(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第4018762号
(P4018762)
(45)発行日　平成19年12月5日(2007.12.5)　(24)登録日　平成19年9月28日(2007.9.28)

(51)Int.Cl.		F I		
B01D 17/05	(2006.01)	B01D	17/05	501Z
B01J 23/64	(2006.01)	B01J	23/64	Z
B01J 38/00	(2006.01)	B01J	38/00	301C
C07D 303/32	(2006.01)	C07D	303/32	

請求項の数 7　(全 7 頁)

(21)出願番号　特願平8-219067
(22)出願日　平成8年8月2日(1996.8.2)
(65)公開番号　特開平9-150006
(43)公開日　平成9年6月10日(1997.6.10)
審査請求日　平成15年5月9日(2003.5.9)
(31)優先権主張番号　08/510727
(32)優先日　平成7年8月3日(1995.8.3)
(33)優先権主張国　米国(US)

(73)特許権者　592037848
アルコ　ケミカル　テクノロジー　エルピー
アメリカ合衆国　１９８０７　デラウエア州　グリーンビル，　ケネット・パイク　４００１番　トゥー・グリーンビル・クロッシング，スウィート２３８
(74)代理人　100057922
弁理士　秋沢　政光
(74)代理人　100067242
弁理士　佐竹　章
(72)発明者　トウマス　アイ　エバンス
アメリカ合衆国　ペンシルベニア　１９３４３　グレンモア　リトル　コネストウガ　ロード　８９０

最終頁に続く

(54)【発明の名称】モリブデンエポキシ化触媒分を分離する方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
モリブデン、ナトリウム、および有機物を含むエポキシ化プロセス流からモリブデンエポキシ化触媒分を分離する方法であって、
前記プロセス流から有機物を分離し、
モリブデン分とナトリウム分を含む水性流を採取し、
この採取された流れを、ｐＨ６～９、温度８０℃～沸点においてカルシウム化合物と反応させ、このとき添加ＣａとＭｏとの比を少なくとも１／１とし、
生成される$CaMoO_4$固体を分離する、
ことからなることを特徴とする方法。
【請求項２】
添加ＣａとＭｏとの比が２／１～１００／１である請求項１に記載の方法。
【請求項３】
有機物が灰化によって分離される請求項１に記載の方法。
【請求項４】
モリブデンとナトリウムを含むエポキシ化プロセス流からモリブデンエポキシ化触媒分を分離する方法であって、
前記プロセス流を灰化し、
この灰化工程からの、モリブデン分とナトリウム分を含む水性流を分離し、
この分離された水性流を酸性化して、生成されるCO_2を分離し、残りの溶液を、ｐＨ６

～９、温度８０℃～沸点において、カルシウム化合物と反応させ、このとき添加Ｃａと溶液中のＭｏとの比を少なくとも１／１とし、
生成されるＣａＭｏＯ$_4$ 固体を分離する、
ことからなることを特徴とする方法。
【請求項５】
前記分離された水性流が５よりも小さなｐＨとなるように酸性化される請求項４に記載の方法。
【請求項６】
前記分離された水性流がＨＣｌによって酸性化される請求項４に記載の方法。
【請求項７】
前記ｐＨが７～８である請求項４に記載の方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
オレフィンと有機ヒドロペルオキシドとの触媒反応によるオキシラン化合物たとえば酸化プロピレンの生産は、大きな商業的重要性を有する方法である。一般に、均一モリブデン触媒が使用される。酸化プロピレンとスチレンモノマーとの同時生産のためのオキシラン法（Ｏｘｉｒａｎｅ　Ｐｒｏｃｅｓｓ）は、この技術の例である。
【０００２】
本発明の方法は、前記のエポキシ化プロセス技術における、モリブデンエポキシ化触媒分の分離に関する。
【０００３】
【従来の技術】
酸化プロピレンとスチレンモノマーとの同時生産のための非常に成功した方法は、エチルベンゼンを分子酸素酸化してエチルベンゼンヒドロペルオキシドを生成させること、このヒドロペルオキシドをプロピレンと触媒反応させて酸化プロピレンと１－フェニルエタノールを生成させること、およびこの１－フェニルエタノールを脱水してスチレンモノマーとすること、を含む。この方法に関する基本特許は、米国特許第３，３５１，６３５号である。
【０００４】
前記方法の実施において、エポキシ化反応混合物は、通常未反応プロピレンを蒸留によって分離してから、苛性ソーダ水溶液で処理される。この苛性ソーダ水溶液は、含まれるモリブデン分と反応してモリブデン酸ナトリウムを生成し、かつやはりエポキシ化生成物（ｅｐｏｘｉｄａｔｅ）に含まれる有機不純物たとえば酸およびフェノールと反応するのに必要な量よりも過剰に使用される。たとえば、米国特許第４，４０５，５７２号、第５，２７６，２３５号、および第５，１７１，８６８号明細書を参照されたい。
【０００５】
【発明が解決しようとする課題】
前記の先行技術に含まれる問題は、モリブデン、ナトリウム、および有機物を含む割合に大量の水性プロセス流の発生と、そのような水性プロセス流の廃棄とである。モリブデンの存在が特に面倒なことである。この物質は下水への排出に先立って環境規制を満たすように除去しなければならないからである。
【０００６】
【課題を解決するための手段】
本発明によれば、モリブデン分とナトリウム分、および有機物を含む水性プロセス流がたとえば灰化によって処理され、まず有機物が分離される。灰化工程中、モリブデン分とナトリウム分からなる粒状灰が焼却炉中を焼却炉ガスとともに下方に通過する。灰含有ガスは水と混合することによって冷却され、焼却炉排出流（ｂｌｏｗｄｏｗｎ）が生成される。この排出流は、エポキシ化プロセス流からのモリブデン分をモリブデン酸ナトリウムとして、ナトリウム分を炭酸ナトリウムとして含む水溶液である。この排出流溶液は重金属

モリブデンを含み環境に危険性を与えるため、そのまま排出することはできない。本発明によれば、この水性排出流をたとえばＨＣｌによって酸性化して、炭酸塩が、容易に除去できるCO_2に転換されるようにする。そのあと、実質的に炭酸塩を含まない流れを、本発明に従って慎重に制御した条件下で処理し、含まれるモリブデン分を$CaMoO_4$に転換させる。$CaMoO_4$は溶液から沈殿し、採取される。このあと、含有モリブデン量が大幅に減少した生成水溶液は、最小限の後続処理で廃棄することができて好都合である。

【０００７】

本発明によるモリブデン分の$CaMoO_4$への転換に先立って、灰化のかわりに、他の方法たとえば含水空気（ｗｅｔ　ａｉｒ）酸化あるいはバイオ処理（ｂｉｏｔｒｅａｔｍｅｎｔ）を用いて有機物を除去することができる。この場合、CO_2分離のための前述の酸性化は必要でない。しかし、灰化が有機物分離のための好ましい方法である。

【０００８】

【発明の実施の形態】

本発明によれば、モリブデン触媒分、苛性ソーダ処理からのナトリウム分、および有機物を含む水性エポキシ化流が公知の方法によって灰化される。実質的に完全な有機物の燃焼が達成される。モリブデン分とナトリウム分は水性の焼却炉排出流として採取される。

【０００９】

そのあと、モリブデンおよびナトリウム含有排出流は５よりも小さなｐＨまで酸性化され、適当な攪拌により炭酸塩がCO_2に転換され、CO_2は気化・分離される。ナトリウムは添加された酸のナトリウム塩に転換される。CO_2除去の達成には、温度２５℃～沸点を使用することができる。残留溶解CO_2を最小限におさえるためには、高い温度が好ましい。必要または適当であれば、散布または沸騰法を使用することができる。酸性化とストリッピングによる炭酸塩の転換とCO_2除去は、$CaMoO_4$を生成させる後続の処理において、残留炭酸塩との反応によって$CaCO_3$が生じてカルシウム分の消費量が大きくなるという理由で重要である。

【００１０】

次に、CO_2除去後の酸性化排出流溶液、または他の有機物除去法を用いた場合にこれに相当する水性のモリブデン含有流を処理して、含有モリブデン分を不溶性$CaMoO_4$に転換する。この$CaMoO_4$はろ過によって採取することができる。このステップには、いくつかの臨界的な点がある。溶液のｐＨはＮａＯＨ水溶液の添加によってｐＨ６～９好ましくは７～８に調節される。一般に、カルシウム分は酸性化に使用される酸の塩の形（たとえば酸性化にＨＣｌが使用される場合、$CaCl_2$）で添加されるが、ＣａＯＨまたはＣａＯも使用することができる。

【００１１】

モリブデン分の$CaMoO_4$への十分な転換を達成するためには、添加カルシウムの量を少なくとも１／１のＣａ／Ｍｏとしなければならない。Ｃａ／Ｍｏ比が大きくなると、$CaMoO_4$への転換率が大きくなり、したがってモリブデンの除去百分率が大きくなる。好ましくは２／１～１００／１のＣａ／Ｍｏ比を使用し、さらに好ましくは３／１～１０／１とする。競合不純物たとえば炭酸塩または硫酸塩が存在する場合、大きなＣａ／Ｍｏ比が必要である。

【００１２】

温度も同様に重要な考慮すべき事柄である。モリブデン分の$CaMoO_4$への迅速な転換を進行させるためには、約８０℃から溶液の沸点までの温度を使用する。８０℃以上の温度では、固体$CaMoO_4$は数分間のうちに生成されるが、一般に１５分～数時間で十分である。

【００１３】

溶液のｐＨも同様に重要な変数である。$CaMoO_4$の適当な沈殿が起こるためには、溶液のｐＨが６～９の範囲になければならない。この範囲内でははっきりした最適ｐＨはないように思われる。

【００１４】

本発明によれば、生成される$CaMoO_4$は溶液から容易に沈降する微細な粒子である。固体はデカンテーションまたはろ過またはこれらの方法の組合せによって分離することができる。条件の適当な選択により、水溶液からの９５％よりも多くのモリブデンの除去が達成される。

【００１５】

【実施例】

以下、添付の図面を用いて、本発明をさらに詳しく説明する。焼却炉の水性排出流は、ライン３から導入されるＨＣｌとともに、ライン２から帯域１に導入される。このＨＣｌの量は、生成される溶液のｐＨを約５に下げるのに十分なものである。帯域１の溶液の温度は８０℃よりも高く保つことができ、焼却炉排出流内の炭酸塩分の酸性化の結果として生成される二酸化炭素がライン４から除去される。ストリッピングガスたとえば窒素（図示せず）を帯域１に導入して、CO_2除去を促進することができる。

【００１６】

実質的に炭酸塩を含まない溶液が帯域１からライン５によってフィルター６に送られ、このフィルターにおいて、帯域１で生成される少量の固体が溶液からろ過され、ライン７によって除去される。これらの固体はＭｏ、Ｆｅ、およびＮａの化合物からなり、除去しないと、後続の$CaMoO_4$の生成と沈殿を妨害しうる。

【００１７】

溶液はフィルター６からライン８を通って帯域９に送られる。苛性ソーダ水溶液がライン１０から帯域９への供給流に加えられる。この苛性ソーダ水溶液の量は生成される溶液のｐＨを６～９に増大させるのに十分なものである。また、帯域９への供給流にはライン１１から$CaCl_2$水溶液流も加えられる。$CaCl_2$水溶液流の量は帯域９において少なくとも１／１のＣａ／Ｍｏ化学量論比、好ましくは少なくとも２／１のＣａ／Ｍｏ化学量論比を与えるのに十分なものである。

【００１８】

帯域９においては、溶液温度が約８８℃～沸点に保たれ、滞留時間は１５分以上である。ここで$CaMoO_4$が固体の不溶性沈殿として生成される。帯域９では通常の方法により適当な混合が行われる。

【００１９】

固体含有溶液は帯域９からライン１２を通ってフィルター１３に達し、フィルター１３において、$CaMoO_4$採取のためのライン１４によって固体沈殿物が分離される。モリブデン分含有率が大幅に低下した溶液がライン１５によって採取される。

【００２０】

図面に示す単位部分（ｉｔｅｍ）は下記のいずれかを示すものとすることができる。

【００２１】

１）連続作業システムの場合、各帯域は単位操作を示す。

【００２２】

２）回分作業システムの場合、帯域１と９はバッチ系列におけるステップを示す。

【００２３】

この方法は連続作業とバッチ作業のいずれも可能である。

【００２４】

例

添付の図面を参照しつつ説明する。酸化プロピレンおよびスチレンモノマープロセスからのモリブデン含有流を通常の方法によって灰化し、モリブデンと炭酸ナトリウムからなる排出流を採取した。７ｗｔ％の炭酸ナトリウム、５ｗｔ％の重炭酸ナトリウム、１１００ｗｔｐｐｍのＭｏ、１１００ｗｔｐｐｍのＳ、および１００ｗｔｐｐｍのＦｅを含む排出流をライン２から帯域１に８１６０ｋｇ／ｈｒ（１８０００　ｌｂ／ｈｒ）の流量で供給した。また、３７ｗｔ％のＨＣｌを含む塩酸水溶液流を、ライン３から帯域１に１６２０ｋｇ／ｈｒ（３５８０１ｂ／ｈｒ）の流量で供給し、生成される混合物のｐＨを約５に調節した。帯域１において、溶液の温度を８５℃に保ち、生成されるCO_2をライン４から

４８８ｋｇ／ｈｒ（１０７５　ｌｂ／ｈｒ）の流量で除去した。

【００２５】

実質的に炭酸塩を含まない溶液を帯域１からライン５によってフィルター６に送り、フィルター６において、１００ｐｐｍの固体をライン７によって分離した。これら固体は主としてＭｏ、Ｆｅ、およびＮａ分からなる。

【００２６】

フィルター６からのろ液は、ライン８を通って、ライン１１から導入される４．５ｋｇ／ｈｒ（１０　ｌｂ／ｈｒ）の苛性ソーダ水溶液（５０ｗｔ％ＮａＯＨ）および１３８ｋｇ／ｈｒ（３０５　ｌｂ／ｈｒ）の$CaCl_2$水溶液（４５ｗｔ％$CaCl_2$）と混合して、帯域９に達する。帯域９の混合物は完全に混合し、９０℃に保った。滞留時間は３０分である。帯域９において、供給溶液中のモリブデン分と導入カルシウム化合物との間で反応が起こり、モリブデン酸カルシウムが生成して沈殿した。帯域９からの混合物を、ライン１２によってフィルター１３に送り、フィルター１３において、モリブデン酸カルシウムを溶液からろ過し、ライン１４によって３６ｋｇ／ｈｒ（８０　ｌｂ／ｈｒ）の流量で除去した。ろ液を、ライン１５によって９４１２ｋｇ／ｈｒ（２０７５０　ｌｂ／ｈｒ）の流量で採取した。このろ液は２５ｐｐｍのモリブデンを含む。この流れはそれ以上の処理なしで排出するのに適当である。

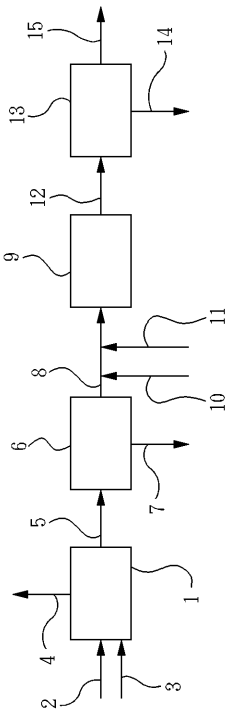
【図面の簡単な説明】

【図１】添付の図面は本発明の実施態様を模式的に示す図である。

【符号の説明】

１　水性排出流を酸性化する帯域
３　ＨＣｌ導入ライン
９　$CaMoO_4$沈殿生成帯域
１０　苛性ソーダ導入ライン
１１　$CaCl_2$導入ライン
１４　$CaMoO_4$採取ライン

【図１】



フロントページの続き

(72)発明者　ステファン　エイチ　ハリス
アメリカ合衆国　ペンシルベニア　１９３４８　ケネット　スクエア　ソルトナー　ドライブ　１０４

審査官　中澤　登

(56)参考文献　特開平０７－００８８０８（ＪＰ，Ａ）
特開平０８－３１１０５３（ＪＰ，Ａ）
特開平０３－０９３７７９（ＪＰ，Ａ）
特開昭５１－０８６００２（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
B01D 17/00-17/12
B01J 21/00-38/74
C07D 301/00-305/14