[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
B01D 11/00 (2006.01)

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03821554.3

[45] 授权公告日 2007 年 12 月 26 日

[11] 授权公告号 CN 100357007C

[22] 申请日 2003.9.9 [21] 申请号 03821554.3

[30] 优先权

[32] 2002. 9.12 [33] US [31] 10/242,546

[86] 国际申请 PCT/US2003/028258 2003.9.9

[87] 国际公布 WO2004/024656 英 2004.3.25

[85] 进入国家阶段日期 2005.3.11

[73] 专利权人 因维斯塔技术有限公司

地址 美国德拉华州

[72] 发明人 L·福多尔 B·H·诺瓦克

J·C·J·小佩里罗克斯

B·C·苏特拉德哈

审查员 秦士魁

[74] 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司

代理人 王 旭

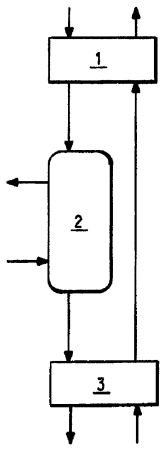
权利要求书 3 页 说明书 5 页 附图 1 页

[54] 发明名称

用于减少由环己烷空气氧化产生的非挥发性残余物中铬的方法

[57] 摘要

本发明公开了一种减少或基本上除去非挥发性残余物中铬的方法，该非挥发性残余物来自某种方法，尤其来自由环己烷氧化方法。



1、一种从非挥发性残余物中分离铬的方法，所述方法包括

通过将含铬的非挥发性残余物与电解质水溶液接触来生成包含有机相和水相的组合物，其中将铬从非挥发性残余物中提取到水相中，随后从有机相中分离水相，并任选重复上述步骤。

2、权利要求1的方法，其中，所述方法在混合-沉降器中进行。

3、权利要求1的方法，其中，电解质水溶液选自$MgSO_4$、$FeCl_3$、$Al_2(SO_4)_3$、$FeSO_4$、Na_2SO_4、K_2SO_4、$(NH_4)_2SO_4$、$CuSO_4$、Mg、Fe、Al、Na、K、NH_4或Cu阳离子的硝酸盐、Mg、Fe、Al、Na、K、NH_4或Cu阳离子的碳酸盐、Mg、Fe、Al、Na、K、NH_4或Cu阳离子的氯化物及其混合物。

4、权利要求1的方法，其中，电解质水溶液包括$MgSO_4$或$FeSO_4$。

5、权利要求1的方法，其中，使用滗析进行分离。

6、权利要求4的方法，其中，电解质水溶液包括约5wt%-35wt%的$MgSO_4$。

7、权利要求4的方法，其中，电解质水溶液包括约15wt%-25wt%的$MgSO_4$。

8、权利要求4的方法，其中，该方法在约20℃-约120℃的温度进行。

9、权利要求4的方法，其中，该方法在约80℃-约100℃的温度进行。

10、权利要求1的方法，其中，所述方法连续进行。

11、权利要求10的方法，其中，非挥发性残余物与电解质水溶液接触约2分钟至约60分钟。

12、权利要求10的方法，其中，非挥发性残余物与电解质水溶液接触约5分钟至约40分钟。

13、权利要求1的方法，其中，该方法进一步包括使用有机相作为燃料。

14、一种水解/分解非挥发性残余物中含铬化合物的方法，所述方法包括将非挥发性残余物与酸化合物反应以生成水溶性的铬盐。

15、根据权利要求14的方法，其中，非挥发性残余物得自于环己烷氧化过程。

16、权利要求14的方法，其中，酸化合物选自0.01-10wt%稀硫酸、0.01-

10wt%稀磷酸和固体酸。

17、权利要求 14 的方法，其中，酸化合物选自 0.2-5wt%稀硫酸、0.2-5wt%稀磷酸和固体酸。

18、权利要求 14 的方法，其中所述方法至少重复一次。

19、权利要求 14 的方法，其中操作温度为约 60℃-约 170℃。

20、一种减少非挥发性残余物中铬成分的方法，所述方法包括，

（a）通过将含铬的非挥发性残余物与电解质水溶液接触来生成包含有机相和水相的组合物，所述有机相包含具有降低量的铬的非挥发性残余物，并且所述水相包含铬，随后从有机相中分离水相和

（b）将所述有机相的非挥发性残余物与水性化合物反应。

21、权利要求 20 的方法，其中至少重复步骤（a）一次。

22、权利要求 20 的方法，其中非挥发性残余物得自于环己烷氧化过程。

23、权利要求 20 的方法，其中步骤（a）在混合/沉降器中进行。

24、权利要求 21 的方法，包括重复(a)和(b)的至少一个直到有机相的非挥发性残余物含有的铬含量等于或小于 1ppm。

25、一种从由有机化合物的氧化反应产生的非挥发性残余物减少铬的方法，所述方法包括：

通过将含铬的非挥发性残余物与第一电解质水溶液接触来生成具有包含非挥发性残余物的有机相和包含铬的水相的第一组合物；

随后从有机相中分离水相，其中所述有机相包含具有降低的铬水平的有机残余物；

用稀酸溶液来水解在非挥发性残余物中的铬化合物；

将所述有机相与第二电解质水溶液相接触以生成包含有机相和水相的第二组合物，所述有机相包含具有进一步降低的铬水平的有机残余物，且所述水相包含铬；以及

将第二组合物的有机相从第二组合物的水相分离。

26、权利要求 25 的方法，其中所述第一电解质水溶液的组成与第二电解质水溶液相同。

27、权利要求 25 的方法，其中所述非挥发性残余物进一步包含至少一种羧酸。

28、权利要求 25 的方法，其中从非挥发性残余物中分离出的铬包含六价铬。

用于减少由环己烷空气氧化产生的非挥发性残余物中铬的方法

发明领域

本发明涉及减少存在于非挥发性残余物（NVR）中铬的方法。更具体地说，本发明涉及减少存在于非挥发性残余物（NVR）中铬的方法，该非挥发性残余物是在通过空气氧化环己烷制备环己醇和环己酮中获得的。

发明背景

非挥发性残余物（NVR），在通过空气氧化环己烷制备环己醇和环己酮中获得，是一种有机和无机化合物的混合溶液，该残余物包括丁酸、戊酸、己酸、6-羟基-己酸、戊二酸、琥珀酸、己二酸、一种或多种这些有机化合物低聚物、包括二乙基己基磷酸（DEHPA）的磷酸有机酯、或包括涉及上述化合物的铬络合物的铬化合物和水。

上述类型的 NVR 是在环己烷氧化方法中作为废液获得的，并通常作为锅炉燃料处理。在锅炉中 NVR 的燃烧可能引起铬随着锅炉烟道气排放。为了保持烟道气中可接受的低浓度铬，需要昂贵的烟气处理。其它处理 NVR 的路线也是昂贵的。

因此，希望有一种方法来显著地减少 NVR 中的铬，使得燃烧后，能产生一种具有可接受的低浓度铬的烟道气。也希望有一种减少 NVR 铬含量的方法，在某种程度上它的有机含量基本上不减少。换句话说，不会产生一种新的有机含量的废液。

在本领域中，用于减少废液中铬的浓度的可使用的技术包括，使用合适的还原剂将六价铬还原成三价铬，并使用合适的沉淀剂沉淀三价铬。US5308501 中描述了一种用于处理重金属溶液的两步法，包括用硫酸亚铁和苛性碱将铬沉淀为氢氧化铬。在 JP57075186 中通过以下方法从废液中除去铬和氟，使用硫酸亚铁、亚硫酸钠或亚硫酸氢钠将六价铬还原成三价铬，并添加氢氧化钙直到铬沉淀。

本领域中众所周知的的是，磷酸、DEHPA 和有机二羧酸与铬形成强络合

物。在络合剂，例如有机二羧酸和 DEHPA 存在的情况下，没有方法能用于铬沉淀。

WO9914179 描述了一种在烃氧化中获得的催化剂和水的混合物中回收催化剂的方法。该方法采用降低温度，或者蒸馏出水分，或者两者均使用。对于 NVR 来说，冷却或蒸发出部分水分会引起一些有机化合物凝固。

US4720592 教导了在环己烷氧化方法中可以使用的催化剂和添加剂也可能残留在 NVR 中。

US2002042722 教导了原地处理含有六价铬和其他金属的地下区域。地下区域的原地处理和补救方法包括使用硫酸亚铁和酸，例如硫酸或磷酸，作为第一反应溶液解络铬并开始将六价铬还原成三价铬。包括过氧化氢和酸的第二反应溶液破坏有机配位体。

DE4336225 描述了一种从储热砖中除去毒性铬酸盐的方法。该方法使用含在硫酸中的硫酸亚铁将六价铬还原成三价铬。本发明的方法不需要将六价铬还原成三价铬。

美国专利 5308501 描述了一种用硫酸亚铁和苛性碱处理重金属溶液，将铬沉淀为氢氧化铬的两步法。该方法没有分解铬配位体。

在本领域中描述的这些方法有许多缺点。当铬催化剂含量在十分之到百分之 ppm 范围内时，在低温下铬将不沉淀。如果蒸去水份， NVR 中的有机成分而不是所希望的铬将发生沉淀。由于 NVR 的复杂组分和物理特性，上述提及的任何一种方法均不能减少或基本上除去 NVR 中的铬。

本发明的目的是提供一种减少或基本上除去铬的方法，同时无需将六价铬还原成三价铬的步骤。

附图简述

附图用于帮助理解本发明。

图 1 是本发明一个实施例的常用方法的示意图。将 NVR 与电解质溶液（1）接触以除去可用水提取的铬。然后用稀无机酸溶液（2）水解 NVR。水解后的 NVR 可以与新鲜的电解质溶液（3）接触。得到的 NVR 具有低的铬浓度，并可用做燃料。

图 2 图解了仅通过萃取步骤 NVR 中铬的减少（ppm）。

发明简述

本发明公开了一种从非挥发性残留物中分离铬的方法，所述方法包括将非挥发性残留物与电解质水溶液接触，随后从有机相中分离液相，并任选重复上述步骤。

一种水解/分解非挥发性残留物中的含铬化合物的方法，包括将非挥发性残留物与酸化合物反应。

另外公开了一种减少在环己烷氧化方法中产生的非挥发性残留物中铬的方法，所述方法包括，（a）将非挥发性残留物与电解质水溶液接触，随后从有机相中分离液相和（b）将来自步骤（a）的非挥发性物与酸化合物反应。

发明详述

本发明是一种减少或基本上除去非挥发性残留物（“NVR”）中铬的方法。本发明的一个实施方案是一种减少或基本上除去非挥发性残留物（“NVR”）中铬的方法，该非挥发性残留物是从环己烷空气氧化获得的。低铬含量的产物可用做燃料。

来自环己烷氧化方法的 NVR 可以包括丁酸、戊酸、己酸、6-羟基-己酸、戊二酸、琥珀酸、己二酸、一种或多种这些有机化合物的低聚物、包括二乙基己基磷酸（DEHPA）的磷酸有机酯、或包括涉及上述化合物的铬络合物的铬化合物和水。

NVR 和水很容易混溶。因此，本发明方法利用含水电解质萃取液来减少非挥发性残留物中的铬。这就不需要将六价铬还原成三价铬的步骤。

在本发明方法中，用稀酸溶液水解存在于 NVR 中的至少一部分铬络合物。该水解有利于通过电解质溶液萃取铬。

水相中存在的电解质令人吃惊地减少了水相中有机化合物的溶解。同时，尽管例如 DEHPA 这样的一些络合剂的存在，水相中存在的电解质也能增加铬在水相的分配，在 NVR 中通常有利于铬在有机相的分配。

适合于本发明的电解质包括，但不限于，$MgSO_4$、$FeCl_3$、$Al_2(SO_4)_3$、$FeSO_4$、Na_2SO_4、K_2SO_4、$(NH_4)_2SO_4$、$CuSO_4$ 及其混合物。也可以使用上述电解质的阳离子的硝酸盐、碳酸盐和氯化物。

电解质水溶液的量对于萃取来说是重要的。电解质水溶液必须包括 5-约 50wt%的电解质盐。例如，可以使用 35wt% $FeSO_4$、或 35wt% $MgSO_4$。

如表 1 所示，如果仅使用电解质溶液进行萃取，从 NVR 中萃取近 100%

的铬是困难的。

在本发明的实验中，发现NVR残留的铬成分（使用电解质水溶液萃取后），通过处理被转化至可萃取的形式，例如用稀酸溶液水解。发现多次萃取步骤和多次水解步骤的数个组合可以将 NVR 的铬含量减少至~1ppm。对于含有低浓度铬的NVR燃烧来说，烟道气含有可接受的低浓度铬。

同样，本发明公开了一种从来自环己烷氧化过程的非挥发性残留物中分离铬的方法，所述方法包括将非挥发性残留物与电解质水溶液接触，随后从有机相中分离水相，并任选重复上述步骤。分离可以通过滗析完成。

本发明方法的另一个实施方案是水解/分解NVR中的铬络合物。由于NVR中的铬盐不但有有机形式，也有无机形式，为了从 NVR 中减少大部分或基本上全部的Cr，需要将有机铬盐（例如，辛酸铬）和 Cr 络合物水解成水溶性 Cr 盐。在约 60℃-约 170℃下，优选在约 80℃-约 100℃下，通过使用稀释的酸进行水解。在水解步骤后，用电解质水溶液进一步萃取NVR。

适合于本发明的酸和酸化合物例如是硫酸、磷酸和诸如 Nafion®的固体酸催化剂。稀释酸，是指酸溶液浓度为约0.1-约10wt%，优选约0.2-约5wt%。

在该方法中，在第一或第二萃取步骤之后，如果能早进行水解步骤，则水解会是更有效的。如果重复萃取，该方法能促进铬的减少或除去。

实施例

在下面的实施例中，在将两个可分离的相分离后，使用购自the Thermo Jarrel Ash Corporation 的IRIS型的Inductively Coupled Plasma （ICP）分析样品以检测Cr。

对比实施例A

NVR（200g）与 20g 水剧烈混合，然后转入到分液漏斗并进行相分离。在静置24小时后，观察不到分离层。得出结论，仅通过水萃取不可能减少NVR中的铬。

实施例1

除使用 25wt%的 $MgSO_4$ 溶液代替水之外，重复对比实施例 A。在短时间后，出现两层并将下面的水层滗析。根据通过 ICP 对水溶液样品的 Cr 分析，来自 NVR 的 55%的 Cr 被萃取到 $MgSO_4$ 溶液中。使用电解质溶液代替水可以减少NVR中的Cr浓度。

实施例2

重复实施例1，用相似条件连续萃取4次。在每个步骤中所除去铬的量示于表1中。

在4次萃取后，大约80%最初存在于NVR中的铬被除去。

表1

萃取步骤数	0	1	2	3	4
残留在NVR中的Cr ppm	50	13	9	8	8

实施例3

为了从NVR中除去所有的或几乎所有的Cr，将有机铬盐和Cr络合物水解为水溶性Cr盐。在安装有加热套、磁性搅拌器、回流冷凝器和温度控制仪的500ml玻璃反应器中，加热200gNVR至100℃并用10ml的50 wt%-磷酸处理。在100摄氏度下搅拌1小时后，冷却NVR至室温并用电解质溶液处理以除去Cr。结果列于表2中。给出了每步骤之后Cr的浓度。

发现通过使用水解步骤，NVR中的Cr含量可以降低至1ppm。通过重复萃取而没有水解，Cr浓度仅能降低至8ppm。

表2

操作步骤	起始	萃取-1	水解	萃取-2	萃取-3
残留在NVR中的Cr ppm	55	13	5	4	1

实施例4

在安装有冷凝器、加热套、温度控制仪、和磁性搅拌器的1000ml烧瓶中，加热500gNVR和50g25wt%的$MgSO_4$溶液至100摄氏度。在100℃下，静置溶液，且溶液分离成两层。向NVR层中添加10%的无机酸溶液并在回流的条件下将该组分加热1小时。冷却后，添加50g25wt%的$MgSO_4$溶液并将该组分加热到100℃。在将溶液静置并分层后，再重复萃取过程一次。NVR中最终Cr的含量为1ppm。

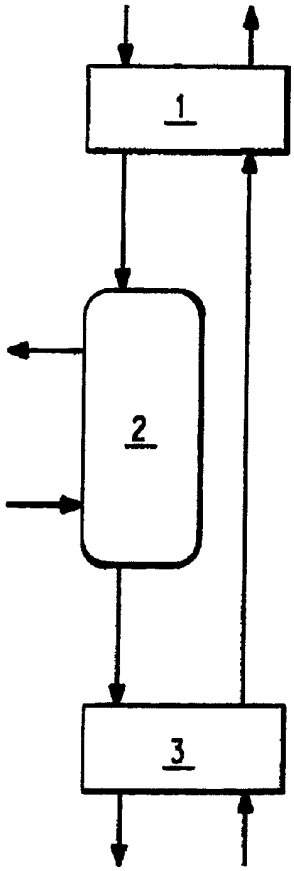


图 1

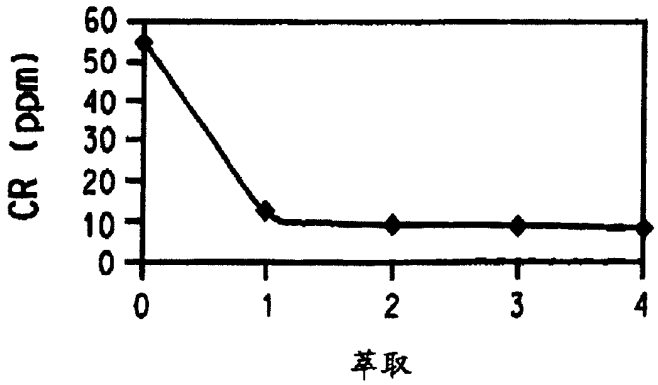


图 2