

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3703541号
(P3703541)

(45) 発行日 平成17年10月5日(2005. 10. 5)

(24) 登録日 平成17年7月29日(2005. 7. 29)

(51) Int. Cl.⁷

F I

C O 1 B 35/06

C O 1 B 35/06

B O 1 J 27/12

B O 1 J 27/12

Z

C O 2 F 1/28

C O 2 F 1/28

D

C O 2 F 1/28

L

請求項の数 4 (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平7-257298
 (22) 出願日 平成7年10月4日(1995. 10. 4)
 (65) 公開番号 特開平8-119623
 (43) 公開日 平成8年5月14日(1996. 5. 14)
 審査請求日 平成14年3月29日(2002. 3. 29)
 (31) 優先権主張番号 94 12114
 (32) 優先日 平成6年10月11日(1994. 10. 11)
 (33) 優先権主張国 フランス(FR)

(73) 特許権者 594048769
 アトフィナ
 A T O F I N A
 フランス国 オーードーセヌ, ピュトー
 , ラ デファンス 1 O, クール ミシュ
 レ 4 アンド 8
 (74) 代理人 100091096
 弁理士 平木 祐輔
 (74) 代理人 100096183
 弁理士 石井 貞次
 (74) 代理人 100099128
 弁理士 早川 康

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フッ化ホウ素酸水溶液の製造

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

三フッ化ホウ素水和物の着色水性廃水からフッ化ホウ素酸水溶液の製造法であって、
 (a) 前記廃水に十分量のフッ化水素酸水溶液を添加して三フッ化ホウ素を完全にフッ化ホウ素酸に変換し、
 (b) 得られた溶液に水と十分量のホウ酸を添加して全ての過剰のフッ化水素酸を中和し、
 0.1-8重量% の範囲のホウ酸含有量および49重量% 以上のフッ化ホウ素酸含有量を得、
 (c) 得られた溶液を十分量の活性炭と十分な時間、接触させ、溶液の有機炭素含有量を30 ppmまたはそれ以下に調整し、そして、
 (d) フッ化ホウ素酸の無色溶液から活性炭を分離することを含む該方法。

10

【請求項 2】

理論量より2-5%の範囲の過剰量のHFを使用する、請求項 1の方法。

【請求項 3】

少なくとも70重量% の濃度を有するHF水溶液を使用する、請求項 1または2 の方法。

【請求項 4】

フッ化ホウ素酸溶液中のホウ酸濃度が0.1-8%となるような量のホウ酸を添加する、請求項 1から3 までのいずれか一項の方法

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

20

本発明は三フッ化ホウ素およびフッ化ホウ素酸の分野、特に、三フッ化ホウ素水和物の産業廃水のフッ化ホウ素酸水溶液への変換に関する。

【0002】

【従来の技術】

三フッ化ホウ素は工業では、重合、エステル化、アルキル化および異性化を含む多くの反応の触媒として、そして特にオレフィン重合の触媒として主に使用される。ホウフッ化物の放出を避けるために、使用済みの三フッ化ホウ素は一般に、反応の出口で BF_3 水和物の溶液の形態で回収されるが、これは一方では BF_3 を水に接触させて、また他方では BF_3 により触媒される反応中で形成される有機化合物を水で洗浄することにより得られる。 BF_3 水和物は、一般に、種々の無機および有機の不純物が存在するために、数ppm から数百ppm 10

【0003】

これまで、これらの水溶液は希釈後に川に排出するか、または費用がかかる処理をして環境に害を及ぼさない産物に変換するか、または再利用するために BF_3 を回収し精製していた。このような処理は、例えば、JP 52/68754、JP 53/96260、JP 56/166987、EP 364 815、US 4 911 758およびUS 4 981 578に記載されている。

【0004】

さらに、フッ化ホウ素酸は、ホウフッ化物の製造、アルミニウムの電解精出、表面処理(酸洗い) および印刷回路の処理における中間体として特に使用される価値のある商品である。それは一般には水溶液の形態で市販されている末端消費者によって要求される仕様として、少なくとも HBF_4 含有量 49 重量%、ホウ酸含有量 (H_3BO_3) 0.1-8重量%、そして無色であることが課せられている。 20

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、三フッ化ホウ素水和物の産業廃水処理を改善するとともに、産業上有用なフッ化ホウ素酸を得ることにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、 BF_3 水和物の着色水性廃水を処理して工業用仕様に合致したフッ化ホウ素酸水溶液を製造できる方法を見だし、本発明を完成するに至った。この方法は、環境問題を解決しつつ付加価値が高い製品が得られるので、特に有利である。 30

【0007】

すなわち、本発明は三フッ化ホウ素水和物の着色水性廃水からフッ化ホウ素酸水溶液の製造する方法に関し、以下を特徴とする：

(a) 十分量のフッ化水素酸水溶液を廃水に添加して、三フッ化ホウ素を完全にフッ化ホウ素酸に変換し、

(b) 水と十分量のホウ酸を得られた溶液に添加して過剰量のフッ化水素酸を全て中和し、そして0.1-8 重量% のホウ酸含有量と49重量% 以上のフッ化ホウ素酸含有量を得、

(c) 得られた溶液を、活性炭と十分量十分な時間接触させ、溶液の有機炭素含有量を30 ppmまたはそれ以下に調整し、そして 40

(d) 活性炭をフッ化ホウ素酸の無色の溶液と分離する。

以下、本発明を詳細に説明する。

【0008】

【発明実施の形態】

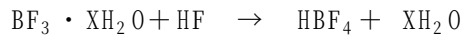
処理する廃水の BF_3 含有量は広範囲の割合(47-65.3重量%)で変化しうる。フッ化ホウ素酸の最終溶液の HBF_4 濃度は処理する廃水の BF_3 含有量に直接関連しているので、前記廃水を、 BF_3 水和物の溶液を真空蒸留により濃縮する予備工程にかけてもよい。

【0009】

下式で表わされる反応：

【0010】

【化1】



により三フッ化ホウ素水和物をフッ化ホウ素酸に変換させる第一工程で使用するHFの量は、明らかに処理する廃水のBF₃含有量に依存し、そして廃水のホウ素含有量に相当する理論量と少なくとも等しくなければならない。廃水中に存在するホウ素の完全な変換を確実に達成するために、わずかに過剰のHF(理論値より2-5%過剰)を使用することが推奨される。

【0011】

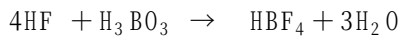
49重量% 以上のフッ化ホウ素酸を含有する最終溶液を得るために、フッ化水素酸水溶液のHF濃度は少なくとも70重量% でなければならない。 10

HFは10-35 °Cの間の温度で廃水に添加できるが、20-30 °Cの間で実施するのが好ましい。

第二工程で使用するホウ酸の量は、一方では、下式で表わされる反応：

【0012】

【化2】



により過剰のHFを全て中和するのに、また他方ではフッ化ホウ素酸溶液中のH₃BO₃含有量を工業用仕様、すなわち0.1-8 重量%、そして好ましくは0.1-6 重量% に合致する値に調整するのに十分でなければならない。

【0013】

活性炭の有効性はBF₃ 水和物の水溶液中に存在する不純物の型と量によりかなり変化するであろうから、必要な活性炭の正確な量を述べることは不可能である。しかしながら、いずれの活性炭についてもこの量は、活性炭の量を変えそして処理されたHBF₄溶液の炭素含有量を測定することにより数種の予備実験で容易に決定できる。事実、HBF₄溶液の炭素含有量が30 ppm以下であれば、得られる脱色は長期に安定であることが観察されている。 20

【0014】

活性炭の吸着能力により、活性炭と脱色するフッ化ホウ素酸溶液の接触時間は数分から数時間の範囲になるであろう。

接触させたのち、活性炭を例えば、沈降、濾過または遠心分離のいずれの有効な方法によっても分離できる。 30

使用するまたは合成される種々の物質の腐蝕性のために、本発明方法の全ての工程をプラスチックの装置(ポリエチレン、ポリプレピレン、PTFE、PVDF) 内またはこれらの素材で塗装した装置内で実施しなければならない。

【0015】

【実施例】

以下の実施例は、制限するものではないが、本発明を説明するものである。他に指示がなければ、示された百分率は重量% である。

実施例 1

淡茶液体の形態で、ホウ素含有量 8.5 %、フッ素含有量 44.4%であるBF₃ 水和物の水性廃水 500 gをポリプロピレン容器に導入した。テフロン塗装電磁攪拌子を使用して攪拌しながら、外部から冷却して混合物の温度を20-30 °Cの間に維持しつつ、フッ化水素酸 71.7 % を含む水溶液 115 gを1 時間で添加した。 40

こうして得られた、HBF₄含有量 55%およびHF含有量 1% の溶液(614.6 g) のうちの 600 gに、2 回蒸留水 55.6 g とホウ酸 11.2 g を20-25 °Cで1 分間で添加し、HBF₄ 50.5 % およびH₃BO₄ 0.9 % を含有する溶液 666 gを得た。

【0016】

その後、アクチカーボン(登録商標)(Acticarbone) 2S 20 gをこの黄土色の溶液に添加したが、前記アクチカーボンはCECA社から販売されていて以下の典型的な特性を呈する：

- ・モラセス指数 166
- ・充填時の含水率 2.1 %

・ 灰分	3.5 %
・ ヨウ素指数	125
・ メチレンブルー指数	13
・ pH	> 9
・ BET 表面積	1150 m ² /g
・ サイロ中に収納時の密度	290 kg/m ³

攪拌を30分間持続した後、活性炭を、最初ポリプロピレンのフィルチス(登録商標)布を装備したPVDFのビューヒナー(Buchner)型濾紙で(参考文献 02601 CB)、その後、親水性PVDF膜(デュラポア(登録商標)(Durapore)GVWP 04700、穴の径0.22 μm)を装備したミリポアフィルターで濾過して分離した。

10

【0017】

このようにして得られたフッ化ホウ素酸溶液は無色であった。島津(Shimadzu)TOC 5000炭素分析器で測定した炭素含有量は23 ppmであった。H₂O₂の50%水溶液 7 gをHBF₄溶液 100 gに添加後、再着色は認められなかった。

以下の表は、アクチカーボン(登録商標)2Sの量を変えて上記のように実施して得られた結果を示す。

【0018】

【表1】

溶液 kg 当たりの アクチカーボン(登録商標) 2Sの量(g)	HBF ₄ 溶液の特性		
	炭素含有量(ppm)	初期外観	H ₂ O ₂ 添加後の外観
10	165	無色	茶色
20	54	無色	淡黄色
30	23	無色	無色
40	19	無色	無色
60	14	無色	無色

20

30

実施例 2

実施例 1と同様の手順で、ホウ素含有量 9 %、フッ素含有量 46.4%を有する橙黄色廃水を使用して実施した。

【0019】

40

この廃水 1500 gに、以下のものを使用した：

- ・ 71.3 % HF水溶液 365 g、
- ・ 2 回蒸留水 224.4 g、
- ・ ホウ酸 56.5 g。

活性炭での処理前、得られたフッ化ホウ素酸溶液はHBF₄ 51%、H₃BO₃ 1.3%と分析され橙黄色の形態であった。

【0020】

アクチカーボン(登録商標) 2Sの量を変えて脱色処理を実施した。以下の表は得られた結果を示す。

【0021】

50

【表 2】

溶液 kg 当たり のアクチカーボ ン(登録商標) 2S の量 (g)	HBF ₄ 溶液の特性			
	炭素含有量 (ppm)	初期外観	H ₂ O ₂ 添加後 の外観	6 カ月貯蔵 後の外観*
1.4	37	無色	非常に淡い黄色	非常に淡い黄色
2.5	28	無色	無色	無色
3.5	26	無色	無色	無色
7	19	無色	無色	無色
14	16	無色	無色	無色

10

* 半透明ポリエチレン瓶中で周囲温度で光をあてて保存

20

実施例 3 (比較例)

実施例 2と同一の廃水 1000 g をアクチカーボン(登録商標) 2S 3.5 g と混合した。30分間攪拌し続け、そして活性炭を濾過して分離したのち、炭素含有量 44 ppm の無色の溶液を得た。

【0022】

このBF₃ 水和物の無色水溶液を二つのバッチに分け、1 つ(バッチA)は脱色後直ちに、そしてもう1 つ(バッチB)はポリエチレン容器内で光をあてて30日間保存後にHBF₄に変換した。

(a) 脱色直後のHBF₄の調製

バッチA からの本調製は以下のもの:

30

- ・媒体中の全てのBF₃ を変換するための理論量の約5%過剰の70% HFの添加、
 - ・HBF₄ 51%およびH₃BO₃ 1.3%と分析されるHBF₄溶液を得るための2 回蒸留水およびホウ酸の添加
- から成っている。

【0023】

このHBF₄溶液の炭素含有量は30 ppmであった。光をあてて30日間保存後、溶液は非常に淡い黄色であった。

(b) バッチB からのHBF₄の調製

ポリエチレン容器内で光を当てて30日間保存後、バッチB は次第に黄色に戻っていった。これを、前記のバッチA に対する方法により、HBF₄に変換した。これにより淡黄色を有する、炭素含有率 30 ppm のHBF₄溶液を生成した。

40

【0024】

【発明の効果】

本発明によれば、三フッ化ホウ素水和物の産業廃水処理を改善できるとともに、産業上有用な工業用仕様に合致したフッ化ホウ素酸を得ることができる。

フロントページの続き

- (72)発明者 ジャッキー デュクロー
フランス国 38780 アイザンピーネ ル バイユー (番地なし)
- (72)発明者 クリスチャン プラルス
フランス国 69450 セン シール オ モンドール
ル デ ガッス 3番地

審査官 横山 敏志

- (56)参考文献 特開昭49-045893 (JP, A)
特開昭51-024595 (JP, A)
特開昭52-062197 (JP, A)
特開昭52-068754 (JP, A)
特開昭53-096260 (JP, A)
特開昭56-166987 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)
C01B35/06
B01J27/12
C02F1/28
CAPLUS(STN)
EUROPAT(QUESTEL)