



(21)申請案號：104111018

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 04 月 02 日

(51)Int. Cl. : C02F1/66 (2006.01)

C02F1/44 (2006.01)

C02F101/34 (2006.01)

(30)優先權：2014/04/08 美國

61/976,808

(71)申請人：英威達技術有限公司 (盧森堡) INVISTA TECHNOLOGIES S.A.R.L. (LU)
瑞士(72)發明人：麥當諾 芬巴 G MCDONNELL, FINBAR G. (GB)；葛活 朗諾喬依 GOHO,
RONOJOY (GB)；沃德洛普 克力斯坦 J WADROP, KRISTAN J. (GB)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：43 項 圖式數：2 共 26 頁

(54)名稱

純工廠廢水的純化及回收

PURE PLANT WASTE WATER PURIFICATION AND RECYCLE

(57)摘要

本發明揭示純化來自純對苯二甲酸(PTA)製造工廠之水性廢物流及將該純化水回收至該 PTA 工廠中之方法。特定言之，提供處理由純工廠母液溶劑萃取製程產生之水性溶離液流之方法，其係藉由用鹼提高該水性物流之 pH，過濾該調節流；及使該過濾流與逆滲透單元接觸以形成去礦物質水流。用鹼提高該水性物流之 pH 將可溶金屬鹽轉化為不可溶化合物，同時亦將可溶及不可溶有機酸轉化為相應酸鹽。該過濾器可為標準超過濾膜，其移除不可溶金屬化合物及其他剩餘不可溶組分。該逆滲透單元移除包括鈉鹽之有機酸鹽，同時平衡該 pH。

Disclosed are methods for purifying aqueous waste streams from a pure terephthalic acid (PTA) manufacturing plant and recycling of the purified water back into the PTA plant. Specifically, provided is a process for treating an aqueous eluent stream generated by a pure plant mother liquor solvent extraction process by raising the pH of the aqueous stream with an alkali, filtering the adjusted stream; and contacting the filtered stream with a reverse osmosis unit to form a demineralized water stream. Raising the pH of the aqueous stream with an alkali converts the soluble metal salts to insoluble compounds, while also converting both soluble and insoluble organic acids to the corresponding acid salts. The filter can be a standard ultrafiltration membrane, which removes the insoluble metal compounds and other remaining insoluble components. The reverse osmosis unit removes organic acid salts, including sodium salts, while balancing the pH.

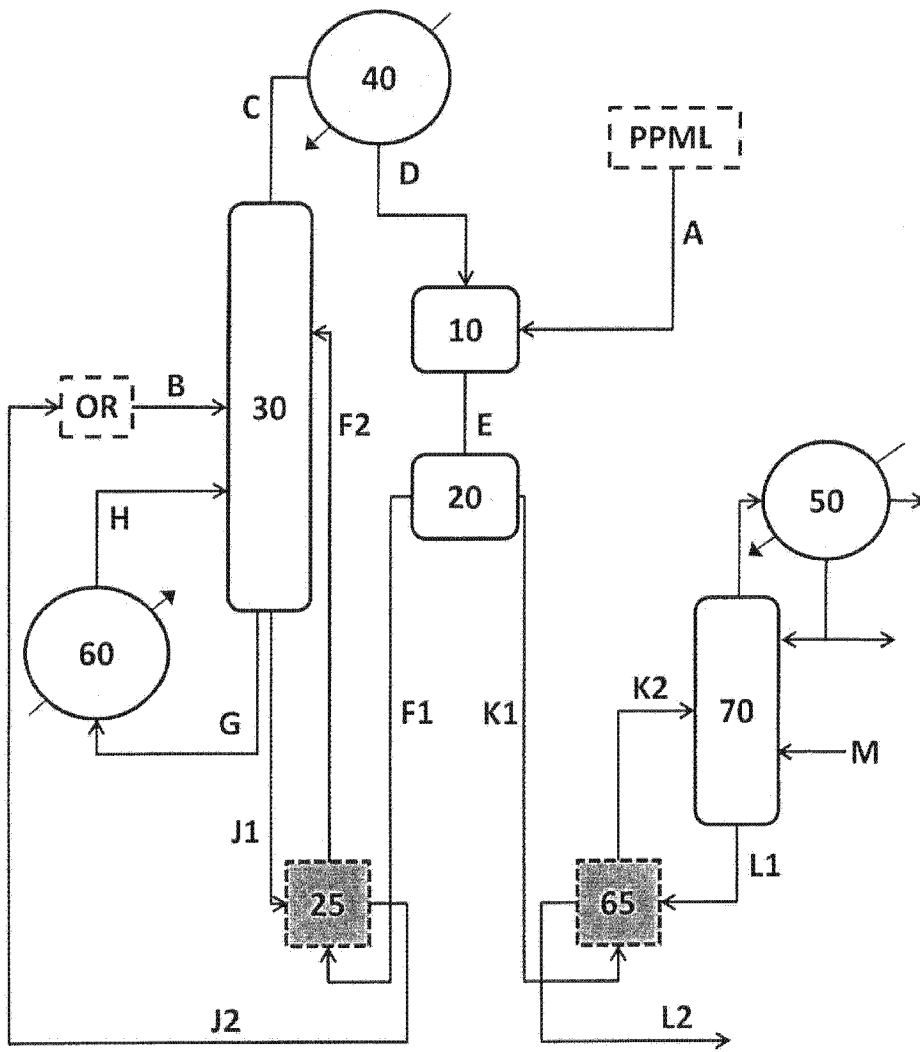


圖1

- 10 . . . 混合器
- 20 . . . 傾析器
- 25 . . . 熱交換器
- 30 . . . 蒸餾塔
- 40 . . . 冷凝器
- 50 . . . 冷凝器
- 60 . . . 再沸器
- 65 . . . 熱交換器
- 70 . . . 回收塔
- A . . . PPML 流
- B . . . 含液體及/或蒸氣之物流
- C . . . 來自蒸餾塔之物流
- D . . . 冷凝流
- E . . . 混合物流
- F1 . . . 有機物流
- F2 . . . 有機物流
- G . . . 物流
- J1 . . . 乙酸流
- K1 . . . 水性物流
- K2 . . . 水性物流/水相/水相流
- L1 . . . 加熱排水
- L2 . . . 水性溶離液流
- M . . . 物流

發明摘要

※ 申請案號：104111018

※ 申請日：104. 4. -2

※IPC 分類：C02F 1/66 (2006.01)

C02F 1/44 (2006.01)

C02F 1/34 (2006.01)

【發明名稱】

純工廠廢水的純化及回收

PURE PLANT WASTE WATER PURIFICATION AND RECYCLE

【中文】

● 本發明揭示純化來自純對苯二甲酸(PTA)製造工廠之水性廢物流及將該純化水回收至該PTA工廠中之方法。特定言之，提供處理由純工廠母液溶劑萃取製程產生之水性溶離液流之方法，其係藉由用鹼提高該水性物流之pH，過濾該調節流；及使該過濾流與逆滲透單元接觸以形成去礦物質水流。用鹼提高該水性物流之pH將可溶金屬鹽轉化為不可溶化合物，同時亦將可溶及不可溶有機酸轉化為相應酸鹽。該過濾器可為標準超過濾膜，其移除不可溶金屬化合物及其他剩餘不可溶組分。該逆滲透單元移除包括鈉鹽之有機酸鹽，同時平衡該pH。

【英文】

Disclosed are methods for purifying aqueous waste streams from a pure terephthalic acid (PTA) manufacturing plant and recycling of the purified water back into the PTA plant. Specifically, provided is a process for treating an aqueous eluent stream generated by a pure plant mother liquor solvent extraction process by raising the pH of the aqueous stream with an alkali, filtering the adjusted stream; and contacting the filtered stream with a reverse osmosis unit to form a demineralized water stream. Raising the pH of the aqueous stream with an alkali converts the soluble metal salts to insoluble compounds, while also converting both soluble and insoluble organic acids to the corresponding acid salts. The filter can be a standard ultrafiltration membrane, which removes the insoluble metal compounds and other remaining insoluble components. The reverse osmosis unit removes organic acid salts, including sodium salts, while balancing the pH.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（1）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

10	混合器
20	傾析器
25	熱交換器
30	蒸餾塔
40	冷凝器
50	冷凝器
60	再沸器
65	熱交換器
70	回收塔
A	PPML流
B	含液體及/或蒸氣之物流
C	來自蒸餾塔之物流
D	冷凝流
E	混合物流
F1	有機物流
F2	有機物流
G	物流
J1	乙酸流
K1	水性物流
K2	水性物流/水相/水相流
L1	加熱排出水
L2	水性溶離液流
M	物流

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

(無)

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】

純工廠廢水的純化及回收

PURE PLANT WASTE WATER PURIFICATION AND RECYCLE

【技術領域】

本發明係關於純化來自純對苯二甲酸(PTA)製造工廠之水性廢物流及將純化水回收至PTA工廠中之方法。本發明亦係關於新穎水性廢物流及純化水流組合物。

【先前技術】

廣泛生產及使用聚(對苯二甲酸伸乙酯) (PET)樹脂，例如在飲料及食物容器、熱成形應用、織物中及作為工程樹脂。PET為由乙二醇及對苯二甲酸(或對苯二甲酸二甲酯)形成之聚合物。一般必須合成對苯二甲酸(1,4-苯二甲酸)用作反應物。作為用於PET生產之反應物所需之對苯二甲酸為稱為「純化對苯二甲酸」(PTA)之對苯二甲酸形式，其一般含有超過99.99重量%之對苯二甲酸及小於25 ppm之4-羧基苯甲醛(4-CBA)。

在商業規模上，一般在兩階段製程中製備適用於PET生產之純化對苯二甲酸(PTA)，該製程包含對二甲苯氧化繼之以粗氧化產物純化。首先，氧化(例如，用空氣)對二甲苯來提供粗對苯二甲酸(CTA)，諸如Saffer等人之美國專利第2,833,816號中所描述，其以引用之方式併入本文中。一般在包含脂族羧酸(例如乙酸)之溶劑中且在金屬催化劑(例如鈷或錳鹽或化合物)存在下進行氧化反應。

接著純化此氧化反應所產生之粗對苯二甲酸，因其通常受諸如4-羧基苯甲醛、對甲苯甲酸之雜質及各種使對苯二甲酸呈淡黃色之有色

雜質污染。除至少一種物理程序(例如結晶、清洗等)之外，CTA純化通常還需要至少一種化學轉化。一種常見化學轉化為CTA氫化，其可將CTA中之主要雜質中之一者4-羧基苯甲醛轉化為較容易移除之對甲苯甲酸。因此，一般將CTA溶解於水中且在第VIII族貴金屬氫化催化劑(例如負載型鉑或鈀催化劑)存在下對其進行氫化作為純化第一步。藉由一或多種物理程序回收純化對苯二甲酸。舉例而言，一般經由自水結晶產物來獲得PTA，因為大部分雜質(包括對甲苯甲酸、乙酸)及少量對苯二甲酸殘留在溶液中。PTA可藉由諸如過濾或離心之方式回收且經清洗以得到所需純材料。剩餘溶液稱為「純工廠母液」(PPML)。

生產純化對苯二甲酸之後剩餘之PPML一般包含一定濃度之雜質。儘管在商業規模上PPML可經處理以作為排出水釋放，但宜純化且回收PPML用於生產更多對苯二甲酸。另外，雜質通常包括可回收及純化之粗對苯二甲酸，以及易於轉化成對苯二甲酸之對甲苯甲酸。使用溶劑萃取回收此等溶解之有機酸稱為純工廠母液溶劑萃取(PPMLSX)。來自PPMLSX之水性溶離液不適於不經進一步處理而在PTA工廠內直接回收或直接供應至基於逆滲透(RO)之技術，諸如習知地用於水之淡化的彼等技術。

水處理為全球範圍內所有行業日益增長之問題，尤其在缺少淡水之區域。目前，大部分PTA工廠使用去礦物質水以使用「單程」模式純化產物。「單程」意謂採用極少水或不採用水之回收；其中製程中所用之大部分水作為液體排出物排放。與處理水相關之成本逐漸增加且藉由採用較佳之水回收技術；可減少PTA工廠之總操作成本同時使其更加環保。

【發明內容】

PPMLSX製程允許自PPML回收大部分有機酸。在此情況下，該

製程產生水性廢物流，其結合了氧化及純化製程步驟兩者之大部分水性輸出物，其回收將提供潛在環境及經濟益處。由PPMLSX製程產生之水性物流不適於在PTA工廠中直接回收，因為其含有一些可溶有機酸及金屬鹽，以及懸浮之有機酸固體。另外，PPMLSX製程之較佳操作溫度範圍與前述雜質之存在之組合意謂該物流無法藉由將進料流直接供應至基於習知已知淡化膜技術之RO單元來滿意地處理。此溫度與組成之組合將導致藉由RO製程移除溶解酸及乙酸不佳且可能產生由有機酸產生之RO膜結垢污染及由溶解金屬鹽及懸浮固體產生之RO膜積垢。

因此，宜提供可移除金屬鹽、溶解酸及懸浮固體之預RO製程步驟。此類步驟將允許在PPMLSX流程中使用習知的RO製程，藉此藉由增加輸出潔淨水及降低操作成本來使PTA工廠更加環保。

在本發明之一個態樣中，提供處理由純工廠母液溶劑萃取製程產生之水性溶離液流之方法，其包含：藉由使水性物流與鹼接觸來提高水性物流之pH以形成pH調節流；使pH調節流與過濾器接觸以形成處理流；及使處理流與逆滲透單元接觸以形成去礦物質水流。用鹼提高水性物流之pH將可溶金屬鹽轉化為不可溶化合物，同時亦將可溶及不可溶有機酸轉化為相應酸鹽。過濾器可為標準微過濾或超過濾膜，其移除不可溶金屬化合物及其他剩餘不可溶組分。逆滲透單元移除有機酸鹽(包括鈉鹽)，同時平衡pH。

在本發明之另一態樣中，提供使用自純工廠母液溶劑萃取製程獲得之去礦物質水流之方法，其包含：藉由使由純工廠母液溶劑萃取製程產生之水性物流與鹼接觸來提高該水性物流之pH以形成pH調節流；使pH調節流與過濾器接觸以形成處理流；使處理流與逆滲透單元接觸以形成去礦物質水流；及將去礦物質流送至PTA工廠中之其他製程。其他製程可包括粗對苯二甲酸結晶、晶體水清洗、對苯二甲酸

純化、蒸餾、洗滌、氣體洗滌、分離及蒸汽產生。

在本發明之另一態樣中，提供在由純工廠母液溶劑萃取製程產生之水性溶離液流中將有機酸轉化為酸鹽之方法，其包含：使該水性溶離液流與鹼接觸，其中在與鹼接觸之前，該水性溶離液流之有機酸濃度為約600 ppm至約5000 ppm。

在本發明之又一態樣中，提供在至少8之pH下自水性物流移除氫氧化鈷及氫氧化錳之方法，其包含：使該水性物流與過濾器接觸，其中在與過濾器接觸之前，該水性物流之鈉濃度為約500 ppm至約2000 ppm。

在本發明之又一態樣中，提供在至少8之pH下自水性物流移除鈉鹽之方法，其包含：使該水性物流與逆滲透單元接觸，其中在與逆滲透單元接觸之前，該水性物流之鈷濃度小於0.1 ppm且乙酸鹽濃度為約500 ppm至約3000 ppm。

在本發明之另一態樣中，提供純工廠母液溶劑萃取水性溶離液流，其包含：濃度為約600 ppm至約3000 ppm之乙酸；濃度為約50 ppm至約450 ppm之對苯二甲酸；及濃度為約0.1 ppm至約50 ppm之金屬，其中水性溶離液流之pH小於5。

在本發明之又一態樣中，提供水性物流：約500 ppm至約2000 ppm之鈉鹽及濃度為約0.05 ppm至約50 ppm之金屬氫氧化物，其中該水性物流之pH為至少8。

在本發明之又一態樣中提供水性物流，其包含：約0至約0.1 ppm之鈷；及約0至約0.1 ppm之錳，其中該水性物流之pH為至少8。

在本發明之又一態樣中，提供潔淨水流，其包含：濃度為約0.5 ppm至約20 ppm之乙酸鹽及濃度為約0.1 ppm至約10 ppm之鈉，其中該水流具有約7至約10之pH且實質上不含K、Mg、Ca、Co、Fe及Mn。

【圖式簡單說明】

圖1為根據本發明之PPML純化系統(PPMLSX系統)之步驟的示意性製程圖，該PPML係自PTA之生產產生。

圖2為根據本發明之用於純化PPMLSX水性物流之例示性系統之步驟的示意性製程圖，該PPML係自PTA之生產產生。

【實施方式】

現將參考附圖在下文中更充分地描述本發明，其中展示本發明之一些而非所有實施例。實際上，此等發明可以許多不同形式實施，且不應將其解釋為受限於本文中列舉之實施例；確切而言，提供此等實施例以使得本發明將滿足可適用之法律要求。類似數字在全文中係指類似元件。除非上下文另外明確指示，否則如本說明書及隨附申請專利範圍中所用，單數形式「一(a/an)」、「該」包括複數個指示物。

本發明提供生產純化對苯二甲酸(PTA)之系統及方法。更特定言之，本發明提供純化在純化純工廠母液(PPML)期間產生(亦即在生產PTA期間產生)之純工廠母液溶劑萃取(PPMLSX)水性溶離液流之系統及方法。美國申請案第61/720675號提供PPMLSX製程之例示性描述，其以全文引用之方式併入本文中。簡言之，下文描述PPMLSX製程及PTA製程。

PTA之商業生產通常以對伸苯基化合物之液相氧化開始，以得到粗(亦即不純的)對苯二甲酸。最常用之對伸苯基化合物為對二甲苯；然而，可使用任何具有經歷氧化以在伸苯基之對位位置形成羧基之取代基的伸苯基。舉例而言，伸苯基上之例示性取代基可包括(但不限於)甲基、乙基、丙基、異丙基、甲醯基、乙醯基及其組合。取代基可相同或不同。

用於氧化反應之溶劑可變化，但一般包含乙酸，其可視情況含有水。氧化反應可在可獲得氧之任何條件下進行。舉例而言，該反應可在空氣(其中空氣中之氧氣可充當氧化劑)及/或富含純氧之環境(例

如全氧氛圍或添加一定濃度之氧氣之惰性氣體氛圍)中進行。通常使用過渡金屬催化劑及視情況選用之共催化劑。氧化催化劑可變化，且在一些實施例中可包含重金屬鹽或化合物(例如含鈷、錳、鐵、鉻及/或鎳之化合物或鹽或其組合)，如例如 Saffer 等人之美國專利第 2,833,816 號中所描述，其以引用之方式併入本文中。亦可添加各種共催化劑及/或促進劑，包括(但不限於)含溴化合物、溴鹽、酮(例如丁酮、三乙醯甲烷、2,3-戊二酮、甲基乙基酮、乙醯丙酮或其組合)、金屬紫質、鋅鹽或其組合。

氧化通常在高溫及/或高壓下進行。一般而言，溫度及壓力必須足以確保氧化反應進行，且亦確保至少一部分溶劑保持於液相中。因此，一般需要在高溫及高壓條件下進行氧化反應。氧化反應所需溫度可隨催化劑及視情況選用之共催化劑及/或促進劑之選擇而變化。在某些實施例中，反應溫度在約 160°C 至約 220°C 之範圍內；然而，在一些實施例中，溫度可保持於 160°C 以下而仍獲得氧化產物。

在氧化反應之後，通常冷卻反應混合物(例如，藉由用減壓將混合物轉移至一或多個結晶器單元)。所得混合物一般包含漿料，可自該漿料分離粗對苯二甲酸。分離粗對苯二甲酸之方式可變化且可包含過濾、離心及/或任何其他分離固相及液相之適合方式。通常用淡水及/或乙酸清洗固相以得到粗對苯二甲酸之分離晶體。在一些實施例中，可處理液相(通常包含水、乙酸、乙酸甲酯及各種其他組分)以使得乙酸與水及其他低沸點組分分離。舉例而言，在一些實施例中，汽化液相且將蒸汽送至蒸餾設備(例如，蒸汽可在其中經歷共沸蒸餾)。一般而言，共沸蒸餾可為分離乙酸與水之有效方法，且在有機添加劑存在下進行。通常，在共沸蒸餾設備內，將形成底部產物，其主要包含乙酸(在一些實施例中，其可回收至氧化反應中)。頂部產物可包含有機添加劑、水及乙酸甲酯，且隨後可冷卻形成冷凝物。

接著純化粗對苯二甲酸以得到適用於生產聚(對苯二甲酸伸乙酯)之PTA。在此階段粗對苯二甲酸中一般存在各種雜質。舉例而言，4-羧基苯甲醛為最常見污染物中之一者，以及一定程度上賦予粗對苯二甲酸顏色之化合物。除至少一種物理程序(例如結晶、清洗等)之外，CTA純化通常還需要至少一種化學轉化。化學轉化可包括各種製程，包括(但不限於)催化加氫處理、催化處理、氧化處理及/或再結晶。商業上，最常用化學轉化為氫化，其可將CTA中之主要雜質中之一者(4-羧基苯甲醛)轉化為較容易移除之對甲苯甲酸。

可根據本發明使用各種氫化條件。CTA一般溶解於溶劑(例如水)中。在一些實施例中，需要熱及/或壓力使CTA溶解於水中。接著在第VIII族貴金屬氫化催化劑(例如鉑、鈀、鈦或銻催化劑)或替代類型之催化劑(例如鎳催化劑)存在下對其進行氫化。催化劑可為均相或非均相催化劑，且可以未受載形式提供或可負載於適於此目的之任何類型之材料上。負載材料一般為多孔材料，包括(但不限於)活性碳/木炭、氧化鋁、碳酸鈣、硫酸鋇、二氧化矽粉末、石英粉末或其組合。氫源通常為氫氣，但此亦可變化。儘管在某些情況下氫化製程可在大氣壓及環境溫度下進行，但在商業規模上常施加熱及/或壓力。舉例而言，在某些實施例中，溫度為約200°C至約374°C，例如約250°C或250°C以上。壓力通常足以使CTA溶液保持於液態形式中(例如約50至約100 atm)。實現CTA氫化所需的氫量通常為超過使溶解之雜質還原所需的量。氫化可例如在壓力容器、氫化器或柱塞流式反應器內進行，或可藉由流動氫化實現，其中在氫氣存在下使溶解CTA通過固定床催化劑。

藉由一或多種物理程序回收純化對苯二甲酸。舉例而言，一般經由使產物自溶液(例如水)結晶來獲得PTA，因為大部分雜質(包括對甲苯甲酸、乙酸)及少量對苯二甲酸殘留在溶液中。因此，一些實施

例中之混合物通過一或多個結晶器且經減壓(其一般冷卻該混合物且蒸發一些水，得到PTA晶體之漿料)。可藉由如過濾及/或離心之方式來回收、清洗及乾燥PTA以得到純所需材料。剩餘溶液稱為純工廠母液(PPML)。進行PTA及PPML之此分離之溫度可變化；然而，其通常在約70°C至約160°C之範圍內(例如，約100°C或100°C以上)。

PPML一般包含水以及一定含量之對甲苯甲酸、乙酸及少量不純之對苯二甲酸。PPML亦可包含苯甲酸及其他中間物與副產物。根據本發明，PPML藉助於諸如圖1中例示之製程純化，其中類似標識指類似組分或物流。儘管圖1中之示意性製程不欲限制本發明，但其表示可採用本申請案中所述之步驟及特徵之例示性系統。簡言之，在一些實施例中，使PPML與萃取劑接觸以自其萃取芳族羧酸(例如對甲苯甲酸及苯甲酸)。萃取劑可呈各種形式且可自各種來源提供。萃取劑宜包含用於液相蒸餾之有機添加劑，該液相在對二甲苯之氧化反應以生產粗對苯二甲酸之後獲得。

首先參考圖1，「OR」表示對二甲苯之氧化反應，諸如上文大體描述。此類反應之其他論述提供於例如Ohkashi等人之美國專利第5,705,682號；及Parten之第6,143,926號與第6,150,553號中，其中之每一者以引用之方式併入本文中。物流B表示氧化反應期間形成之頂部冷凝物以及氧化反應及移除固體粗對苯二甲酸之後獲得之液相及氣相。因而，物流B主要包含水及乙酸(呈液體及/或蒸汽形式)。主要組分一般為乙酸(例如至少約50體積%)且物流之其餘部分一般為水，但少量(例如少於約5%、少於約2%)有機組分(例如乙酸甲酯)亦可存在於物流B中。使含液體及/或蒸氣之物流B與蒸餾塔30中之有機添加劑接觸。添加劑可變化，但宜為適於乙酸與水之混合溶液之共沸蒸餾的物質。舉例而言，在某些實施例中，添加劑包含甲苯、二甲苯、乙苯、甲基丁基酮、氯苯、乙基戊基醚、甲酸丁酯、乙酸正丙酯、乙酸異丙

酯、乙酸正丁酯、乙酸異丁酯、乙酸戊酯、乙酸甲酯、丙酸正丁酯、丙酸二異丁酯、丙醇、水或此等或其他添加劑中任兩者或兩者以上之組合。塔**30**可為例如盤式塔或填充塔。分離水與乙酸之共沸蒸餾製程之一般論述提供於例如Parten等人之美國專利第5,980,696號中，其以引用之方式併入本文中。

在塔**30**內，使用有機添加劑分離乙酸及水。可自塔底部移除含乙酸相作為物流**G**及物流**J1**。物流**G**通常包含約95%乙酸及約5%水且不含明顯量之添加劑。經由再沸器**60**將物流**G**回收至塔**30**。使離開塔**30**之熱乙酸流**J1**通過熱交換器**25**隨後傳回至氧化反應物中。亦使離開傾析器**20**之有機物流**F1**通過熱交換器**25**以使得來自乙酸流**J1**之熱量轉移至有機物流**F1**，隨後其作為物流**F2**進入塔**30**。因而，有機物流**F2**在相對於離開傾析器**20**時的溫度提高之溫度下進入塔**30**。

塔**30**內產生之氣相一般包含有機添加劑以及水與乙酸甲酯。宜自塔**30**移除乙酸甲酯，因為其在一些實施例中會干擾塔**30**內之共沸分離。可自蒸餾塔移除氣相作為物流**C**。可在冷凝器**40**內冷凝此物流以得到冷凝流**D**。冷凝流**D**一般包含有機添加劑且可進一步包含水，其可自混合物移除或保持為冷凝流**D**之組分。冷凝流**D**之溫度可變化；然而，在例示性實施例中，物流**D**在約60°C與約100°C之間，諸如在約70°C與約90°C之間，在約75°C與約82°C之間(例如，在某些實施例中約78°C或約80°C)。應注意，冷凝物之溫度在某種程度上將視冷凝流**D**之組成(例如，所用之特定添加劑)而變化。

在混合器**10**中使PPML流**A**與物流**D**接觸。物流**A**與物流**D**之重量比可變化且必要時可將其他組分添加至混合器中(例如其他添加劑或水)。物流**D**與物流**A**之比率為約1:1至約5:1(例如約1.7:1至約2.1:1)。混合器**10**之性質可變化；其可包含萃取塔、靜態混合器、動態混合器(例如攪拌混合器)、泵或震盪器。

所得物流**A**與物流**D**之混合物離開混合器**10**作為混合物流**E**且傳送至傾析器**20**中。傾析器可為可提供有機(例如，富含添加劑)物流**F1**與水性物流**K**之分離之任何組件。有時，可使用單個傾析器，其可降低系統之資金成本且降低添加劑水解之程度。此外，將最初存在於PPML流**A**中之某些有機雜質(例如對甲苯甲酸、苯甲酸等)萃取至有機相中且因此經由有機物流**F1**移除。將乙酸甲酯(原先存在於來自蒸餾塔**30**之物流**C**中)分配至水性物流**K1**中。

將有機物流**F2**導引至蒸餾塔**30**。儘管圖式顯示物流**F2**在蒸餾塔中部進入，但此不欲為限制性的；物流**F2**可在蒸餾塔頂部、中部或底部或其間之任何層級進入塔。隨著某些有機組分經由物流**F2**進入，應注意，離開蒸餾塔**30**之物流**C**及物流**J1**之組成可能受影響。一般而言，大部分經由物流**F2**進入蒸餾塔之有機組分保留在乙酸相中，且經由物流**J1**自塔**30**移除。

可處理水性物流**K1**以允許水重新用於製程中(例如在CTA之純化中)、回收用於其他用途或作為廢水經處理。如圖1中所示，離開回收塔**70**之加熱排出水**L1**可通過熱交換器**65**與離開傾析器**20**之水性物流**K1**成熱交換關係。因而，離開熱交換器**65**之水性物流**K2**可在顯著升高之溫度下遞送至塔**70**。物流**K2**之溫度可變化以使得物流**K2**可包含水性液體及/或氣相。提供升高之溫度下之物流**K2**之益處在於可顯著減少必須引入塔**70**中以有效汽提有機組分之蒸汽量(經由物流**M**)。在某些實施例中可藉由使水相**K2**通過回收塔**70**自PPML萃取之水相汽提水性物流**K2**中可能存在之非所需乙酸甲酯，該回收塔**70**經設計以汽提出任何殘餘有機材料。應注意，少量有機相(例如，包含有機添加劑)亦可存在於物流**K2**中，且在一些實施例中，該殘餘有機材料亦可經由回收塔**70**移除。一般而言，經由使水相流**K2**與蒸汽(展示為進入塔**70**之物流**M**)接觸來實現自水相汽提有機材料。或者，塔**70**上之再

沸器可用於替代物流**M**。為有效地汽提有機組分，一般應將待處理之物流加熱至約40°C至約140°C，包括60°C至100°C，例如約95°C。清潔水可經由物流**L2**例如在塔底部處離開塔。回收塔**70**可進一步配備有冷凝器**50**，其用蒸汽吹掃及液體產物使逆流返回至塔頂部。

物流**L2**含有雜質(例如羧酸、金屬)，使其不適用於PTA工廠之其他部分。另外，因為PPMLSX製程之操作溫度及在此等溫度下乙酸濾除不佳，可能發生逆滲透膜之積垢與結垢。出人意料地，已發現物流**L2**之預處理之後逆滲透產生適用於PTA工廠之其他部分之去礦物質水流。特定言之，用鹼溶液及微過濾或超過濾預處理**L2**使逆滲透成為獲得去礦物質水之經濟且有效之方法。離開PPMLSX製程之後，pH小於或等於7 (包括2-7、4、5、6及7)之水性溶離液流**L2**具有表1中之以下組成：

描述	單位	典型值	範圍
乙酸*	ppm	1700	600-3000
TA*	ppm	106	50-450
CBA*	ppm	3	0-20
對甲苯甲酸*	ppm	23	10-620
苯甲酸*	ppm	35	20-350
乙酸甲酯	ppm	50	10-200
丙醇	ppm	37	10-200
乙酸丙酯	ppm	0.1	0-1
鈷	ppm	1.0	0-10
錳	ppm	1.0	0-10
溴	ppm	4	0-20
鈉	ppm	1	0-10
COD	mg/L	2237	1000-4500

*酸及酸鹽表示為酸之w/w濃度。

表1

在逆滲透製程中使用**L2**之前，處理**L2**以移除羧酸及溶解金屬，且調節pH。此處，**L2**進入中和器**100**，其中使水性物流與鹼(例如氫氧化鈉、氫氧化鉀、氫氧化鈣、碳酸鈉、碳酸鉀、碳酸鈣及其混合物)接觸以將pH提高至8-11之間，包括9及10。水性物流中鹼之濃度可

在5重量%至90重量%範圍內，包括5重量%至80重量%、10重量%至80重量%、10重量%至90重量%、20重量%至90重量%、20重量%至80重量%、20重量%至70重量%、30重量%至90重量%、30重量%至80重量%、30重量%至70重量%及30重量%至60重量%。濃度需足量以達至500至2000 ppm之鹼濃度。另外，將溶解及懸浮之羧酸(例如乙酸、對苯二甲酸、CBA、對甲苯甲酸、苯甲酸)轉化為其對應可溶鹽。舉例而言，若氫氧化鈉用作鹼，則將乙酸轉化為乙酸钠。另外，將溶解金屬(例如鈷、錳)轉化為金屬氫氧化物，且沈澱至水性物流中。中和器**100**可為使物流**L2**與鹼之間充分接觸之任何裝置。舉例而言，可使用逆流清洗器、重力進料傾析器(例如，其中**L2**垂直通過鹼溶液)、靜態混合器、分佈器。以下為氫氧化鈉用作鹼溶液時pH調節流**N**之組成：

描述	單位	典型值	範圍
乙酸*	ppm	1660	600-3000
TA*	ppm	103	50-450
CBA*	ppm	3	0-20
對甲苯甲酸*	ppm	22	10-620
苯甲酸*	ppm	34	20-350
乙酸甲酯	ppm	48	10-200
丙醇	ppm	36	10-200
乙酸丙酯	ppm	0.1	0-1
鈷	ppm	1	0-10
錳	ppm	1	0-10
溴	ppm	4	0-20
鈉	ppm	662	500-1000
COD	mg/L	2237	1000-4500

*酸及酸鹽以酸之w/w濃度表示

表2

接下來，將pH調節流**N**送至預過濾單元**120**，或在單元**120**之前視情況選用之儲料槽**110**，以移除懸浮固體。此處，使pH調節流**N**與至少一個預過濾膜接觸以移除金屬氫氧化物，形成處理流**P**。舉例而言，預過濾膜可為孔徑為約0.1微米之超過濾膜KMS HFMTM-180，其對氫氧化鈷及氫氧化錳具有> 99.5%之濾除效能，使處理流中殘餘之

鈷及錳 < 0.05 ppm。典型預過濾單元包括在RO步驟之前移除金屬氫氧化物及其他潛在積垢固體之超過濾、微過濾及其他介質過濾。分離範圍小於或等於0.1微米之超過濾或微過濾(包括超過濾元件，諸如KMS HFM 180)可為逆滲透膜提供適合保護。以下為氫氧化鈉用作鹼溶液時處理流P之組成：

描述	單元	典型值	範圍
乙酸*	ppm	1660	600-3000
TA*	ppm	103	50-450
CBA*	ppm	3	0-20
對甲苯甲酸*	ppm	22	10-620
苯甲酸*	ppm	34	20-350
乙酸甲酯	ppm	48	10-200
丙醇	ppm	36	10-200
乙酸丙酯	ppm	0.1	0-1
鈷	ppm	<0.05	0-1
錳	ppm	<0.05	0-1
溴	ppm	4	0-20
鈉	ppm	662	500-1000
COD	mg/L	2237	1000-4500

*酸及酸鹽表示為酸之w/w濃度

表3

接下來將處理流P傳送至逆滲透單元130中，在其中移除鈉、乙酸鹽及其他離子物質，連同pH降至約7-10之間，藉此形成去礦物質水流Q1及Q。視情況，第二逆滲透單元140可與單元130一起採用以進一步降低鈉、乙酸鹽及其他離子物質之濃度。此處，將第一遍滲透物R1饋入單元140中，且抽出去礦物質流Q2。另外，可以環型組態使用單元130及140，其中將一部分單元140之滲透物R2回收回單元130。舉例而言，處理流P可通過兩個可串聯配置之逆滲透KMS流體系統TFC-SW膜，產生具有0.97 ppm之鈉及2.49 ppm之乙酸鹽且pH為6之去礦物質水流Q。此外，本發明不限於一個或兩個逆滲透單元。視應用、工廠規模及位置而定，其他單元可與單元130及140以串聯或以環型組態一起採用。典型逆滲透單元可包括高抑制逆滲透膜，諸如用於

海水、微咸水或廢水回收之彼等膜，包括Fluid Systems®TFC®-SW、DOW™FILMTEC™SW30HRLE-400、FLUID SYSTEMS®TFC-FR、DOW™FILMTEC™BW30-400、Fluid Systems®TFC®-HR。以下為氫氧化鈉用作鹼溶液時去礦物質水流Q之組成：

描述	單位	典型值	範圍
鈉	ppm	0.3	0.1-10
乙酸鹽	ppm	1	0.5-10
錳	ppm	<0.05	0-1
鉀	ppm	<0.05	0-1
鈣	ppm	<0.05	0-1
鎂	ppm	<0.05	0-1
鐵	ppm	<0.05	0-1
鈷	ppm	<0.05	0-1

表4

如表4中所示，去礦物質水流Q實質上不含金屬化合物、Mn、K、Ca、Mg、Fe及Co（亦即排除鹼金屬鈉之總金屬濃度在0.01與1 ppm之間，包括0.01 ppm與0.1 ppm之間及0.01 ppm與0.05 ppm之間），同時亦具有較低鈉及乙酸鹽濃度。

去礦物質水流Q可用於整個PTA工廠中之其他製程。此類製程包括：粗對苯二甲酸結晶、晶體水清洗、對苯二甲酸純化、溶劑回收、蒸餾、分離及蒸汽產生。另外，可將去礦物質水流引入標準廢水處理流中用於廢水處理工廠處之後續加工。

【符號說明】

10	混合器
20	傾析器
25	熱交換器
30	蒸餾塔
40	冷凝器
50	冷凝器

60	再沸器
65	熱交換器
70	回收塔
100	中和器
110	儲料槽
120	預過濾單元
130	逆滲透單元
140	第二逆滲透單元
A	PPML流
B	含液體及/或蒸氣之物流
C	來自蒸餾塔之物流
D	冷凝流
E	混合物流
F1	有機物流
F2	有機物流
G	物流
J1	乙酸流
K1	水性物流
K2	水性物流/水相/水相流
L1	加熱排出水
L2	水性溶離液流
M	物流
N1	pH調節流
N2	pH調節流
P	處理流
Q	去礦物質水流

- Q1 去礦物質水流
- Q2 去礦物質流
- R1 第一遍滲透物
- R2 滲透物



申請專利範圍

1. 一種處理由純工廠母液溶劑萃取製程產生之水性溶離液流之方法，其包含：
 - a. 藉由使該水性物流與鹼接觸來提高該水性物流之pH以形成pH調節流；
 - b. 使該pH調節流與過濾器接觸以形成處理流；及
 - c. 使該處理流與逆滲透單元接觸以形成去礦物質水流。
2. 如請求項1之方法，其中該過濾器為超過濾膜。
3. 如請求項2之方法，其中該超過濾膜之平均孔徑為0.01微米至0.1微米。
4. 如請求項1之方法，其中該pH調節流之pH為8至12。
5. 如請求項1之方法，其中該鹼係選自由氫氧化鈉、氫氧化鉀及其混合物組成之群。
6. 如請求項5之方法，其中該鹼為氫氧化鈉。
7. 如請求項6之方法，其中鈉金屬之濃度係在500與2000 ppm之間。
8. 如請求項1之方法，其中該水性物流之pH為3至5。
9. 如請求項1之方法，其中該處理流含有金屬化合物，其總金屬濃度係在0.01 ppm與1 ppm之間。
10. 如請求項9之方法，其中該總金屬濃度係在0.01 ppm與0.1 ppm之間。
11. 一種使用自純工廠母液溶劑萃取製程獲得之去礦物質水流之方法，其包含：
 - a. 藉由使由該純工廠母液溶劑萃取製程產生之水性物流與鹼接觸來提高該水性物流之pH以形成pH調節流；

- b.使該pH調節流與過濾器接觸以形成處理流；
 - c.使該處理流與逆滲透單元接觸以形成該去礦物質水流；及
 - d.將該去礦物質水流送至PTA工廠中之其他製程。
12. 如請求項11之方法，其中該過濾器為超過濾膜。
 13. 如請求項12之方法，其中該超過濾膜之平均孔徑為0.01微米至0.1微米。
 14. 如請求項11之方法，其中該pH調節流之pH為8至11。
 15. 如請求項11之方法，其中該鹼係選自由氫氧化鈉、氫氧化鉀及其混合物組成之群。
 16. 如請求項15之方法，其中該鹼為氫氧化鈉。
 17. 如請求項16之方法，其中鈉金屬之濃度係在500與2000 ppm之間。
 18. 如請求項11之方法，其中該水性物流之pH為3至5。
 19. 如請求項11之方法，其中該處理流含有金屬化合物，其總金屬濃度係在0.01 ppm與1 ppm之間。
 20. 如請求項9之方法，其中該總金屬濃度係在0.01 ppm與0.1 ppm之間。
 21. 一種在由純工廠母液溶劑萃取製程產生之水性溶離液流中將有機酸轉化為酸鹽之方法，其包含：使該水性溶離液流與鹼接觸，其中在與該鹼接觸之前，該水性溶離液流之有機酸濃度為600 ppm至5000 ppm。
 22. 如請求項21之方法，其中該有機酸濃度為1000 ppm至5000 ppm。
 23. 如請求項22之方法，其中該有機酸濃度為2000 ppm至5000 ppm。
 24. 如請求項21之方法，其中該有機酸濃度為1000 ppm至3000

ppm。

25. 如請求項21至24中任一項之方法，其中該有機酸係選自由乙酸、對苯二甲酸、對甲苯甲酸、苯甲酸及其混合物組成之群。
26. 一種自pH為至少8之水性物流中移除氫氧化鈷及氫氧化錳之方法，其包含：使該水性物流與過濾器接觸，其中在與該過濾器接觸之前，該水性物流之鈉濃度為500 ppm至2000 ppm。
27. 如請求項26之方法，其中該水性物流之pH為8至11。
28. 如請求項26之方法，其中該過濾器包含超過濾膜。
29. 一種自pH為至少8之水性物流中移除鈉鹽之方法，其包含：使該水性物流與逆滲透單元接觸，其中在與該逆滲透單元接觸之前，該水性物流之鈷濃度係小於0.1 ppm且乙酸鹽濃度為500 ppm至3000 ppm。
30. 如請求項29之方法，其中該水性物流之pH為8至11。
31. 如請求項29之方法，其中在與該逆滲透單元接觸之前，該乙酸鹽濃度為1000 ppm至3000 ppm。
32. 一種純工廠母液溶劑萃取水性溶離液流，其包含：
 - a. 濃度為600 ppm至3000 ppm之乙酸；
 - b. 濃度為50 ppm至450 ppm之對苯二甲酸；及
 - c. 濃度為0.1 ppm至50 ppm之金屬，其中該水性溶離液流之pH係小於5。
33. 如請求項32之水性溶離液流，其進一步包含：
 - d. 濃度為0至20 ppm之羧基苯甲醛；
 - e. 10至620 ppm之對甲苯甲酸；及
 - f. 20至350 ppm之苯甲酸。
34. 一種水性物流組合物，其包含：
 - a. 鈉濃度為500 ppm至2000 ppm之鈉鹽；及

- b. 金屬濃度為0.05 ppm至約50 ppm之金屬氫氧化物，其中該水性物流之pH為至少8。
35. 如請求項34之水性物流組合物，其中該等金屬氫氧化物之金屬離子係選自由鈷、錳、溴及其混合物組成之群。
36. 如請求項34或35之水性物流組合物，其進一步包含：
- c. 濃度為0至20 ppm之羧基苯甲醛；
 - d. 酸濃度為50至450 ppm之對苯二甲酸鹽；
 - e. 酸濃度為10至620 ppm之對甲苯甲酸鹽；及
 - f. 酸濃度為20至350 ppm之苯甲酸鹽。
37. 一種水性物流組合物，其包含：
- a. 0.01至0.1 ppm之鈷；及
 - b. 0.01至0.1 ppm之錳，其中該水性物流之pH為至少8。
38. 如請求項37之水性物流組合物，其進一步包含：
- c. 酸濃度為50至450 ppm之對苯二甲酸鹽；
 - d. 濃度為0至20 ppm之羧基苯甲醛；
 - e. 酸濃度為10至620 ppm之對甲苯甲酸鹽；及
 - f. 酸濃度為20至350 ppm之苯甲酸鹽。
39. 如請求項37或38之水性物流組合物，其進一步包含濃度為500至2000 ppm之鈉。
40. 一種潔淨水流組合物，其包含：
- a. 濃度為0.5 ppm至20 ppm之乙酸鹽；及
 - b. 濃度為0.1 ppm至10 ppm之鈉，其中該水流具有7至10之pH且實質上不含金屬。
41. 如請求項40之潔淨水流組合物，其中該等金屬係選自由K、Mg、Ca、Co、Fe、Mn及其混合物組成之群。
42. 如請求項40之潔淨水流組合物，其中金屬之濃度為0.01 ppm至1

ppm。

43. 如請求項40之潔淨水流組合物，其中該等金屬為Mg及Co，且該等金屬之濃度為0.01 ppm至0.05 ppm。

圖式

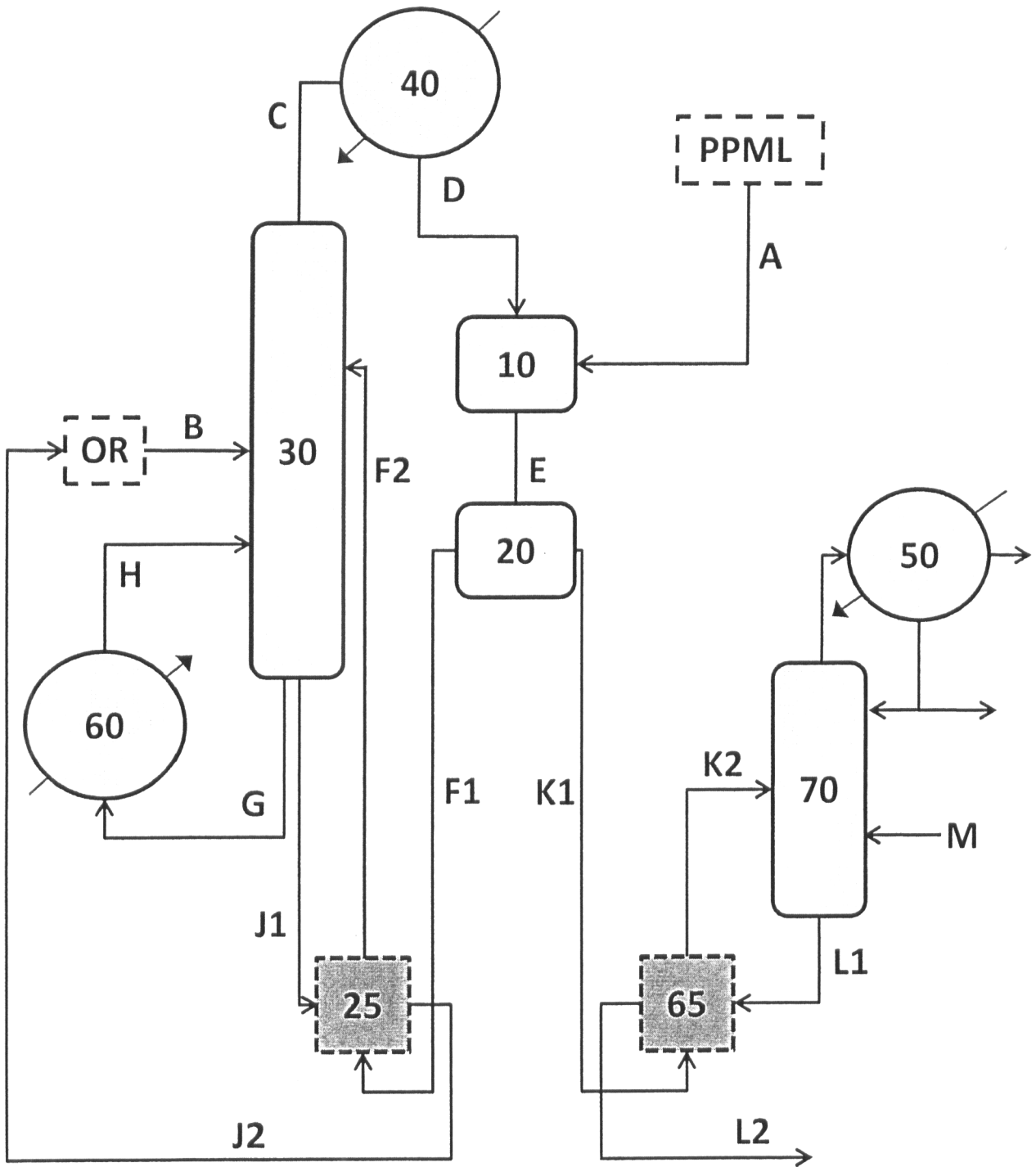


圖1

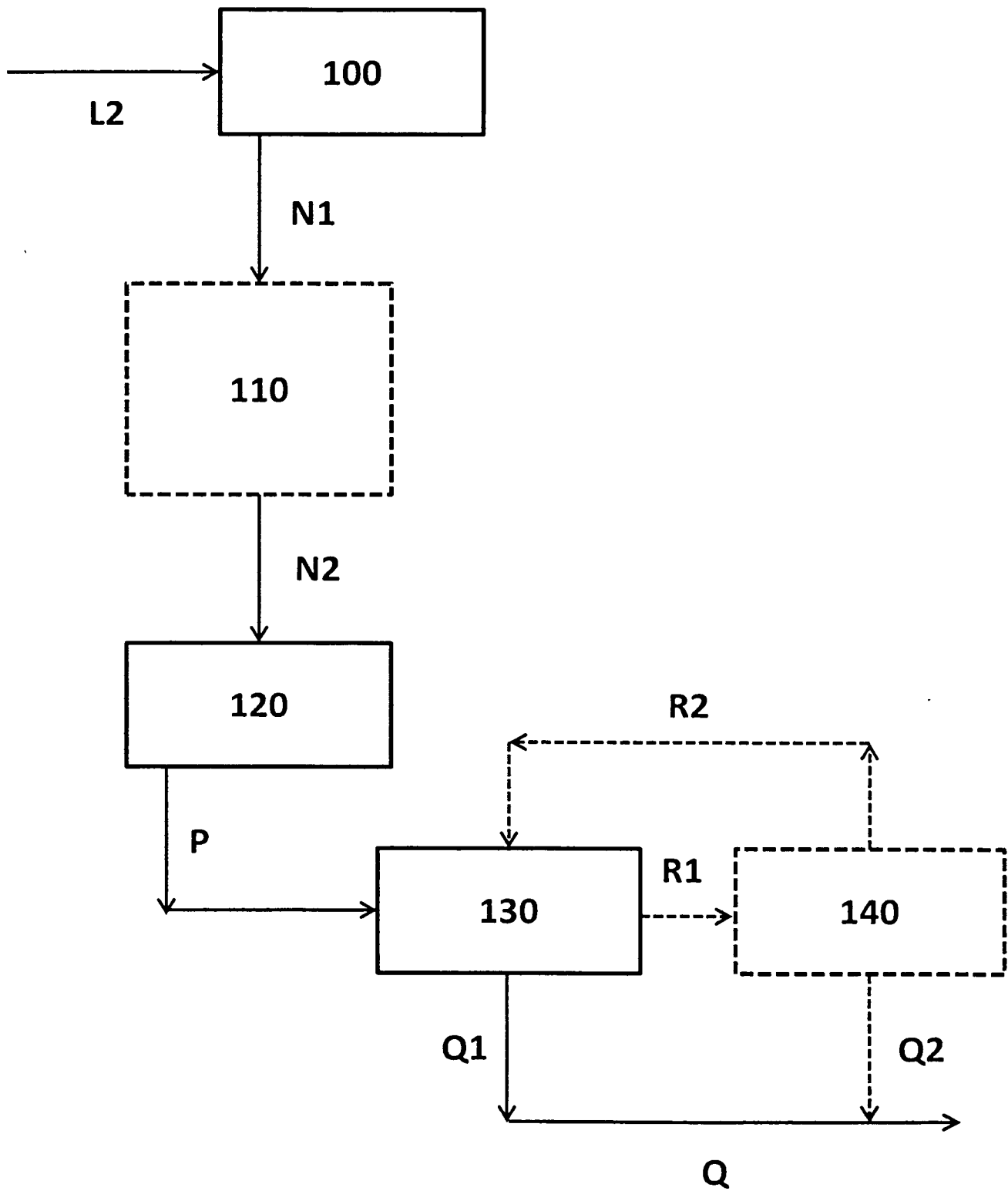


圖2

