアルカリ水溶液による薬洗工程が挙げられ、薬洗工程を行なうことにより、保存安定性や重合モノマ-として使用する場合の反応阻害性などに著しく効果があることが一般的に知られている。

【0003】

薬洗を行なう方法として、特開昭62-32731号公報には、インデンを含有する沸点135~195のタ-ル系軽油からインデンを回収するために、そのタ-ル系軽油を第一蒸留してインデンを50%以上含む留分を得た後、これをアルカリ洗浄し、第二蒸留する方法が開示されている。

10

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、特公昭62-32731号公報に開示される技術は、歩留り、純度が低く、塩基分等の不純物の除去が不十分であるため、経時安定性に劣り、経時着色を生じてしまうなど工業的方法として未だ満足し得るものではなかった。

【0005】

本発明は上記問題点を解決し、高品位のインデンを提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段および作用】

上記問題を解決すべく、鋭意研究を行なった結果、液滴径を制御し、さらには酸水溶液濃度、アルカリ水溶液濃度を調整することにより、不純物の除去率も高く、効率よく薬洗を行なえることを見出し、本発明を完成するに至った。

20

【0007】

すなわち、本発明は粗インデンを酸水溶液および/又はアルカリ水溶液で洗浄するに際し、液滴径0.7mm以下の酸水溶液および/又は液滴径0.7mm以下のアルカリ水溶液で洗浄することを特徴とする。

【0008】

さらに、粗インデンの薬洗時の酸水溶液濃度が5~40重量%、アルカリ水溶液濃度が2~20重量%であることを特徴とする。

30

【0009】

本発明において、粗インデンとは、コ-ルタ-ル蒸留からタ-ル酸等の不純物をおる程度除去したインデンを含む残油であり、残油中に占めるインデンの割合は特に限定しない。30~40%の低濃度でも、90%以上の高濃度でも本発明の方法は適用される。低濃度でも効果はあるが、不純物の除去効率、薬剤の必要量などの点を考慮すると高濃度の方が好ましい。なお、このコ-ルタ-ル留分からタ-ル酸を除去し、インデンを所定濃度まで濃縮する工程は公知の方法により行なわれる。

【0010】

薬洗は例えばスタティックミキサ-(ラインミキサ-とも言う)等にて行なう。この時の液滴径は一般式(1)によって求められ、スタティックミキサ-の内径、総流量によって決まる。

40

$$D = (1000F / 9d^2)^{-1.088} \times 37.5 \times (d / 10)^{0.456}$$

D: 平均液滴径(mm)

d: スタティックミキサ-内径(mm)

F: 2液合計流量(1/Hr)

.....(1)

スタティックミキサ-により制御される液滴径としては酸水溶液、アルカリ水溶液とも0.7mm以下が好ましく、さらに好ましくは0.3~0.5mmである。これ以上大きすぎると混合が不十分となり不純物除去率が下がってしまう。

50

【0011】

本発明の薬洗に用いる装置としては、液滴径の大きさを制御し、液滴に非常に狭い分布を持たせることのできる装置であり、例えば、スタティックミキサ-である。

【0012】

薬洗時の酸水溶液濃度は5～40重量%であり、望ましくは10～20%である。濃度が低すぎると薬洗による洗浄効果、分離効率下がってしまう。また、濃度が高すぎると、薬洗後の水洗工程において塩を生成したり、蒸留工程において蒸留塔ボトムでの濃縮が起こる等、次工程に悪影響を与えてしまう。

【0013】

薬洗時のアルカリ水溶液濃度は2～20重量%である。望ましくは5～10%である。酸水溶液濃度の限定理由と同様に、濃度が低すぎると薬洗による洗浄効果、分離効率下がってしまい、また、濃度が高すぎると、薬洗後の水洗工程において塩を生成したり、蒸留工程において蒸留塔ボトムでの濃縮が起こる等、次工程に悪影響を与えてしまう。

10

【0014】

さらに、薬洗処理は蒸留、水洗と組み合わせて行なうと、より効果的に目的が達成される。例えば、あらかじめ蒸留を行い、インデン濃度を90～95%まで濃縮した後に薬洗処理を行ない、次いで、水洗処理を行なう。このように蒸留、薬洗次いで水洗を行なうことにより、洗浄効果を高め、後工程である脱水蒸留工程への酸水溶液、アルカリ水溶液による悪影響を防止できる。

【0015】

20

【実施例】

次に本発明の実施例を説明する。

原料にコ-ルタ-ル蒸留により、沸点範囲が170～210のタ-ル酸留分をサイドカット油として抜き出し、この留分からタ-ル酸を除去したインデンを90～95%含む残油を使用し、これに硫酸もしくは水酸化ナトリウムを加え、薬洗を行なった。

【0016】

また、高純度のインデンを製造するに際し、不純物としては経時着色の原因となる塩基分、フェノ-ル、o-クレゾ-ル等が挙げられ、酸洗浄により塩基分が、アルカリ洗浄によりフェノ-ル、o-クレゾ-ル等が除去される。そのため、本発明による実施例では、酸洗浄とアルカリ洗浄を別々に行い、酸洗浄による除去率として塩基分の除去率を、アルカリ洗浄による除去率としてフェノ-ル、o-クレゾ-ルの除去率をそれぞれ除去率として求めた。

30

【0017】

(実施例1～5)

蒸留後の残油に硫酸を加えスタティックミキサ-にて酸洗浄を行なった。インデンと硫酸の流量比は2：1で行なった。この時の硫酸の液滴径、濃度、スタティックミキサ-を通過する時間(接触時間)および結果を表1に示す。なお、除去率は酸洗浄後の塩基分/原材料の塩基分×100(%)で求めた。

【0018】

(比較例1、2、参考例1)

40

比較例1は、スタティックミキサ-を用いず、3枚羽根を有する攪拌翼を70～90rpmで1時間回転させ、硫酸により酸洗浄を行ない、分離のため30分静置させた。それ以外は実施例1と同じ条件で行なった。比較例2は硫酸濃度を変え、それ以外は実施例1と同じ条件で行なった。参考例1は、液滴径を変え、それ以外は実施例1と同じ条件で行なった。

【0019】

【表1】

	実施1	実施2	実施3	実施4	実施5	比較1	比較2	参考1
液滴径 (mm)	0.35	0.55	0.35	0.35	0.35	—	0.35	0.80
濃度 (%)	10	10	5	20	40	10	1	10
接触時間 (sec)	0.30	0.45	0.30	0.30	0.30	1Hr	0.30	0.65
分離時間 (min)	<30	<30	<30	<10	<10	30	<30	<10
歩留り (%)	99	99	98	99	99	93	95	99
除去率 (%)	96	95	95	96	96	93	90	79

10

【0020】

表1より、本発明は従来の方法（比較例1）に比べ、除去率、歩留り共に高く、インデンを高純度する際の妨害物質として作用するとともに、インデンの着色原因物質として作用するフェノール分を実質上完全に除去することができた。また液滴径が0.8と大きい場合（参考例1）は除去率が79%と他と比べて低く、濃度が低い場合（比較例2）は歩留り、除去率とも低かった。

20

【0021】

（実施例2～11）

蒸留後の残油に水酸化ナトリウムを加えスタティックミキサにてアルカリ洗浄を行なった。インデンと水酸化ナトリウムの流量比は2：1で行なった。この時の水酸化ナトリウムの液滴径、濃度、スタティックミキサを通過する時間（接触時間）および結果を表2に示す。なお、除去率はアルカリ洗浄後の（フェノール分+o-クレゾール分）/原材料の（フェノール分+o-クレゾール分）×100（%）で求めた。

30

【0022】

（比較例3、4、参考例2）

比較例3は、スタティックミキサを用いず、従来と比較例1と同じ攪拌方式にて水酸化ナトリウムによりアルカリ洗浄を行ない、それ以外は実施例2と同じ条件で行なった。比較例2は水酸化ナトリウム濃度を変え、それ以外は実施例2と同じ条件で行なった。参考例2は、液滴径を変え、それ以外は実施例2と同じ条件で行なった。

【0023】

【表2】

	実施6	実施7	実施8	実施9	実施10	実施11	比較3	比較4	参考2
液滴径 (mm)	0.35	0.55	0.35	0.35	0.35	0.35	—	0.35	0.80
濃度 (%)	10	10	5	20	10	10	10	0.5	10
接触時間 (sec)	0.30	0.45	0.30	0.30	0.30	0.30	1Hr	0.30	0.65
分離時間 (min)	<30	<30	1Hr	<30	<10	<30	30	>3Hr	<30
歩留り (%)	98	99	96	99	99	98	92	92	99
除去率 (%)	100	98	100	100	100	100	95	95	63

10

【0024】

表1（酸洗浄）の結果と同様に、表2より、本発明は従来の方法（比較例3）に比べ、除去率、歩留り共に高く、液滴径が0.8と大きい場合（参考例）は除去率が63%と他と比べて低く、濃度が低い場合（比較例2）は歩留り、除去率とも低かった。

20

【0025】

【発明の効果】

本発明によると不純物除去率が高く、高品位のインデンが得られ、経時安定性に優れていることから樹脂の添加剤をはじめ、中間反応原料等として有効に用いられる。また、効率良く薬洗が行なえ、酸水溶液、アルカリ水溶液使用料が低減でき、廃水の副生量も少なく済み、コストの削減がはかれる。さらに、スタティックミキサ等を使用する事により混合攪拌槽が不要となり、設備スペースが削減でき、分離、攪拌に要する時間の短縮が図れる。

フロントページの続き

- (72)発明者 滝川 泰行
東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日本鋼管株式会社内
- (72)発明者 甲村 省二
東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日本鋼管株式会社内
- (72)発明者 中岡 博美
東京都千代田区九段北四丁目1番3号 アドケムコ株式会社内

審査官 木村 敏康

- (56)参考文献 特公昭62-32731(JP, B2)
特公平3-7415(JP, B2)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C10C 1/18