



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201504160 A

(43)公開日：中華民國 104 (2015) 年 02 月 01 日

(21)申請案號：103113789

(22)申請日：中華民國 103 (2014) 年 04 月 16 日

(51)Int. Cl.：

C02F9/10 (2006.01)

C02F1/20 (2006.01)

C02F1/02 (2006.01)

C02F1/66 (2006.01)

C02F1/04 (2006.01)

C07C201/16 (2006.01)

(30)優先權：2013/04/18

歐洲專利局

13164306.6

(71)申請人：拜耳材料科學股份有限公司 (德國) BAYER MATERIALSCIENCE AG (DE)

德國

(72)發明人：克奈夫 湯瑪士 KNAUF, THOMAS (DE)；麥拉塔 安東尼 MAIRATA, ANTONI

(ES)；史路茲 艾瑞克 SLUYTS, ERIK (BE)；凡崔特 簡 VAN TRICHT, JAN (BE)

(74)代理人：林秋琴；陳彥希

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：13 項 圖式數：0 共 16 頁

(54)名稱

用於處理來自硝苯製備中之廢水之方法

PROCESS FOR WORKING UP WASTE WATER FROM NITROBENZENE PREPARATION

(57)摘要

本發明係提供一種用於處理鹼性廢水之方法，該鹼性廢水係形成於藉由苯之硝化而獲得之粗硝苯的洗滌過程中，其中(i)該鹼性廢水係以缺氧在與大氣壓力相對之增壓下加熱到 150°C 至 500°C 之溫度；(ii)將鹼加入至該(i)中獲得之廢水；(iii)該(ii)中獲得之廢水係進一步藉由使用汽提氣體之汽提而純化，以及該負載雜質的汽提氣體流接著冷卻到 10°C 至 60°C 之溫度。

The present invention provides a process for working up alkaline waste water which is formed during washing of crude nitrobenzene obtained by nitration of benzene, wherein (i) the alkaline waste water is heated to a temperature of from 150°C to 500°C under an increased pressure with respect to atmospheric pressure with exclusion of oxygen; (ii) a base is added to the waste water obtained in (i); (iii) the waste water obtained in (ii) is purified further by stripping with a stripping gas and the stripping gas stream loaded with impurities is then cooled to a temperature of from 10°C to 60°C.

201504160

發明摘要

※ 申請案號：103/113789

※ 申請日：103. 4. 16.

※IPC 分類：

C02F9/10(2006.01)
C02F1/20(2006.01)
C02F1/02(2006.01)
C02F1/66(2006.01)
C02F1/04(2006.01)
C07C201/16(2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

用於處理來自硝苯製備中之廢水之方法

PROCESS FOR WORKING UP WASTE WATER FROM
NITROBENZENE PREPARATION

【中文】

本發明係提供一種用於處理鹼性廢水之方法，該鹼性廢水係形成於藉由苯之硝化而獲得之粗硝苯的洗滌過程中，其中

(i) 該鹼性廢水係以缺氧在與大氣壓力相對之增壓下加熱到 150°C 至 500°C 之溫度；

(ii) 將鹼加入至該(i)中獲得之廢水；

(iii) 該(ii)中獲得之廢水係進一步藉由使用汽提氣體之汽提而純化，以及該負載雜質的汽提氣體流接著冷卻到 10°C 至 60°C 之溫度。

【英文】

The present invention provides a process for working up alkaline waste water which is formed during washing of crude nitrobenzene obtained by nitration of benzene, wherein

(i) the alkaline waste water is heated to a temperature of from 150°C to 500°C under an increased pressure with respect to atmospheric pressure with exclusion of oxygen;

(ii) a base is added to the waste water obtained in (i);

(iii) the waste water obtained in (ii) is purified further by stripping with a stripping gas and the stripping gas stream loaded with impurities is then cooled to a temperature of from 10°C to 60°C.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無。

【本代表圖之符號簡單說明】：

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

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】(中文/英文)

用於處理來自硝苯製備中之廢水之方法

PROCESS FOR WORKING UP WASTE WATER FROM
NITROBENZENE PREPARATION

【技術領域】

本發明係提供一種用於處理鹼性廢水之方法，該鹼性廢水係形成於藉由苯之硝化而獲得之粗硝苯的洗滌過程中，其中

- (i) 該鹼性廢水係以缺氧在與大氣壓力有關之增壓下加熱到 150°C 至 500°C 之溫度；
- (ii) 一鹼係加入至該(i)中獲得之廢水；
- (iii) 該(ii)中獲得之廢水係進一步藉由使用汽提氣體之汽提而純化，以及該負載雜質的汽提氣體流接著冷卻到 10°C 至 60°C 之溫度。

【先前技術】

硝基苯係一種化學工業的重要中間產物，其特別需要於苯胺的製備，且因此亦需要於二苯基甲烷系列的二-及聚異氰酸酯以及以其為基質之聚胺基甲酸酯之製備。

為提供粗硝苯之使用硝酸的苯硝化係已為數個公告案及專利申請案之主題。現存的目前方法實質上係對應於藉由硫酸與硝酸的混合物(所謂之混合酸)之苯的絕熱硝化概念。這樣的方法第一次係為 US2,256,999 所主張以及被描述於例如在 EP0436443B1、EP0771783B1 及 US6562247B2 中之當今具體實例。使用絕熱反應程序之方法的特色特別是無技術手段用於提供熱或自反應混合物移除熱。

亦描述了使用混合酸用於硝化苯的恆溫方法，像是描述(例如)於 EP0156199B1 中。

亦已知不使用硫酸的苯之硝化方法。此些係描述例如於 US2739174

或 US3780116 中。

使用硝酸或氮氧化物硝化苯之氣相方法原則上係可能的，但藉此可達到之產率仍低(EP0078247B1、EP0552130B1)。

所有此些方法具有共同特徵，首先形成之反應產物係包含硝酸以及(如果已使用混合酸進行)硫酸之粗硝苯，還有二硝苯與苯的硝化氧化產物，特別是硝化酚類，作為有機雜質。其亦包含有機化合物，該有機化合物係已形成自使用苯作為雜質含有之化合物(WO2008/148608A1)。此外，粗硝苯亦包含金屬鹽類，其可在酸殘留物或粗硝苯中以溶解形式存在(DE102007059513A1)。

過去數個研究已將目標放於改進粗硝苯之品質以及因此於增加與苯與硝酸有關之產率。感謝此些發展，現今絕熱液相方法已發展至其皆成功製備具有低副產物含量之粗硝苯的程度，亦即其通常僅包含 100 ppm 及 300 ppm 之間的二硝苯以及 1,500 ppm 及 2,500 ppm 之間的硝酚類，對於苦味酸假設 10 %至 50 %之硝酚類的含量係可能的。

粗硝苯仍含有作為雜質之水、苯以及硝酚類以及二硝苯與(若已使用混合酸進行硝化)硫酸。此些雜質係所欲的，因為在隨後使用硝苯之程序中，像是(例如)苯胺之製備，其可能不利地影響此些程序。包含洗滌及蒸餾步驟之合適處理方法(work-up processes)係例如描述於 US6,288,289B1、EP1593654A1、EP1816117B1 以及 WO 2011/021057A1 中。

EP1816117B1 描述以酸洗、使用氫氧化鈉水溶液之鹼洗、中性洗滌及藉由蒸餾之最終純化處理粗硝苯。原則上當然亦可使用氫氧化鈉溶液以外之鹼類，像是(例如)碳酸鈉水溶液或氨水溶液(WO2011/082977A1)或者氫氧化鉀或氨(DE60113579T2)。

來自鹼洗之鹼性廢水的處理可例如藉由所謂的”熱壓分解”(以下亦稱 TPD)而進行。用於包含芳族硝基化合物之廢水的處理之 TPD 基本方法係描述於以下專利中：

EP 0 005 203 B1 描述一種處理包含硝基-羥基芳族化物的廢水之方法，其中該廢水係在 150°C 至 500°C 之溫度及 50 巴至 250 巴壓力下以缺氧空氣及缺氧方式處理。

EP 0 503 387 B1 已描述一種類似方法，然而其特徵在於該鹼性廢水係藉由添加硝酸以及隨後藉由在 180°C 至 350°C 之溫度範圍中 40 巴至 250 巴之壓力範圍下處理而加工。然而，此兩種方法皆具有相當多的缺點：

EP0005203 B1 無描述移除在對應於先前技術說明之絕熱硝化程序中所製造之有機碳氫化合物，像是苯或硝苯。根據 EP 0 005 203 B1 教示之廢水純化因此係不足的，或是在 TPD 中氫氧化鈉溶液的消耗係非常高。

在 EP0503387B1 中，硝苯的完全分解係不成功的，以致於必須要廢水的進一步處理。此外，廢水所含有之硝苯係於 TPD 中分解，且因此降低所達到之產率。再者，根據 EP0503387B1 教示，所需之 TPD 中硝酸的存在在兩個方面趨使製程成本上升：一方面係由於硝酸之消耗以及另一方面係由於硝酸腐蝕所導致之高材料應力和例如與經鈦加襯之耐腐蝕管式反應器有關之高投資成本。未描述之額外缺點係亦需要鹼性廢水初始須經例如使用額外硝酸中和，其係在此藉由添加硝酸可轉變成酸性 pH 範圍之前。因此，必須要相當大量之酸。

EP 1 593 654 A1 描述一種處理鹼性廢水之方法，該鹼性廢水係在洗滌粗硝苯的過程所形成，其中粗硝苯係藉由使用硝化酸絕熱硝化苯而製備以及隨後以酸洗方式洗滌且接者以鹼洗方式洗滌，其中獲得一包含呈 100ppm 至 3,000 ppm 濃度的苯與呈 1,000 ppm 至 10,000 ppm 濃度的硝苯之鹼性廢水，其中以未溶解形式存在之苯及/或硝苯接著自鹼性廢水分離掉，以及殘留之苯及/或硝苯然後視情況地藉由汽提自鹼性廢水移除，以及之後將鹼性廢水在增壓缺氧下加熱到 150°C 至 500°C 之溫度。經這樣方式處理之廢水因此可直接送入生物處理工廠而無須稀釋。然而，根據先前技術之敘述，氨係藉由分解水性廢水中之硝基化合物而形成，其對於生物處理工廠有不利影響(亦見以下關於 WO 2012/025393 A1 之段落)。

WO 2012/025393 A1 描述廢水之處理，該廢水係在芳族化合物硝化後粗芳族硝基化合物的純化中獲得，且特別是處理移除硝基化合物的

熱分解過程中所形成之氨的問題。所描述之該方法提供以下步驟：(a) 一階段或多階段洗滌粗芳族硝基化合物以獲得至少一有機相以及至少一水相，以及分離出該水相或該多個水相，其中步驟(a)包含添加不同於氨之鹼；以及接著(b)視情況地(較佳地)使用蒸氣藉由汽提自步驟(a)獲得之至少一部份的水相或多個水相移除地有機組分；接著(c) 藉由熱及/或氧化降解將來自步驟(a)或分別地自步驟(b)產生之水相或多個水相中之至少一部分的有機化合物移除；之後(d)藉由蒸餾將來自步驟(c)產生之水相或多個水相中之至少一部分的氨耗盡；以及接續地(e)視情況將步驟 d)產生之水相或多個水相中之至少一部分饋入廢水生物處理中。特別地，應降低步驟 d)廢水之氨含量，其係在芳族化合物之硝化以及接著移除有機組分而製得。據此，WO2012/025393A1 提及在 TPD 後廢水中之游離氨及未溶解銨離子，該廢水被饋至廢水生物處理。來自存在於鹼性廢水之二氧化碳與氨之碳酸銨事實上亦總是形成至其鹽特徵不能被汽提狀氨(stripping like ammonia)移除之某種程度。

因此，對於一種處理在洗滌粗硝苯過程中所形成鹼性廢水的先進方法有需求，其中該粗硝苯係藉由苯的絕熱硝化而製備。特別地，應可能使用本身已證明用於熱壓分解(TPD)之方法而無藉此形成廢水中之氨及銨離子含量在進一步處理，例如生物處理工廠中所存在之問題。

【發明內容】

考量此需求，本發明提供一種處理鹼性廢水之方法，該鹼性廢水係形成於藉由(較佳地)苯之絕熱硝化而獲得之粗硝苯的洗滌過程中，其中

(i) 該鹼性汙水係以缺氧在與大氣壓力有關之增壓下(較佳在 50 巴至 350 巴、特佳 50 巴至 200 巴、非常特佳 70 巴至 130 巴之絕對壓力下)加熱到 150°C 至 500°C(較佳 250°C 至 350°C、特佳 270°C 至 290°C)之溫度較佳 5 分鐘至 120 分鐘(特佳 15 分鐘至 30 分鐘)之期間，以及接著較佳地冷卻到 60°C 至 100°C 之溫度；

(ii) 一鹼(較佳地一選自由氫氧化鋰、氫氧化鈉、氫氧化鉀及氫

氧化鈷所組成之群組的鹼之水溶液，特佳地一氫氧化鈉水溶液)係加入該(i)中獲得之廢水，以及甚至較佳地使得建立至少 12、較佳 12 至 13 之 pH；

(iii) (ii)中所獲得之該廢水係進一步較佳在 0.1 巴至 5 巴、特佳 0.5 巴至 2 巴之絕對壓力下以及較佳在 40°C 至 160°C、特佳 80°C 至 120°C 之溫度下藉由使用汽提氣體(較佳蒸氣)之汽提而純化，以及該負載雜質的汽提氣體流接著冷卻到 10°C 至 60°C、較佳 20°C 至 50°C、特佳 25°C 至 45°C、非常特佳 30°C 至 40°C 之溫度。

根據本發明，汽提被理解為藉由通過傳遞汽提氣體(空氣、蒸氣等等)通過自液體移除某些揮發組分，該組分傳輸至氣相內(亦即利用經傳輸通過之氣體自液體排放)。

以下更詳細地說明本發明之具體實例。在此上下文中，若上下文無清楚出現相反說明，各種具體實例若欲時可彼此組合。

在一特佳具體實例中，全部的程序包含下列步驟：

a) 使用硝酸或較佳地硝酸與硫酸之混合物(以下亦稱混合酸)硝化苯以及分離出該水相；

b) 洗滌該步驟 a)中所獲得之有機程序產物；

c) 鹼洗該步驟 b)中所獲得之經洗滌的有機程序產物 b)，一鹼性廢水包含呈 100 ppm 至 3,000 ppm 的濃度之苯以及較佳獲得呈 1,000 ppm 至 10,000 ppm 的濃度之硝苯；

d) 任選地分離出該步驟 c)中所獲得之鹼性廢水的苯及/或硝苯；

e) 為了移除殘留量之苯及/或硝苯，任選地汽提該步驟 c)或步驟 d)中所獲得之鹼性廢水；

f) 處理步驟 c)、步驟 d)或步驟 e)中所獲得之鹼性廢水，其包含下述步驟(i)至(iii)。

本文中，在步驟 a)中使用硝酸或硝酸與硫酸之混合物(混合酸)硝化苯以產生硝苯係藉由本發明所屬技術領域中具有通常知識者已知之先前技術說明的任何所欲方法(如描述例如於 EP0436443B1、EP0771783B1、US6562247B2 或於 EP0156199B1 中)而進行。由於包含過

量酸、未反應之苯、水及有機副產物之粗硝苯係以所有先前技術說明方法而獲得，步驟 a) 中所獲得之粗硝苯的根據本發明純化原則上可用於所有方法。例如：硝化係可與反應熱的散逸(亦即恆溫或接近恆溫地)或者在較佳為絕熱反應器(亦即絕熱地)中無反應熱散逸而進行。然而，較佳係使用絕熱方法程序，苯和硝酸與硫酸之混合物的反應，像是描述於特別是 DE102008048713A1 中，且特別是[0024]段之處。步驟 a) 中製備之粗硝苯最終係在分離槽中自過量酸(若混合酸實質上使用硫酸(if mixed acid is used substantially sulfuric acid))分離。

在相分離後步驟 a) 中所獲得之有機相(其通常仍包含痕量的酸)係在步驟 b) 中洗滌一至兩次(較佳洗滌一次)以及接著藉由相分離自酸水相分離(其在各個個別洗滌之後數個洗滌的情形中)。在步驟 b) 中，洗滌出粗硝苯所含之酸殘留物；此方法步驟因此亦稱為酸洗。較佳地，本文中之程序係使在相分離後所獲得之水相中建立 <5 之 pH(其在 20°C 下量測)。任何種類之水(例如：去離子水或蒸氣冷凝物)可作為洗滌液體而使用於步驟 b) 中。水亦可含有溶解之鹽類。較佳地，再循環工廠所獲得之水性流以用於進行步驟 b)。

以此方式獲得之有機相隨後在步驟 c) 中使用鹼(較佳選自由氫氧化鈉、碳酸鈉及碳酸氫鈉所組成之鹼的水溶液)洗滌，較佳鹼洗一至二次，特佳鹼洗一次，以及接著自鹼洗滌水藉由相分離分離(其在各個個別洗滌之後數個洗滌的情形中)。氫氧化鈉溶液較佳地係作為鹼水溶液使用。以下鹼洗係藉由氫氧化鈉溶液的方式描述；若必要的話，若使用其他鹼類，對於本發明所屬技術領域中具有通常知識者做適當的修改係容易的事。

較佳地，所使用之氫氧化鈉溶液具有 pH 9.0 至 14(其在 20°C 下係量測)。氫氧化鈉溶液對有機相(實質上硝苯)之重量比係取決於使用於步驟 a) 之過量苯且較佳係在 1 : 80 與 1 : 500 之間。所使用之氫氧化鈉溶液之 pH 及其對有機相之重量比係建立至使得酸雜質(例如作為在步驟 b) 中未完全移除之副產物與酸殘留物而形成之硝酚類)係在步驟 c) 中大部分完全(較佳地完全)中和。

在任選之步驟 d) 中，分離出仍存在於來自步驟 c) 之鹼性汙水之未溶解的苯及/或硝苯。以此方式分離出之苯及/或硝苯較佳地接著饋回至硝化程序，特佳饋入至粗硝苯中。本文中，以未溶解形式存的硝苯之分離可藉由分離器、沉降槽或其他相分離裝置進行。較佳地使用沉降槽。較佳地，在步驟 d) 中獲得包含呈 100 ppm 至 1,000 ppm 濃度的苯與呈 1,200 ppm 至 3,000 ppm 濃度的硝苯之鹼性汙水。進行步驟 d) 係較佳的。

視情況地，在步驟 e) 中，苯以及若適當的殘留硝苯可隨後藉由汽提獲自步驟 c) 以及(取決於是否進行步驟 d)) 步驟 d) 之鹼性廢水而移除。在此背景下，汽提較佳係在汽提塔中藉由使用蒸氣汽提出上面殘留量之苯及硝苯而進行。所獲得包含苯及硝苯之蒸汽較佳地隨後循環至步驟 c) 之鹼洗中。汽提塔的故障可例如藉由多重安全設備監控。較佳地，仍包含僅呈高至 10 ppm 的濃度之苯以及呈高至 10 ppm 的濃度之硝苯之鹼性廢水係獲自步驟 e) 中。

在步驟 f)(i) (TPD) 中，鹼性廢水(其取自步驟 c)、d) 及 e) 以及仍負載硝基-羥基芳族化物之有機鹽類)係以缺氧在與大氣壓力有關之增壓下(較佳 50 巴至 350 巴、特佳 50 巴至 200 巴、非常特佳 70 巴至 130 巴之絕對壓力)加熱到 150°C 至 500°C、較佳 250°C 至 350°C、特佳 270°C 至 290°C 之溫度。鹼性廢水亦可能在惰性氣體氛圍或在惰性氣體進氣壓力(inert gas admission pressure)為例如 0.1 巴至 100 巴下加熱。合適的惰性氣體係例如氮氣及/或氬氣。取決於溫度及具有惰性氣體進氣壓力之處，上述壓力較佳建立於廢水加熱過程中。在此背景下，鹼性廢水之加熱以及像是苯、硝苯及硝基-羥基芳族化物的有機成分之熱壓分解慣例係進行 5 分鐘至 120 分鐘、較佳 15 分鐘至 30 分鐘。較佳地，接著冷卻鹼性廢水使得以 60°C 至 100°C 之溫度離開 TPD。

步驟 d)、e) 及 f) (i) 可根據先前技術之說明，較佳地根據 EP 1 593 654 A1 之揭示內容進行。

在步驟 f) (ii) 中，添加一鹼至步驟 f) (i) 中獲得之廢水，該鹼較佳地為一選自由氫氧化鋰、氫氧化鈉、氫氧化鉀及氫氧化銣所組成之鹼的

水溶液，特佳為氫氧化鈉水溶液，並且較佳地以此方式建立至少 12、較佳地 12 至 13 之 pH。藉此，確保步驟 f) (i) 獲得之廢水中存在之碳酸鹽類殘留於廢水中，並且甚至較佳地至 > 99.999 % 的程度，以及不形成二氧化碳。根據本發明之方法使得可能限縮步驟 f) (ii) 中獲得之廢水的二氧化碳含量至 < 10 ppm，其以步驟 f) (ii) 獲得之廢水總重為基準。由於步驟 f) (ii) 之高 pH，氨係自碳酸銨釋放。與碳酸銨相反，氨係可容易地藉由汽提移除。

在步驟 f) (iii) 中，步驟 f) (ii) 獲得之廢水係進一步藉由汽提而最終純化以及隨後冷卻負載雜質之汽提氣體流到 10°C 至 60°C、較佳 20°C 至 50°C、特佳 25°C 至 45°C、非常特佳 30°C 至 40°C 之溫度。仍存在之氨及有機組分係藉由此程序而移除。較佳地，本發明之背景中，汽提係在汽提塔中以逆流進行，所使用汽提氣體(較佳為蒸氣)以及經汽提之揮發組分的氣體流較佳地在汽提塔頂部排出(蒸氣)以及經汽提之廢水較佳地於汽提塔底部移除。在汽提塔頂部移除之氣體流(蒸氣)係於冷凝器中冷卻到 10°C 至 60°C、較佳 20°C 至 50°C、特佳 25°C 至 45°C、非常特佳 30°C 至 40°C 之溫度，以及以此方式形成之液體流較佳地隨後自清除分離掉的有機物質之處傳遞至相分離裝置中。以此方式獲得之大部分免除有機物質之流(在較佳具體實例中，使用蒸氣作為汽提氣體，所謂之水汽)較佳地係部分至全部地驅使回到汽提塔頂部。已大部分免除有機物質之流的殘留部分較佳地係直接(無進一步中間產物純化步驟)饋至廢水處理，較佳地生物處理工廠。汽提塔較佳係一具有數個檔板(例如填充床、結構化之填充物或質傳板)之管式裝置，其係用於氣相與液相之強化(intensive)質傳。本發明所屬技術領域中具有通常知識者已知適當的方法與塔，且描述於例如於 W. Meier, Sulzer, Kolonnen für Rectifikation und Absorption，在： Technische Rundschau Sulzer，2 (1979)，第 49 至 61 頁。較佳地，根據步驟 f) (iii) 之汽提係在 0.1 巴至 5 巴、特佳 0.5 巴至 2 巴之絕對壓力下以及較佳在 40°C 至 160°C、特佳 80°C 至 120°C 之溫度下進行。

在步驟 f) (iii) 中汽提之氨可藉由惰性氣體(較佳為氮)在汽提塔頂部

發泡而驅使至廢氣系統中，並饋至專門的乏氣除汙。

根據先前技術之說明，本發明所屬技術領域中具有通常知識者總是將 TPD 後之所有步驟中的溫度維持高於 60°C，以避免沉澱碳酸銨之問題。因此，分離出相分離裝置中汽提塔頂部之有機物質的可能性然而係減弱的，因為有機物質較佳在升高溫度下溶於水中以及因此在送至生物處理工廠之廢水中建立增加有機組份的程度。

根據本發明之方法之特徵在於未發現於先前技術之數個特徵。因此，在根據本發明處理鹼性廢水中，在 TPD 後的添加鹼之後以及因此確保非常高 pH，二氧化碳在水相中係維持為碳酸鹽。因此，在汽提之進一步處理步驟中，無藉由氨與二氧化碳之反應而形成之碳酸銨，該碳酸銨可導致例如汽提塔缺氣系統中的堵塞。此外，汽提塔頂部之蒸汽現可被冷卻而無形成造成困擾之碳酸銨。介於有機相及包含氨之水相間的較佳相分離係於汽提塔的相分離裝置中達成。

根據本發明經純化之廢水 (亦即步驟(iii)中汽提之廢水，其較佳具體實例係自汽提塔底部移除)可無問題地直接(即無中間產物進一步純化步驟)送至廢水處理，較佳為生物處理工廠。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

實例

測量方法

有機成分含量：氣相層析(GC)，以面積%說明。

銨離子含量：根據 DIN 38406 之光度量測；以呈 ppm 之重量含量說明。

製備硝苯之一般條件

硝苯係以如 EP 2 168 942 A1 所描述之絕熱方法製備。以下實例係使用此程序最後鹼洗所獲得之廢水。

實例 1 (比較例 - 高冷凝溫度，在 TPD 後不添加鹼)：

將來自鹼洗之汙水送至沉降槽，其中分離出未溶之苯及硝苯。將每小時 3.5 公噸之廢水自該處導入 TPD，其中該廢水具有 2,293 ppm 的硝苯、212 ppm 的苯以及 16,244 ppm 的硝酚類之含量與 pH 13.4 (2%過量的 NaOH，其相較於硝酚類含量)，並以 20 分鐘的滯留時間、290°C 的溫度以及 90 巴的絕對壓力處理。在 TPD 後，接著將所形成之廢水冷卻至 88°C。此廢水具有 pH10.3 (0.1% NaOH，以廢水為基準)以及非常高含量之游離氨(2,300ppm)以及碳酸鹽(1.58 %)。此廢水接著利用直接蒸氣汽提。在汽提塔中 1.02 巴絕對壓力下於汽提塔底部獲得每小時 3.9 噸之實質上包含水、氨、二氧化碳及有機物之流。將汽提塔頂部產物冷凝並冷卻至 65°C。自冷凝物清除有機物質的清除流。耗盡有機物質之每小時 0.25 噸之水性冷凝物流係作為回流再循環至汽提塔中。所獲得之廢水中送入生物處理工廠之有機物質含量(汽提塔底部產物)(如作為 TOC (總有機碳)量測)為 5,945 ppm。此廢水中銨之含量為 182 ppm。

實例 2 (比較例 - 低冷凝溫度，在 TPD 後無添加鹼)：

實例 2 係如實例 1 進行，其具有之差異在於汽提塔之頂部產物係冷凝及冷卻至 35°C。所獲得廢水(其送至生物處理工廠)中之有機物含量係 5,661 ppm。有在汽提塔之缺氣系統中堵塞(其歸因於碳酸銨於閥中之沉積物)以及在缺氣系統之管線中之堵塞的巨大問題。完全沒有在汽提塔缺氣之區域中之沉積物的問題。此廢水中銨之含量係 212 ppm。

實例 3 (比較例 - 高冷凝溫度，在 TPD 後添加鹼)：

實例 3 係如實例 1 進行，直到及包含 TPD 之程序步驟。將 30 %濃度之氫氧化鈉溶液(100 公升/小時)添加至來自 TPD 之廢水，其已冷卻至 88°C。其後，pH 係 12.5。之後，使用直接蒸氣汽提廢水。在 1.02 巴絕對壓力下於汽提塔底部獲得每小時 4.0 噸之實質上包含水、氨、二氧化碳及有機物之流。將頂部產物冷凝並冷卻至 65°C。自冷凝物清除有機物的清除流。耗盡有機物之每小時 0.25 噸之水性冷凝物流係作為回流再循環至汽提塔中。廢水中送入生物處理工廠之有機物質含量為 5,894 ppm。銨之含量係低於 91 ppm。

實例 4 (根據本發明 - 低冷凝溫度，在 TPD 後添加鹼)

實例 4 係如實例 3 進行，其具有之差異在於汽提塔之頂部產物係冷凝及冷卻至 35°C。所獲得廢水(其送至生物處理工廠)中之有機物含量係 4,726 ppm。廢水中之銨含量係較低於 87 ppm。完全沒有在汽提塔缺氧之區域中之沉積物的問題。

實例顯示僅具有添加鹼(步驟(ii))及低冷凝溫度(步驟(iii))之根據本發明的程序導致低於 5,000 ppm 之低有機物含量以及低於 90 ppm 之低銨含量。

【符號說明】

無

【生物材料寄存】

無

【序列表】(請換頁單獨記載)

無

申請專利範圍

1. 一種用於處理鹼性廢水之方法，該鹼性廢水係形成於藉由苯之硝化而獲得之粗硝苯的洗滌過程中，其中
 - (i) 該鹼性廢水係以缺氧在與大氣壓力相對之增壓下加熱到 150℃至 500℃之溫度；
 - (ii) 將鹼加入至該(i)中獲得之廢水；
 - (iii) 該(ii)中獲得之廢水係進一步藉由使用汽提氣體之汽提而純化，以及該負載雜質的汽提氣體物流接著冷卻到 10℃至 60℃之溫度。
2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中步驟(i)之該鹼性廢水的加熱係在 50 巴至 350 巴的絕對壓力下進行。
3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中步驟(i)之該鹼性廢水的加熱係進行 5 分鐘至 120 分鐘期間。
4. 如申請專利範圍第 3 項之方法，其中在加熱該鹼性廢水後係冷卻到 60℃至 100℃之溫度。
5. 如申請專利範圍第 1 至 4 項中之任一項之方法，其中該使用於步驟(ii)中之鹼係一選自由氫氧化鋰、氫氧化鈉、氫氧化鉀及氫氧化銣所組成的群組之鹼的水溶液。
6. 如申請專利範圍第 1 至 5 項中之任一項之方法，其中將該鹼加入於步驟(ii)使得所得之 pH 為至少 12。

7. 如申請專利範圍第 1 至 6 項中之任一項之方法，其中該步驟(iii)之汽提係在 0.5 bar 至 2 bar 之絕對壓力及 80°C 至 120°C 之溫度下進行。
8. 如申請專利範圍第 1 至 7 項中之任一項之方法，其中該汽提氣體係蒸氣。
9. 如申請專利範圍第 1 至 8 項中之任一項之方法，其中在負載雜質之汽提氣體流被冷卻到 10°C 至 60°C 的溫度之後有機組分係被清出步驟(iii)獲得之流，以獲得一耗盡有機組分之流。
10. 如申請專利範圍第 9 項之方法，其中該耗盡有機組分之流係部分地至完全地返回至該汽提(iii)。
11. 如申請專利範圍第 9 或 10 項之方法，其中該耗盡有機組分之流係直接送至廢水處理，該流不返回至該汽提 (iii)。
12. 如申請專利範圍第 1 至 11 項中之任一項之方法，其中該步驟(iii)獲得之經汽提之廢水係直接地送至廢水處理。
13. 如申請專利範圍第 1 至 12 項中之任一項之方法，其中該步驟(i)中所使用之鹼性廢水係源自下列程序步驟之步驟 c)或步驟 d)：
 - a) 使用硝酸或硝酸與硫酸之混合物進行苯之硝化以及分離出該水相；
 - b) 洗滌該步驟 a)中所獲得之有機程序產物；
 - c) 鹼洗該步驟 b)中所獲得之經洗滌的有機程序產物 b)；

- d) 任選地分離出該步驟 c)中所獲得之鹼性廢水的苯及/或硝苯；
- e) 任選地汽提該步驟 c)或步驟 d)中所獲得之鹼性廢水。