



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 602 05 606 T2** 2006.06.08

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 385 793 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **602 05 606.3**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US02/14122**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **02 736 651.7**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 02/090268**

(86) PCT-Anmeldetag: **02.05.2002**

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: **14.11.2002**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **04.02.2004**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **17.08.2005**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **08.06.2006**

(51) Int Cl.⁸: **C02F 1/72** (2006.01)
C02F 1/58 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

850549 07.05.2001 US

(73) Patentinhaber:

**INVISTA Technologies S.a.r.l., Wilmington, Del.,
US**

(74) Vertreter:

derzeit kein Vertreter bestellt

(84) Benannte Vertragsstaaten:

BE, DE, FR, GB, NL

(72) Erfinder:

REIMER, A., Ronald, Orange, US

(54) Bezeichnung: **ORGANOBORVERBINDUNGSABFALLSTROMBEHANDLUNG DURCH WASSERSTOFFPEROXID**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung**HINTERGRUND DER ERFINDUNG****1. GEBIET DER ERFINDUNG**

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft die Behandlung wässriger Abströme, die bororganische Verbindungen enthalten, um die bororganischen Verbindungen in Borsäure und organische Verbindungen umzuwandeln. Speziell betrifft die vorliegende Erfindung die Hydrolyse phenylierter Borverbindungen zu Borsäuren und Benzol.

2. BESCHREIBUNG DES VERWANDTEN GEBIETS

[0002] Bororganische Verbindungen, wie beispielsweise Triphenylboran, eignen sich zur Verwendung als Promotoren in der Hydrocyanierung von Butadien. Arylborverbindungen, die in Reaktionen der Hydrocyanierung verwendet werden, können mit Hilfe des in den US-P-4046815 und 4076756 beschriebenen Verfahrens hergestellt werden. Die Herstellung solcher Verbindungen kann einen wässrigen Abstrom ergeben, der verschiedene Mengen an bororganischen Verbindungen enthält. Aus Umweltgründen wird die Verringerung der Menge an bororganischen Verbindungen in derartigen Strömen angestrebt.

[0003] Die US-P-5709841 offenbart ein Verfahren, in dem wässrige Abströme, die bororganische Verbindungen der Formel R_3B , R_4B^{-1} und R_2BOH enthalten, zur Hydrolysierung der Verbindungen zu Borsäure und den entsprechenden Kohlenwasserstoffen hydrolysiert werden. Das Verfahren umfasst die Behandlung der Abströme zur Einstellung des pH-Wertes des Stroms auf einen Wert zwischen 5 und 9 und die Erhöhung der Temperatur bis mindestens $150^{\circ}C$ bei einem ausreichend hohen Druck, um ein stärkeres Eindampfen der wässrigen Lösung zu verhindern. Dieses Verfahren kann unter Umständen für eine vollständige R_4B^{-1} -Hydrolyse innerhalb einer angemessenen Zeitdauer nicht ausreichend sein.

[0004] Die US-P-4 840 765 offenbart ein Verfahren für die saure Hydrolyse von 4PBS (Natriumtetraphenylborat) das in nuklearem Abfall enthalten ist. Die Hydrolyse wird in Gegenwart eines Kupfer(II)-Kationen-Katalysators und Ameisensäure ausgeführt.

KURZE ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0005] Die vorliegende Erfindung ist ein Verfahren zum Behandeln eines wässrigen Abstroms, der eine bororganische Verbindung der Formel $R_4B^{-1}M^{+}$ enthält, umfassend das Einstellen des pH-Werts des Stroms auf einen Wert zwischen 5 und 11 und Kontaktieren des Stroms mit Wasserstoffperoxid bei einer Temperatur von mindestens $150^{\circ}C$, worin sind:

R ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Phenyl, o-Tolyl, p-Tolyl, Naphthyl, p-Methoxyphenyl, p-Aminophenyl und Biphenyl und worin R wahlweise substituiert ist mit Br oder Cl, und M^{+} ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Na^{+} , K^{+} , NH_4^{+} , Li^{+} , H^{+} und Cs^{+} .

DETAILLIERTE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0006] Wässrige Abströme, die $R_4B^{-1}M^{+}$ enthalten, können sich aus der Herstellung von Triphenylbor mit Hilfe des in der US-P-4046815 beschriebenen Verfahrens ergeben. Bororganische Verbindungen der Formel R_3B , R_2BOH und $RB(OH)_2$ sind ebenfalls typische Komponenten derartiger Abströme. Die Verbindung R_4B^{-1} erfordert ein Gegenion, M^{+} . Im typischen Fall ist $M^{+}Na^{+}$. Die organischen Gruppen (R) von $R_4B^{-1}M^{+}$ können gleich oder verschieden sein. R kann Aryl sein oder substituiertes Aryl sein, das 6 bis 12 Kohlenstoffatome hat. Beispiele für derartige R-Gruppen sind: Phenyl, o-Tolyl, p-Tolyl, Naphthyl, p-Methoxyphenyl, p-Aminophenyl, Biphenyl, Chlorphenyl und Bromphenyl. Derartige Abströme werden in der Regel zusätzlich zu der/den bororganischen Verbindungen) enthalten: (1) Alkalimetallhalogenide, (2) niedere Alkylalkohole (d.h. solche mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen) und (3) Borsäure.

[0007] Die vorgenannten Abströme, die die bororganischen Verbindungen enthalten, lassen sich durch Hydrolysieren der bororganischen Verbindungen zu Borsäure und einer organischen Verbindung behandeln und anschließend einer Destillation unterwerfen, um die resultierende organische Verbindung (Benzol beispielsweise im Fall von phenylierten Borverbindungen) zu entfernen. Das resultierende Produkt wird sodann für eine Biobehandlung zugänglich. Wichtig ist, dass im Wesentlichen der gesamte bororganische Gehalt vor der Biobehandlung hydrolysiert ist. Verbindungen der Formel $R_4B^{-1}M^{+}$ (Natriumtetraphenylborat z.B.) sind besonders schwer zu hydrolysieren. Natriumtetraphenylborat kann in Abwasserbiobehandlungssystemen hinderlich sein.

[0008] Der Zusatz von Wasserstoffperoxid zur Hydrolysereaktion erhöht den Umfang der Hydrolyse der R_4B^{-1} -Verbindungen. Dadurch wird das Hydrolyseprodukt der Bioverarbeitung zugänglicher.

[0009] Wasserstoffperoxid wird gegenüber anderen Sauerstoffquellen wegen seiner hohen Löslichkeit bevorzugt, die die Verwendung von 200 ppm oder größeren Mengen in dem Prozess erlaubt. Vorzugsweise beträgt die Konzentration von Wasserstoffperoxid mindestens 200 ppm. Mehr bevorzugt beträgt die Konzentration mindestens 2.000 ppm.

[0010] Die Hydrolysereaktion kann bei einem pH-Wert von 5 bis 11 ausgeführt werden. Die Tempe-

ratur sollte mindestens 150°C betragen. Vorzugsweise beträgt die Temperatur 200 bis 250°C. Der bevorzugte Druck der Hydrolyse beträgt 1,14 bis 27,7 MPa Überdruck (150 bis 4.000 psig). Vorzugsweise wird der Druck so gewählt, dass ein Eindampfen der wässrigen Lösung auf ein Minimum herabgesetzt ist.

[0011] Wahlweise kann ein Metallkatalysator verwendet werden, um die Hydrolyse von $R_4B^{-1}M^{+}$ -Verbindungen zu fördern. Vorzugsweise wird jedoch wegen der möglichen Fragen der Biotoxizität ein solcher Katalysator nicht verwendet.

[0012] Das erfindungsgemäße Verfahren ist für die vorgenannten $R_4B^{-1}M^{+}$ -Verbindungen zugänglich, worin M^{+} K^{+} ist, NH_4^{+} , Li^{+} , H^{+} und Cs^{+} . Es ist ebenfalls zugänglich für bororganische Verbindungen, worin die R-Gruppen mit Br oder Cl substituiert sind.

BEISPIELE

[0013] Beispiele 1 bis 3 wurden in 10ml-Mini-Druckbombenreaktoren aus rostfreiem Stahl 316 ausgeführt, der in einem Sandbad bis auf 200°C erhitzt wurde. Es wurden gleichzeitig 10 Reaktoren, die mit 6 ml jedes der identischen 4PBS (Natriumtetraphenylborat)-Lösungen beladen waren, in das 200°C-Bad gesetzt und sodann intermittierend in vorbestimmten Zeitabständen entnommen. In allen Durchläufen wurde der pH-Wert der Lösung bei etwa 9,3 unter Verwendung einer Pufferlösung gehalten, die durch Mischen von 882 ml 0,1N NaOH-Lösung mit 9,27 g H_3BO_3 angesetzt wurde, und gefolgt von Verdünnen auf 1.000 ml Gesamtvolumen mit deionisiertem Wasser.

BEISPIEL 1

[0014] Es wurde eine Lösung, die 2.000 ppm Natriumtetraphenylborat (4PBS) in pH 9,3-Pufferlösung enthielt, auf etwa 600 ppm 4PBS nach 120 min Haltezeit abgesenkt. Für Vergleichszwecke wurde dieser Versuch mit der Ausnahme wiederholt, dass 200 ppm H_2O_2 vorhanden waren. In diesem letzteren Fall betrug die 4PBS-Endkonzentration etwa 3 ppm.

BEISPIEL 2

[0015] Es wurde eine Lösung, die 2.000 ppm 4PBS in pH 9,3-Pufferlösung (mit 1 ml Benzolzugabe in zweiter Phase) enthielt, auf etwa 700 ppm 4PBS nach 120 min abgesenkt. Für Vergleichszwecke wurde dieser Versuch mit der Ausnahme wiederholt, dass 200 ppm H_2O_2 vorhanden waren. In diesem letzteren Fall betrug die 4PBS-Endkonzentration etwa 60 ppm.

BEISPIEL 3

[0016] Es wurde eine Lösung, die 2.000 ppm 4PBS

in pH 9,3-Pufferlösung mit 1 ml organischen Substanzen zweiter Phase mit einem Gehalt von etwa 90% Benzol plus Cyclohexan, etwa 6 bis 12% Isopropanol und etwa 1% andere organische Substanzen, wie beispielsweise Phenylisopropanol, Phenol und Diphenol, auf etwa 1.300 ppm 4PBS nach 140 min abgesenkt. Für Vergleichszwecke wurde dieser Versuch mit der Ausnahme wiederholt, dass 200 ppm H_2O_2 vorhanden waren. In diesem letzteren Fall betrug die 4PBS-Endkonzentration etwa 10 ppm.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Behandeln eines wässrigen Abproduktstroms, enthaltend eine bororganische Verbindungen der Formel $R_4B^{-1}M^{+}$, welches Verfahren umfasst: Einstellen des pH-Werts des Stroms auf einen Wert zwischen 5 und 11 und Kontaktieren des Stroms mit Wasserstoffperoxid bei einer Temperatur von mindestens 150°C, worin sind:

R ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Phenyl, o-Tolyl, p-Tolyl, Naphthyl, p-Methoxyphenyl, p-Aminophenyl und Biphenyl, und worin R wahlweise substituiert ist mit Br oder Cl und M^{+} ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Na^{+} , K^{+} , NH_4^{+} , Li^{+} , H^{+} und Cs^{+} .

2. Verfahren nach Anspruch 1, bei welchem die Konzentration von Wasserstoffperoxid mindestens 200 ppm beträgt.

3. Verfahren nach Anspruch 2, bei welchem die Temperatur 200° bis 250°C beträgt.

4. Verfahren nach Anspruch 3, bei welchem $R_4B^{-1}M^{+}$ Natriumtetraphenylborat ist.

5. Verfahren nach Anspruch 4, bei welchem die Konzentration von Wasserstoffperoxid mindestens 2.000 ppm beträgt.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen