(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년12월16일
(11) 등록번호 10-1095158
(24) 등록일자 2011년12월09일

(51) Int. Cl.
B01D 11/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2005-7004212
(22) 출원일자(국제출원일자) 2003년09월09일
심사청구일자 2008년08월07일
(85) 번역문제출일자 2005년03월11일
(65) 공개번호 10-2005-0054931
(43) 공개일자 2005년06월10일
(86) 국제출원번호 PCT/US2003/028258
(87) 국제공개번호 WO 2004/024656
국제공개일자 2004년03월25일
(30) 우선권주장
10/242,546 2002년09월12일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
JP10114702 A*
DE4336225 C1
US05308501 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
인비스타 테크놀러지스 에스.에이.알.엘
스위스 세인트 갈렌 9000, 페스탈로찌스트라세 2, 쯔바이그니데르라쑹 세인트 갈렌
(72) 발명자
포더, 루도빅
미국 77708 텍사스주 뷰몬트 베갈 레인 6895
노박, 벤네트, 하이네스
미국 77630 텍사스주 오렌지 조엘 232
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
장수길, 김영

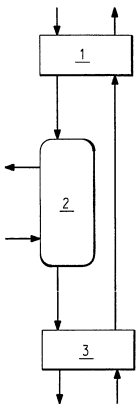
전체 청구항 수 : 총 23 항 심사관 : 박수진

(54) 시클로헥산의 공기 산화시에 생성되는 비휘발성 잔류물 중에서 크롬을 감소시키는 방법

(57) 요 약

본 발명은 특정 공정, 특히 시클로헥산 산화 공정시에 수득되는 비휘발성 잔류물에서 크롬의 양을 감소시키거나 크롬을 실질적으로 제거하는 방법을 개시한다.

대 표 도 - 도1



(72) 발명자

페릴록스, 쥴스, 찰스, 조세프, 주니어

미국 77706 텍사스주 뷰몬트 윈저 파크웨이 6440

수트라다르, 바갸, 샨드라

미국 19808 델라웨어주 윌밍톤 모네트 서클 147

특허청구의 범위

청구항 1

크롬-함유 비휘발성 잔류물(NVR; Non-Volatile Residue)을 전해질 수용액과 접촉시킴으로써 유기 상 및 수성 상을 포함하는 조성물을 생성하고, 크롬을 비휘발성 잔류물로부터 수성 상으로 추출하고, 수성 상을 유기 상으로부터 분리해 내는 단계, 및 임의로는 상기 단계를 반복하는 단계를 포함하고, 6가 크롬을 3가 크롬으로 환원시키는 단계를 필요로 하지 않는, 비휘발성 잔류물로부터 크롬을 분리해 내는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 혼합기-침강기에서 수행되는 것인 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 전해질 수용액의 전해질이 $MgSO_4$, $FeCl_3$, $Al_2(SO_4)_3$, $FeSO_4$, Na_2SO_4, K_2SO_4, $(NH_4)_2SO_4$, $CuSO_4$, 이들 양이온의 질산염, 탄산염 및 염화물 및 이들의 혼합물로 구성된 군에서 선택된 것인 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 전해질 수용액이 $MgSO_4$ 또는 $FeSO_4$를 포함하는 것인 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 분리 단계가 경사분리에 의해 수행되는 것인 방법.

청구항 6

제4항에 있어서, 전해질 수용액이 5 중량% 내지 35 중량%의 $MgSO_4$를 포함하는 것인 방법.

청구항 7

제4항에 있어서, 전해질 수용액이 15 중량% 내지 25 중량%의 $MgSO_4$를 포함하는 것인 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 연속 방식으로 운행되는 것인 방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 비휘발성 잔류물을 전해질 수용액과 2분 내지 최대 60분 동안 접촉시키는 것인 방법.

청구항 10

제8항에 있어서, 비휘발성 잔류물을 전해질 수용액과 5분 내지 40분 동안 접촉시키는 것인 방법.

청구항 11

제4항에 있어서, 20℃ 내지 120℃의 온도에서 수행되는 것인 방법.

청구항 12

제4항에 있어서, 80℃ 내지 100℃의 온도에서 수행되는 것인 방법.

청구항 13

제1항에 있어서, 생성되는 NVR을 연료로서 사용하는 단계를 추가로 포함하는 것인 방법.

청구항 14

크롬 화합물을 함유하는 비휘발성 잔류물을 산성 화합물과 반응시켜 수용성 크롬염을 생성하는 단계를

포함하고, 6가 크롬을 3가 크롬으로 환원시키는 단계를 필요로 하지 않는, 산화 반응으로부터의 비휘발성 잔류물 중의 크롬-함유 화합물을 가수분해/분해하는 방법.

청구항 15

제14항에 있어서, 비휘발성 잔류물이 시클로헥산 산화 공정시에 수득된 것인 방법.

청구항 16

제14항에 있어서, 산성 화합물이 0.01 내지 10 중량%의 묽은 황산, 0.01 내지 10 중량%의 묽은 인산 및 고체 산으로 구성된 군에서 선택되는 것인 방법.

청구항 17

제14항에 있어서, 산성 화합물이 0.2 내지 5 중량%의 묽은 황산, 0.2 내지 5 중량%의 묽은 인산 및 고체 산으로 구성된 군에서 선택되는 것인 방법.

청구항 18

제14항에 있어서, 1회 이상 반복되는 것인 방법.

청구항 19

제14항에 있어서, 작업 온도가 60℃ 내지 170℃인 방법.

청구항 20

(a) 크롬을 함유하는 비휘발성 잔류물을 전해질 수용액과 접촉시킴으로써 유기 상 및 수성 상을 포함하는 조성물을 생성하고, 여기서 유기 상은 감소된 양의 크롬을 갖는 비휘발성 잔류물을 포함하고 수성 상은 크롬을 포함하며, 상기 수성 상을 상기 유기 상으로부터 분리해 내는 단계 및

(b) 상기 유기 상의 비휘발성 잔류물을 산성 화합물과 반응시키는 단계

를 포함하고, 6가 크롬을 3가 크롬으로 환원시키는 단계를 필요로 하지 않는, 비휘발성 잔류물에서 크롬 함유량을 감소시키는 방법.

청구항 21

제20항에 있어서, 단계 (a)가 1회 이상 반복되는 것인 방법.

청구항 22

제21항에 있어서, 비휘발성 잔류물이 시클로헥산 산화 공정시에 수득된 것인 방법.

청구항 23

제21항에 있어서, 단계 (a)가 혼합기/침강기에서 수행되는 것인 방법.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 비휘발성 잔류물 (NVR; Non-Volatile Residue) 중에 존재하는 크롬의 양을 감소시키는 방법에 관한 것이다. 더욱 구체적으로, 본 발명은 시클로헥산을 공기 산화시켜 시클로헥산올 및 시클로헥사논을 생성하는 동안에 수득되는 비휘발성 잔류물 중에 존재하는 크롬의 양을 감소시키는 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 시클로헥산을 공기 산화시켜 시클로헥산올 및 시클로헥사논을 생성하는 동안에 수득되는 비휘발성 잔류물("NVR")은 유기 및 무기 화합물, 예를 들어 부티르산, 발레르산, 카프로산, 6-히드록시-카프로산, 글루타르산,

숙신산, 아디프산, 이들 유기 화합물 중 1종 이상의 올리고머, 디에틸헥실 인산 (DEHPA) 등을 비롯한 인산의 유기 에스테르, 상기 화합물을 포함하는 크롬 착물을 포함하는 크롬 화합물 및 물의 수성 혼합물이다.

[0003] 이러한 유형의 NVR은 시클로헥산 산화 공정에서의 폐기류로서 생성되며, 일반적으로는 보일러 연료로서 처분된다. 보일러에서 NVR을 연소시키면, 크롬이 보일러 배출 가스와 함께 방출된다. 배출 가스 중에 크롬을 허용가능한 저농도로 유지하기 위해서는 고가의 배출 가스 처리가 필요하다. NVR을 처분하는 별법의 경로 역시 고가이다.

[0004] 따라서, NVR 중 크롬의 양을 유의하게 감소시켜, 연소 후에 크롬을 허용가능한 저농도로 함유하는 배출 가스가 생성되도록 하는 방법이 바람직하다. 또한, NVR의 유기 함유물이 실질적으로 감소되지 않도록 하면서 NVR의 크롬 함유량을 감소시키는 방법 역시 바람직하다. 즉, 새로운 유기 폐기물의 스트림이 발생해서는 안된다.

[0005] 수성 폐기물 중의 크롬 농도를 감소시키는 것과 관련하여 당업계에서 이용가능한 기술은, 적합한 환원제를 사용한 6가 크롬의 3가 크롬으로의 환원 및 적합한 침전제를 사용한 3가 크롬의 침전을 포함한다. 2-단계 공정은, 중금속 용액을 황산 제1철 및 부식제로 처리하여 크롬을 수산화크롬으로 침전시키는 방법과 관련하여 US 5,308,501에 기재되어 있다. JP 57075186에는 황산 제1철, 아황산나트륨 또는 중아황산나트륨을 사용하여 6가 크롬을 3가 크롬으로 환원시키고 크롬이 침전될 때까지 수산화칼슘을 첨가함으로써 폐수에서 크롬 및 불소를 제거한다고 기재되어 있다.

[0006] 인산, DEHPA 및 유기 디카르복실산이 크롬과 강력한 착물을 형성한다는 것은 당업계에 공지되어 있다. 유기 디카르복실산 및 DEHPA 등과 같은 착화제의 존재하에서 크롬을 침전시키는데 이용가능한 방법은 없다.

[0007] WO 9914179는 탄화수소 산화시에 수득되는 물과 촉매의 혼합물로부터 촉매를 회수하는 방법에 대해 기재하고 있다. 상기 방법은 온도 감소 또는 소정량의 물 증류 또는 이들 둘다를 이용하였다. NVR의 경우에 물의 일부를 냉각 또는 증발시키면 유기 화합물의 일부가 고체화된다.

[0008] US 4,720,592는 시클로헥산 산화 공정 동안에 사용될 수 있는 촉매 및 첨가제가 결국에는 NVR 중에 함유될 수도 있다고 교시하고 있다.

[0009] US 2002042722는 6가 크롬 및 기타 금속을 함유하는 저부 영역(underground area)의 계내(*in situ*) 처리에 관해 교시한다. 저부 영역의 계내 처리 및 개선점(remediation)은 크롬을 탈착물화시키고 6가 크롬의 3가 크롬으로의 환원을 개시하기 위한 제1 반응 용액으로서 황산 제1철 및 산, 예를 들어 황산 또는 인산을 사용하는 것을 포함한다. 과산화수소 및 산으로 구성된 제2 반응 용액은 유기 리간드를 파괴한다.

[0010] DE 4336225는 열 저장 브릭(brick)으로부터 독성 크롬산염을 제거하는 방법에 대해 기재하고 있다. 상기 방법은 황산 중의 황산 제1철을 사용하여 6가 크롬을 3가 크롬으로 환원시킨다. 본 발명의 방법에서는 6가 크롬을 3가 크롬으로 환원시킬 필요가 없다.

[0011] 미국 특허 제5,308,501호는 중금속 용액을 황산 제1철 및 부식제로 처리하여 크롬을 수산화크롬으로 침전시키는 2-단계 공정에 대해 기재하고 있다. 상기 공정은 크롬 리간드를 분해하지 않는다.

[0012] 당업계에 공지된 방법에는 많은 단점이 있다. 크롬 촉매 수준이 0.1 내지 0.01 ppm 범위에 있는 경우, 크롬은 저온에서 침전되지 않는다. 물을 증류해내는 경우에는 원하는 크롬이 아니라 NVR 중의 유기 성분들이 침전될 것이다. NVR의 착물 조성 및 물성으로 인해, 상기한 방법 중 어느 것도 NVR 중의 크롬을 감소시키거나 실질적으로 제거하는 작용을 하지 못한다.

[0013] 본 발명의 목적은 6가 크롬을 3가 크롬으로 환원시키는 단계 없이 크롬의 양을 감소시키거나 크롬을 실질적으로 제거하는 방법을 제공하는 것이다.

발명의 상세한 설명

[0024] 본 발명은 비휘발성 잔류물 ("NVR")에서 크롬의 양을 감소시키거나 크롬을 실질적으로 제거하는 방법이다. 본 발명의 한 실시양태는, 시클로헥산의 공기 산화시에 수득되는 비휘발성 잔류물 ("NVR")에서 크롬의 양을 감소시키거나 크롬을 실질적으로 제거하는 방법이다. 이로써 생성되는, 크롬을 저농도로 함유하는 물질은 연료로 사용될 수 있다.

[0025] 시클로헥산 산화 공정시에 생성되는 NVR은 부티르산, 발레르산, 카프로산, 6-히드록시-카프로산, 글루타르산, 숙신산, 아디프산, 이들 유기 화합물 중 1종 이상의 올리고머, 디에틸헥실 인산 (DEHPA) 등을 비롯한 인산의 유

기 에스테르, 또는 상기 화합물을 포함하는 크롬 착물을 포함하는 크롬 화합물 및 물을 포함할 수 있다.

[0026] NVR과 물은 유의하게 혼화성이다. 따라서, 본 발명의 방법은 비휘발성 잔류물에서 크롬의 양을 감소시키기 위해서 추출용 전해질 수용액을 이용한다. 6가 크롬을 3가 크롬으로 환원시키는 단계는 필요하지 않다.

[0027] 본 발명의 방법에서, NVR 중에 존재하는 크롬 착물의 적어도 일부가 묽은 산 용액의 사용에 의해 가수분해된다. 이러한 가수분해는 수성 전해질에 의한 크롬의 추출을 용이하게 한다.

[0028] 수성 상 중의 전해질 존재는, 놀랍게도 수성 상 중에서의 유기 화합물 용해를 감소시킨다. 동시에, 수성 상 중의 전해질 존재는 NVR 중에 통상적으로 유기 상으로의 크롬 분배를 용이하게 하는 여러가지 착화제, 예를 들어 DEHPA가 존재함에도 불구하고 수성 상으로의 크롬 분배를 증가시킨다.

[0029] 본 발명에 적합한 전해질로는 $MgSO_4$, $FeCl_3$, $Al_2(SO_4)_3$, $FeSO_4$, Na_2SO_4, K_2SO_4, $(NH_4)_2SO_4$, $CuSO_4$ 및 이들의 혼합물 등이 있으나 이에 제한되지 않는다. 상기 전해질의 양이온의 질산염, 탄산염 및 염화물을 사용할 수도 있다.

[0030] 전해질 수용액의 양은 추출에 중요하다. 전해질 수용액은 5 내지 약 50 중량%의 전해질 염을 포함해야만 한다. 예를 들어, 35 중량%의 $FeSO_4$ 또는 35 중량%의 $MgSO_4$를 사용할 수 있다.

[0031] 오직 전해질 용액만을 사용하여 추출을 수행하는 경우에는, 표 1에서 입증되는 바와 같이 NVR로부터 크롬을 거의 100% 추출하기가 어렵다.

[0032] 본 발명을 수행한 실험에서, NVR에 잔류하는 크롬 함유물 (수성 전해질을 사용한 추출 후)은 묽은 산 용액을 사용한 처리, 예를 들어 가수분해에 의해 추출가능한 형태로 전환된다는 것을 발견하였다. 여러회의 추출 단계 및 여러회의 가수분해 단계의 몇가지 조합에 의해 NVR의 크롬 함유량이 약 1 ppm까지 감소된다는 것을 알아냈다. 저농도의 크롬을 함유하는 NVR을 연소시키는 경우에는 배출 가스가 크롬을 허용가능한 저농도로 함유한다.

[0033] 또한, 본 발명은 비휘발성 잔류물을 전해질 수용액과 접촉시킨 후에 수성 상을 유기 상으로부터 분리해 내는 단계 및 임의로는 상기 단계를 반복하는 단계를 포함하는, 시클로헥산 산화 공정시에 생성되는 비휘발성 잔류물로부터 크롬을 분리해 내는 방법을 개시한다. 분리는 경사분리에 의해 수행될 수 있다.

[0034] 본 발명에 따른 방법의 또다른 실시양태는 NVR 중 크롬 착물의 가수분해/분해이다. NVR 중의 크롬 염은 유기 염 및 무기 염 둘다이기 때문에, NVR로부터 대부분의 Cr 또는 실질적으로 모든 Cr을 감소시키기 위해서는 유기 크롬 염 (예를 들어 크롬 옥토에이트) 및 Cr 착물을 수용성 Cr 염으로 가수분해할 필요가 있다. 가수분해는 약 60℃ 내지 약 170℃, 바람직하게는 약 80℃ 내지 약 100℃의 온도에서 묽은 산을 사용하여 수행될 수 있다. 가수분해 단계 후에, NVR을 전해질 수용액으로 추가로 추출한다.

[0035] 본 발명에 적합한 산 및 산 화합물은 황산, 인산 및 고체 산 촉매, 예를 들어 나피온(Nafion) (등록상표) 등이다. 본원에서 묽은 산은 약 0.1 내지 약 10 중량%, 바람직하게는 약 0.2 내지 약 5 중량%의 산 용액을 의미한다.

[0036] 가수분해 단계가 제1 또는 제2 추출 단계 후의 공정 초반에 수행될 수 있는 경우에는, 가수분해가 더욱 효과적일 수 있다. 상기 공정은 추출이 반복되는 경우에 크롬의 감소 또는 제거를 개선시킨다.

실 시 예

[0037] 하기하는 실시예에서는, 2개의 분리가능한 상을 분리한 후에 써모 자렐 애쉬 코포레이션(Thermo Jarrel Ash Corporation)의 IRIS 모델 ICP (Inductively Coupled Plasma)를 사용하여 샘플을 Cr에 대하여 분석하였다.

[0038] **비교예 A**

[0039] NVR (200 g)을 물 20 g과 격렬하게 혼합한 후에 분별 깔때기로 옮겨 상이 분리되도록 방치하였다. 24시간 동안 방치한 후에는 분리된 층들이 관찰되지 않았다. 오직 물만을 사용하여 추출하면, NVR 중의 크롬을 감소시킬 수 없다는 결론을 내렸다.

[0040] **실시예 1**

[0041] 비교예 A에서 물 대신 25 중량%의 $MgSO_4$ 용액을 사용하였다는 점을 제외하고는 비교예 A를 반복하였다. 단기간의 시간 후에는 2개의 층이 존재하였고, 하부의 수성층을 경사분리하였다. ICP에 의한 수성 샘플의 Cr 분석

을 기초로 할 때, NVR의 Cr 중 55%가 $MgSO_4$ 용액으로 추출되었다. 물 대신 전해질 용액을 사용하면 NVR에서 Cr 농도를 감소시킬 수 있다.

[0042] **실시예 2**

[0043] 실시예 1과 유사한 조건을 이용하여 4회 연속 추출로 실시예 1을 반복하였다. 각 단계에서 제거된 크롬의 양을 하기 표 1에 나타내었다.

[0044] 4회 추출 후에는, 처음에 NVR에 존재하였던 크롬의 대략 80%가 제거되었다.

표 1

[0045]

추출 단계의 횟수	0	1	2	3	4
NVR 중에 잔류하는 Cr (ppm)	50	13	9	8	8

[0046] **실시예 3**

[0047] NVR로부터 모든 Cr 또는 거의 모든 Cr을 제거하기 위해서, 유기 크롬 염 및 Cr 착물을 수용성 Cr 염으로 가수분해하였다. 가열 망태, 자성 교반기, 환류 축합기 및 온도 제어기가 장착된 500 ㎖ 유리 반응기에서 NVR 200 g을 100℃로 가열하고 50 중량%의 인산 10 ㎖로 처리하였다. 1시간 동안 100℃에서 교반한 후에 NVR을 실온으로 냉각시키고, Cr 제거를 위해 전해질 용액으로 처리하였다. 상기 결과를 하기 표 2에 제시하였다. 각 단계 후의 Cr 농도를 나타내었다.

[0048] 가수분해 단계를 이용함으로써 NVR 중의 Cr 농도가 1 ppm으로 감소될 수 있음이 관찰되었다. 가수분해 없이 추출을 반복하는 경우에는 Cr 농도가 단지 8 ppm로만 감소되었다.

표 2

[0049]

작업 단계	처음	제1 추출	가수분해	제2 추출	제3 추출
NVR 중에 잔류하는 Cr (ppm)	50	13	5	4	1

[0050] **실시예 4**

[0051] 축합기, 가열 망태, 온도 제어기 및 자성 교반기가 장착된 1000 ㎖ 플라스크에서 NVR 500 g 및 25 중량%의 $MgSO_4$ 용액 50 g을 100℃로 가열하였다. 상기 용액은 100℃에서 침강되었고, 2개의 층이 분리되었다. NVR 층에 10% 광산 용액을 첨가하고 상기 내용물을 환류하에 1시간 동안 가열하였다. 냉각시킨 후에 25 중량%의 $MgSO_4$ 용액 50 g을 첨가하고, 상기 내용물을 100℃로 가열하였다. 용액이 침강되어 층이 분리된 후에, 추출 공정을 1회 더 반복하였다. NVR 중의 최종 Cr 수준은 1 ppm이었다.

도면의 간단한 설명

[0014] 도면은 본 발명의 이해를 돕기 위해 제시된 것이다.

[0015] 도 1은 본 발명의 한 실시양태의 일반적인 공정을 나타내는 개략도이다. NVR을 전해질 용액 (1)과 접촉시켜 물로 추출가능한 크롬을 제거한다. 이어서, 묽은 광산 용액 (2)를 사용하여 상기 NVR을 가수분해한다. 가수분해된 NVR은 신선한 전해질 용액 (3)과 접촉시킬 수 있다. 생성된 NVR은 크롬 농도가 낮고 연료로서 사용될 수 있다.

[0016] 도 2는 오직 추출 단계만으로 NVR 중의 크롬이 감소된 것을 백만분율 (ppm)로 나타내어 예시한다.

[0017] **발명의 요약**

[0018] 본 발명은, 비휘발성 잔류물을 전해질 수용액과 접촉시킨 후에 수성 상을 유기 상으로부터 분리해 내는 단계 및 임의로는 상기 단계를 반복하는 단계를 포함하는, 비휘발성 잔류물로부터 크롬을 분리해 내는 방법을 개시한다.

[0019] 비휘발성 잔류물을 산성 화합물과 반응시키는 단계를 포함하는, 비휘발성 잔류물 중의 크롬-함유 화합물을 가수분해/분해하는 방법이다.

[0020] 또한, 본 발명은

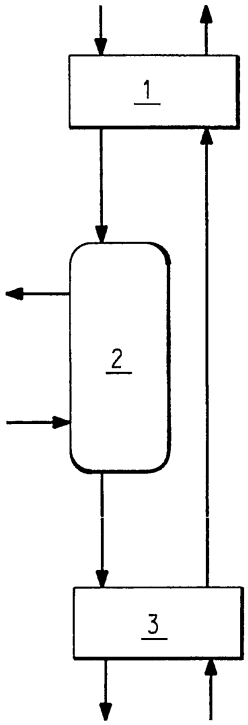
[0021] (a) 비휘발성 잔류물을 전해질 수용액과 접촉시킨 후에 수성 상을 유기 상으로부터 분리해 내는 단계 및

[0022] (b) 상기 단계 (a)의 비휘발물질을 산성 화합물과 반응시키는 단계

[0023] 를 포함하는, 시클로헥산 산화 공정시에 생성되는 비휘발성 잔류물에서 크롬 함유량을 감소시키는 방법을 개시한다.

도면

도면1



도면2

