

申請日期	91.5.6
案 號	91109331
類 別	CO2F1/72

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 新 型 名 稱	中 文	使用過氧化氫處理有機硼廢棄物流
	英 文	ORGANOBORON WASTE STREAM TREATMENT USING HYDROGEN PEROXIDE
二、發明 創 作 人	姓 名	羅諾 A. 雷莫 RONALD A. REIMER
	國 籍	美國 U.S.A.
	住、居所	美國德克薩斯州橙市白西洋杉路4317號 4317 WHITE CEDARLANE, ORANGE, TEXAS 77632, U.S.A.
三、申請人	姓 名 (名 稱)	美商杜邦股份有限公司 E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY
	國 籍	美國 U.S.A.
	住、居所 (事務所)	美國德來懷州威明頓市馬卡第街1007號 1007 MARKET STREET, WILMINGTON, DELAWARE 19898, U.S.A.
	代 表 人 姓 名	馬瑞安. 迪. 麥克奈海 MIRIAM D. MECONNAHEY

I229054

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

A6

B6

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ，☐有 ☐無主張優先權

美國 2001年05月07日 09/850,549 ☒有 ☐無 主張優先權

有關微生物已寄存於： 寄存日期： ，寄存號碼：

裝

訂

線

五、發明說明(1)

發明背景1.發明範疇

本發明係關於含有機硼化合物之廢棄物流水溶液的處理，以使有機硼化合物轉化成硼酸和有機化合物。特定言之，本發明係關於將苯基化的硼化合物水解成硼酸和苯。

2.相關技藝說明

有機硼化合物，如三苯基硼適合在丁二烯的氫氰化反應中做為促進劑用。用於氫氰化反應的芳基硼化合物可經由美國專利第4,046,815號和第4,076,756號所述的方法製造，這些化合物的製造會產生不同有機硼化合物含量的廢棄物流水溶液。為了環境因素的考量，希望能降低這些廢棄物流中的有機硼化合物含量。

美國專利第5,709,841號揭示一種方法，其中含化學式 R_3B 、 R_4B^{-1} 和 R_2BOH 之有機硼化合物的廢棄物流水溶液係經處理將該等化合物水解成硼酸和相當的碳氫化合物。該方法係關於利用調整該流的pH值到5和9之間，並在足夠高的壓力下提高溫度到至少 $150^{\circ}C$ ，以避免水溶液的實質蒸發來處理廢棄物流。這個方法不足以在合理的時間內完成 R_4B^{-1} 的水解。

美國專利第4,840,765號揭示一種包含於核子廢棄物中之4PBS(四苯基硼酸鈉)的酸水解方法。該水解係在銅(II)陽離子觸媒和甲酸的存在下進行。

發明概要

五、發明說明(2)

本發明是一種處理廢棄物流水溶液的方法，該廢棄物流含化學式 $R_4B^{-1}M^{+}$ 的有機硼化合物，其中該方法包含調整該流的 pH 值到 5 和 11 之間，並使該流在至少 150°C 的溫度下與過氧化氫接觸；其中

R 係選自由苯基、鄰甲苯基、對甲苯基、萘基、對-甲氧苯基、對-胺基苯基和聯苯基組成之群，且其中 R 可視需要地以 Br 或 Cl 取代；且

M^{+} 係選自由 Na^{+} 、 K^{+} 、 NH_4^{+} 、 Li^{+} 、 H^{+} 和 Cs^{+} 所組成之群。

發明詳細說明

在以美國專利第 4,046,815 號所描述的方法製造三苯基硼時會產生含 $R_4B^{-1}M^{+}$ 的廢棄物流水溶液，化學式 R_3B 、 R_2BOH 和 $RB(OH)_2$ 的有機硼化合物也是此廢棄物流的代表性組份。 R_4B^{-1} 化合物需要一個平衡離子 M^{+} ，典型的 M^{+} 為 Na^{+} 。 $R_4B^{-1}M^{+}$ 的有機基(R)可以是相同或不同的，R 可以是芳基或有 6 至 12 個碳原子的取代芳基。這些 R 基的實例為苯基、鄰甲苯基、對甲苯基、萘基、對-甲氧苯基、對-胺基苯基、聯苯基、氯苯基和溴苯基。除了有機硼化合物外，這些廢棄物流通常包含(1)鹼金屬鹵化物；(2)低碳烷基醇類(即那些具有 1 至 6 個碳原子者)；和(3)硼酸。

前述含有有機硼化合物的廢棄物流可以利用下列方式處理：水解有機硼化合物成硼酸和有機化合物，然後加以蒸餾以移除所產生的有機化合物(例如在苯基化之硼化合物的情況下為苯)，所得的產物接著進行生物處理。在生物處理前使所有的有機硼含量幾乎完全水解是相當重要的。化學式

五、發明說明 (3)

$R_4B^{-1}M^{+}$ (例如四苯基硼酸鈉)的化合物是特別難水解的。四苯基硼酸鈉會抑制廢水生物處理系統。

添加過氧化氫到水解反應中會增加 R_4B^{-1} 化合物的水解程度，這使得水解產物更易於進行生物處理。

過氧化氫因為其高溶解度，比其他氧源來得佳，其允許 200 ppm 或更大的量用於方法中。過氧化氫的濃度較佳地至少為 200 ppm，更佳地是大於 2000 ppm 的濃度。

水解反應可在 5 到 11 的 pH 下進行。溫度至少應為 150°C，較佳地是 200 到 250°C。較佳的水解壓力是 150 到 4000 psig (1.14 到 27.7 MPa)，較佳地是選擇使水溶液的蒸發最小的壓力。

金屬觸媒可視需要使用以促進 R_4B^{-1} 化合物的水解。然而，由於潛在的生物毒性問題，最好不要使用這類觸媒。

本方法對前述的 $R_4B^{-1}M^{+}$ 化合物 (其中 M^{+} 是 K^{+} 、 NH_4^{+} 、 Li^{+} 、 H^{+} 和 Cs^{+}) 是可處理的，其也適用於 R 基以 Br 或 Cl 取代的有機硼化合物。

實例

實例 1 到 3 係在以 200°C 沙浴加熱的 10 毫升、316 不銹鋼、迷你彈式反應器中進行。在 10 個反應器中，每個均加入 6 毫升相同的 4PBS (四苯基硼酸鈉) 溶液，同時放進 200°C 的浴中，然後在預定的時間將其間歇移除。在所有操作中，溶液的 pH 值均以緩衝溶液保持在約 9.3。該緩衝溶液係由混合 882 毫升的 0.1N NaOH 溶液與 9.27 公克的 H_3BO_3 ，並以去離子水稀釋到 1000 毫升的總體積製得。

五、發明說明(4)

實例 1

在 pH 9.3 之緩衝溶液中含 2000 ppm 四苯基硼酸鈉(4PBS)的溶液，在經過 120 分鐘的停滯時間後 4PBS 降低到約 600 ppm。為了做比較，除了有 200 ppm H_2O_2 存在外，重複此實驗。在後者的情況下，最終的 4PBS 濃度約為 3 ppm。

實例 2

在 pH 9.3 之緩衝溶液中含 2000 ppm 4PBS 的溶液(添加 1 毫升第二相的苯)，在 120 分鐘後 4PBS 降低到約 700 ppm。為了做比較，除了有 200 ppm H_2O_2 存在外，重複此實驗。在後者的情況下，最終的 4PBS 濃度約為 60 ppm。

實例 3

在 pH 9.3 之緩衝溶液中含 2000 ppm 4PBS 與 1 毫升第二相有機物(含有約 90% 苯與環己烷、約 6-12% 異丙醇和約 1% 其他有機物如苯基異丙醇、苯酚和聯苯)的溶液，於 140 分鐘後 4PBS 降低到約 1300 ppm。為了做比較，除了有 200 ppm H_2O_2 存在外，重複此實驗。在後者的情況下，最終的 4PBS 濃度約為 10 ppm。

四、中文發明摘要 (發明之名稱：使用過氧化氫處理有機硼廢棄物流)

一種用過氧化氫處理廢棄物流水溶液的方法，該廢棄物流具有5至11的pH值，且含有化學式 $R_4B^{-1}M^{+}$ 的有機硼化合物，將這些有機硼化合物轉化成硼酸和有機化合物。

英文發明摘要 (發明之名稱：ORGANOBORON WASTE STREAM TREATMENT USING HYDROGEN PEROXIDE)

A process for the treatment of aqueous waste streams having a pH of 5 to 11 and containing organoboron compounds of the formula $R_4B^{-1}M^{+}$ with hydrogen peroxide in order to convert such organoboron compounds to boric acid and organic compounds.

六、申請專利範圍

1. 一種處理廢棄物流水溶液的方法，該廢棄物流含有化學式 $R_4B^{-1}M^{+}$ 的有機硼化合物，該方法包括調整該流的 pH 值到 5 和 11 之間，並使該流在至少 150°C 的溫度下與過氧化氫接觸；其中：

R 係選自由苯基、鄰甲苯基、對甲苯基、萘基、對-甲氧苯基、對-胺基苯基和聯苯基組成之群，且其中 R 可視需要地以 Br 或 Cl 取代；且

M^{+} 係選自由 Na^{+} 、 K^{+} 、 NH_4^{+} 、 Li^{+} 、 H^{+} 和 Cs^{+} 所組成之群。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中過氧化氫的濃度至少為 200 ppm。
3. 如申請專利範圍第 2 項之方法，其中溫度是 200 至 250°C 。
4. 如申請專利範圍第 3 項之方法，其中 $R_4B^{-1}M^{+}$ 是四苯基硼酸鈉。
5. 如申請專利範圍第 4 項之方法，其中過氧化氫的濃度至少為 2000 ppm。