(19)日本国特許庁(JP)　(12)公表特許公報(A)　(11)特許出願公表番号
特表2005-538833
(P2005-538833A)
(43)公表日　平成17年12月22日(2005.12.22)

(51)Int.Cl.[7]	F I		テーマコード（参考）
B01D 11/04	B01D 11/04	A	4D056

審査請求 未請求　予備審査請求 有　（全 10 頁）

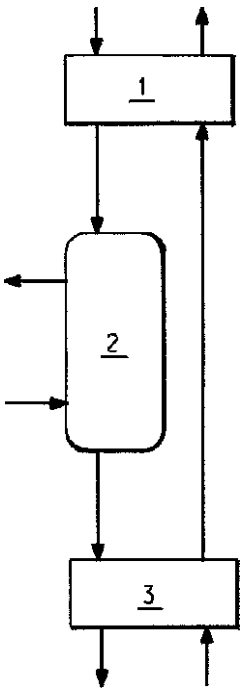
(21)出願番号	特願2004-536395 (P2004-536395)
(86)(22)出願日	平成15年9月9日 (2003.9.9)
(85)翻訳文提出日	平成17年5月12日 (2005.5.12)
(86)国際出願番号	PCT/US2003/028258
(87)国際公開番号	WO2004/024656
(87)国際公開日	平成16年3月25日 (2004.3.25)
(31)優先権主張番号	10/242,546
(32)優先日	平成14年9月12日 (2002.9.12)
(33)優先権主張国	米国 (US)

(71)出願人　304043707
インヴィスタ　テクノロジーズ　エス．アー．アール．エル
アメリカ合衆国　１９８０８　デラウェア州　ウィルミントン　センタービル　ロード　２８０１　スリー　リトル　フォールズ　センター－　ルーム　ナンバー　１０５２
(74)代理人　100077481
弁理士　谷　義一
(74)代理人　100088915
弁理士　阿部　和夫

最終頁に続く

(54)【発明の名称】シクロヘキサンの空気酸化から得られる不揮発性残留物中のクロムの低減方法

(57)【要約】
特定のプロセス、特にシクロヘキサンの酸化プロセスから得られる不揮発性残留物中のクロムを低減するか、または実質的に除去するための方法が本明細書において開示される。



【特許請求の範囲】
【請求項１】
不揮発性残留物を電解質水溶液と接触させ、その後に、水性相を有機相から分離する工程と、任意選択的に前記工程を繰り返す工程とを含むことを特徴とするクロムを不揮発性残留物から分離する方法。
【請求項２】
前記方法がミキサーセトラー内で行われることを特徴とする請求項１に記載の方法。
【請求項３】
電解質水溶液が、$MgSO_4$、$FeCl_3$、$Al_2(SO_4)_3$、$FeSO_4$、Na_2SO_4、K_2SO_4、$(NH_4)_2SO_4$、$CuSO_4$、これらのカチオンの硝酸塩、炭酸塩、および塩化物、およびそれらの混合物よりなる群から選択されることを特徴とする請求項１に記載の方法。
【請求項４】
電解質水溶液が$MgSO_4$または$FeSO_4$を含むことを特徴とする請求項１に記載の方法。
【請求項５】
前記分離がデカンテーションによって行われることを特徴とする請求項１に記載の方法。
【請求項６】
前記電解質水溶液が約５重量％～約３５重量％の$MgSO_4$を含むことを特徴とする請求項４に記載の方法。
【請求項７】
前記電解質水溶液が約１５重量％～約２５重量％の$MgSO_4$を含むことを特徴とする請求項４に記載の方法。
【請求項８】
前記方法が連続方式で行われることを特徴とする請求項１に記載の方法。
【請求項９】
前記不揮発性残留物が約２分～約６０分まで前記電解質水溶液と接触していることを特徴とする請求項８に記載の方法。
【請求項１０】
前記不揮発性残留物が約５分～約４０分間、前記電解質水溶液と接触していることを特徴とする請求項８に記載の方法。
【請求項１１】
プロセス温度が約２０℃～１２０℃であることを特徴とする請求項４に記載の方法。
【請求項１２】
プロセス温度が約８０℃～１００℃であることを特徴とする請求項４に記載の方法。
【請求項１３】
得られた不揮発性残留物を燃料として用いる工程をさらに含むことを特徴とする請求項１に記載の方法。
【請求項１４】
不揮発性残留物を酸性化合物と反応させる工程を含むことを特徴とする不揮発性残留物中のクロム含有化合物を加水分解／分解するための方法。
【請求項１５】
前記不揮発性残留物がシクロヘキサンの酸化プロセスから得られていることを特徴とする請求項１４に記載の方法。
【請求項１６】
前記酸性化合物が、０．０１～１０重量％の希硫酸、０．０１～１０重量％の希リン酸、および固体酸よりなる群から選択されることを特徴とする請求項１４に記載の方法。
【請求項１７】
前記酸性化合物が、０．２～５重量％の希硫酸、０．２～５重量％の希リン酸、および

固体酸よりなる群から選択されることを特徴とする請求項１４に記載の方法。
【請求項１８】
前記方法が少なくとも１回、繰り返されることを特徴とする請求項１４に記載の方法。
【請求項１９】
作業温度が約６０～１７０℃であることを特徴とする請求項１４に記載の方法。
【請求項２０】
（ａ）不揮発性残留物を電解質水溶液と接触させ、その後に、水性相を有機相から分離する工程と、
（ｂ）工程（ａ）由来の不揮発物を酸性化合物と反応させる工程と
を含むことを特徴とする不揮発性残留物中のクロム含有量の低減方法。
【請求項２１】
工程（ａ）が少なくとも１回、繰り返されることを特徴とする請求項２１に記載の方法。
【請求項２２】
前記不揮発性残留物がシクロヘキサンの酸化プロセスから得られていることを特徴とする請求項２１に記載の方法。
【請求項２３】
工程（ａ）がミキサーセトラー内で行われることを特徴とする請求項２１に記載の方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、不揮発性残留物（ＮＶＲ）中に存在するクロムの量の低減方法に関する。より詳しくは、本発明は、シクロヘキサンの空気酸化によるシクロヘキサノールおよびシクロヘキサノンの製造中に得られる不揮発性残留物中に存在するクロムの量の低減方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
シクロヘキサンの空気酸化によるシクロヘキサノールおよびシクロヘキサノンの製造中に得られる不揮発性残留物（“ＮＶＲ”）は、酪酸、吉草酸、カプロン酸、６－ヒドロキシ－カプロン酸、グルタル酸、コハク酸、アジピン酸、これらの有機化合物の１つまたは複数のオリゴマー、ジエチルヘキシルリン酸（ＤＥＨＰＡ）などのリン酸の有機エステル、上記の化合物を含有するクロム錯体などのクロム化合物、および水、を含む有機および無機化合物の水性混合物である。
【０００３】
上記のタイプのＮＶＲは、シクロヘキサンの酸化プロセスにおいて廃棄物の流れとして製造され、概してボイラー用燃料として処分される。ボイラー中でのＮＶＲの燃焼が、ボイラースタックガスと共にクロムの放出をもたらすことがある。費用がかかるスタックガス処理がスタックガス中のクロムの許容範囲の低い濃度を維持するために必要とされる。ＮＶＲの処分の代替経路もまた費用がかかる。
【０００４】
従って、燃焼時に、それが許容範囲の低い濃度のクロムを有するスタックガスを製造するように、ＮＶＲ中のクロムの量を著しく低減する方法を有することが望ましい。その有機物含量がほとんど低減されないようにＮＶＲのクロム含有量を低減する方法を有することもまた、望ましい。換言すれば、新しい有機物含量の廃棄流が形成されないのがよい。
【０００５】
水性廃棄物中のクロムの濃度を低減するために従来技術において利用可能な技術は、適した還元剤を用いて六価クロムを三価クロムに還元すること、適した沈殿剤を用いて三価クロムを沈殿させることを必要とする。硫酸第一鉄および苛性アルカリで重金属溶液を処理してクロムを水酸化クロムとして沈殿させる二段階方法が、米国特許公報（特許文献１

）に記載されている。（特許文献２）において、硫酸第一鉄、亜硫酸ナトリウムあるいは重亜硫酸ナトリウムで六価クロムを三価クロムに還元し、クロムが沈殿されるまで水酸化カルシウムを添加することによって、クロムおよびフッ素を廃水から除去する。

【０００６】

リン酸、ＤＥＨＰＡおよび有機ジカルボン酸がクロムと強い錯体を形成することが従来技術において周知である。有機ジカルボン酸およびＤＥＨＰＡなどの錯化剤の存在下でクロムを沈殿させる方法は利用可能でない。

【０００７】

（特許文献３）には、触媒と炭化水素の酸化から得られる水との混合物から触媒を回収するための方法が記載されている。前記方法は、温度の低減、あるいは水の量の蒸留、もしくは両方を用いた。ＮＶＲについては、水の一部を冷却または蒸発させると、有機化合物の一部の固化をもたらす。

【０００８】

米国特許公報（特許文献４）には、シクロヘキサンの酸化プロセスの間に用いられてもよい触媒および添加剤もまた、ＮＶＲになることが教示されている。

【０００９】

米国特許公報（特許文献５）には、六価クロムおよび他の金属を含有する地下領域のｉｎ－ｓｉｔｕ処理が教示されている。地下領域のｉｎ－ｓｉｔｕ処理および改善は、クロムを脱錯化して六価クロムの三価クロムへの還元を開始する第一の反応性溶液として硫酸第一鉄と硫酸またはリン酸などの酸との使用を含む。過酸化水素と酸とを含む第２の反応性溶液が、有機配位子を破壊する。

【００１０】

（特許文献６）には、熱貯蔵レンガから有毒なクロム酸塩を除去するための方法が記載されている。前記方法は、硫酸中で硫酸第一鉄を使用して六価クロムを三価クロムに還元する。本発明の方法は、六価クロムの、三価クロムへの還元を必要としない。

【００１１】

米国特許公報（特許文献１）には、硫酸第一鉄および苛性アルカリで重金属溶液を処理してクロムを水酸化クロムとして沈殿させる二段階方法が記載されている。前記方法は、クロム配位子を分解しない。

【００１２】

従来技術に記載されている方法には多くの欠点がある。クロム触媒のレベルが１／１０～１／１００ｐｐｍの範囲であるとき、クロムは低温において沈殿しない。水が蒸留される場合、所望のクロムではなくＮＶＲ中の有機成分が沈殿する。ＮＶＲの複雑な組成および物理的性質のために、上記の方法のどれも、ＮＶＲ中のクロムを低減するか、またはほとんど除去するように作用しない。

【００１３】

本発明の目的は、六価クロムを三価クロムに還元する工程を除いたまま、クロムの量を低減するか、またはほとんど除去するための方法を提供することである。

【００１４】

本発明の理解を助けるために図を示す。

【００１５】

【特許文献１】米国特許第５，３０８，５０１号明細書
【特許文献２】特開昭５７－０７５１８６号公報
【特許文献３】国際公開第９９１４１７９号パンフレット
【特許文献４】米国特許第４，７２０，５９２号明細書
【特許文献５】ＵＳ第２００２０４２７２２号明細書
【特許文献６】ＤＥ４３３６２２５号明細書

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【００１６】

不揮発性残留物を電解質水溶液と接触させ、その後に、水性相を有機相から分離する工程と、任意選択的に前記工程を繰り返す工程とを含む、クロムを不揮発性残留物から分離する方法が本明細書において開示される。

【００１７】

不揮発性残留物を酸性化合物と反応させる工程を含む、不揮発性残留物中のクロム含有化合物を加水分解／分解するための方法。

【００１８】

別の開示は、シクロヘキサンの酸化プロセスから不揮発性残留物中のクロム含有量を低減するための方法であり、前記方法が、（ａ）前記不揮発性残留物を電解質水溶液と接触させ、その後に、水性相を有機相から分離する工程と、（ｂ）工程（ａ）由来の不揮発物を酸性化合物と反応させる工程とを含む。

【発明を実施するための最良の形態】

【００１９】

本発明は、不揮発性残留物（“ＮＶＲ”）中のクロムの量を低減するか、またはほとんど除去するための方法である。本発明の１つの実施態様は、シクロヘキサンの空気酸化から得られる、不揮発性残留物（“ＮＶＲ”）中のクロムの量を低減またはほとんど除去するための方法である。得られた低クロム含有物が燃料として用いられてもよい。

【００２０】

シクロヘキサン酸化プロセスからのＮＶＲが、酪酸、吉草酸、カプロン酸、６－ヒドロキシ－カプロン酸、グルタル酸、コハク酸、アジピン酸、これらの有機化合物の１つまたは複数のオリゴマー、ジエチルヘキシルリン酸（ＤＥＨＰＡ）など、リン酸の有機エステル、上記の化合物を含有するクロム錯体など、クロム化合物、および水を含む場合がある。

【００２１】

ＮＶＲおよび水は著しく混和性である。このため、本発明の方法は、不揮発性残留物中のクロムの量を低減するために電解質抽出水溶液を利用する。六価クロムを三価クロムに還元する工程は必要とされない。

【００２２】

本発明の方法において、ＮＶＲ中に存在するクロム錯体の少なくとも一部が、希釈酸溶液を用いて加水分解される。かかる加水分解は、電解質水溶液によるクロムの抽出を容易にする。

【００２３】

水性相中の電解質の存在は驚くべきことに、水性相中への有機化合物の溶解を低減する。同時に、水性相中の電解質の存在は、有機相へのクロムの分配を通常は容易にするＤＥＨＰＡなどのいくつかの錯化剤の存在にもかかわらず、水性相へのクロムの分配を増加させる。

【００２４】

本発明に適している電解質には、$MgSO_4$、$FeCl_3$、$Al_2(SO_4)_3$、$FeSO_4$、Na_2SO_4、K_2SO_4、$(NH_4)_2SO_4$、$CuSO_4$およびそれらの混合物などがあるがそれらに限定されない。上記の電解質のカチオンの硝酸塩、炭酸塩、および塩化物もまた、用いることができる。

【００２５】

電解質水溶液の量は抽出のために重要である。電解質水溶液が、電解質の塩を５～約５０重量％含むのがよい。例えば、３５重量％の$FeSO_4$、または３５重量％の$MgSO_4$を用いてもよい。

【００２６】

電解質溶液だけを用いて抽出が行われる場合、表１に示されるように、ＮＶＲからのクロムをほとんど１００％抽出することは難しい。

【００２７】

本発明のために行われる実験において、（電解質水溶液を用いて抽出した後の）ＮＶＲ

の残留クロム含有量を、希釈酸溶液を用いて、加水分解などの処理によって抽出可能な形に変化させる。多数の抽出工程と多数の加水分解工程とのいくつかの組み合わせが、ＮＶＲのクロム含有量を約１ｐｐｍに低減することがわかった。低濃度のクロムを含有するＮＶＲの燃焼のために、スタックガスは、許容範囲の低濃度のクロムを含有する。

【００２８】

又、シクロヘキサン酸化プロセスから生じる不揮発性残留物からクロムを分離する方法が本明細書において開示され、前記方法は、前記不揮発性残留物を電解質水溶液と接触させ、その後に、水性相を有機相から分離する工程と、任意選択的に前記工程を繰り返す工程とを含む。分離をデカンテーションによって行うことができる。

【００２９】

本発明の方法の別の実施態様は、ＮＶＲ中のクロム錯体の加水分解／分解である。ＮＶＲ中のクロム塩が有機および無機クロム塩の両方であるので、ＮＶＲからのＣｒの大部分またはほとんど全てを低減するために、有機クロム塩（例えば、クロムオクトエート）およびＣｒ錯体が、水可溶性Ｃｒ塩に加水分解される必要がある。加水分解は、約６０℃～約１７０℃、好ましくは約８０℃～約１００℃の温度において希釈酸を用いることによって行われてもよい。加水分解工程の後、ＮＶＲが電解質水溶液によってさらに抽出される。

【００３０】

本発明において適している酸および酸化合物は、硫酸、リン酸、および例えば、ナフィオン（Ｎａｆｉｏｎ）（登録商標）などの固体酸触媒である。希釈酸は、約０．１～約１０重量％、好ましくは約０．２～約５重量％の酸溶液を意味する。

【００３１】

加水分解工程を第１または第２の抽出工程後のプロセスの初期に行うことができる場合、加水分解がより有効であることがある。抽出が繰り返される場合、前記プロセスがクロムの低減または除去を改良する。

【実施例】

【００３２】

以下の実施例において、２つの分離可能な相が分離された後、誘導結合プラズマ（ＩＣＰ）、サーモ・ジャレル・アッシュ・コーポレーション（Ｔｅｒｍｏ　Ｊａｒｒｅｌ　Ａｓｈ　Ｃｏｒｐｏｒａｔｉｏｎ）製のアイリス（ＩＲＩＳ）モデルを用いて試料をＣｒについて分析した。

【００３３】

（比較例Ａ）

ＮＶＲ（２００ｇ）を水２０ｇと混合し、次に、分液漏斗に移し、相分離させるためにそのままにした。２４時間、放置した後、分離した層が観察されなかった。抽出のために水だけを用いることによってＮＶＲ中のクロムを低減することはできないと結論された。

【００３４】

（実施例１）

２５重量％の$MgSO_4$溶液が水の代わりに用いられたことを除き、比較例Ａを繰り返した。短時間経過した後に、２つの層が存在しており、下側の水性層をデカンテーションした。ＩＣＰによる水性試料のＣｒ分析に基づいて、ＮＶＲからのＣｒの５５％が$MgSO_4$溶液中に抽出された。水の代わりに電解質溶液を用いてＮＶＲ中のＣｒの濃度を低減することが可能である。

【００３５】

（実施例２）

実施例１を繰り返し、同様な条件を用いて４回の連続抽出を行なった。各工程において除去されたクロムの量を表１に示す。

【００３６】

４回の抽出後にＮＶＲ中に初期に存在しているクロムの約８０％が除去された。

【００３７】

【表１】

表１

抽出工程の数	0	1	2	3	4
NVR中に残存するCrのppm	50	13	9	8	8

【００３８】

（実施例３）

全てまたはほとんど全てのＣｒをＮＶＲから除去するために、有機クロム塩およびＣｒ錯体を水溶性Ｃｒ塩に加水分解した。加熱マントル、磁気撹拌機、還流冷却器、および温度調整装置を備えた５００ｍｌのガラス反応器内で、ＮＶＲ２００ｇを１００℃まで加熱し、５０重量％のリン酸１０ｍｌで処理した。１時間１００℃において攪拌後に、ＮＶＲを室温に冷却し、電解質溶液で処理してＣｒを除去した。結果を表２に示す。各工程後のＣｒ濃度を示す。

【００３９】

加水分解工程を用いることによって、Ｃｒ濃度をＮＶＲ中１ｐｐｍまで低下することができるのが観察された。加水分解を用いずに繰り返された抽出によって、Ｃｒ濃度は８ｐｐｍまで低下されたにすぎない。

【００４０】

【表２】

表２

作業工程	初期	抽出-1	加水分解	抽出-2	抽出-3
NVR中に残存するCrのppm	55	13	5	4	1

【００４１】

（実施例４）

冷却器、加熱マントル、温度制御装置、および磁気撹拌機を備えた１０００ｍＬのフラスコ内で、ＮＶＲ５００ｇおよび２５重量％の$MgSO_4$溶液５０ｇを１００℃まで加熱した。１００℃において溶液が沈降し、２つの層が分離された。ＮＶＲ層に１０％の鉱酸溶液を添加し、内容物を１時間、還流下で加熱した。冷却後に、２５重量％の$MgSO_4$溶液５０ｇを添加し、内容物を１００℃まで加熱した。溶液が沈降して層が分離された後、抽出プロセスをもう一度繰り返した。ＮＶＲ中の最終Ｃｒレベルは１ｐｐｍであった。

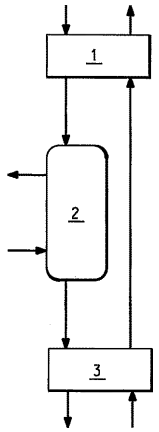
【図面の簡単な説明】

【００４２】

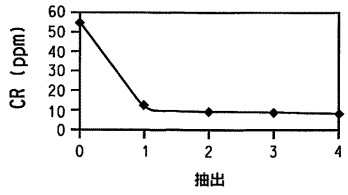
【図１】本発明の１つの実施態様の一般的方法の略図である。ＮＶＲが電解質溶液（１）と接触しており、水抽出性クロムを除去する。次いで、希釈鉱酸溶液（２）を用いてＮＶＲを加水分解する。加水分解されたＮＶＲを、新しい電解質溶液（３）と接触させてもよい。得られたＮＶＲはクロム濃度が低く、燃料として用いられてよい。

【図２】抽出工程だけによるＮＶＲ中の、百万分率単位のクロムの低減を示す。

【図１】



【図２】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US03/28258

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC(7) : B01D 11/00
US CL : 210/634, 638, 749; 42/258
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
U.S. : 210/634, 638, 749, 639, 757, 774, 800, 804, 913; 422/258; 568/342, 344, 832, 835-837

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
non-volatile, residue, chromium, aqueous, electrolyte, cyclohexane, oxidation,, cyclohexanol, cyclohexanone

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X,P	US 6,515,171 A (HIRAI) 04 February 2003, see entire document	1-23

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
16 April 2004 (16.04.2004)	26 APR 2004
Name and mailing address of the ISA/US Mail Stop PCT, Attn: ISA/US Commissioner for Patents P.O. Box 1450 Alexandria, Virginia 22313-1450 Facsimile No. (703) 305-3230	Authorized officer Marian Knode Telephone No. 571-272-1700

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1998)

フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HU,IE,IT,LU,MC,NL,PT,RO,SE,SI,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NI,NO,NZ,OM,PG,PH,PL,PT,RO,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,UZ,VC,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 ラドビック フォダー
アメリカ合衆国 ７７７０８ テキサス州 ビューモント ベガル レーン ６８９５
(72)発明者 ベネット ヘインズ ノバク
アメリカ合衆国 ７７６３０ テキサス州 オレンジ ジョエル ２３２
(72)発明者 ジュールズ チャールズ ジョセフ ペリルークス ジュニア
アメリカ合衆国 ７７７０６ テキサス州 ビューモント ウィンザー パークウェイ ６４４０
(72)発明者 バジャ チャンドラ ストラダー
アメリカ合衆国 １９８０８ デラウェア州 ウィルミントン モネット サークル １４７

Ｆターム(参考) 4D056 AB08 AC21 BA01 CA13 CA18 CA26 CA31 CA33 CA39 DA01
DA06