



(12)发明专利



(10)授权公告号 CN 105324357 B

(45)授权公告日 2018.05.29

(21)申请号 201480034443.0

(22)申请日 2014.06.16

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105324357 A

(43)申请公布日 2016.02.10

(30)优先权数据

61/836,962 2013.06.19 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2015.12.17

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/CA2014/050559 2014.06.16

(87)PCT国际申请的公布数据

W02014/201555 EN 2014.12.24

(73)专利权人 FP创新研究中心

地址 加拿大魁北克

(72)发明人 N·杰玛 M·帕列奥洛古

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 王长青

(51)Int.Cl.

C07C 29/74(2006.01)

C07C 29/80(2006.01)

D21C 11/02(2006.01)

C07C 31/04(2006.01)

C12P 7/04(2006.01)

(56)对比文件

CN 102316961 A,2012.01.11,权利要求1,
图2和3,说明书第38—52段.

US 6110376 A,2000.08.29,说明书第1栏第
10—15行,第58—67行,第2栏第1—2行,第7栏第
60—64行.

US 4759850 ,1988.07.26,说明书第1—6
栏.

审查员 李敏

权利要求书2页 说明书9页 附图6页

(54)发明名称

用于在纸浆厂生产生物甲醇的方法

(57)摘要

本发明描述了一种从甲醇冷凝物生产甲醇的方法和系统。在一个优选的实施例中,这些冷凝物是来自化学纸浆厂和多种废物来源的生物甲醇冷凝物,用于生产纯化的生物甲醇。纸浆冷凝物富含甲醇并且含有许多其他污染物。目前,大多数化学纸浆厂,例如硫酸盐纸浆厂,使用蒸汽汽提来去除和浓缩甲醇并且在现场将甲醇与污染物一起燃烧。描述了包括空气汽提、蒸汽汽提、蒸馏以及反渗透的多种处理的组合以获得适合于出售或现场使用的纯化的生物甲醇。

1. 一种用于生产纯化甲醇的方法,该方法包括:
预处理含甲醇冷凝物以产生一种经预处理的冷凝物;
通过反渗透精制该经预处理的冷凝物以产生一种精制甲醇,并且
在第二精制步骤中使用活性炭进一步精制该精制甲醇以产生该纯化甲醇;
其中该含甲醇冷凝物在纸浆厂处产生和被至少总还原硫 (TRS)、含硫的化合物、含氮的化合物、萜烯和/丙酮污染。
2. 如权利要求1所述的方法,其中该预处理包括从该含甲醇冷凝物中去除杂质至
从1至300mg/L的总还原硫 (TRS);
从0至1000mg/L的总硫;
从0至100mg/L的萜烯;以及
从0至500mg/L的丙酮。
3. 如权利要求1或2所述的方法,其中该通过反渗透的精制具有按重量计大于95%的杂质去除效率。
4. 如权利要求3所述的方法,其中该通过反渗透的精制具有按重量计大于97%的杂质去除效率。
5. 如权利要求1所述的方法,其中该含甲醇冷凝物是一种衍生自生物来源的含生物甲醇冷凝物。
6. 如权利要求5所述的方法,其中该预处理含生物甲醇包括
酸化该生物甲醇冷凝物;
从该酸化的冷凝物中蒸汽汽提VOC以产生一种SOG冷凝物;
将该SOG冷凝物倾析成富甲醇流;并且
蒸馏该富甲醇流以产生该经预处理的甲醇。
7. 如权利要求6所述的方法,其中预处理包括在酸化该生物甲醇之后的空气汽提步骤。
8. 如权利要求7所述的方法,其中将氧化剂和沉淀剂加入到该经预处理的甲醇中以沉淀硫化合物,之后进一步蒸馏该硫沉淀的甲醇。
9. 如权利要求1所述的方法,其中:
该第二甲醇精制步骤产生一种IMPCA-级生物甲醇,该生物甲醇具有以下组成:
基于干重按重量计至少99.85%的甲醇;
最多30mg/kg的丙酮,以及
最多0.5mg/kg的硫。
10. 一种用于从包含污染物和松节油的含甲醇冷凝物生产纯化甲醇的系统,该系统包括:
产生汽提器废气的蒸汽汽提器;
冷凝该汽提器废气的冷凝器;
将该SOG冷凝物分离成松节油流和富甲醇流的倾析器;
将该富甲醇流转化为经预处理的甲醇的蒸馏系统;
将该经预处理的甲醇转化为精制甲醇的反渗透单元,以及
将该甲醇转化为纯化甲醇的活性炭单元;
其中该含甲醇冷凝物在纸浆厂处产生和被至少总还原硫 (TRS)、含硫的化合物、含氮的

化合物、萜烯和/丙酮污染。

11. 如权利要求10所述的系统,进一步包括在该蒸汽汽提器的上游的空气汽提器。

12. 如权利要求10或11所述的系统,其中该活性炭单元将该甲醇转化为一种IMPCA-级生物甲醇,该生物甲醇具有以下组成:

基于干重按重量计至少99.85%的甲醇;

最多30mg/kg的丙酮,以及

最多0.5mg/kg的硫。

13. 如权利要求10所述的系统,其中该蒸馏系统包括两个蒸馏柱和缓冲罐,该缓冲罐在这两个柱之间用于从该富甲醇流中去除污染物。

用于在纸浆厂生产生物甲醇的方法

[0001] 发明背景

发明领域

[0002] 本发明描述了一种用于从甲醇冷凝物生产高度纯化的甲醇的方法和系统,其中在一个优选的实施例中,该甲醇冷凝物是来自生物质来源的生物甲醇。

[0003] 现有技术说明

[0004] 化学纸浆厂,包括硫酸盐纸浆厂,在制浆过程中产生相当数量的冷凝物。冷凝物含有若干种不希望的化合物,这些化合物使得未经处理它们的再循环和再利用是不可能的。冷凝物通常是在黑液蒸发和蒸煮器区域中产生的。甲醇冷凝物也可以从其他来源例如纸浆和城市废物获得。

[0005] 据报道,在硫酸盐纸浆厂中产生的冷凝物含有若干种挥发性有机化合物(VOC)、总还原硫(TRS)化合物、以及痕量的黑液。已经在来自硫酸盐纸浆厂的污冷凝物中检测到超过150种化合物(Niemela,K.,来自污冷凝物汽提的精馏甲醇中的硫氮化合物(Sulfur and Nitrogen Compounds in Rectified Methanol from Foul Condensate Stripping),PAPTAC/TAPPI国际化学品回收学术会议论文集,查尔斯顿,南卡罗来纳州,6月6-11日,2004年)。报道的主要总还原硫(TRS)化合物是硫化氢(H_2S)、甲硫醇(CH_3SH)、二甲基硫(CH_3SCH_3)、以及二甲基二硫(CH_3SSCH_3)。这些TRS化合物具有恶臭并且它们直接排放到环境空气中或废水处理系统中可能会引起来自工厂附近的社区对臭味的担忧和/或可能导致该工厂超过关于这些化合物的排放限值。其他VOC包括甲醇、乙醇、丙酮、以及萜烯。甲醇是目前硫酸盐纸浆厂冷凝物中的主要VOC。

[0006] 硫酸盐纸浆厂中的主要污冷凝物处理方法包括空气和蒸汽汽提。空气汽提仅去除TRS化合物并且需要在质量基准上3%-5%的空气与冷凝物比率。气态流然后在锅炉、窑、或者焚化炉中燃烧。TRS去除效率是进料溶液的温度和pH的函数。总体上,这种方法去除了存在于冷凝物中超过90%的TRS化合物。在北美只有少数工厂对他们的冷凝物进行空气汽提。

[0007] 蒸汽汽提是纸浆和造纸工业中的主要冷凝物处理方法。为了去除进料流中大部分的TRS化合物和大部分的甲醇,需要在质量基准上15%-20%的蒸汽与冷凝物比率。这些TRS化合物、松节油(软木纸浆厂)和甲醇集中在汽提器废气(SOG)中。这些气体通常在回收锅炉、动力锅炉、石灰窑、或在专用焚化炉中燃烧。

[0008] 市场上的大多数甲醇是从天然气通过蒸汽重整生产的。在此过程中,天然气首先转化为由CO、CO₂、H₂O、以及H₂组成的合成气。然后将这些气体催化转化成甲醇。事实上,甲醇可以从可以转化成合成气的任何来源生产,例如生物质、农业残余物、城市和工业废物、以及其他原料。这些步骤发生在高温和高压下。含有甲醇、水、以及其他高沸点物(boiler)的粗产物通过蒸馏纯化。可以加入氢氧化钠以减少碳钢腐蚀并避免昂贵的冶金法。氢氧化钠与存在于粗甲醇中的有机酸反应并减少了它们在甲醇最终产品中的浓度水平。

[0009] 若干专利如美国专利5,063,250、5,387,322、6,214,176,描述了从甲烷蒸汽重整获得的粗甲醇的蒸馏。

[0010] 美国专利5863391描述了一种通过使用萃取蒸馏去除乙醛来纯化甲醇的方法。在此情况下使用了乙基乙二醇来提高乙醛的挥发性。

[0011] 在硫酸盐纸浆厂污冷凝物中可以存在最后在汽提器废气中结束的显著量的甲醇。已经进行了少数尝试以回收或进一步纯化这些流中的甲醇含量以在工厂内使用或出售用于特定应用。

[0012] 美国专利申请2011/0306807 A1描述了一种从SOG冷凝物生产甲醇的方法。倾析该SOG冷凝物以去除萜烯并且然后使用两个蒸馏柱纯化甲醇。图1呈现了在一个硫酸盐纸浆厂实施的工艺的布局(Jensen, A., Ip, T. 以及Percy, J., 甲醇纯化系统(Methanol Purification System), 2012TAPPI PEERS会议, 萨凡纳, 10月14日-18日, 2012年, 第1245页)。高纯度甲醇(99.85%)是这一工艺的目标。然而, 若干污染物如硫和氮物种的存在使得难以达到适合于出售并且符合国际甲醇生产者和消费者协会(IMPCA)标准的最终甲醇产品。需要冷凝物和/或最终产品的进一步处理以实现适合于出售的所希望的甲醇品质。

[0013] 发明概述

[0014] 根据本发明的一个方面, 提供了一种用于从经预处理的甲醇冷凝物生产生物甲醇的方法, 该方法包括通过反渗透处理该冷凝物以生产生物甲醇的步骤。

[0015] 根据在此描述的方法的一个方面, 提供了一种用于生产纯化甲醇的方法, 该方法包括预处理甲醇冷凝物以产生经预处理的冷凝物; 通过反渗透精制该经预处理的冷凝物以产生该纯化甲醇。

[0016] 根据在此描述的方法的另一个方面, 该预处理包括从该甲醇冷凝物中去除杂质至从1至300mg/L的总还原硫(TRS); 从0至1000mg/L的总硫; 从0至100mg/L的萜烯; 以及从0至500mg/L的丙酮。

[0017] 根据在此描述的方法的另一个方面, 通过反渗透的精制具有按重量计大于95%的杂质去除效率。

[0018] 根据在此描述的方法的又另一个方面, 通过反渗透的精制具有按重量计大于97%的杂质去除效率。

[0019] 根据在此描述的方法的又另一个方面, 该甲醇冷凝物是一种衍生自生物来源的生物甲醇冷凝物。

[0020] 根据在此描述的方法的还另一个方面, 预处理该生物甲醇包括酸化该生物甲醇冷凝物; 从该酸化的冷凝物中蒸汽汽提VOC以产生一种SOG冷凝物; 将该SOG冷凝物倾析成富甲醇流; 并蒸馏该富甲醇流以产生该经预处理的甲醇。

[0021] 根据在此描述的方法的又还另一个方面, 该预处理包括在酸化该生物甲醇之后的空气汽提步骤。

[0022] 根据在此描述的方法的另一个方面, 该方法进一步包括来自反渗透的纯化甲醇的使用活性炭的第二甲醇精制步骤以产生一种IMPCA生物甲醇, 该生物甲醇具有以下组成: 基于干重按重量计至少99.85%的甲醇; 最多30mg/kg的丙酮, 以及最多0.5mg/kg的硫。

[0023] 根据本发明的还另一个方面, 提供了一种用于从包含污染物的经预处理的甲醇冷凝物生产纯化甲醇的系统, 该系统包括以下改进: 精制该甲醇冷凝物以生产纯化甲醇的反渗透单元。

[0024] 根据在此描述的系统的又另一个方面, 该甲醇冷凝物是一种衍生自生物来源的生

物甲醇冷凝物。

[0025] 根据在此描述的系统的又还另一个方面,提供了一种系统,该系统在反渗透单元的下流进一步包括产生IMPCA甲醇的活性炭单元,该甲醇具有以下组成:基于干重按重量计至少99.85%的甲醇;最多30mg/kg的丙酮,以及最多0.5mg/kg的硫。

[0026] 根据本发明的又还另一个方面,提供了一种用于从包含污染物和松节油的甲醇冷凝物生产纯化甲醇的系统,该系统包括:产生汽提器废气的蒸汽汽提器;将该汽提器废气冷凝为不含VOC的冷凝物的冷凝器;将该不含VOC的冷凝物分离成松节油流和富甲醇流的倾析器;将该富甲醇流转化为经预处理的甲醇的蒸馏系统;将该经预处理的甲醇转化为纯化甲醇的反渗透单元。

[0027] 根据在此描述的系统的又还另一个方面,进一步包括将甲醇转化为IMPCA生物甲醇的活性炭单元,该生物甲醇具有以下组成:基于干重按重量计至少99.85%的甲醇;最多30mg/kg的丙酮,以及最多0.5mg/kg的硫,该甲醇冷凝物是生物甲醇冷凝物。

[0028] 根据在此描述的系统的又还另一个方面,进一步包括在蒸汽汽提器的上游的空气汽提器。

[0029] 根据在此描述的系统的又还另一个方面,该蒸馏系统包括两个蒸馏柱和缓冲罐,该缓冲罐在这两个柱之间用于从该富甲醇流中去除污染物。

[0030] 本发明的一个目的是提供一种处理含有甲醇的纸浆厂废物冷凝物流的方法,以生产符合IMPCA标准并且适合于出售并且适合于在二氧化氯发生器中在纸浆厂内部使用的具有高纯度的生物甲醇。

[0031] 本发明的一个具体目的是提供一种从甲醇-水溶液中去除有气味的以及其他不希望的化合物的方法。

[0032] 本发明的另一个目的是提供一种从冷凝物回收一些硫物种用于在调味品工业中使用的方法。

[0033] 本发明的还另一个目的是提供一种回收无硫松节油的方法。

[0034] 根据本发明的一个方面,提供了一种用于从含水硫酸盐纸浆厂冷凝物流回收和纯化甲醇的方法,包括:

[0035] 使污冷凝物流穿过蒸汽汽提器,冷凝汽提器废气冷凝物,将富甲醇相与萜烯相分离,通过在蒸馏柱中加热该流来去除挥发性化合物,添加氧化剂或沉淀剂以降低硫含量,使该甲醇流穿过第二蒸馏单元以将甲醇与其他更高沸点物分离,使用反渗透去除高分子量化合物,并使用活性炭精制最终甲醇产品以符合IMPCA标准。

[0036] 在本发明的一个方面中,提供了一种用于从来自纸浆厂的污冷凝物回收甲醇的方法,包括:

[0037] 使污冷凝物流穿过空气汽提单元以去除TRS化合物,冷凝汽提器废气冷凝物,将富甲醇相与萜烯相分离,通过在蒸馏柱中加热该流来去除挥发性化合物,添加氧化剂或沉淀剂以降低硫含量,使该甲醇流穿过第二蒸馏单元以将甲醇与其他更高沸点物分离,使用反渗透去除高分子量化合物,并使用活性炭精制最终甲醇产品以符合IMPCA标准。

附图说明

[0038] 图1是在纸浆厂的伦德伯格(Lundberg)甲醇纯化方法的示意图(现有技术);

[0039] 图2是根据本发明的一个实施例从纸浆厂的污冷凝物生产高纯度生物甲醇的工艺流程图；

[0040] 图3是根据本发明的另一个实施例从纸浆厂的污冷凝物生产生物甲醇/水混合物的工艺流程图；

[0041] 图4是根据本发明的另一个实施例从纸浆厂的污冷凝物生产高纯度生物甲醇的工艺流程图；并且

[0042] 图5A是从纸浆厂的污冷凝物进料到根据本发明的一个实施例使用的反渗透单元的经预处理的甲醇冷凝物的气相色谱图，包括6个主峰：3,5-二甲基-1,2,4-三硫杂环戊烷($C_4H_8S_3$)；2) 1,1-双(甲硫基)-乙烷($C_4H_{10}S_2$)；3) 2,5-二叔丁基-1,2,5-噻二唑烷-1,1-二氧化物($C_{10}H_{22}N_2O_2S$)；4) N-乙基-2-丙烯-1-胺($C_5H_{11}N$)；5) 2-甲基噻唑烷(C_4H_9NS)；以及6) 在图的最右侧所示的N,N,N',N'-四甲基-1,3-丙二胺($C_7H_{18}N_2$)和标准物(六甲基苯)。

[0043] 图5B是来自图5A根据本发明的一个实施例通过反渗透单元处理之后的纯化生物甲醇的气相色谱图，其中图5A的6个主峰已经基本上消失但具有在图5B的最右侧所示的标准物(六甲基苯)。

[0044] 发明详细说明

[0045] 这项工作的目的是设计一种纯化在硫酸盐纸浆厂的污冷凝物并且回收清洁的甲醇用于现场使用(即，在二氧化氯发生器中作为还原剂)和/或用于出售的有成本效益的方法。所回收的甲醇必须不含硫氮化合物。符合国际甲醇生产者与消费者协会(IMPAC)规格的用于出售的纯生物甲醇有可能使用所提出的方法生产。

[0046] 据描述，甲醇，以及在一个优选实施例中，生物甲醇可以在液相中通过反渗透精制。污染物去除效率是按重量计超过95%，并且从RO产生的精制的甲醇减小了获得SOG冷凝物所需的碳吸附单元的尺寸。

[0047] 定义

[0048] 精制被定义为从工艺流中去除少量的残余污染物的过程，在这种情况下，精制被用来定义通过反渗透和/或通过活性炭从经预处理的甲醇冷凝物流中去除残余污染物。

[0049] 去除效率被定义为 $RE = (W_{\lambda} - W_{\text{出}}) / W_{\lambda} \times 100$ ，其中 W_{λ} 是一个过程前特定污染物的质量， W_{λ} = 该过程后污染物的质量。

[0050] 不含VOC被定义为基本上不含挥发性有机化合物，其中基本上应理解为几乎不可检测的。

[0051] 生物甲醇被定义为从可再生资源产生的甲醇。

[0052] 可以设想适用于通过在此描述的方法和系统处理的许多类型的甲醇冷凝物，如来自化学纸浆厂的那些或它们的废物，富含甲醇、TRS化合物和萜烯(在软木纸浆厂的情况下)。此外，已经报道这些冷凝物包含超过150种化学物种。将甲醇与所有这些污染物分离不是一项简单的任务。目前，没有设计并实施从纸浆厂流生产符合IMPCA标准的甲醇的方法。来自其他废物来源如家庭垃圾的甲醇冷凝物(包括大量副产物)也与此甲醇纯化系统相容。

[0053] 来自纸浆厂的甲醇或污冷凝物通常在蒸汽汽提器中处理以去除甲醇、萜烯、以及若干种其他挥发性物种如TRS化合物、丙酮、乙醇、乙酸、以及各种含硫/氮的化学化合物。被称为汽提器废气的这种流通常在回收锅炉、动力锅炉、石灰窑、或在专用焚化炉中燃烧。如在美国专利申请2011/0306807中所描述的和图1中所示出的，为了回收甲醇，可以首先冷凝

SOG并且然后将萜烯在倾析器中与富甲醇相分离。该富甲醇相可以被送至一组蒸馏柱进行进一步纯化。在第一柱中,TRS化合物被去除。我们发现在该第一柱之后通过添加氧化剂(即,次氯酸盐)或沉淀剂(即,硫酸铁、氧化钙)可以增强硫化化合物的去除。在第二柱中,可以将甲醇浓缩并从该柱的顶部收集,而将其他污染物从该柱的底部和中部释放。如此得到的甲醇可能仍含有显著量的杂质如硫氮化合物。

[0054] 为了去除这些污染物,发明人出人意料地发现可以采用反渗透单元来精制甲醇中的污染物。来自RO系统的浓缩物可以再循环回到甲醇设备,而渗透物可以用活性炭进一步处理以去除任何痕量的TRS以及其他有机化合物。从理论上讲,只有甲醇和痕量的水应该穿过RO膜。来自RO系统的浓缩物可被进一步处理以回收其他有价值的化学品如在调味品工业中使用的3,5-二甲基-1,2,4-三硫杂环戊烷($C_4H_8S_3$)。

[0055] 在另一配置中,污冷凝物可以首先穿过空气汽提器以去除TRS化合物。若干质量传递装置可用于这一目的,例如,但不限于,填充柱或中空纤维接触器。可以加入化学氧化剂例如但不限于过氧化氢、次氯酸盐、二氧化氯、以及过硫酸氢钾制剂以破坏在汽提的冷凝物中的任何剩余的硫化化合物。在空气汽提之前,污冷凝物优选地是酸化的。酸化是通过添加任何无机酸或有机酸,但优选用硫酸进行的。酸化降低了冷凝物的pH,从而避免了在后续蒸汽汽提步骤中氮化合物的释放。然后使该经处理的冷凝物穿过蒸汽汽提器。来自蒸汽汽提器的SOG应主要包含可以使用倾析器分离的甲醇和萜烯。蒸馏柱被用来将甲醇进一步浓缩和纯化至所希望的水平。RO可用于从甲醇中去除大部分污染物而活性炭可用作精制步骤以进一步纯化甲醇。

[0056] 来自硫酸盐纸浆厂的污冷凝物含有甲醇、松节油、其他挥发性化合物以及若干种硫氮化合物。在污冷凝物中的甲醇浓度可以在从小于1g/L至约30g/L的范围内,取决于所使用的木材类型(软木或硬木)和制浆条件。

[0057] 此外,亚硫酸盐(铵、镁、钙或钠基)纸浆厂产生含有 SO_2 、甲醇和其他化学品的酸性冷凝物。可以向这种类型的冷凝物中添加氢氧化铵(或氢氧化镁或氢氧化钠或氢氧化钙)以结合 SO_2 。亚硫酸铵(亚硫酸镁或亚硫酸钠)可使用RO分离而甲醇将穿过膜。在膜浓缩物中得到的亚硫酸铵(亚硫酸镁或亚硫酸钠)可以再循环到蒸煮设备。渗透物或经RO处理的冷凝物可以使用蒸汽汽提、蒸馏、RO、以及活性炭的任何组合进一步浓缩并纯化以产生符合IMPAC规格的生物甲醇。

[0058] 在图2中所示的优选实施例中,污冷凝物1被进料到接收罐100中。可以添加诸如硫酸的酸21以降低冷凝物的pH。该冷凝物富含氨和铵化合物。通过降低该冷凝物的pH,氨和铵化合物将转化为不挥发的硫酸铵。然后将酸性冷凝物2进料到蒸汽汽提器200。该蒸汽汽提器使用蒸汽3来汽提并去除挥发性化合物,如完全还原的硫化化合物、甲醇、萜烯、以及其他挥发性有机化合物。在纸浆厂内再循环经处理的冷凝物4用于其他用途。来自蒸汽汽提器的汽提器废气5在冷凝器300中冷凝。废气6在纸浆厂石灰窑、或锅炉、或专用焚化炉中燃烧。汽提器废气冷凝物7被送至倾析器400以将混合物分离成富甲醇流9和松节油流8。富甲醇流9含有按重量计15%至80%的甲醇。此流9被送至蒸馏设备500。该蒸馏设备可以具有串联运行的两个柱。蒸汽10被进料到第一蒸馏柱500中,该第一蒸馏柱去除总还原硫化化合物、不可冷凝物以及具有低沸点的化合物,流11。富甲醇流12离开第一柱的底部并进料到罐501。通过添加氧化剂(即,次氯酸盐)或沉淀剂,流14,(即,硫酸铁、氧化钙)可以增强硫化化合物的去

除。沉淀物25可以从罐501的底部去除。经处理的流13被进料到第二蒸馏柱502。蒸汽17被进料到第二蒸馏柱502。将高沸点物15从柱的底部去除。从蒸馏设备,获得了富甲醇流16。然而,此甲醇流不符合IMPCA规格并且可能仍然含有若干种硫氮化合物、丙酮、以及其他杂质。为了进一步将它纯化,可以使用反渗透单元600。来自蒸馏系统的富甲醇流16应理解为是经预处理的硫酸盐纸浆污冷凝物,该污冷凝物可以在RO单元600中进行处理。理想地假定RO膜保留除水和甲醇之外的所有化学物种。若干种类型的RO膜例如管状或螺旋缠绕的膜是可获得的并且可以使用。可以使用由聚砜、聚乙烯制成的聚合物膜,或无机膜。来自RO单元18的截留物再循环到蒸馏设备或用于回收调味品化合物。固体氢氧化钠可以加入到RO进料(流16)中以保持一些挥发物如 H_2S 和硫醇呈离子非挥发性形式。可替代地,氢氧化钠可以加入到罐501中。来自RO单元的渗透物19应理解为可以在设备(即,二氧化氯发生器)中使用的生物甲醇产品,但也可以进料到活性炭柱700以去除任何其他痕量的杂质并获得符合IMPCA规格的生物甲醇流20。IMPCA标准甲醇是基于干基至少99.85%重量的甲醇;最大值50mg/kg的乙醇;最大值0.5mg/kg的硫,最大值30mg/kg的丙酮;以及最大值1000mg/kg (0.1%w/w)的水。纯甲醇的密度是在室温下约792g/L。RO单元可用于纯化流9并使其适合于用在二氧化氯发生器中作为还原剂或用于其他目的(例如,挡风玻璃液)。

[0059] 图3呈现了本发明的第二配置。污冷凝物1被进料到污冷凝物罐100中,其中加入了诸如硫酸的酸21。酸化的冷凝物2被进料到汽提单元110。空气30被用于去除挥发性化合物如总还原硫化合物。空气汽提器110可以是一个板式塔或填充柱或多级鼓泡空气汽提器。冷凝物优选从顶部进料,而空气从底部进料。它也可以是一系列中空纤维接触器,这些中空纤维接触器是更高效的质量传递装置。在这些处理过程中,预期大部分甲醇保留在冷凝物中。被污染的空气流40可在纸浆厂石灰窑、锅炉、或专用焚化炉中燃烧。经处理的冷凝物5可能仍然含有痕量的TRS化合物。可以添加氧化剂22例如过氧化氢、二氧化氯、次氯酸盐、过硫酸氢钾制剂、以及过乙酸来破坏大部分剩余的TRS化合物。冷凝物然后被进料到蒸汽汽提器200,其中蒸汽3被用于汽提甲醇。经处理的冷凝物4被再循环到纸浆厂用于纸浆洗涤中和/或其他目的(即石灰泥和洗涤)。汽提器废气7在冷凝器300中冷凝。汽提器废气将因此主要由萘烯和甲醇构成。任何不可冷凝的气体8被分离并与流40一起燃烧。该含水混合物9被进料到倾析器400。将无硫萘烯11和甲醇流12从倾析器分离。在此实施例中得到的甲醇应含有15%至90%的生物甲醇。它也可含有其他杂质例如乙醇和丙酮。此流应适合用作化学纸浆厂的二氧化氯发生器的还原剂以及用于其他应用例如不要求高度纯化的甲醇的挡风玻璃清洗液。该系统可以或可以不要求反渗透单元以实现所希望水平的污染物。

[0060] 图4使用与图3所示类似的布局,但将水-生物甲醇混合物进一步纯化以获得符合IMPCA标准的高度纯化的生物甲醇。来自倾析器的水甲醇混合物12被进料至蒸馏柱500中。通过施加蒸汽14,将生物甲醇从该混合物中分离。其他高沸点物以流13离开。将可能含有痕量的硫化物如3,5-二甲基-1,2,4-三硫杂环戊烷($C_4H_8S_3$)的生物甲醇15进料到RO单元600。我们发现硫化物如3,5-二甲基-1,2,4-三硫杂环戊烷($C_4H_8S_3$)被膜保留并以流16离开。此流可以被进一步处理(即,蒸发以去除甲醇)以回收这种具有高沸点(228°C)的调味剂。在这种情况下可以采用在图2的描述中提及的膜类型和配置。进一步纯化(如果需要的话)可以通过将来自RO 17的生物甲醇流进料到活性炭单元700实现。生物甲醇最终产品18应符合IMPCA规格并且应该适合于出售。

[0061] 在蒸馏SOG冷凝物后得到的纯化甲醇产品中已经检测到若干种硫氮化合物(图1)。这些化合物包括:

[0062] 3,5-二甲基-1,2,4-三硫杂环戊烷: $C_4H_8S_3$

[0063] 1,1-双(甲硫基)乙烷: $C_4H_{10}S_2$

[0064] 2-硫代-4-噻唑烷羧酸: $C_4H_5NO_2S_2$

[0065] 1,2-丙二硫醇: $C_3H_8S_2$

[0066] 1-[N-氮丙啶基]丙烷-2-硫醇: $C_5H_{11}NS$

[0067] 双[1-(甲硫基)乙基]二硫化物: $C_6H_{14}S_4$

[0068] 3,5-二甲基-1,2,4-三硫杂环戊烷($C_4H_8S_3$)是目前为止在蒸馏后在甲醇产物中发现最多的硫化物。在所分析的样品中其浓度是在从0至100ppm的范围内。从R0的浓缩物回收3,5-二甲基-1,2,4-三硫杂环戊烷($C_4H_8S_3$)通过本发明的方法实现。3,5-二甲基-1,2,4-三硫杂环戊烷($C_4H_8S_3$)已在煮熟的牛肉的挥发性调味化合物中鉴别出(Chang等人,在化学与工业(Chemistry and Industry),1968年11月23日,第1639-1641页中)并被用作食品添加剂。以上列出的其他化合物的回收在本发明的方法中也是可能的。

[0069] 实例1

[0070] 在SOG冷凝物的蒸馏后从纸浆厂获得的生物甲醇(图1的纯化甲醇)含有若干种硫化合物如硫化氢、甲硫醇、二甲基硫醇、以及二甲基硫。表I呈现了此流的TRS化合物的浓度。总TRS是152.2ppm。向此流中,加入固体氢氧化钠以确保硫化氢和甲硫醇将转化为离子形式。

[0071]

表 I: 蒸馏后生物甲醇中的 TRS	
化合物	mg/L
硫化氢	75.2
甲硫醇	6.9
二甲基硫	0.0
二甲基二硫	99.7
总 TRS (以 H_2S 当量表示)	152.2

[0072] 使生物甲醇流在25℃下穿过R0膜单元。所使用的R0膜是来自科氏滤膜系统公司(Koch Membrane Systems)的TFC-HR膜,具有99.65%的NaCl保留率。该膜具有约28cm²的表面面积。施加约200-400psig的恒压。离开该单元的滤液被收集在单独的容器中。浓缩物在该过滤单元的浓缩物室中循环。处理后,总TRS减少到如表II所示的4.8ppm。反渗透单元的去除效率是大于96%w/w。在R0处理后生物甲醇的总氮含量从500ppm降低到90ppm。在用R0处理后生物甲醇流的丙酮含量减少了90%。实现了低于IMPCA规格(小于30ppm)的水平。

[0073]

表 II: RO 处理后生物甲醇中的 TRS	
化合物	mg/L
硫化氢	2.8
甲硫醇	0.6
二甲基硫	0.0
二甲基二硫	2.1
总 TRS (以 H ₂ S 当量表示)	4.8

[0074] 此外,RO处理去除了其他硫氮化合物。图5A和5B分别示出了在RO处理之前和之后被注入具有硫特定检测器的GC系统中的两种甲醇样品的色谱图。在处理之前(图5A),清楚地检测到化合物诸如3,5-二甲基-1,2,4-三硫杂环戊烷:C₄H₈S₃(峰1)。其他峰对应于其他硫氮化合物。在此具体实例中3,5-二甲基-1,2,4-三硫杂环戊烷:(C₄H₈S₃)的浓度是约25ppm。己烷被用于从初始甲醇溶液中提取这些污染物。在其他样品中已经检测到除了在该图中所示的那些以外的其他含硫和氮化合物。在RO之后(图5B),在色谱图中没有检测到峰。这些硫氮化合物被浓缩在RO渗余物中。RO单元不显著浓缩甲醇进料,它仅仅去除了冷凝物中的剩余杂质。因此,为了达到IMPCA甲醇标准,甲醇必须处于非常高的浓度(基于干重接近99.85wt%)以达到由IMPCA标准所要求的水平。如果杂质的浓度较高,可能需要两个或更多个串联的RO单元以将杂质浓度降低至低于IMPCA甲醇标准所要求的水平。

[0075] 随后,使经RO处理的甲醇穿过活性炭单元以去除剩余的杂质。表III示出了在此处理后生物甲醇的组成。仅约0.1mg/L的TRS留在最终产品中。与其他含硫化合物如3,5-二甲基-1,2,4-三硫杂环戊烷相比,这些TRS化合物更难以用RO去除。在经活性炭处理的甲醇样品中总硫含量是3.2ppm。IMPCA硫要求是0.5mg/kg或更少。此外,活性炭去除痕量的丙酮和乙醇。此外,活性炭将总氮含量减少到小于50ppm。

[0076]

表 III: 在活性炭处理后生物甲醇中的 TRS	
化合物	mg/L
硫化氢	0.0
甲硫醇	0.0
二甲基硫	0.0
二甲基二硫	0.2
总 TRS	0.1

[0077] 实例2

[0078] 如以上所提及的,使在SOG的蒸馏后(图1)从纸浆厂产生的生物甲醇若干次穿过RO膜的处理可以降低污染物水平至满足IMPCA规格。表IV示出了在使来自蒸馏设备的甲醇溶液穿过RO单元五次后的数据。硫降至0.24ppm,而丙酮为0ppm。粗生物甲醇中的初始硫含量是452ppm。在RO处理之后生物甲醇纯度是99.98%。在这种情况下不需要活性炭处理。

[0079]

表 IV. 使用 RO 的生物甲醇处理	
	第 5 次穿过的渗透物

[0080]	硫, ppm	0.24
	丙酮, ppm	0
	纯度, %	99.98

[0081] 实例3

[0082] 得到了来自亚硫酸盐纸浆厂的污冷凝物。它最初含有619.3ppm的二氧化硫(作为 SO_3^{2-})。加入浓氢氧化铵以将 SO_2 转化为亚硫酸铵。使该溶液穿过RO系统。约96.7%的亚硫酸铵保留在浓缩物中。该渗透物仅含有约20.3ppm的 SO_3^{2-} ,可以进一步浓缩和纯化以产生生物甲醇。该浓缩物可在铵基亚硫酸盐纸浆厂的酸蒸煮设备中使用。

[0083] 实例4

[0084] 如以上所提及的,一种减少最终甲醇中的硫和氮含量的方法是处理精馏柱进料。精馏柱进料类似于SOG冷凝物并且主要是水(约70%)。精馏柱进料溶液已经用RO膜系统进行处理。对该渗透物进行分析并将结果呈现在表V中。硫去除率为约94%,而氮的去除效率为约85%。硫氮化合物在此阶段的去除允许精馏柱处理少得多的硫氮化合物。预期最终甲醇产品会清洁得多。类似地,SOG冷凝物可以用RO纯化并且在二氧化氯发生器或其他用途中使用。

表 V. 使用 RO 处理富甲醇溶液		
	在 RO 之前	在 RO 之后
[0085] 硫, ppm	1358	77.7
氮, ppm	646	92.9

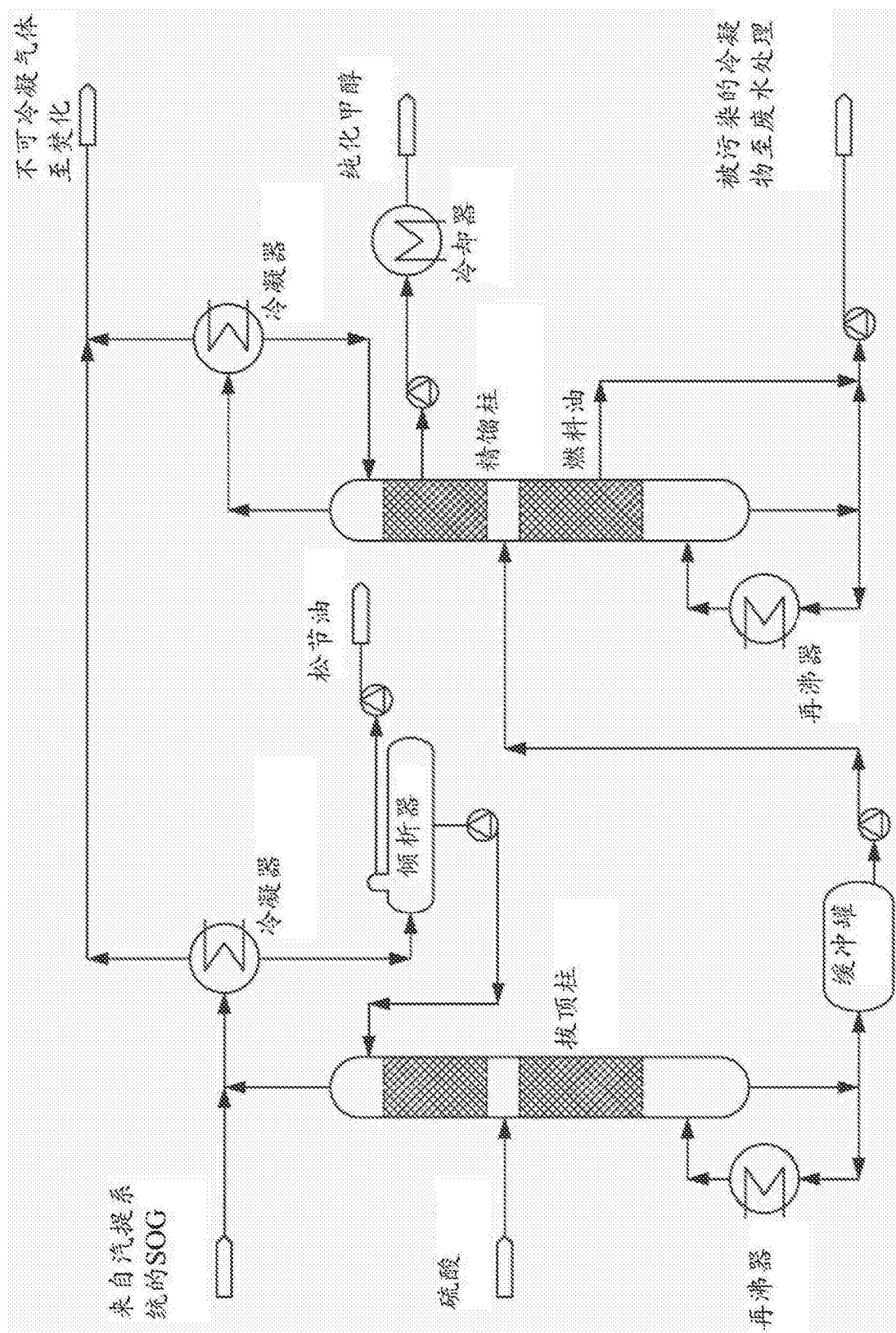


图1 (现有技术)

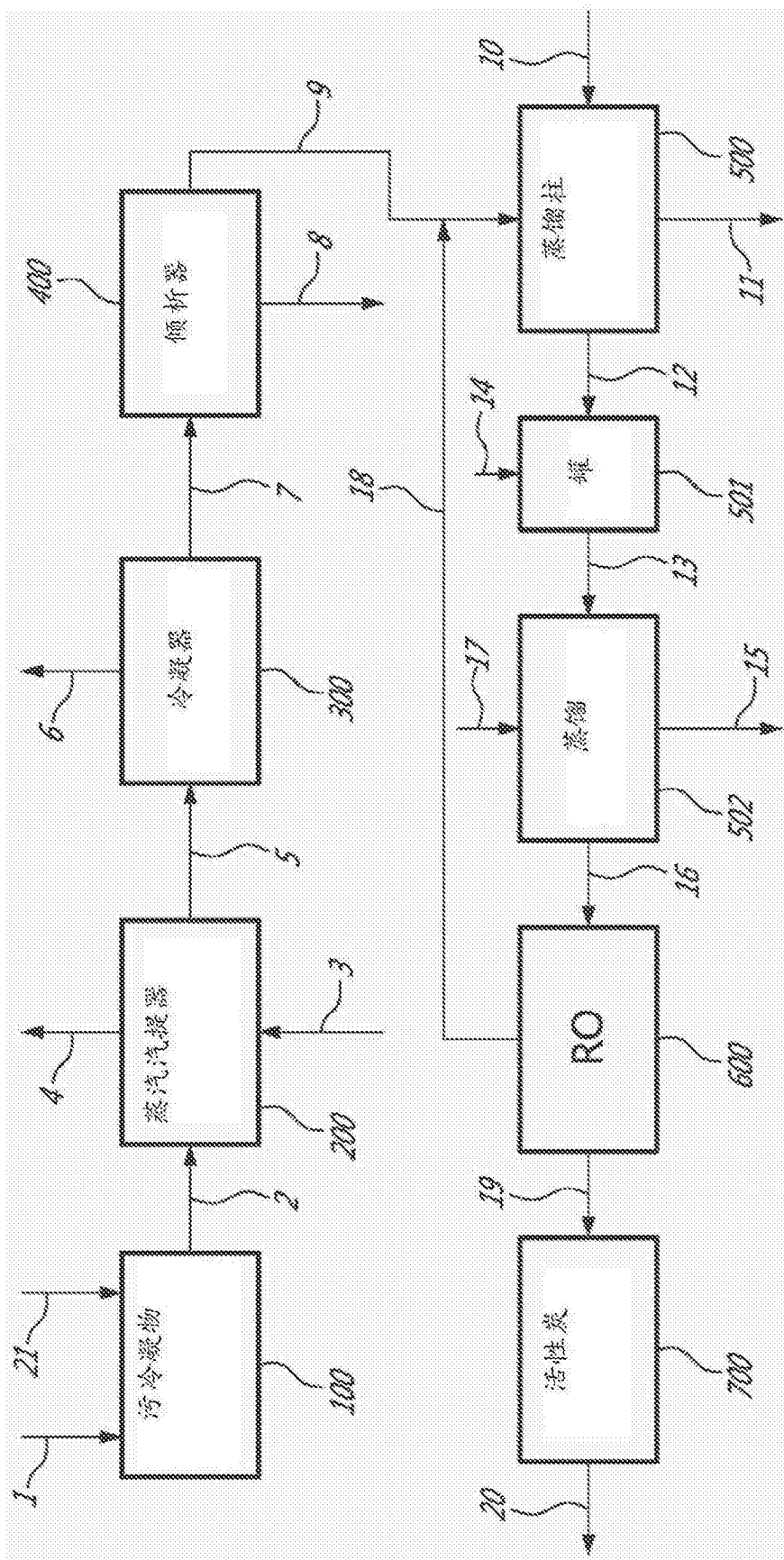


图2

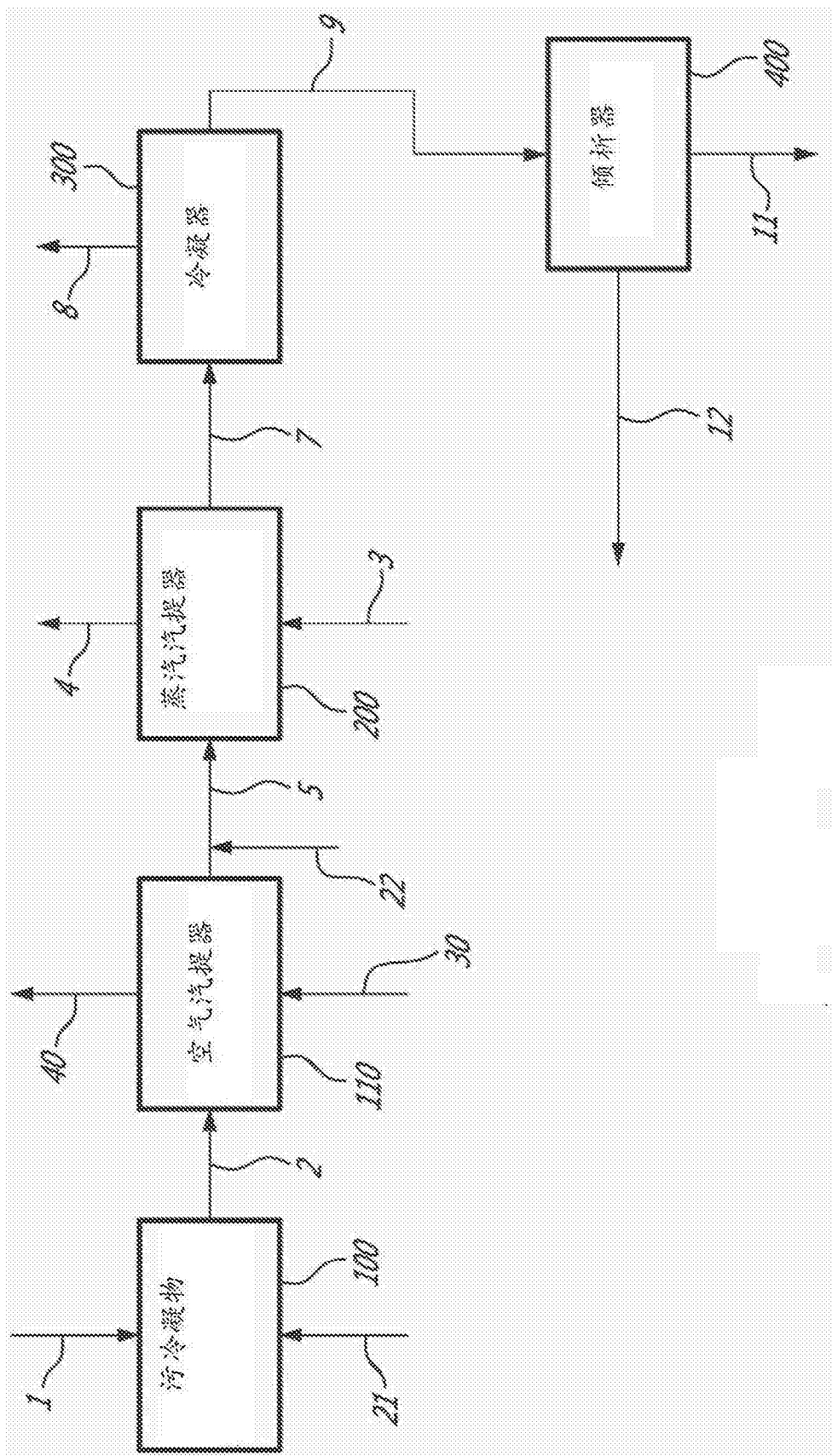


图3

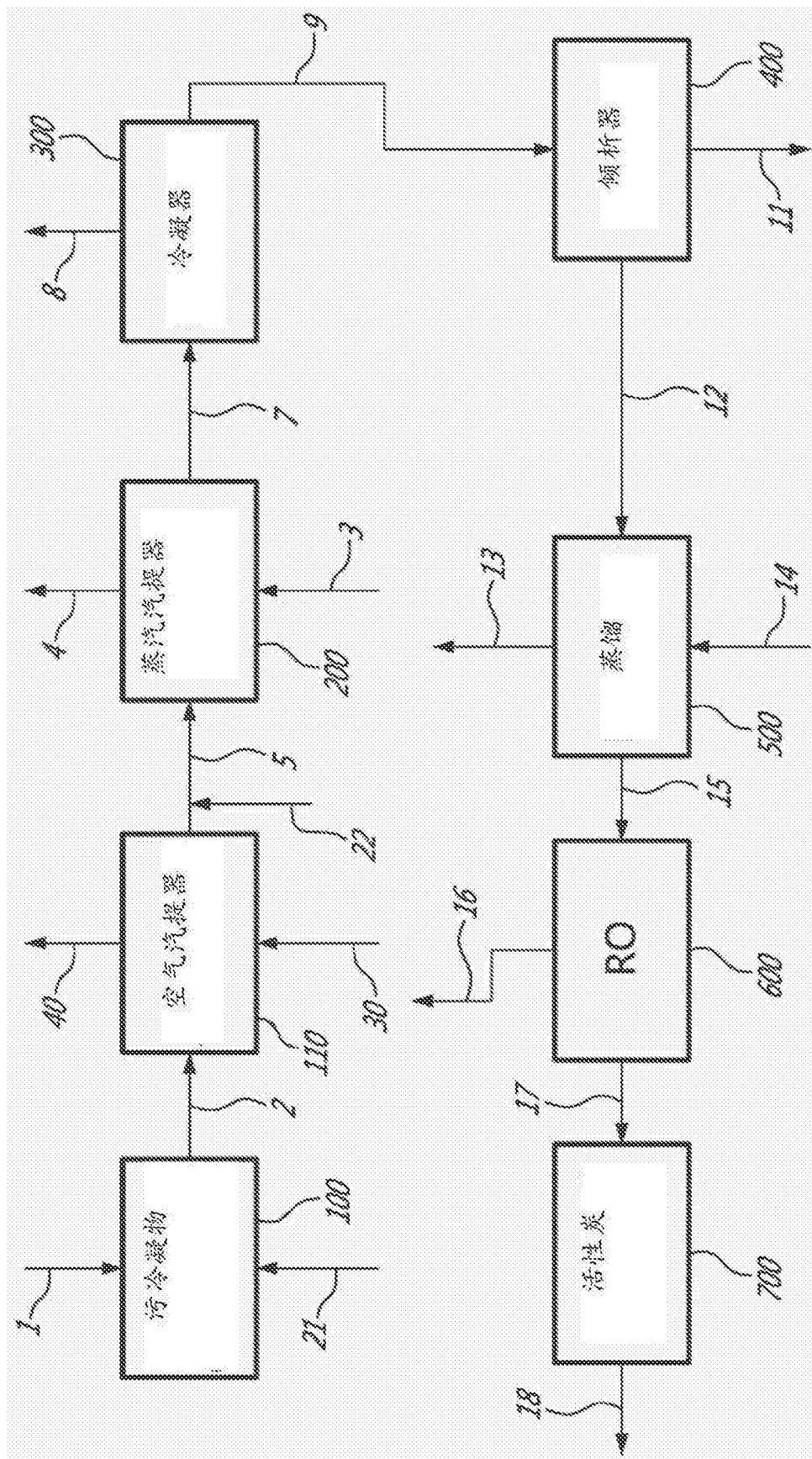


图4

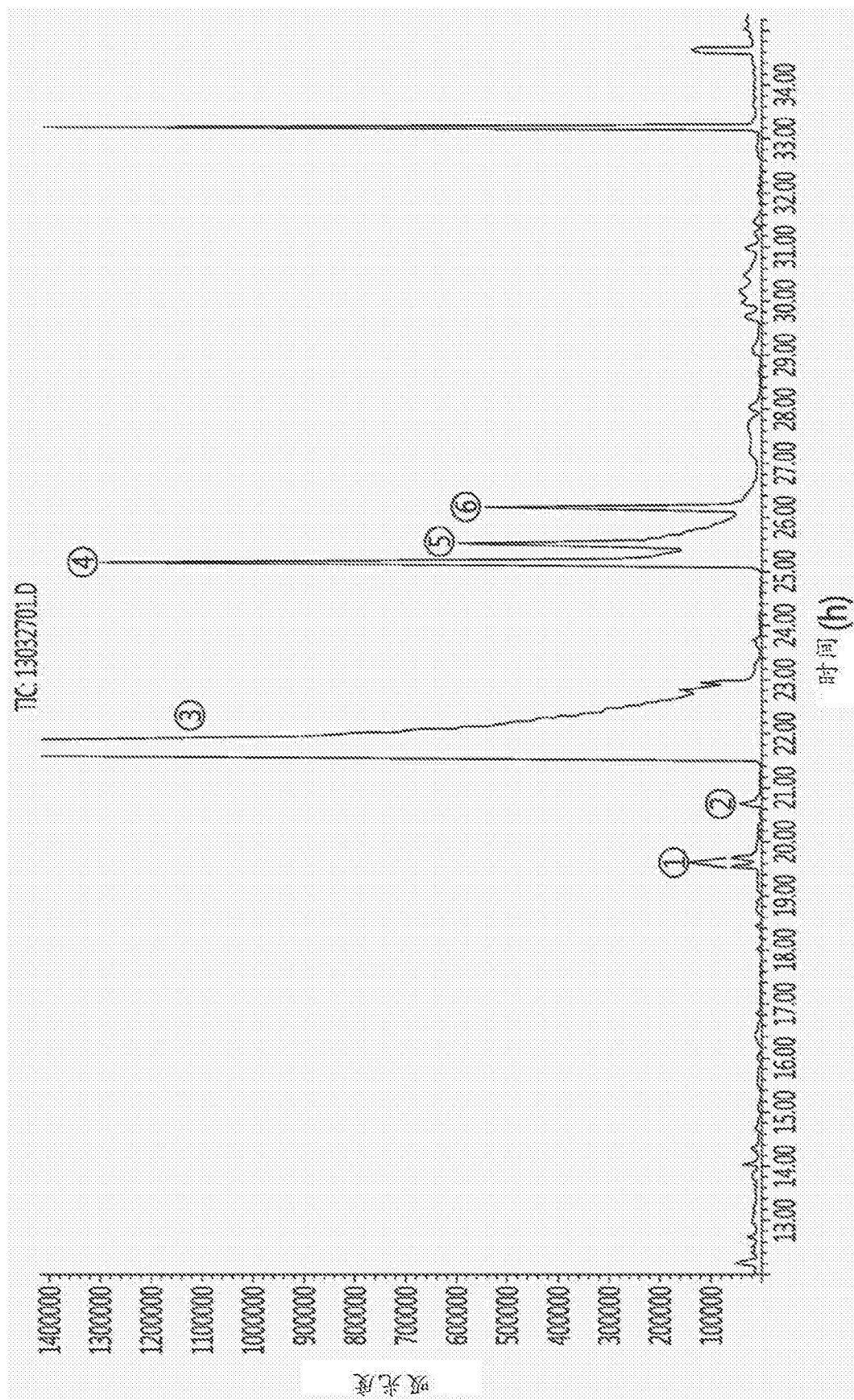


图5A

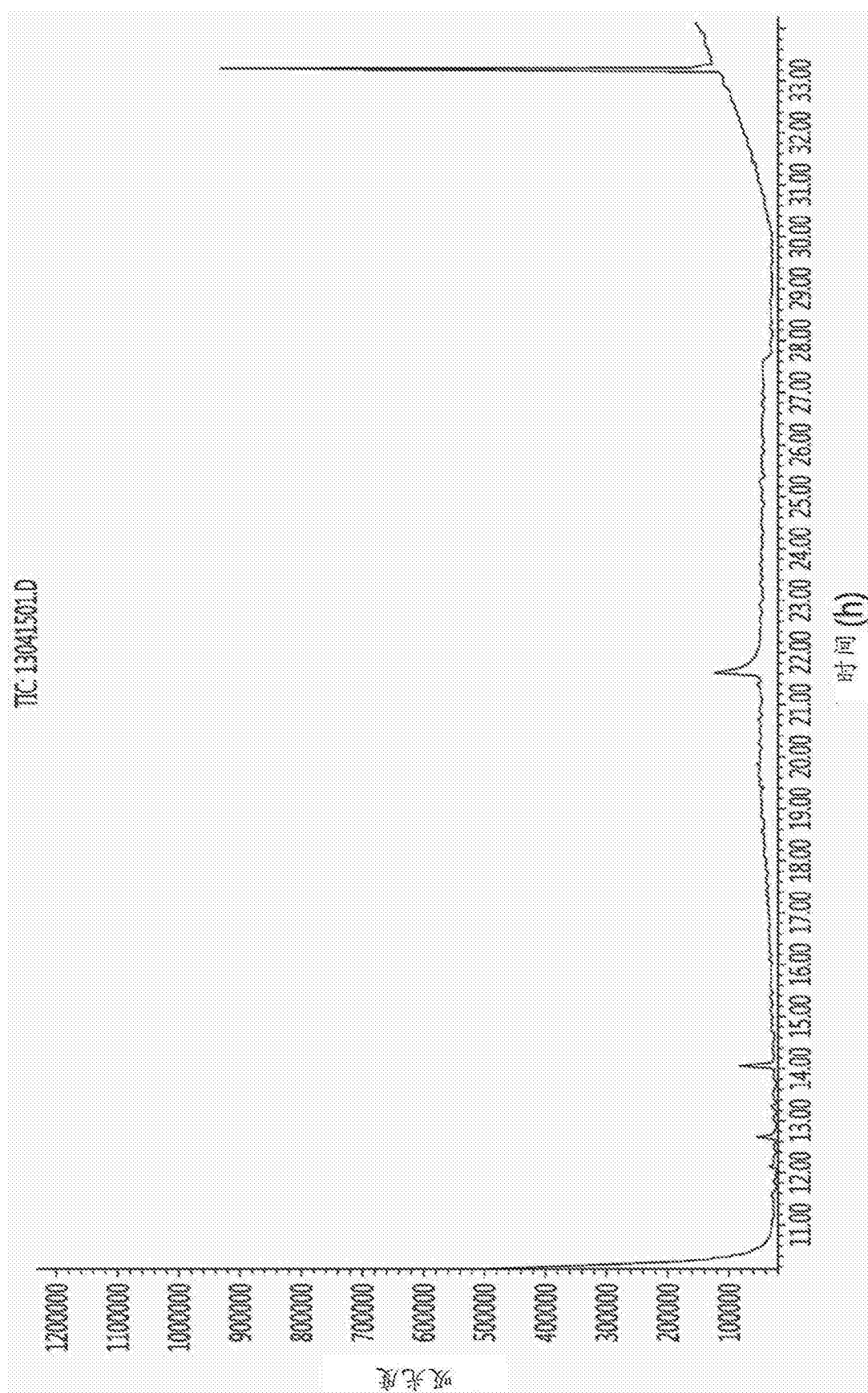


图5B