

申請日期： 82.1.21	IPC分類
申請案號： 82103586	202F1/26

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

200306952

一、 發明名稱	中文	用於氯鹼電解之含一般鹽類之廢水處理
	英文	Treatment of waste water containing common salt for use in chlor-alkali electrolysis
二、 發明人 (共3人)	姓名 (中文)	1. 齊喬根 2. 沃爾那 3. 史杜米
	姓名 (英文)	1. Jurgen HEUSER 2. Werner VERHOEVEN 3. Domien SLUYTS
	國籍 (中英文)	1. 2. 3.
	住居所 (中文)	1. 德國卡瑞城米克街29a號 2. 比利時卡門城伊帕街3號 3. 比利時哈文城伊瑞街4號
	住居所 (英文)	1. Minkweg 29a, 47803 Krefeld, Germany 2. Epiceadreef 3, 2920 Kalmthout, Belgium 3. Elzenlaan 4, 2940 Hoevenen, Belgium
三、 申請人 (共1人)	名稱或姓名 (中文)	1. 德商拜耳廠股份有限公司
	名稱或姓名 (英文)	1. Bayer Aktiengesellschaft
	國籍 (中英文)	1. 德國 DE
	住居所 (營業所) (中文)	1. 德國利佛可生城拜耳工業區D 51368 (本地址與前向貴局申請者相同)
	住居所 (營業所) (英文)	1. D 51368 Leverkusen, Bayerwerk, Federal Republic of Germany
	代表人 (中文)	1. 白羅夫 2. 羅勞斯
	代表人 (英文)	1. Dr. Rolf Braun 2. Dr. Klaus Reuter



一、本案已向

國家(地區)申請專利

申請日期

案號

主張專利法第二十四條第一項優先權

德國 DE

2002/02/22

10207442.9

有

二、☐主張專利法第二十五條之一第一項優先權：

申請案號：

無

日期：

三、主張本案係符合專利法第二十條第一項☐第一款但書或☐第二款但書規定之期間

日期：

四、☐有關微生物已寄存於國外：

寄存國家：

寄存機構：

寄存日期：

寄存號碼：

無

☐有關微生物已寄存於國內(本局所指定之寄存機構)：

寄存機構：

寄存日期：

寄存號碼：

無

☐熟習該項技術者易於獲得, 不須寄存。

五、發明說明 (1)

發明所屬之技術領域

本發明有關一種處理廢水之方法，其係於特定順序下進行酸化、萃取、鹼化及汽提步驟，以得到可直接使用於氯鹼電解之一般鹽類水溶液。

5

先前技術

許多化學方法皆會產生含有一般鹽類之廢水。用以製造聚碳酸酯之界面縮聚方法、碳酸二苯酯製造、及界面縮聚方法係為該種方法之實例。許多其他化學反應亦直接或
10 間接生成一般鹽類。(參照例如 Schnell, "聚碳酸酯之化學及物理學 (Chemistry and Physics of Polycarbonates)", Polymer Reviews, Volume 9, Interscience Publishers, New York, London, Sydney 1964, p.33 以下)。

為純化此等廢水，已知有許多方法。該等已知方法之
15 實例係包括活性碳吸附、蒸餾、萃取及臭氧分解。雖然經純化之廢水已除去大部分雜質，但該廢水仍因為殘留有一般鹽類而不適於導入環境中。特別有問題的是例如將廢水導入可能仍作為飲水供應源之新鮮水區域。

因此產生了如何較有效地消除此等廢水之問題。其中
20 一種解決方式係將此等廢水使用於氯鹼電解中。此意謂著，第一，環境不會被鹽所污染，第二，可節省資原，因此亦可節省原料成本。

然而，僅有實質上僅含氯陰離子之廢水適用於氯鹼電解中。含有其他陰離子及有機雜質之廢水因此需預先進行

五、發明說明(2)

適當之處理。

例如，由聚碳酸酯或碳酸二芳酯製造所產生之廢水除了 2 至 20% 之一般鹽類濃度之外，亦含有來自光氣水解之碳酸根。除了此等無機鹽類，亦含有有機雜質。因此，
5 仍含有酚或雙酚、觸媒及溶劑之殘留物。所有此等雜質皆需減至最少，才可能使用於氯鹼電解中。

由 EP A1 0 396 790 得知，稀溶液可藉反應性萃取步驟處理，以得到特定成份之可再循環濃縮物。然而，並未針對所形成之所有溶液流揭示完整之解決方案。而且，並未提及含有一般鹽類之廢水流使用於氯鹼電解的可能純化方法。
10

熟習此項技術者亦已知藉物理性萃取步驟進行處理之類似方法。(參照例如 Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, 第 B3 冊，第 6.3 至 6.6 頁)。然而，僅有稀廢水流藉萃取方法純化，將雜質轉化成較濃縮之溶液，以便於更簡易或平價地將其丟棄。
15

由 DE-A 195 10 063 得知來自反應而含有一般鹽類之廢水(例如，自得聚碳酸酯或碳酸二苯酯合成之界面縮聚方法的廢水)可在酸化之後藉反應性萃取處理，以得到適於導入環境中之溶液。亦指出此溶液可在適當地濃縮之後，使用於氯鹼電解。然而，所述方法不適於直接提供使用於氯鹼電解中的溶液。在經過此種方法之後仍存在之有機殘留物含量亦於濃縮步驟期間濃縮，因此該溶液會變得不適用於氯鹼電解。即使是可藉由此種已知方法製得而不
20

五、發明說明(3)

需要濃縮之溶液，有機殘留物之含量仍然太高，致使該溶液無法使用於目前氯鹼電解所使用之較佳隔膜方法中。因此，DE-A 195 10 063 僅揭示 COD 值較佳<100 ppm 之廢水，或在實施例中至少 34 ppm 者。此等廢水不適用於氯鹼電解。

此等用於處理程序廢水之已知方法因此無法直接產生適用於氯鹼電解而含一般鹽類之溶液，尤其是使用隔膜方法時。亦無證據顯示其可藉由目前技術得到可直接使用於氯鹼電解之鹽溶液。

10

發明內容

因此，本發明之目的係提供一種改良之廢水處理方法，其產生適於直接使用於氯鹼電解之含一般鹽類的溶液。

15 本發明另一目的係提供一種廢水處理方法，其儘可能完全使用部分料流，以得到最低可能量之廢棄物。

熟習此項技術者已知此等及其他目的係藉著使廢水以特定順序進行酸化、萃取、鹼化及汽提步驟而達成。

20

實施方式

現在意外地發現含有一般鹽類之程序廢水實際上可經處理，使得殘留之一般鹽類溶液可直接使用於氯鹼電解。本發明方法中，該程序廢水係使用 HCl 酸化、脫氣並使用有機溶劑萃取。之後將水相調鹼，使用蒸汽進行汽提。

五、發明說明（4）

本發明方法與先前技術已知之方法比較之下，達成數項顯著之優點。

首先，根據本發明進行處理之後所得之鹽溶液可直接使用於電解。不需要濃縮。若為隔膜電解，則不再需要鹽

5 純化，且水可再循環。

本發明方法之第二項優點係減少鹽及水量。

當來自碳酸二苯酯製造之廢水根據本發明進行處理時，以雜質形式存在於廢水中之碳酸二苯酯殘留物於萃取期間轉化成酚。

10 本發明另一項優點係包括重新使用經萃取之酚於合成反應中作為原料之能力、對環境有益之少量殘留廢水、及在不使用供反應性萃取使用之成份的情況下進行該程序。

經處理之廢水中所達成之化學需氧量低於 30 ppm，因此低於 COD 方法的應用極限。因此，無法準確測定該
15 值，但該值極低。此外，酚類雜質之含量<1 ppm，酚<0.3 ppm，雙酚低於偵測極限，觸媒殘留物<1 ppm，而有機溶劑<1 ppm。

本發明方法中，來自該反應之廢水先使用 HCl 酸化，以使用市售 37%酸水溶液為佳，直至 pH 由約 1 至約
20 5，以由約 3 至約 4 為佳，而約 3 最佳。該碳酸酯因此轉化成碳酸，以氣體形式逸出。可回收碳酸，以於重整器中轉化成 CO。酚類陰離子亦轉化成對應之游離酚類化合物。

酸性溶液隨之與萃取劑接觸。可使用非極性有機溶劑

五、發明說明(5)

- 諸如二氯甲烷、氯苯或兩者之混合物、MIBK(甲基·異丁基酮)或醚(以二氯甲烷、氯苯或兩者之混合物為佳)作為萃取劑。或可使用溶解於惰性非極性有機溶劑(例如石油餾份諸如 Shell-Sol AB)中之不可溶鹼(以長鏈三級安諸如
- 5 阿列明(alamine)或三異辛基胺為佳，尤其是三異辛基胺)作為反應性萃取劑。然而，以使用惰性有機溶劑之物理性萃取為佳。此萃取期間，該酚類化合物及其他有機化合物係自水溶液移除。此萃取係分數個(以 4 至 10 為佳)步驟進行。此時可使用混合器-澄清器或萃取管柱，以萃取管
- 10 柱為佳，而脈衝充填或篩盤式管柱最佳。(參照例如 Perry's Chemical Engineering Handbook, McGraw Hill, New York, 1999, 15-44 至 15-46)。有機相對水相之比例通常期望係由約 5:1 至約 1:5，以由約 3:1 至約 1:3 為佳，而約 1:2 更佳。
- 15 所得之有機萃取相隨之再次使用濃度由約 1 至約 30%(以由約 5 至 20%較佳)NaOH 之氫氧化鈉水溶液萃取。鹼-水相萃取劑之用量遠低於酸性溶液之萃取劑，以於鹼-水相中達到最高可能酚鹽濃度。氫氧化鈉水溶液對有機相之比例由約 1:50 至約 1:1000，以由約 1:400 至約
- 20 1:1000 為佳，即足以進行氫氧化鈉水溶液萃取。然而，準確比例係視酚於欲處理之有機相中的濃度而定，因為此係反應性萃取，其中每莫耳酚使用約 1.1 至 1.5 莫耳之 NaOH，以 1.2 至 1.3 為佳，而 1.25 莫耳最佳。是故，氫氧化鈉之量需配合各情況下於有機相中之酚濃度。為可達

五、發明說明(6)

到可相溶混之比例(於 1:50 至 1:1000 之比例下不存在)，循環氫氧化鈉溶液，以使循環之氫氧化鈉溶液相對於有機相之實際比例約 1:10。自所循環之氫氧化鈉溶液移除部分料流。所移除之氫氧化鈉溶液各由新鮮鹼液置換。所移
5 除之部分料流相對於經萃取之有機相的定量料流之比例此時係對應於前述比例。此情況下所得之水性萃取液可進一步處理，以回收酚。

本發明較佳具體實例中，使用氫氧化鈉溶液之再萃取係分兩階段進行。第一萃取步驟中，如前文所述使用水性
10 氫氧化鈉/酚鹽溶液進行萃取，所使用之溶液係自第二萃取步驟取出之部分料流所形成，添加額外量之 NaOH 以重新建立 1 至 30%之濃度，以由 5 至 20% NaOH 為佳。在第一階段形成之部分料流係直接進料至酚回收處，來自第二並段而為對應量之氫氧化鈉溶液係以新鮮鹼液形式送
15 回，添加額外量之 NaOH 以重新建立 1 至 30%之濃度，以由 5 至 20% NaOH 為佳。第二萃取步驟中，如前文所述，使用濃度由 1 至 30%(以由 5 至 20%為佳) NaOH 之 NaOH 進行萃取，所取出之部分料流以新鮮鹼液及此部分料流置換，添加額外量之 NaOH 以重新建立 1 至 30%之
20 濃度，以由 5 至 20% NaOH 為佳，進料至第一階段以作為新鮮之萃取劑。就自第一階段取出之部分料流而言，得到經濃縮之酚鹽鹼水溶液，藉由單純使用 HCl 中和而自其形成兩相。此兩相可於簡易分離容器中分離。如此，得到含有約 90%之酚的上層相。此酚或可再次使用於合成

五、發明說明(7)

(例如 DPC)或可丟棄。另一相係為一般鹽類水溶液，其稍含有酚，送回欲進行處理之反應廢水中。

5 酚類化合物於該有機相中之含量藉此再次萃取而降低至低於 1 ppm。依此方式去除酚類化合物之有機相送回至作為萃取劑之反應廢水的萃取中。該雙階再萃取可設計成例如逆流萃取形式。此等再萃取以於 Perry's Chemical Engineering Handbook, McGraw Hill, New York, 1999, 15-22 至 15-29 所描述類型之混合器-澄清器中進行為佳。

10 所萃取之含有一般鹽類的程序廢水大體上不含酚及其他有機化合物，現在使用任何濃度(例如 1 至 50% NaOH)之氫氧化鈉水溶液鹼化至 pH 為 7 至 13，以由 8 至 12 為佳，於汽提塔中使用由 1 至 4 巴(由 2 至 3 為佳，而約 2.5 巴最佳)之蒸汽汽提。(參照例如 Perry's Chemical Engineering Handbook, McGraw Hill, New York, 1999, 13-15 68 至 13-75 中"共沸蒸餾")。蒸汽量相對於欲汽提之溶液量的比例通常係由約 1 至約 5，以由約 2 至約 4 為佳，而約 3 至 3.5 比約 100 最佳。此步驟中，同時移除觸媒及殘留溶劑。來自該管柱之頂部氣體因此含有觸媒及殘留溶劑。此等氣體經冷凝，可送回至該合成反應中。底部產物
20 係為純一般鹽類溶液，其此時可直接使用於氯鹼電解。

經此方式處理之一般鹽類溶液中殘留有機物之含量 <0.3 ppm，以 <0.1 ppm 為佳，已無法測得雙酚及觸媒殘留物。殘留有機溶劑含量 <1 ppm，以 <0.1 ppm 為佳。

除了另有陳述，否則本發明方法中所有步驟皆於低顧

五、發明說明(8)

情況所使用之溶劑的最低沸點之溫度及大氣壓下進行。然而，視需要，若壓力視情況調整，則亦可於高於此等溫度之溫度下進行該等步驟。

圖 1 及 2 用以明確地說明本發明方法及再萃取，但不
5 限制本發明之標的。

實施例

以下實施例係用以說明本發明，而非限制。

實施例 1

10 製造碳酸二苯酯產生之含有 200 ppm 酚、30 ppm 乙基吡啶(EPP)、2 ppm 碳酸二苯酯及 0.25%碳酸鈉的廢水使用下文詳述之方法進行處理。

98 公斤廢水使用 2 公斤 37%鹽酸調至 pH4，且脫氣。碳酸根離子之殘留濃度低於 200 ppm。

15 此溶液隨之於 5 米長度、0.05 米直徑且具有 50 片篩板之萃取管柱中，使用一半量(重量比)之二氯甲烷進行萃取。

於萃取管柱中進行處理後的廢水中酚濃度<200 ppb。廢水對萃取劑(二氯甲烷)之比例係為 2:1。

20 形成之 50 公斤溶劑(含有 400 ppm 酚及 4 至 5 ppm 碳酸二苯酯)隨之使用 250 克 20%氫氧化鈉溶液於 2 混合器-澄清器中以逆流方法進行再萃取。再萃取液使用 241 克 37% HCl 中和。分離此溶液，產生 19 克有機相(95%酚)及 493 克 pH4 之水相(1%酚)。該 493 克水相送回位在萃取開

五、發明說明（9）

始處之新鮮廢水中。50 公斤經純化而含溶劑之水送回該萃取程序。

100 公斤來自萃取之經萃取反應廢水隨之於汽提器中於 2.5 巴下使用 3.15 公斤蒸汽汽提。1.03 公斤含有 EPP 及二氯甲烷的水成為塔頂餾出物，其可送回該合成內。塔底餾出物為 102.3 公斤一般鹽類之水溶液，含有 15 至 18%一般鹽類及<1 ppm EPP 及<1 ppm 二氯甲烷。

COD 係為 28 ppm，因為該方法之靈敏度不足以測量更低水平，故之後即無法再現性地測量。溶液之高 NaCl 含量亦導致高讀數，故實際 COD 極低。

雖已於前文計對說明目的而描述本發明，但已知該細節皆僅用以說明，熟習此項技術者可在不偏離本發明精神及範疇下進行改變，本發明範圍可受限於申請專利範圍。

15 圖式簡單說明

圖 1 及 2 係為說明本發明方法之程序流程圖。

四、中文發明摘要（發明之名稱：

用於氯鹼電解之含一般鹽類之廢水處理

一種含有一般鹽類之廢水於特定順序下藉由酸化、萃取、鹼化及汽提步驟進行處理，以得到可直接使用於氯鹼電解之一般鹽類水溶液。

英文發明摘要（發明之名稱： Treatment of waste water containing common

salt for use in chlor-alkali electrolysis

Waste water containing common salt is treated by a specific sequence of acidification, extraction, alkalization and stripping steps to obtain an aqueous common salt solution which can be used directly in chlor-alkali electrolysis.

六、申請專利範圍

- 1、一種純化廢水之方法，該廢水係含有氯化物、至少一種酸、鹼或溶劑殘留物，該方法係包含
 - a) 將該廢水酸化，
 - b) 萃取經酸化之廢水，
 - 5 c) 將 b) 所得之萃取液鹼化，及
 - d) 汽提自 c) 所得之鹼萃取液。
- 2、如申請專利範圍第 1 項之方法，其中欲純化之廢水係自製造聚碳酸酯或碳酸二苯酯之界面縮聚方法產生。
- 3、如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該廢水中所含之
10 任何碳酸根皆先藉由酸化及脫氣而移除。
- 4、如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該欲處理之廢水中所含的任何酚類或其他有機化合物皆藉由使用溶劑萃取而移除。
- 5、如申請專利範圍第 1 項之方法，其中酸係於反應性萃
15 取中使用鹼萃取而移除。
- 6、如申請專利範圍第 1 項之方法，其中萃取係於一管柱中進行。
- 7、如申請專利範圍第 1 項之方法，其中任何酚類化合物皆藉由使用鹼水溶液再次萃取有機萃取劑，隨之將再萃取
20 液水溶液中中和而回收。
- 8、如申請專利範圍第 7 項之方法，其中該再萃取係於一混合器-澄清器中進行。
- 9、如申請專利範圍第 7 項之方法，其中該再萃取係根據逆流原理進行。

六、申請專利範圍

10、如申請專利範圍第 7 項之方法，其中任何再萃取皆係分兩階段進行。

● 裝

訂

線 ●

程序流程圖：

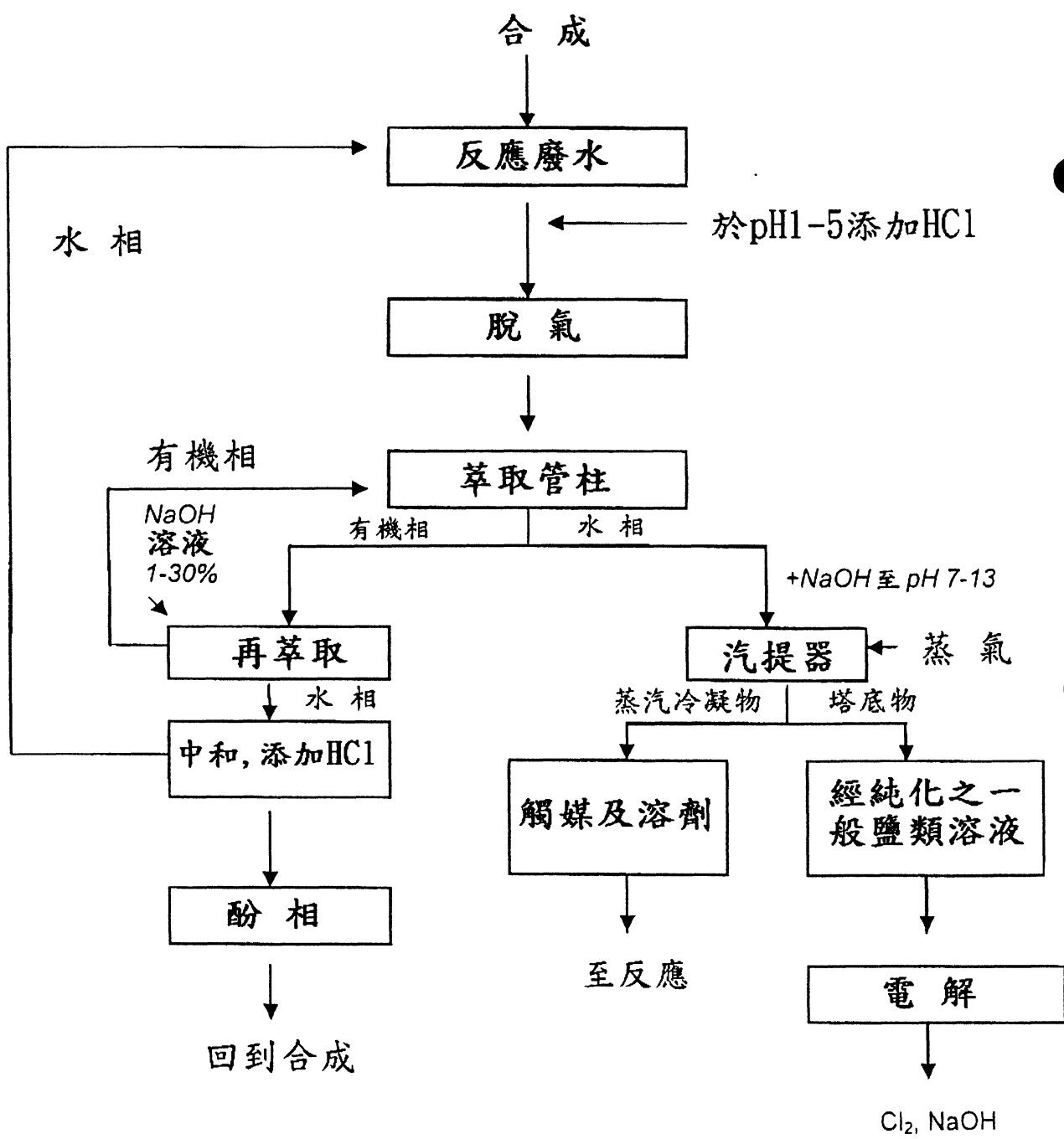


圖 1

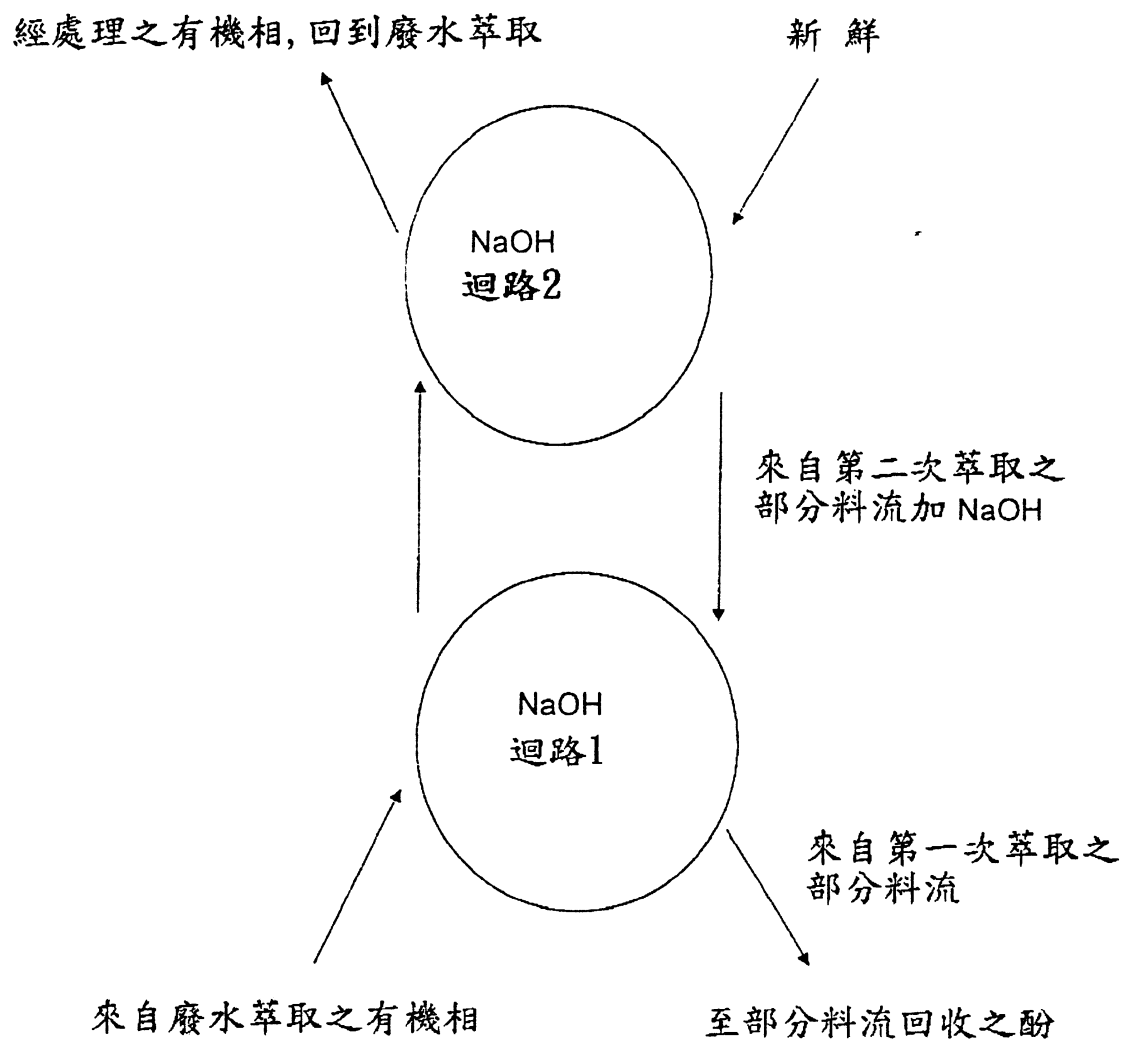


圖 2

(一)、本案指定代表圖為：第1圖

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：

無

本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的
化學式：

無