發明專利說明書

200412251

（本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫）

※ 申請案號：92118222

※ 申請日期：92-07-03　　※IPC 分類：B01D 4/04
C07C 37/08

壹、發明名稱：（中文/英文）

減少因氧化環己烷導致非揮發性殘餘物中鉻量之方法

PROCESS FOR REDUCING CHROMIUM IN NONVOLATILE RESIDUE RESULTING FROM AIR OXIDATION OF CYCLOHEXANE

貳、申 請 人：（共 1 人）

姓名或名稱：（中文/英文）

美商杜邦股份有限公司

E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY

代表人：（中文/英文）

馬瑞安 迪 麥克奈海

MIRIAM D. MECONNAHEY

住居所或營業所地址：（中文/英文）

美國德來懷州威明頓市馬卡第街 1007 號

1007 MARKET STREET WILMINGTON, DELWARE 19898, U.S.A.

國　籍：（中文/英文）

美國　　U.S.A.

參、發明人：（共 4 人）

姓　名：（中文/英文）

1.路多維奇 佛多

LUDOVIC FODOR

2.班尼特 漢斯 諾維克

BENNETT HAINES NOVAK

3.朱爾斯 查爾斯 約瑟夫`波魯 二世

JULES CHARLES JOSEPH PERILLOUX, JR.

4.巴加亞 香卓 蘇卓哈

BHAGYA CHANDRA SUTRADHAR

住居所地址：（中文/英文）

1.美國德州波蒙市維加斯路 6895 號

6895 VEGAS LANE, BEAUMONT, TEXAS 77708, U.S.A.

2.美國德州橘市喬伊路 232 號

232 JOEL, ORANGE, TEXAS 77630, U.S.A.

3.美國德州波蒙市溫莎路 6440 號

6440 WINDSOR PARKWAY, BEAUMONT, TEXAS 77706, U.S.A.

4.美國德來懷州威明頓市莫內路 147 號

147 MONET CIRCLE, WILMINGTON, DELAWARE 19808, U.S.A.

國　籍：（中文/英文）

1.美國　U.S.A.

2.美國　U.S.A.

3.美國　U.S.A.

4.印度　INDIA

肆、聲明事項：

☐ 本案係符合專利法第二十條第一項☐第一款但書或☐第二款但書規定之期間，其日期為： 年 月 日。

☑ **本案申請前已向下列國家（地區）申請專利：**

1.美國；2002 年 09 月 12 日；10/242,546

2.

3.

4.

5.

☑ **主張國際優先權(專利法第二十四條)：**

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1.美國；2002 年 09 月 12 日；10/242,546

2.

3.

4.

5.

☐ **主張國內優先權(專利法第二十五條之一)：**

【格式請依：申請日；申請案號數 順序註記】

1.

2.

☐ **主張專利法第二十六條微生物：**

☐ 國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

玖、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種減少非揮發性殘餘物(NVR)中鉻量之方法。更明確地說，本發明係關於一種減少因環己烷藉空氣氧化而製造環己醇與環己酮所產生之非揮發殘餘物中鉻量之方法。

【先前技術】

環己烷藉空氣氧化製造環己醇與環己酮期間所產生之非揮發性殘餘物("NVR")係有機與無機化合物之含水混合物，包括：丁酸、戊酸、己酸、6-羥基-己酸、戊二酸、丁二酸、己二酸、一或多種該等有機化合物之寡聚物、磷酸有機酯(包括二乙基己基磷酸(DEHPA))、鉻化合物(包括含以上化合物之鉻錯合物)及水。

上述NVR係環己烷氧化製程中所產生之廢氣，且通常作為鍋爐燃料丟棄處理。鍋爐中焚燒NVR可引起鉻隨鍋爐煙道氣一起被排出。欲使鍋爐煙道氣中鉻維持可接受之濃度，處理煙道氣體將非常昂貴。其他處理非揮發性殘餘物方法之成本亦同樣很高。

因此，迫切需要一種可以顯著降低NVR中鉻含量之方法，使焚燒所產生之煙道氣中具有可接受之低鉻濃度。同樣還需要一種方法，在減少NVR中鉻含量的同時，不會實質上減少其有機物質含量。換言之，不應產生新的有機廢物。

此技術中可用於減少含水廢物中鉻濃度之有效技術係包

括:使用適宜還原劑還原六價鉻為三價鉻，並使用適宜沉澱劑沉澱三價鉻。美國專利案第5,308,501號描述一種處理重金屬鹽溶液之兩步驟方法，該方法使用硫酸亞鐵與苛性鹼以氫氧化鉻的形式使鉻沈澱。在日本專利案第57075186號中，使用硫酸亞鐵、亞硫酸鈉或亞硫酸氫鈉還原六價鉻為三價鉻，並加入氫氧化鈣直至使鉻沈澱之方法去除廢水中之鉻與氟。

本技術中已熟知磷酸、DEHPA及有機二羧酸會與鉻形成強錯合物。並未提供在錯合劑例如有機二羧酸與DEHPA存在下使鉻沈澱之方法。

世界專利案第9914179號描述一種自烴氧化所導致之觸媒與水的混合物中回收觸媒之方法。該方法採用降溫或蒸餾或兩者除去大量水分。但對於NVR而言，冷卻或蒸發部份水分都會使某些有機化合物發生凝固。

美國專利案第4,720,592號教示在環己烷氧化製程中使用之觸媒與添加劑，在NVR中也同樣不適用。

美國專利案第2002042722號描述原位處理法處理含六價鉻與其他金屬之地下區域。地下區域之原位處理與補救包括:使用硫酸亞鐵與酸例如硫酸或磷酸作為第一反應性溶液使鉻解絡合，並引發六價鉻還原為三價鉻。包括過氧化氫與酸之第二反應性溶液破壞有機配位基。

德國專利案第4336225號描述一種移除蓄熱磚中有毒性鉻酸鹽之方法。該方法在硫酸中使用硫酸亞鐵還原六價鉻為三價鉻。本發明所用之方法不需要還原六價鉻為三價鉻。

美國專利案第5,308,501號描述一種處理重金屬之兩步驟方法，該方法使用硫酸亞鐵與苛性鹼以氫氧化鉻的形式使鉻沈澱。該方法不會分解鉻配位基。

此技術所描述之方法具有很多缺點。當鉻觸媒量處於數百ppm之範圍，在低溫下鉻將不會發生沈澱。若蒸餾去除水分，發生沈澱的不是所需之鉻，而是NVR中之有機組份。由於錯合組合物以及NVR之物理性質，以上所有方法都均無法減少或大體上去除NVR中之鉻。

【發明內容】

本發明之目的係提供一種減少或大體上去除鉻量之方法，同時無須使六價鉻還原為三價鉻之步驟。

本發明揭示了一種自非揮發性殘餘物中分離鉻之方法，該方法包括：使非揮發性殘餘物與含水電解質溶液接觸，然後分離水相與有機相，並視需要重複該等操作。

一種水解/分解非揮發性殘餘物中含鉻化合物之方法，該方法包括：使非揮發性殘餘物與酸性化合物反應。

本發明另外揭示了一種減少因環己烷氧化所導致之非揮發性殘餘物中鉻量之方法，該方法包括：(a)使非揮發性殘餘物與含水電解質溶液接觸，然後分離水相與有機相，以及(b)使步驟(a)所得非揮發物與酸性化合物反應。

【實施方式】

本發明中之圖式有助於了解本發明。

本發明係一種減少或大體上去除非揮發性殘餘物("NVR")中鉻量之方法。本發明之一具體實施例係一種減少或大體

上去除因使環己烷經空氣氧化而產生的非揮發性殘餘物("NVR")中鉻量之方法，所得之低鉻物可用作燃料。

來自環己烷氧化製程之NVR中可能包括：丁酸、戊酸、己酸、6-羥基-己酸、戊二酸、丁二酸、己二酸、一或多種該等有機物之寡聚物、磷酸有機酯(包括二乙基己基磷酸(DEHPA))或含鉻化合物(包括含以上化合物之鉻錯合物)以及水。

NVR與水極易混溶。因此本發明方法利用含水電解質萃取液減少非揮發性殘餘物中鉻量。不需要使六價鉻還原為三價鉻之步驟。

在本發明所述之方法中，使用稀酸溶液至少水解NVR中一部份鉻錯合物。該水解作用有助於使用含水電解液萃取鉻。

水相中所存在之電解質意外地降低有機物質在水相中的溶解度。同時，水相中所存在之電解質增大了水相中鉻的分配，儘管NVR中DEHPA等錯合劑的存在通常會增加有機相中鉻的分配。

適合本發明使用之電解質包括(但不限於)：$MgSO_4$、$FeCl_3$、$Al_2(SO_4)_3$、$FeSO_4$、Na_2SO_4、K_2SO_4、$(NH_4)_2SO_4$、$CuSO_4$，及其混合物。亦可使用以上電解質陽離子之硝酸鹽、碳酸鹽以及氯化物。

含水電解質溶液的量對萃取很重要。含水電解質溶液應該包括：5至約50重量百分比之電解質鹽。例如，可以使用35重量百分比之$FeSO_4$，或35重量百分比之$MgSO_4$。

若僅使用電解質溶液萃取，如表1所示，很難自NVR中把接近100%之鉻都萃取出來。

自本發明所進行的實驗中發現，藉由(例如)使用稀酸溶液水解處理可以使NVR中殘餘鉻(經過幾次含水電解質萃取)轉變成可萃取形式。組合運用多次萃取與多次水解，可以使NVR中鉻含量降低至約1 ppm。該低鉻濃度之NVR用於焚燒，所產生煙道氣含有可接受低濃度之鉻量。

同時，本發明揭示一種自環己烷氧化製程所產生的非揮發性殘餘物中分離鉻之方法，該方法包括：使非揮發性殘餘物與含水電解質溶液接觸，然後分離水相與有機相，並視需要重複該操作。可以藉由傾析之方法完成分離。

本發明方法之另一具體實施例係水解/分解NVR中鉻錯合物。由於NVR中鉻鹽既含有有機鉻鹽又含有無機鉻鹽，因此欲減少NVR中大部份或大體上全部鉻，需要水解有機鉻鹽(例如，辛酸鉻)及Cr錯合物為水溶性鉻鹽。可藉由使用稀酸在約60℃至約170℃(較佳為約80℃至約100℃)下進行水解。水解步驟後，使用含水電解質溶液進一步萃取NVR。

適合本發明使用之酸與酸性化合物包括：硫酸、磷酸及固體酸觸媒，例如Nafion®。所述之稀酸，指約0.1至約10重量百分比之酸溶液，較佳為自約0.2至5重量百分比。

若在第一或第二次萃取步驟後進行水解步驟，水解將更有效。若進行重複萃取，將進一步減少或移除鉻量。

實例

以下實例中，分離兩個可分離相後，使用Thermo Jarrel

Ash公司IRIS型電感耦合電漿(ICP)，分析樣品中鉻含量。

比較例A

劇烈混合NVR(200克)與20克水，然後移至分液漏斗使其分相。靜置24小時後，沒有發現分層。可以得出結論：僅用水萃取，不可能減少NVR中鉻量。

實例1

除用25重量百分比之$MgSO_4$溶液代替水外，重複比較例A。經短時間後，形成兩層，並傾析出下層水層。使用ICP分析水樣中鉻量，使55%鉻自NVR萃取入$MgSO_4$溶液中。使用電解質溶液代替水可以減少NVR中鉻量。

實例2

重複實例1，在相似條件下進行連續4次萃取。每次萃取所移除鉻量如表1所示。

經過4次萃取，可以移除NVR中最初存在之鉻的約80%。

表1

萃取步驟次數	0	1	2	3	4
NVR中鉻剩餘量ppm	50	13	9	8	8

實例3

為去除NVR中全部或幾乎全部鉻，使有機鉻酸鹽與鉻錯合物水解成水溶性鉻鹽。在安裝有加熱套、電磁攪拌器、回流冷凝器及溫度控制器的500毫升玻璃反應器中使200克NVR加熱至100℃，並用10毫升50重量百分比之磷酸處理。於100℃攪拌1小時後，冷卻NVR至室溫，然後用電解質溶液處理以移除鉻。所得結果見表2。表2為每次萃取後鉻之

濃度。

可以看出，藉由應用水解步驟，NVR中鉻濃度可降低至1 ppm。不進行水解而重複萃取，鉻濃度只能降低至8 ppm。

操作步驟	最初	1次萃取	水解	2次萃取	3次萃取
NVR中剩餘鉻量 ppm	55	13	5	4	1

實例4

在安裝有冷凝器、加熱套、溫度控制器及電磁攪拌器的1000毫升燒瓶中使500克NVR與50克25重量百分比之$MgSO_4$溶液加熱至100℃。在100℃下，溶液沉降後，分離成兩層。於NVR層中加入10%無機酸溶液，且內容物加熱回流1小時。冷卻後，加入50克25重量百分比之$MgSO_4$溶液且內容物加熱至100℃。溶液沉降後，分離成兩層，並進行多次萃取。NVR中最終含鉻量為1 ppm。

【圖式簡單說明】

圖1係本發明之一具體實施例之常規方法概視圖。NVR與電解質溶液(1)接觸移除水可萃取之鉻。然後使用稀無機酸溶液(2)水解NVR。可以再使水解後之NVR與新鮮電解質溶液(3)接觸。所得NVR含鉻量很低，且可以用作燃料。

圖2說明僅僅藉由萃取步驟使NVR中之鉻含量降低(以每百份數計)。

【圖式代表符號說明】

1 電解質溶液

2 無機酸溶液

3 電解質溶液

伍、中文發明摘要：

本發明揭示一種用於減少或大體上去除自某些製程，且尤其係自環己烷氧化製程所產生之非揮發性殘餘物中鉻量的方法。

陸、英文發明摘要：

Disclosed herein is a process for reducing or substantially eliminating chromium in non-volatile residue obtained from a certain processes, and particularly from cyclohexane oxidation processes.

拾、申請專利範圍：

1. 一種自非揮發性殘餘物中分離鉻之方法，該方法包括：使該非揮發性殘餘物與電解質溶液接觸，然後分離該水相與該有機相，並視需要重複該等步驟。
2. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該方法在一混合沉降器中進行。
3. 如申請專利範圍第1項之方法，其中含水電解質溶液係由選自下列所組成之群：$MgSO_4$、$FeCl_3$、$Al_2(SO_4)_3$、$FeSO_4$、Na_2SO_4、K_2SO_4、$(NH_4)_2SO_4$、$CuSO_4$、該等陽離子之硝酸鹽、碳酸鹽與氯化物及其混合物。
4. 如申請專利範圍第1項之方法，其中含水電解質溶液包括$MgSO_4$或$FeSO_4$。
5. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該分離採用傾析法進行。
6. 如申請專利範圍第4項之方法，其中該含水電解質溶液包括5至35重量百分比之$MgSO_4$。
7. 如申請專利範圍第4項之方法，其中該含水電解質溶液包括15至25重量百分比之$MgSO_4$。
8. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該方法採用連續操作模式。
9. 如申請專利範圍第8項之方法，其中該非揮發性殘餘物與該含水電解質溶液接觸2分鐘至長達60分鐘。
10. 如申請專利範圍第8項之方法，其中該非揮發性殘餘物與該含水電解質溶液接觸5分鐘至長達40分鐘。

11. 如申請專利範圍第4項之方法，其中該方法之溫度自20℃至120℃。

12. 如申請專利範圍第4項之方法，其中該方法之溫度自80℃至100℃。

13. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該方法進一步包括使用該處理所得非揮發性殘餘物作為燃料。

14. 一種水解/分解非揮發性殘餘物中含鉻化合物之方法，該方法包括使非揮發性殘餘物與酸性化合物反應。

15. 如申請專利範圍第14項之方法，其中該非揮發性殘餘物係得自環己烷之氧化製程。

16. 如申請專利範圍第14項之方法，其中該酸性化合物係選自下列所組成之群：0.01至10重量百分比之稀硫酸、0.01至10重量百分比之稀磷酸，以及固體酸。

17. 如申請專利範圍第14項之方法，其中該酸性化合物係選自下列所組成之群：0.2至5重量百分比之稀硫酸、0.2至5重量百分比之稀磷酸，以及固體酸。

18. 如申請專利範圍第14項之方法，其中該方法至少重複一次。

19. 如申請專利範圍第14項之方法，其中該操作溫度為60至170℃。

20. 一種減少非揮發性殘餘物中鉻含量之方法，該方法包括：

(a)使該非揮發性殘餘物與含水電解質溶液接觸，然後分離該水相與該有機相，及

(b)使步驟(a)所得之該非揮發性殘餘物與酸性化合物反應。

21. 如申請專利範圍第20項之方法，其中步驟(a)至少重複一次。

22. 如申請專利範圍第21項之方法，其中該非揮發性殘餘物係得自環己烷之氧化製程。

23. 如申請專利範圍第21項之方法，其中步驟(a)在混合器/沉降器中進行。

拾壹、圖式：

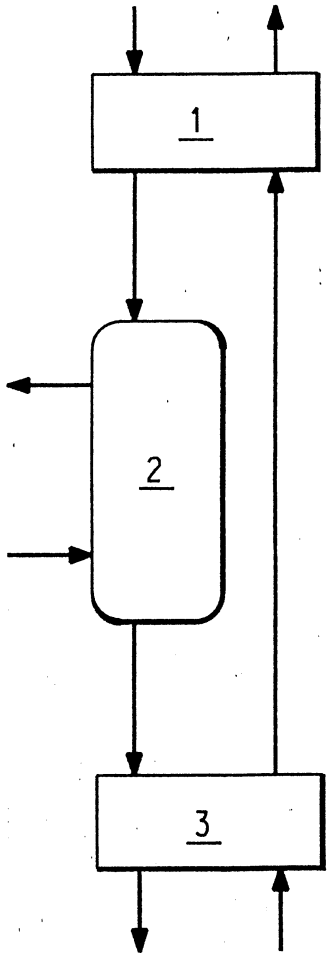

圖 1

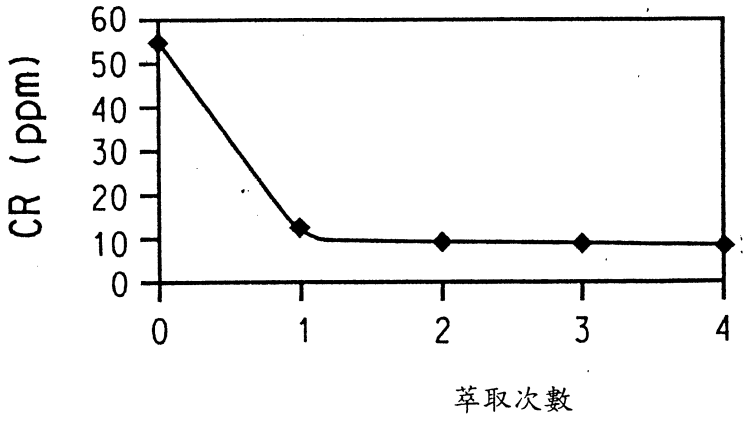

圖 2

柒、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（ 1 ）圖。

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明：

1	電解質溶液
2	無機酸溶液
3	電解質溶液

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：