

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005年4月7日 (07.04.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/030359 A1

- (51) 国際特許分類⁷: B01D 11/04, (74) 代理人: 榎本 雅之, 外(ENOMOTO, Masayuki et al.);
C07C 407/00, 409/00, C07D 301/19 〒5418550 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号
住友化学知的財産センター株式会社内 Osaka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/013991
- (22) 国際出願日: 2004年9月16日 (16.09.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2003-333159 2003年9月25日 (25.09.2003) JP
特願2004-067149 2004年3月10日 (10.03.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友化学株式会社 (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1048260 東京都中央区新川二丁目27番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 白石 重則 (SHI-RAISHI, Shigenori) [JP/JP]; 〒2990125 千葉県市原市有秋台西1-9-1406 Chiba (JP). 後藤 滋 (GOTO, Shigeru) [JP/JP]; 〒2620032 千葉県千葉市花見川区幕張町5-4-17-324-1018 Chiba (JP). 堅尾 正明 (KATAO, Masaaki) [JP/JP]; 〒2900023 千葉県市原市惣社3-5-21 Chiba (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: METHOD FOR COLLECTING OBJECT MATERIAL FROM SOLUTION

(54) 発明の名称: 溶液から目的物質を回収する方法

(57) Abstract: Disclosed is a method for collecting an object material from a solution which comprises a step wherein a second solvent is added and mixed into a solution composed of the object material to be collected and a first solvent so as to form an emulsion of the second solvent wherein the object material is contained in a non-uniformly dispersed state, and a step wherein the thus-obtained emulsion is separated from the solution.

(57) 要約: 回収すべき目的物質と第一の溶媒からなる溶液に第二の溶媒を添加して混合し、第二の溶媒に、第二の溶媒には均一溶解していない状態で目的物質を含むエマルジョンを形成せしめる工程、及び得られたエマルジョンを溶液から分離する工程を含む溶液から目的物質を回収する方法。



WO 2005/030359 A1

明 細 書

溶液から目的物質を回収する方法

5 技術分野

本発明は溶液中に含まれる目的物質を回収する方法に関するものである。

背景技術

10 溶液から目的物質を回収する方法としては、一般に化合物の沸点差を利用した蒸留法や溶解度差を利用した晶析法が用いられる。

しかしながら、これらの方法では目的化合物を含有する混合溶液から目的成分またはその他の成分を選択的に蒸発もしくは析出させなくてはならず、加熱において目的化合物が変質することがある。さらに、加熱または冷却にしばしば多くのエネルギーが必要となり、省エネルギーという点で不満足である。

15 また、別の方法として液膜分離法が知られている（化学工学便覧改定六版第660頁参照。）。しかし、該分離方法は原料液相中の目的化合物とその他成分の液膜通過速度差を利用した方法であり、例えば公知の乳化液膜を利用した分離技術（特開平5-239469号公報参照。）では、一旦生成せしめたエマルジョンをさらに別の相に分散させて複エマルジョンを形成し、抽出と同時
20 に逆抽出を行う非平衡分離であることから、複雑な工程・操作条件を必要とする点で満足できない。

発明の開示

25 本発明の目的は回収すべき目的物質を含む溶液から目的物質を回収する方法であって、蒸留のように溶液を加熱することを必須とすることなく溶液から目的物質を回収することができ、よって熱に不安定な目的物質を変質させることなく回収することができ、かつ省エネルギーの観点からも優れる目的物質の回収方法を提供する点にある。

本発明は、回収すべき目的物質と第一の溶媒からなる溶液に第二の溶媒を添加して混合し、第二の溶媒に、第二の溶媒には均一溶解していない状態で目的物質を含むエマルジョンを形成せしめる工程、及び得られたエマルジョンを溶液から分離する工程を含む溶液から目的物質を回収する方法に係るものである。

5

発明を実施するための最良の形態

本発明において、回収される目的物質としては2つ以上の異なる親液性部分を持つ物質、例えば親油性部分と親水性部分を有する化合物をあげることができる。一般に、親油性部分とは主として炭化水素からなる部分であり、親水性部分とは主として水素と酸素が結合した部分である。目的物質の具体例としてはエチルベンゼンヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、イソブチルベンゼンヒドロパーオキシド、*t*-ブチルベンゼンヒドロパーオキシドなどのアルキルベンゼンヒドロパーオキシド、*t*-ブチルヒドロパーオキシドなどアルキルヒドロパーオキシド等の有機ヒドロパーオキシドをあげることができる。

有機ヒドロパーオキシドは有機化合物を酸化することにより得られ、特にアルキルベンゼンを酸化することにより得られるアルキルベンゼンヒドロパーオキシドが好適である。

第一の溶媒としては回収すべき目的物質を溶解し、且つ第二の溶媒と均一に混ざらない溶媒であればよいが、好ましくは有機溶媒を使用することができる。有機溶媒の例としてはケトン類（メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等）、エーテル類（エチルエーテル、*n*-ブチルエーテル等）、カルボン酸エステル（酢酸エチル等）、脂肪族炭化水素（*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、*n*-オクタン、*n*-デカン等）、芳香族炭化水素（ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クメン、*t*-ブチルベンゼン等）等があげられるが脂肪族または芳香族炭化水素溶媒が好ましい。

ここで、溶液とは、第一の溶媒中に目的物質が実質的に均一に溶解した液を意味する。

本発明において、目的物質の回収とは、目的物質の少なくとも一部を回収することを意味する。

第二の溶媒は目的物質を均一に溶解させず、且つ第一の溶媒とは均一には混ざらず、先述の目的物質を含む溶液と混合してエマルジョンを形成するものであって、目的物質の1つの基と親液性を示すものであり、たとえば水が好ましい。

本発明によれば、溶液中の第一溶媒に対する目的物質の割合よりも形成されたエマルジョン中の第一溶媒に対する目的物質の割合が極めて高くなること、すなわち、第一の溶媒中の目的物質を効率よく濃縮できることが見出された。

エマルジョン形成工程において、溶液と第二の溶媒の混合液は、第一の溶媒および回収されなかった目的物質を主とする溶液相とエマルジョンから成る相に分離する。

エマルジョンを形成する好ましい混合方法として、例えば超音波照射又は機械攪拌を用いる方法をあげることができる。すなわち、溶液と第二の溶媒の混合液に超音波を照射し、及び／又は溶液と第二の溶媒の混合液を機械的に攪拌してエマルジョンを形成させる。エマルジョン形成後静置することにより上記のように2つの相に分離する。

エマルジョン形成工程で得られたエマルジョンを溶液から分離する工程を実施するには、第一の溶媒と回収されなかった目的物質を主とする溶液相とエマルジョンの相を両相の界面で分離すればよい。

本発明においては、分離工程の後に得られたエマルジョンから目的物質を回収する工程を設けることができる。

目的物質の回収方法としてはエマルジョンを遠心分離操作する方法、エマルジョンから抽剤を用いて目的物質を抽出して回収する方法などをあげることができる。抽出する場合、抽剤として目的物質及び第二の溶媒のいずれよりも沸点の低い抽剤を用いて行い、更にその後、得られた抽出混合物を蒸留に付し、目的物質を分離して回収する工程を用いることが好ましい。

本発明の方法は有機化合物を酸化することにより有機ヒドロパーオキシドを得る酸化工程、該有機ヒドロパーオキシドを濃縮する濃縮工程、該有

機ハイドロパーオキサイドとプロピレンとを反応させることによりプロピレンオキサイドを得るエポキシ化工程を含むプロピレンオキサイドの製造方法（たとえば、特開2003-327576号公報参照。）における濃縮工程の少なくとも一部として好適に適用できる。

- 5 この場合の好ましい具体例として、回収すべき目的物質がクメンハイドロパーオキサイド（CMHP）であり、第一の溶媒がクメンを主とする有機溶媒であり、第二の溶媒が水を主とする溶媒である場合をあげることができる。

実施例

10 実施例 1

目的物質としてのクメンハイドロパーオキサイド（CMHP）を第一の溶媒としてのクメンを主とする有機溶媒に24.7重量%含む溶液を第二の溶媒としての水と常温・常圧のもと接触させ、超音波を照射して水相が白濁するまで混合した。得られた混合液が油相と白濁したエマルジョンを含む水相に相分離するまで静置した後、白濁したエマルジョンを含む水相を分離した。この白濁した水相を遠心分離器に1時間かけて、透明な水相と油相の2液相を得た。油相を分離し、ヨードメトリー滴定法によりCMHP濃度を測定したところ、66.3重量%であった。以上の操作により、溶液中に24.7重量%の割合で存在していたCMHPが、66.3重量%にまで濃縮されて選択的に回収されたことがわかる。

20 実施例 2

目的物質としてのクメンハイドロパーオキサイド（CMHP）を第一の溶媒としてのクメンを主とする有機溶媒に24.6重量%含む溶液を第二の溶媒としての水を主とする溶媒と65℃、約1200KPaのもとで機械攪拌を付与した後、油水分離ドラムにて比重差を利用して油相と白濁したエマルジョンを含む水相に分離した。この白濁した水相を遠心分離器にかけて透明な水相と油相の2液相を得た。油相を分離し、ヨードメトリー滴定法によりCMHP濃度を測定したところ、69.0重量%であった。以上の操作により、溶液中

に24.6重量%の割合で存在していたCMHPが、69.0重量%にまで濃縮されて選択的に回収されたことがわかる。

産業上の利用可能性

- 5 本発明により、回収すべき目的物質と第一の溶媒からなる溶液から目的物質を回収する目的物質の回収方法であって、蒸留のように溶液を加熱することを必須とすることなく溶液から目的物質を回収することができ、よって熱に不安定な目的物資を変質させることなく回収することができ、かつ省エネルギーの観点にも優れる溶液からの目的物質の回収方法を提供することができる。

請 求 の 範 囲

1. 回収すべき目的物質と第一の溶媒からなる溶液に第二の溶媒を添加して混合し、第二の溶媒に、第二の溶媒には均一溶解していない状態で目的物質を含むエマルジョンを形成せしめる工程、及び得られたエマルジョンを溶液から分離する工程を含む溶液から目的物質を回収する方法。
2. 目的物質が親油性部分と親水性部分を有するものであり、第一の溶媒が有機溶媒であり、第二の溶媒が水である請求の範囲第1項記載の方法。
3. 目的物質が有機ヒドロパーオキサイドである請求の範囲第2項記載の方法。
4. 超音波または機械攪拌を用いてエマルジョンを形成せしめる請求の範囲第1項記載の方法。
5. 分離工程の後に、さらに分離工程で得たエマルジョンから目的物質を回収する工程を含む請求の範囲第1項記載の方法。
6. エマルジョンから目的物質を回収する工程が遠心分離操作を含む請求の範囲第5項記載の方法。
7. エマルジョンから目的物質の回収する工程が、エマルジョンから抽剤を用いて目的物質を抽出することを含む請求の範囲第5項記載の方法。
8. 抽剤が、目的物質及び第二の溶媒のいずれよりも沸点の低い抽剤である請求の範囲第7項記載の方法。
9. さらにエマルジョンから抽剤を用いて目的物質を抽出することにより得た抽出混合物を蒸留に付して目的物質を分離する工程を含む請求の範囲第8項記載の方法。
10. 目的物質を回収する方法が、有機化合物を酸化することにより有機ヒドロパーオキサイドを得る酸化工程、該有機ヒドロパーオキサイドを濃縮する濃縮工程、該有機ヒドロパーオキサイドとプロピレンとを反応させることによりプロピレンオキサイドを得るエポキシ化工程を含むプロピレンオキサイドの製造方法における濃縮工程の少なくとも一部である請求の範囲第1～8項のいずれかに記載の方法。

- 1 1. 有機化合物を酸化することにより有機ヒドロパーオキシドを得る酸化工程、該有機ヒドロパーオキシドを濃縮する濃縮工程、該有機ヒドロパーオキシドとプロピレンとを反応させることによりプロピレンオキシドを得るエポキシ化工程を含むプロピレンオキシドの製造方法において、濃縮工程の少なくとも一部が請求の範囲第1～8項のいずれかに記載の方法であるプロピレンオキシドの製造方法。
- 5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/013991

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ B01D11/04, C07C407/00, C07C409/00, C07D301/19

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ B01D11/04, C07C407/00, C07C409/00, C07D301/19

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 59-169505 A (President of Gunma University), 25 September, 1984 (25.09.84), Page 2, lower left column, the last line to page 3, upper right column, 2nd line from the bottom (Family: none)	1, 2, 4 3, 5-11
A	JP 4-225802 A (BP America Inc.), 14 August, 1992 (14.08.92), Claims; Par. Nos. [0017] to [0027] & US 5092983 A & EP 471900 A1	1-9
A	JP 2003-183248 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 03 July, 2003 (03.07.03), Par. Nos. [0009] to [0019] & WO 2003/051829 A1	10, 11

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
07 December, 2004 (07.12.04)

Date of mailing of the international search report
28 December, 2004 (28.12.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/013991

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-261552 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 19 September, 2003 (19.09.03), Par. Nos. [0002], [0009] (Family: none)	10, 11

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int. Cl. ⁷ B01D 11/04, C07C 407/00,
 C07C 409/00, C07D 301/19

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
 Int. Cl. ⁷ B01D 11/04, C07C 407/00,
 C07C 409/00, C07D 301/19

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996
 日本国公開実用新案公報 1971-2004
 日本国登録実用新案公報 1994-2004
 日本国実用新案登録公報 1996-2004

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 59-169505 A (群馬大学長)	1, 2, 4
A	1984.09.25, 第2頁左下欄最下行-第3頁右上欄下から2行 (ファミリーなし)	3, 5-11
A	JP 4-225802 A (ビーピー アメリカ インコーポレイテッド) 1992.08.14, 【特許請求の範囲】, 段落【0017】- 【0027】 & US 5092983 A & EP 471900 A1	1-9

C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願
 の日の後に公表された文献
 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 07.12.2004

国際調査報告の発送日 28.12.2004

国際調査機関の名称及びあて先
 日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
 服部 智 4Q 8822
 電話番号 03-3581-1101 内線 3468

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2003-183248A (住友化学工業株式会社) 2003.07.03, 段落【0009】-【0019】 & WO 2003/051829 A1	10, 11
A	JP 2003-261552 A (住友化学工業株式会社) 2003.09.19, 段落【0002】, 【0009】 (ファミリーなし)	10, 11