(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国 际 局

(43) 国际公布日
2022 年 3 月 24 日 (24.03.2022)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2022/056777 A1

(51) 国际专利分类号:
C02F 9/02 (2006.01) *C02F 1/40* (2006.01)
C02F 1/28 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2020/115855

(22) 国际申请日: 2020 年 9 月 17 日 (17.09.2020)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(71) 申请人: 华东理工大学(EAST CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) [CN/CN]; 中国上海市梅陇路 130 号, Shanghai 200237 (CN)。 上海华畅环保设备发展有限公司(SHANGHAI HUACHANG ENVIRONMENTAL PROTECTION CO., LTD) [CN/CN]; 中国上海市松江工业区泖亭路 188 弄财富兴园 19 号, Shanghai 201611 (CN)。 中石化广州工程有限公司(SINOPEC GUANGZHOU ENGINEERING CO., LTD.) [CN/CN]; 中国广东省广州市天河区体育西路191号中石化大厦, Guangdong 510620 (CN)。

(72) 发明人: 吕文杰(LV, Wenjie); 中国上海市梅陇路 130 号, Shanghai 200237 (CN)。 汪华林(WANG, Hualin); 中国上海市梅陇路 130 号, Shanghai 200237 (CN)。 陈建琦(CHEN, Jianqi); 中国上海市梅陇路 130 号, Shanghai 200237 (CN)。 刘昱(LIU, Yu); 中国广东省广州市天河区体育西路191号中石化大厦, Guangdong 510620 (CN)。 施磊(SHI, Lei); 中国广东省广州市天河区体育西路191号中石化大厦, Guangdong 510620 (CN)。 乔立功(QIAO, Ligong); 中国广东省广州市天河区体育西路191号中石化大厦, Guangdong 510620 (CN)。 张洁(ZHANG, Jie); 中国广东省广州市天河区体育西路191号中石化大厦, Guangdong

(54) **Title:** METHOD AND APPARATUS FOR PROLONGING CONTINUOUS OPERATION PERIOD OF METHANOL-TO-OLEFINS WATER WASHING PROCESS

(54) 发明名称: 甲醇制烯烃水洗水工艺连续运行周期延长的方法及装置

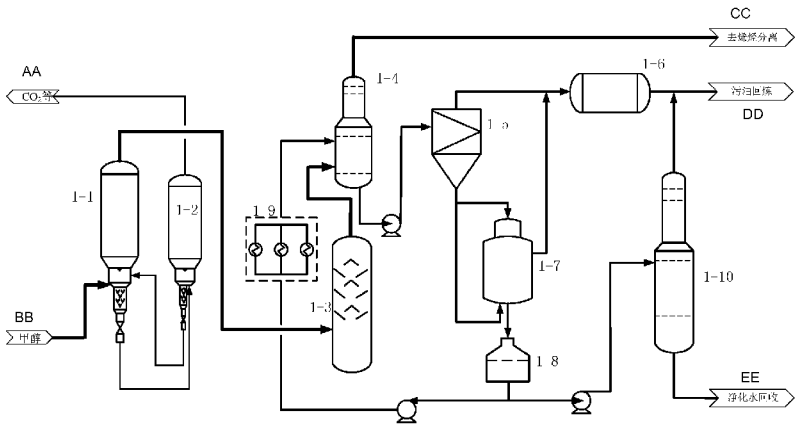


图 1

AA CO_2, ETC.
BB METHANOL
CC DEOLEFIN SEPARATION
DD DIRTY OIL RE-REFINING
EE PURIFIED WATER RECOVERY

(57) **Abstract:** The present invention relates to a method and apparatus for prolonging a continuous operation period of a methanol-to-olefins water washing process, and provides a method for prolonging a continuous operation period of a methanol-to-olefins water washing process. The method comprises the following steps: (i) performing micro cyclone treatment on methanol-to-olefins washing water; (ii) delivering the washing water subjected to micro cyclone treatment and oil removal to a fluidized bed separator for treatment; (iii) adjusting the backwash flow to release the intercepted catalyst powder and empty the dirt holding capacity of a pore; (iv) performing three-phase separation on a gas-liquid-solid mixture subjected to backwash, returning the obtained filter media to a particle bed layer, and respectively discharging a backwashing liquid a backwashing gas which comprise a catalyst; and (v) after the backwash

WO 2022/056777 A1

[见续页]

510620 (CN)。 **昌国平(CHANG, Guoping)**；中国广东省广州市天河区体育西路191号中石化大厦, Guangdong 510620 (CN)。 **刘冰(LIU, Bing)**；中国上海市梅陇路130号, Shanghai 200237 (CN)。 **崔馨(CUI, Xin)**；中国上海市松江工业区泖亭路188弄财富兴园19号, Shanghai 201611 (CN)。 **桑伟迟(SANG, Weichi)**；中国上海市松江工业区泖亭路188弄财富兴园19号, Shanghai 201611 (CN)。 **王劲松(WANG, Jinsong)**；中国上海市松江工业区泖亭路188弄财富兴园19号, Shanghai 201611 (CN)。 **马红鹏(MA, Hongpeng)**；中国上海市梅陇路130号, Shanghai 200237 (CN)。 **袁威(YUAN, Wei)**；中国上海市梅陇路130号, Shanghai 200237 (CN)。 **纪玉杰(JI, Yujie)**；中国上海市梅陇路130号, Shanghai 200237 (CN)。

(74) **代理人**：**上海专利商标事务所有限公司(SHANGHAI PATENT & TRADEMARK LAW OFFICE, LLC)**；中国上海市桂平路435号, Shanghai 200233 (CN)。

(81) **指定国**(除另有指明，要求每一种可提供的国家保护)：AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

(84) **指定国**(除另有指明，要求每一种可提供的地区保护)：ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布：
— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

is ended, switching the fluidized bed separator to a normal working state, completing the active regeneration of the particle bed layer, and continuing to operate. Also provided is an apparatus for prolonging a continuous operation period of a methanol-to-olefins water washing process.

(57) **摘要**：本公开涉及甲醇制烯烃水洗水工艺连续运行周期延长的方法及装置，提供了一种甲醇制烯烃水洗水工艺连续运行周期延长的方法，该方法包括以下步骤：(i)将甲醇制烯烃水洗水进行微旋流处理；(ii)将经微旋流除油后的水洗水送入沸腾床分离器进行处理；(iii)调节反冲洗流量，以释放拦截的催化剂粉末，清空孔隙纳污量；(iv)将经反冲洗的气液固混合物进行三相分离，所得的滤料返回至颗粒床层，夹带催化剂的反冲洗液和反冲洗气分别外排；以及(v)反冲洗结束后，将沸腾床分离器切换至正常工作状态，颗粒床层完成活性再生，继续运行。还提供了一种甲醇制烯烃水洗水工艺连续运行周期延长的装置。

甲醇制烯烃水洗水工艺连续运行周期延长的方法及装置

技术领域

本公开属于环境污染综合治理领域，涉及一种采用微旋流分离器与沸腾床分离器长周期运行去除甲醇制烯烃工艺水洗水中油脂及催化剂颗粒的方法，尤其适用于分离设备的持续稳定运行，减少了相关设备的后期清洗维护。具体地说，本公开结合旋流分离与颗粒床分离及反冲洗技术，提供了一种甲醇制烯烃水洗水长周期运行的组合分离方法和装置及分离装置再生中产生的废液、废气及水洗水清液余热回收的综合处理方法。

背景技术

甲醇制烯烃，简称 MTO (Methanol to Olefins)，是指以甲醇作为原料，通过催化反应制备低碳烯烃的过程。该反应一般通过流化床反应器实现，现用的催化剂多为 200nm～20 μm 的 SAPO-34 分子筛。反应器中的高温产品气经三级旋风分离器回收催化剂粉末后送往急冷塔，气体经急冷塔冷却至 109℃左右后通往水洗塔洗涤，洗涤后再送至烯烃分离单元。受旋风分离器分离精度的限制，部分粒径小于 10μm 的微细催化剂粉末随产品气送往急冷塔。同时，还有未反应的甲醇、二甲醚等有机含氧化合物以及少量反应的中间产物油蜡类物质(90％以上为芳烃)会随反应气一同进入急冷塔和水洗塔。由于急冷塔操作温度较高，且产品气与急冷水接触时间短，因此急冷塔可将大部分催化剂细粉洗涤下来，而有机含氧化合物及油蜡大部分进入水洗水中。由于反应过程会产生一定量的水，通常水洗塔冷凝下来的废水为含有 0.5μm～20μm 的 SAPO-34 分子筛催化剂粉末以及少量甲醇、二甲醚等有机含氧化合物与以芳烃为主的油蜡物质(油含量为 200～700mg/L)的高温废水(85～95℃)。

实际生产中，为控制水洗水含油量，在水洗塔内设隔油槽，通过液位控制将水中浮油隔在隔油槽内排出水洗塔。然而，在实际运行中，由于水洗水经隔油后油含量仍有 150～300mg/L，造成水洗水循环系统中低温区结蜡严重，水洗水换热器、空冷器及水洗塔塔盘堵塞严重，严重影响了装置的长周期稳定运行，并造成换热系统换热效率低下，需频繁清洗。同时，由于水洗水中的油存在一定的乳化，造成旋流除油器对水中油蜡脱除不彻底；并且由于水中含油蜡较多，同时仍存在小

粒径的催化剂细粉，极易造成水洗水精密过滤器滤芯堵塞，设备无法正常运行。此外催化剂颗粒物进入气提塔内亦会影响气提塔的稳定运行，故寻找高效的分离脱油脱固方法十分重要。

目前常见的废水脱固除油方法主要有物理法、化学法、物理化学法和生物法。其中物理法主要有重力法、离心分离法、精密过滤法、膜分离法等，重力法分离精度差，且无法去除水洗水中的乳化油；离心分离法对于细小油滴和亚微米级的颗粒分离效果较差；由于 MTO 水洗水中颗粒粒径小，并含有少量油蜡，易进入精密过滤装置的滤芯孔道内部，造成孔道堵塞，难以通过在线反冲洗去除；膜分离法由于其分离效果优良近年来虽得到广泛应用，但由于 MTO 水洗水固含量和油含量较高，存在易堵塞、维护代价大及成本高等缺点。化学法主要有絮凝法、氧化法、电化学法等，絮凝法对乳化油及细小颗粒物的处理效果较差，且处理药剂成本高、易产生二次污染；用化学氧化剂如臭氧、Fenton 试剂等可降解废水中的有机物以提高可生化性，但处理成本较高；电絮凝法需消耗大量盐类辅助药剂且耗电量高，运行费用较高。物理化学法主要有气浮法、吸附法、混凝法等；气浮法需消耗药剂且占地面积较大；吸附法的吸附剂吸附容量有限，且成本高，再生困难；混凝法操作简单，占地面积小，但需添加混凝剂，成本高。生化法虽成本低，投资少，无二次污染，但占地面积大，且甲醇制烯烃废水中污染物浓度较高，有机物成分多，会影响生化池的正常运行。

针对甲醇制烯烃水洗水脱固除油工艺，中国专利申请 CN104649446A 提出利用三个以上多流道旋转阀并联为过滤分离单元对甲醇制烯烃水洗水和急冷水进行固液分离，但据其实验描述多为处理粒径 3μm 以上的催化剂颗粒，对 3μm 以下催化剂颗粒并不能起到很好的去除效果。且旋转阀作为一个造价低廉，应用广泛的机械设备，目前国际上主要有给料、除尘、卸料等应用，基本不具备对水洗水进行除油处理的功能。

中国专利申请 CN103951098A 提出利用超滤膜对水洗水进行分离净化，并结合三相分离器回收催化剂。该申请利用了较为先进的膜分离技术对水洗水进行处理并回收了催化剂颗粒以提高经济效益。但该申请中显示所用膜径为 5～200nm，对微细颗粒的处理较为精细，但在大流量的含油量很高的水洗水处理过程中极易引起压差升高，处理效率降低。且其过滤单元为滤膜的串联，在反冲时由于浓液固含率及油含量很高，串联的滤膜加大了压差的递升，不利于大流量处理过程的

稳定连续运行。

中国专利申请 CN102093153A 及 CN101352621A 提出利用微旋流技术对甲醇制烯烃急冷水进行微旋流分离，以除去其中夹带的催化剂颗粒。微旋流分离器具有适用性广、造价低廉、易维护等优点，对比分离精度为 5-10μm 的普通旋流分离器分离效率更高，但对 3μm 以下的微细颗粒，尤其是 1μm 以下的极细颗粒存在分离效率有限的问题，且由于其结构特点易造成堵塞，高压降等问题，加大了能耗输出以及后期的清理维护难度。加之水洗水中含有大量有机含氧化合物及油蜡，微旋流对油分的分离效果有限，废水中的油脂及极细颗粒对后续的汽提工序中的带来不稳定运行因素。

综上，由于传统物理法因处理成本高或处理效果差，化学法因需消耗药剂造成二次污染、处理后水回用困难，物理化学法需消耗药剂且运行成本高，生化法处理速度慢且活性污泥适应性差，都难以满足甲醇制烯烃高浓含油含固废水处理的需求，因此亟需一种简单有效，解决现有方法分离效果不佳的处理工艺。

发明内容

本公开提供了一种新颖的甲醇制烯烃水洗水工艺连续运行周期延长的方法及装置，从而解决了现有技术中存在的问题。

本公开提供了一种甲醇制烯烃水洗水工艺连续运行周期延长的方法及装置，达到了高效降低水洗水油含量、固含量，同时延长设备稳定运行周期的目的。该方法简单有效，解决了现有工艺中存在的过滤设备易堵塞、频繁清洗、连续运行时间短且水中油蜡及固体颗粒物去除不彻底的技术缺陷。

一方面，本公开提供了一种甲醇制烯烃水洗水工艺连续运行周期延长的方法，该方法包括以下步骤：

(i) 将甲醇制烯烃水洗水进行微旋流处理，以去除水中的游离油；

(ii) 将经微旋流除油后的水洗水送入沸腾床分离器进行处理，以去除水中的乳化油、分散油和催化剂细粉，其中，沸腾床分离器连续运行至操作压差累积至 0.05～0.3 MPa 后，通入水洗水反冲洗，或者加入氮气混合反冲洗，使沸腾床分离器的颗粒床层完全流化至沸腾状；

（iii）调节反冲洗流量至 50～90m^3/h，以释放拦截的催化剂粉末，清空孔隙纳污量；

（iv）将经反冲洗的气液固混合物进行三相分离，所得的滤料返回至颗粒床层，夹带催化剂的反冲洗液和反冲洗气分别外排；以及

（v）反冲洗结束后，将沸腾床分离器切换至正常工作状态，颗粒床层完成活性再生，继续运行。

在一个优选的实施方式中，该方法还包括：(vi)将经沸腾床分离器处理的水洗水部分送至烯烃分离装置丙烯精馏塔底重沸器作为热源，进行水洗水的部分余热回收，换热后返回水洗塔；部分送至污水汽提塔进行汽提处理。

在另一个优选的实施方式中，所述甲醇制烯烃水洗水的工作温度为 85℃或更高，固体催化剂颗粒的含量为 0.1～1.0g/L，固体催化剂颗粒的平均粒径为 0.5～5μm，水洗水中的油含量为 200～700mg/L。

在另一个优选的实施方式中，在经沸腾床分离器处理后，水洗水中油相的含水量降至 10%以下，油含量降至 30mg/L 以下，固体悬浮物含量降至 20mg/L 以下，分离精度为 D_{85}=0.1 μm。

在另一个优选的实施方式中，颗粒床层中使用的媒介为粒径为 0.2mm～3mm 的多形态颗粒滤料，其中球型率越低、粒径越小，纳污率越高；球型率越高、粒径越大，自转再生效率越高。

在另一个优选的实施方式中，水洗水原液从沸腾床分离器底部进入带动颗粒床层沸腾，其中反冲洗流速为 10～20m/h；反冲洗浓液排出后先重力沉降，然后将下层含水废料进行压滤脱水，以作回收处理。

另一方面，本公开提供了一种甲醇制烯烃水洗水工艺连续运行周期延长的装置，该装置包括：

微旋流分离器，用于将甲醇制烯烃水洗水进行微旋流处理，以去除水中的游离油；以及

与微旋流分离器连接的沸腾床分离器，用于处理经微旋流除油后的水洗水，以去除水中的乳化油、分散油和催化剂细粉。

在一个优选的实施方式中，该装置还包括：

与微旋流分离器连接的沉降罐，用于对微旋流分离器排出的水洗水进行沉降，实现油水分离；

与沸腾床分离器连接的缓冲罐，用于存储经沸腾床分离器净化后的水洗水；

与缓冲罐连接的气提塔，用于将经沸腾床分离器处理的水洗水进行汽提处理；

以及

与缓冲罐连接的烯烃分离装置丙烯精馏塔底重沸器，用于将经沸腾床分离器处理的水洗水作为热源，进行水洗水的部分余热回收，和/或

与沸腾床分离器连接的压滤单元，用于将沸腾床分离器中下层含水废料进行压滤脱水，以作回收处理。

在一个优选的实施方式中，所述沸腾床分离器为三相分离器和颗粒床层的组合，颗粒床层中使用的媒介为颗粒滤料的多尺寸多形状串联组合。

在另一个优选的实施方式中，所述媒介中选用的颗粒，其粒径梯度变化 50%或更大后，同流量下颗粒自转强度增大，自转转速达 1500 转/秒或更高，颗粒床层再生效率提高。

有益效果：

本发明采用微旋流分离器和沸腾床分离器组合的方法对甲醇制烯烃水洗水进行脱固除油处理，结合反冲洗设计实现颗粒再生与纳污量清零；较佳地达到降低水洗水中含油率至 50mg/L 以下，固含率至 50mg/L 以下，反冲洗后粉尘残留率 5%以下的要求；实现了脱除效率高、运行周期长、便于维护及便于下游设备稳定运作的要求；同时实现了净化装置再生中产生的废液、废气及水洗水清液余热回收的综合处理，实现污染物近零排放、废弃物近零填埋、热量有效利用。

附图说明

附图是用以提供对本公开的进一步理解的，它只是构成本说明书的一部分以进一步解释本公开，并不构成对本公开的限制。

图 1 是根据本公开的一个优选实施方式的甲醇制烯烃水洗水工艺连续运行周期延长的方法的工艺流程示意图。

图 2 是根据本公开的另一个优选实施方式的甲醇制烯烃水洗水工艺连续运行周期延长的方法的工艺流程示意图。

图 3 是根据本公开的一个优选实施方式的水洗水净化装置外排废水至污水处理场的处理流程示意图。

图 4 是根据本公开的一个优选实施方式的利用反冲洗维持设备小试试验连续运行的流量监控图。

图 5 是根据本公开的一个优选实施方式的沸腾床分离器反冲洗时的原理示意图。

图中，各个附图标记表示如下：

1-1.反应器，1-2.再生器，1-3.急冷塔，1-4.水洗塔，1-5.微旋流分离器，1-6.沉降罐，1-7.沸腾床分离器，1-8.缓冲罐，1-9.烯烃分离装置丙烯精馏塔底重沸器，1-10.汽提塔，1-11.压滤单元；

2-1.隔油池，2-2.气浮池，2-3.生化单元，2-4.曝气生物滤池，2-5.砂滤单元。

具体实施方式

本申请的发明人通过研究微细颗粒在微观尺度上的运动、排列结构调控、颗粒聚并规律以及调控颗粒对微分散相的捕获机理开发了沸腾床分离技术，利用分离媒质的碰撞、吸附及分离媒质形成的微通道的高精度截留作用，可有效去除水洗水中的微细颗粒物和部分油类有机物，且微通道分离不同于膜分离，微分离通道不固定、通道长，容污量大，可有效避免污染物的堵塞问题。对甲醇制烯烃水洗水这类操作流量大、含油率高、固含量较低且夹带催化剂微细颗粒粒径小(通常为 1-10μm)的易堵塞难稳定运行的处理体系，微旋流分离是一种造价低廉经济、使用方便、适用性广且处理有效的方法；相比于普通旋流器，目前国际水准，其一般可去除 6μm 以上的微细催化剂颗粒，但是对于 5μm 以下的极细颗粒去除效率较为一般；微旋流分离器通过并联加强，其分离效率可大大高于普通旋流器，对 5μm 以下颗粒进行分离回收；但由于水洗水含油率高，油分较粘，存在附着为微旋流分离器内壁分离不佳的情况，且水洗水中夹带催化剂颗粒多为 1～10μm，其中 3μm 以下催化剂含量不高，但通过工业实验实践中发现，极细催化剂的夹带往往会加快分离器的堵塞，增加了装置的清洗频率，且不利于回收废水的循环利用，因此启发了开发深层颗粒床过滤器对水洗水中极细颗粒和油分进行分离处理。旋流分离和沸腾床分离两种分离技术的组合工艺有望有效解决现有甲醇制烯烃水洗水循环系统存在的分离不彻底易堵塞、设备频繁清洗、连续运行周期短的问题。

本发明的技术构思如下：

通过微旋流分离器对甲醇制烯烃水洗水进行预分离；经分离后的水洗水进一步进入沸腾床分离器进行深层过滤；经除油和过滤后的水洗水进入缓冲罐中，以进行循环利用或汽提处理；其中，沸腾床分离器连续运行至操作压差累积至一定

值后，从沸腾床分离器出口通入水洗原水进行反冲洗使颗粒媒介呈沸腾状，媒介发生高速自转与相互碰撞，实现拦截物的释放与媒介过滤活性的再生，重新提升沸腾床分离器的纳污量，从而大大减少设备的堵塞及反复清洗维护，水洗水净化处理过程继续稳定运行。

在本公开的第一方面，提供了一种甲醇制烯烃水洗水工艺连续运行周期延长的方法，该方法包括：

夹带 SAPO-34 等催化剂颗粒、芳烃等油相物及甲醇等反应气的水洗水通过离心泵从水洗塔底抽出，首先通过微旋流分离器进行预分离除油，以去除水中的游离油；

将微旋流分离器分离出的富油废水送至沉降罐，进一步分离油相中的油水相，油相用于回炼处理；

经微旋流除油后的水洗水经微旋流分离器底流排出，和沉降罐里分离出的废水一同通入沸腾床过滤器，利用分离媒质颗粒的拦截、吸附等作用滤除水中剩余的难分离毛细油(乳化油、分散油)等，同时过滤水洗水中的极细催化剂粉粒；

当沸腾床过滤器中颗粒床压差累积至一定值后，切换至反冲洗状态，将旋流除油后的水洗水反向由沸腾床过滤器的原水出口混合氮气一同通入对床内滤料进行反冲洗，使滤料呈沸腾状态；

调节反冲流量，使得滤料充分自转与碰撞，释放孔道吸附空间，并加速滤料间拦截物和表面污染物的脱除；

通过不同滤料媒介的分级组合，使颗粒转速维持在 1500rad/s（转/秒）以上，球型率低、粒径范围广的媒介组合可在一定范围内提高转速，加快再生；

反冲洗的气液固混合物通过三相分离器后，滤料返回至床层，夹带催化剂的反冲洗液和反冲洗气分别由顶部液相、气相出口外排出；以及

反冲洗一段时间后，切换至工作过滤状态，反冲排放口关闭。

较佳地，调节反冲洗流量至 50～90m^3/h。

较佳地，反冲洗时增大流量，使颗粒媒介在液流带动下发生自转与碰撞，加速表面及孔道内污染物的脱除，反冲洗的浓液从颗粒床过滤器顶部三相分离器的液相出口排出，经过重力沉降后可通过压滤等脱水技术对底部浓液进行处理回收。

较佳地，连续运行前 8 小时内，压差升高缓慢且小于 0.1MPa；每运行 10 小时反冲 1 次，实现滤料活性再生，反冲后运行流量压差变化与初始一致。

较佳地，在除油脱固过程中，经除油和过滤后的水洗水暂存在缓冲罐中，一部分经冷却后返回水洗塔循环利用，一部分送至气提塔进行汽提处理，分离出净化水和油相。

较佳地，所述净化方法包括微旋流分离、颗粒床过滤以及后续气提塔处理三种分离方式的串联结合。

较佳地，所述水洗水的工作温度为 85～95℃，固体颗粒为甲醇制烯烃催化剂颗粒细粉，通常为 SAPO-34 分子筛粉末，固含量为 0.1-0.5g/L，平均粒径为 0.5～5μm。

较佳地，所述分离净化由微旋流分离和深层颗粒床分离组成，其中微旋流分离可初步分离较大颗粒，颗粒床分离去除极细颗粒及芳烃等油蜡成分。

较佳地，所述水洗水处理量为 35～65m^3/h，反冲洗流速达 10～20m/s，实现 1500rad/s 以上的颗粒自转，完成颗粒活性再生。

较佳地，所述反冲洗效果良好，初始反洗液固体浓度达 3.2%，反洗 1min 后降至 287mg/L，反洗后滤料表面催化剂残留率在 5%以下，有效实现再生。

较佳地，水洗水含油率为 200～700mg/L，在经过旋流除油及深层机械过滤组合净化后，水中油含量降至 50mg/L 以下，固体悬浮物含量降至 50mg/L 以下，沸腾床分离精度为 D_{85}=0.1 μm。

在本公开的第二方面，提供了一种甲醇制烯烃水洗水工艺连续运行周期延长的装置，该装置包括：

微旋流分离器，用于对水洗水中夹带的较大催化剂颗粒和油脂进行预分离；

与微旋流分离器连接的沉降罐，用于处理经微旋流器分离后的富油废水；

与微旋流分离器连接的沸腾床分离器，其内置深层颗粒床过滤器，用于对经微旋流分离后的水洗水进行二级净化，可与氮气入口、沉降罐、缓冲罐及压滤机等脱水装置连接；以及沸腾床分离器内置的三相分离器，用于对深层颗粒床过滤器反冲洗时浓液及固体滤料的分离回收；

与沸腾床分离器连接的缓冲罐，用于储存水洗水过滤液，使装置处于连续稳定运行状态；以及

与缓冲罐连接的汽提塔，用于对经微旋流分离及深层颗粒床过滤后的水洗水进行汽提处理。

较佳地，所述装置由微旋流过滤器和沸腾床分离器(三相分离器与深层颗粒床

过滤器)串联组成。

较佳地，所述微旋流分离器的压力损失为 0.15-0.30MPa，深层颗粒床过滤器的压力损失为 0.01-0.30MPa。

较佳地，所述深层颗粒床过滤器的媒介为粒径在 0.2mm～3mm 的石英砂、无烟煤、果壳、活性炭、碳球等颗粒滤料的多尺寸多形状的串联组合，例如，可利用 1-2mm 无烟煤颗粒与 0.5-1.0mm 石英砂颗粒的串联组合，1-2mm 石英砂颗粒、0.5-1.0 碳球颗粒及 0.3-0.5mm 石英砂颗粒的串联组合等。

以下参看附图。

图 1 是根据本公开的一个优选实施方式的甲醇制烯烃水洗水工艺连续运行周期延长的方法的工艺流程示意图，适用于油含量较高，固含量较低的工况。如图 1 所示，甲醇送入反应器 1-1 中反应后，甲醇制烯烃反应气从反应器 1-1 顶部出口排出，夹带催化剂颗粒等进入急冷塔 1-3 中反应后送入水洗塔 1-4 中水洗，脱除催化剂的反应气从上方出水洗塔，去烯烃分离；反应的催化剂由反应器 1-1 底部出口排出送入催化剂再生塔 1-2 再生，所得的气体(CO_2 等)由再生塔 1-2 顶部出口排出，再生的催化剂由再生塔 1-2 底部出口排出返回反应器 1-1；水和洗出的催化剂细颗粒从水洗塔底排出，即水洗水；水洗水由离心泵抽出送往微旋流分离器 1-5，大量夹带油脂的水洗水从溢流口排出，被送往沉降罐 1-6 进行沉降，实现油水分离，并与来自汽提塔 1-10 的油一同进行污油回炼；夹带催化剂和剩余油脂的水洗水从底流口排出，被送往沸腾床分离器 1-7 进行二级净化；经颗粒床深层净化后的水洗水先暂存在缓冲罐 1-8 中，一部分和经沉降罐分离油分后的水洗水一同被送往气提塔 1-10 进行汽提处理，一部分送至烯烃分离装置丙烯精馏塔底重沸器 1-9 作为热源，进行水洗水的部分余热回收，换热后送往水洗塔 1-4 进行循环利用；汽提塔 1-10 得到的净化水回收；期间缓冲罐液位稳定在 1/2 以上，以在装置反冲洗时维持稳定运行；当压差升至一定值后，切换至反冲状态，微旋流分离器底流水洗水从沸腾床分离器的原水出口与氮气一同由底部输入，使颗粒呈沸腾状成分自转并碰撞实现再生，反冲浓液从沸腾床分离器上部的三相分离器液相出口排出，送往沉降罐 1-6 进行分离；反冲洗气由沸腾床分离器 1-7 排出后经一个旋流脱液罐脱除其中的水分去往火炬单元，燃烧沸腾床再生过程中携持出的气体有机物，以实现污染物的近零排放；反冲完毕，颗粒床滤料再生完成，微旋流器底流水洗

水重新由沸腾床分离器 1-7 上入口输入，切换至正常工作状态。

图 2 是根据本公开的另一个优选实施方式的甲醇制烯烃水洗水工艺连续运行周期延长的方法的工艺流程示意图，适用于油含量较低，固含量较高的工况。与图 1 所示流程不同的是，微旋流分离后的沉降水亦进行二次颗粒床净化，以作为另一股返回水洗塔循环利用的废水；反冲洗时沸腾床浓液单独处理，不送往沉降罐；在缓冲罐出水口设置取样口，当水样满足排放条件时(石油类物质≤20mg/L，COD≤1200mg/L，BOD≤5500mg/L)，可不经气提塔直接排放。

相对于图 1 的流程，图 2 的流程对反冲浓液单独处理，可经过沉降，离心分离或干燥脱水等一系列工艺，完成废液的净化以及催化剂的回收利用；其排出物更加绿色环保；同时当水样合格时可直接进行污水方法，大大减少使用气提塔的开支与能耗。

如图 2 所示，甲醇送入反应器 1-1 中反应后，甲醇制烯烃反应气从反应器 1-1 顶部出口排出，反应气及夹带颗粒进入急冷塔 1-3 中反应后送入水洗塔 1-4 中水洗，反应的催化剂由反应器 1-1 底部出口排出送入催化剂再生塔 1-2 再生，所得的气体(CO_2 等)由再生塔 1-2 顶部出口排出，再生的催化剂由再生塔 1-2 底部出口排出返回反应器 1-1；烯烃等从水洗塔 1-4 上方排出去烯烃分离，塔内水洗水由离心泵抽出送往微旋流分离器 1-5，富油从溢流口排出，被送往沉降罐 1-6 进行沉降以实现污油回炼，含固水洗水从底流口排出，和沉降罐中水相一同被送往沸腾床分离器 1-7 进行二级净化；经颗粒床深层净化后的水洗水和沉降水一起暂存在缓冲罐 1-8 里，一部分送至烯烃分离装置丙烯精馏塔底重沸器 1-9 作为热源，进行水洗水的部分余热回收，换热后返回水洗塔 1-4 循环，一部分被送往气提塔 1-10 进行汽提处理；汽提塔 1-10 得到的净化水回收，得到的油与来自沉降罐 1-6 的油一同去污油回炼；缓冲罐液位保持 1/2 以上，使得反冲洗时，循环水和处理过程可正常进行；当压差升至一定值后，切换至反冲状态，反冲浓液从沸腾床分离器上部的三相分离器液相出口排出，进行沉降，去压滤单元 1-11 做压滤处理，实现催化剂回收，以实现废弃物的近零填埋，压滤单元 1-11 产生的含微量油、固的废水排往污水处理场，去除废水中的有机物和悬浮物后，达标水外排至环境中或回用；反冲洗气由沸腾床分离器 1-7 排出后经一个旋流脱液罐脱除其中的水分去往火炬单元，燃烧沸腾床再生过程中携持出的气体有机物，以实现污染物的近零排放；反冲完毕，颗粒床滤料再生完成，微旋流分离器底流水洗水重新由沸腾床分

离器上方入口输入，切换至正常工作状态；当缓冲罐外水样取样符合标准时(石油类物质≤20mg/L，COD≤1200mg/L，BOD≤5500mg/L)，可直接外排，不需要汽提塔处理。

图 3 是根据本公开的一个优选实施方式的水洗水净化装置外排废水至污水处理场的处理流程示意图。如图 3 所示，水洗水净化装置外排至污水处理场的废水平均流量为 3 t/h，水洗水净化装置废水先送至隔油池 2-1，利用废水中悬浮物、油和水的比重不同初步分离废水中的悬浮物和油脂；经隔油池 2-1 处理后的废水送至气浮池 2-2，废水中的悬浮物絮体和细小油滴等进一步絮凝长大，并与溶气水释放的气泡相结合，在浮力和上升水流的作用下，形成大的絮团上升至水面，从而使废水中油固进一步分离；气浮处理后的废水送至生化单元 2-3，利用微生物降解作用去除废水中的 COD（化学需氧量）、氨氮和油脂等；随后送至曝气生物滤池 2-4，利用滤池中滤料表面生物膜的氧化降解作用及滤料截留作用，进一步去除废水中的 COD、氨氮、油脂和悬浮物等；最后送至砂滤单元 2-5，深度去除废水中的悬浮物后外排水或回用，隔油池 2-1、气浮池 2-2、生化单元 2-3、曝气生物滤池 2-4 和砂滤单元 2-5 底部油泥排出。

图 4 是根据本公开的一个优选实施方式的利用反冲洗维持设备小试试验连续运行的流量监控图，示出了根据本发明的沸腾床分离器通过反冲洗实现连续稳定运行 60h 以上的小试实验的流量变化。如图 4 所示，连续运行前 8 小时内，压差升高缓慢，压差＜0.1MPa，进行反冲洗后，媒介活性实现突出性再生，可在保证高效分离基础上实现稳定的连续运行。

图 5 是根据本公开的一个优选实施方式的沸腾床分离器反冲洗时的原理示意图。如图 5 所示，床内颗粒发生自转与碰撞，实现污染物的脱除及媒介的孔道再生，图中 ω 表示颗粒自转速度。

实施例

下面结合具体的实施例进一步阐述本发明。但是，应该明白，这些实施例仅用于说明本发明而不构成对本发明范围的限制。下列实施例中未注明具体条件的试验方法，通常按照常规条件，或按照制造厂商所建议的条件。除非另有说明，所有的百分比和份数按重量计。

实施例 1：

1. 实施概况

在一个 180 万吨/年甲醇制烯烃工艺过程中，采用本发明的方法，采用沸腾床净化装置，对含有固体催化剂及油分的水洗水进行净化，实现废催化剂微粒的脱除。

2. 物料性质及处理方式

甲醇制烯烃水洗水为液固两相混合物，水中含有固体催化剂颗粒和油，油类的主要成分为高浓度难降解芳烃类有机物；水洗水处理量为 35～65m^3/h，操作温度为 90℃，废催化剂含量为 0.1～0.5g/L，平均粒径为 2.0μm，油含量近 200～700mg/L。

在研究的 180 万吨/年甲醇制烯烃工艺过程中，目前采取的主要措施是以 160 t/h 流量连续外排水洗水并补充新鲜水来平衡水洗水中固含量和油含量，且连续注入二甲苯以缓解催化剂和油类有机物的沉积堵塞。此类措施虽可以缓解甲醇制烯烃水系统堵塞，但耗水量大，经济性差，并增加下游污水汽提塔负荷，且外排废水热量难以利用。按照 90℃水洗水外排，冷却至常温 25℃时，1 吨废水损失热量约 270 兆焦耳，以外排水洗水 160 t/h 计算，每天损失热量 1036800 兆焦耳，折合标煤 35.4 吨/天。因此，目前采取的措施安全、环保、经济性均较差。

3. 沸腾床净化装置

该装置直径为 2.4m，高度约为 6m，装置顶部安装三相分离器，用于反冲洗时回收滤料，同时将反冲洗液和反冲洗氮气外排；床内滤料为 0.2mm～3mm 的石英砂、无烟煤、果壳、活性炭、氧化铝颗粒、碳球或陶瓷球等球形颗粒滤料，其中滤料颗粒形状亦可使用柱状、四面体等不规则形状，效果更佳，床层高度为 0.8～1.5m，单台处理量为 50m^3/h，6 台并联使用，2 台一组，轮流切换反冲洗。

4. 实施过程

含催化剂细粉的甲醇制烯烃水洗水由离心泵送至微旋流分离器初步分离，继而进入沸腾床分离器组，脱除水中细颗粒物和剩余油脂；沸腾床分离器组为 6 台三组并联工作，1 台备用，连续运行至压差升高至 0.2MPa 后，轮流切换至反冲洗、

正洗操作，随后继续运行。

5. 实验结果

具体分离情况如下表 1 所示：

表 1：分离参数

	入口	出口
油含量（mg/L)	200-700	30-60
固含量（mg/L)	100-1000	50-80
粒径分布（μm）	0.2-10.0	0.2-2.0
主要有机物	芳烃 68.45% （六甲基苯：24.56%）	芳烃 43.695% （六甲基苯： 2.095%）
分离级效率	1μm 以上颗粒分离效率 70%-99% 0.5μm 以下颗粒分离效率 40%-70%	

由表 1 可见，旋流分离和沸腾床分离串联装置对甲醇制烯烃水洗水中颗粒物和油脂具有优良的分离效果，且经反冲洗沸腾再生后，颗粒活性得到较佳提升。

6. 技术效果

近年来，微旋流分离、金属膜、陶瓷膜、袋式过滤逐渐应用于甲醇制烯烃废水的净化流程中。本申请的发明人通过国内实地调研，发现几种方法均存在一定的不足，从而导致甲醇制烯烃废水净化一直是 MTO 行业中难以解决的重大问题。其中微旋流器、金属膜应用超过 10 套 MTO 装置，并且这两种设备一般串联操作，微旋流器作为初级分离，金属膜进行深度净化。微旋流分离器分离精度较低，仅对大于 3 微米颗粒有较好的分离效果，对于小于 3 微米的颗粒很难分离。金属膜微滤因为膜污染的问题，在运行 1 个月内膜通量就会降低至正常的 20%以下，难以正常运行。陶瓷膜、袋式过滤在部分 MTO 厂废水及技术改造中增设。陶瓷膜过滤甲醇制烯烃废水中细颗粒物效果较好，但设备成本高，过膜压力高，并且膜通道堵塞的问题也会在运行超过 1 年后逐渐显现，目前有 3 套 MTO 废水净化采用。袋式过滤法由于分离精度低、寿命短，处理效率会在运行一年后显著降低并

需要通过更换滤袋解决，只有 1 家 MTO 工厂使用。

沸腾床分离技术相比于已应用的几种技术，其分离效率仅次于陶瓷膜，但由于其采用的原理为深层过滤，其过滤孔道是由松散的滤料颗粒堆积而成的，其孔道可变，从原理上就避免了金属膜或陶瓷膜污染堵塞的问题。滤料颗粒床有着较大的空隙率，并且通过滤料间的空隙容纳滤除的颗粒物，因此其容污量大，反洗频率也显著低于金属膜、陶瓷膜这种表层过滤方法。同时，由于其孔道可变，被滞留在孔道内的污染物可以很容易地释放出来，并由于加入了旋流强化洗涤，使污染物可以很容易地从滤料表面脱离，因此其滤料再生效果优于传统深层过滤装置。此外，优于其滤料为价格低廉的传统无烟煤、碳球等，因此其设备投资及维护费用很低。

几种甲醇制烯烃废水处理技术在工业应用中的比较（按处理能力 200m^3/h）如下表 2 所示。沸腾床分离技术在设备投资、装卸费、运行成本、污水排放频率、分离能耗等方面均优于其他几种技术。其分离效率仅次于陶瓷膜，对于 MTO 水体系中细小催化剂颗粒的分离是足够的。但比其他技术占有更大的空间。综合评价表明，沸腾床分离技术在 MTO 废水净化方面具有优异的性能，因此其更适合于 MTO 废水的工业化处理。

表 2：不同 MTO 废水净化技术的比较

技术名称	沸腾床分离	微旋流分离	金属膜	陶瓷膜	袋式过滤
分离效率（%）	90-99	20-60	95-99	>99	30-60
压降（MPa）	0.2-0.3	0.2-0.3	0.2-0.5	0.3-0.6	0.2-0.5
占地面积（m^2）	70-80	30-40	35-45	35-45	35-45
水循环利用率（%）	98	95	无法正常运行	90	90
反冲洗周期（h）	24-96	无反冲洗	<1	2-8	3-5
设备投资（百万美元）	0.8-1.0	0.6-0.8	1.5-1.8	2.2-2.8	1.4-1.7
维护费用（千美元）	8-12	8-12	无法正常运行	500-1000	100-120

本发明采用微旋流分离器和沸腾床分离器组合的方法对甲醇制烯烃水洗水进行脱固除油处理，结合沸腾床反冲洗设计实现颗粒再生与纳污量清零；较佳地达到降低水洗水中含油量至 50mg/L 以下，固含率至 50mg/L 以下，反冲洗后粉尘残留率 5%以下的要求；实现了脱除效率高、运行周期长、便于维护及便于下游

设备稳定运作的要求。同时实现了水的循环利用以及进一步的污油回炼、催化剂的浓缩回收、再生废气的无害化处理和水洗水的部分余热回收，实现甲醇制烯烃水洗水的综合治理。且可取消原来的 160 t/h 的水洗水外排，根据水洗水作为烯烃分离单元的丙烯精馏塔底重沸器热源进行部分余热回收计算，按照 90℃水洗水外排，余热回收冷却至 65℃时，吨废水回收热量约 100 兆焦耳，以外排水洗水 160 t/h 计算，每天节约热量 384000 兆焦耳，折合标煤 13.1 吨/天。而且，含油含固水洗水属高浓度难降解有机废水，原以 160 t/h 流量外排至污水处理场，增加污水处理费用，现排至污水处理场废水主要为压滤单元产生的含微量油固的废水，平均外排量为 3 t/h。按吨水处理成本为 10 元，可节约原外排水洗水的污水处理费用 1256 万元/年。

上述所列的实施例仅仅是本公开的较佳实施例，并非用来限定本公开的实施范围。即凡依据本申请专利范围的内容所作的等效变化和修饰，都应为本公开的技术范畴。

在本公开提及的所有文献都在本申请中引用作为参考，就如同每一篇文献被单独引用作为参考那样。此外应理解，在阅读了本公开的上述讲授内容之后，本领域技术人员可以对本公开作各种改动或修改，这些等价形式同样落于本申请所附权利要求书所限定的范围。

权 利 要 求

1. 一种甲醇制烯烃水洗水工艺连续运行周期延长的方法，该方法包括以下步骤：

(i) 将甲醇制烯烃水洗水进行微旋流处理，以去除水中的游离油；

(ii) 将经微旋流除油后的水洗水送入沸腾床分离器进行处理，以去除水中的乳化油、分散油和催化剂细粉，其中，沸腾床分离器连续运行至操作压差累积至0.05～0.3MPa 后，通入水洗水反冲洗，或者加入氮气混合反冲洗，使沸腾床分离器的颗粒床层完全流化至沸腾状；

（iii）调节反冲洗流量至 50～90m^3/h，以释放拦截的催化剂粉末，清空孔隙纳污量；

（iv）将经反冲洗的气液固混合物进行三相分离，所得的滤料返回至颗粒床层，夹带催化剂的反冲洗液和反冲洗气分别外排；以及

（v）反冲洗结束后，将沸腾床分离器切换至正常工作状态，颗粒床层完成活性再生，继续运行。

2. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，该方法还包括：(vi)将经沸腾床分离器处理的水洗水部分送至烯烃分离装置丙烯精馏塔底重沸器作为热源，进行水洗水的部分余热回收，换热后返回水洗塔；部分送至污水汽提塔进行汽提处理。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的方法，其特征在于，所述甲醇制烯烃水洗水的工作温度为 85℃或更高，固体催化剂颗粒的含量为 0.1～1.0g/L，固体催化剂颗粒的平均粒径为 0.5～5μm，水洗水中的油含量为 200～700mg/L。

4. 如权利要求 3 所述的方法，其特征在于，在经沸腾床分离器处理后，水洗水中油相的含水量降至 10%以下，油含量降至 30mg/L 以下，固体悬浮物含量降至 20mg/L 以下，分离精度为 D_{85}=0.1 μm。

5. 如权利要求 1 或 2 所述的方法，其特征在于，颗粒床层中使用的媒介为粒径为 0.2mm～3mm 的多形态颗粒滤料，其中球型率越低、粒径越小，纳污率越高；球型率越高、粒径越大，自转再生效率越高。

6. 如权利要求 1 或 2 所述的方法，其特征在于，水洗水原液从沸腾床分离器底部进入带动颗粒床层沸腾，其中反冲洗流速为 10～20m/h；反冲洗浓液排出后先重力沉降，然后将下层含水废料进行压滤脱水，以作回收处理。

7. 一种甲醇制烯烃水洗水工艺连续运行周期延长的装置，该装置包括：

微旋流分离器(1-5)，用于将甲醇制烯烃水洗水进行微旋流处理，以去除水中的游离油；以及

与微旋流分离器(1-5)连接的沸腾床分离器(1-7)，用于处理经微旋流除油后的水洗水，以去除水中的乳化油、分散油和催化剂细粉。

8. 如权利要求 7 所述的装置，其特征在于，该装置还包括：

与微旋流分离器(1-5)连接的沉降罐(1-6)，用于对微旋流分离器(1-5)排出的水洗水进行沉降，实现油水分离；

与沸腾床分离器(1-7)连接的缓冲罐(1-8)，用于存储经沸腾床分离器(1-7)净化后的水洗水；

与缓冲罐(1-8)连接的气提塔(1-10)，用于将经沸腾床分离器(1-7)处理的水洗水进行汽提处理；以及

与缓冲罐(1-8)连接的烯烃分离装置丙烯精馏塔底重沸器（1-9），用于将经沸腾床分离器处理的水洗水作为热源，进行水洗水的部分余热回收，和/或

与沸腾床分离器(1-7)连接的压滤单元(1-11)，用于将沸腾床分离器(1-7)中下层含水废料进行压滤脱水，以作回收处理。

9. 如权利要求 7 或 8 所述的装置，其特征在于，所述沸腾床分离器(1-7)为三相分离器和颗粒床层的组合，颗粒床层中使用的媒介为颗粒滤料的多尺寸多形状串联组合。

10. 如权利要求 9 所述的装置，其特征在于，所述媒介中选用的颗粒，其粒径梯度变化 50%或更大后，同流量下颗粒自转强度增大，自转转速达 1500 转/秒或更高，颗粒床层再生效率提高。

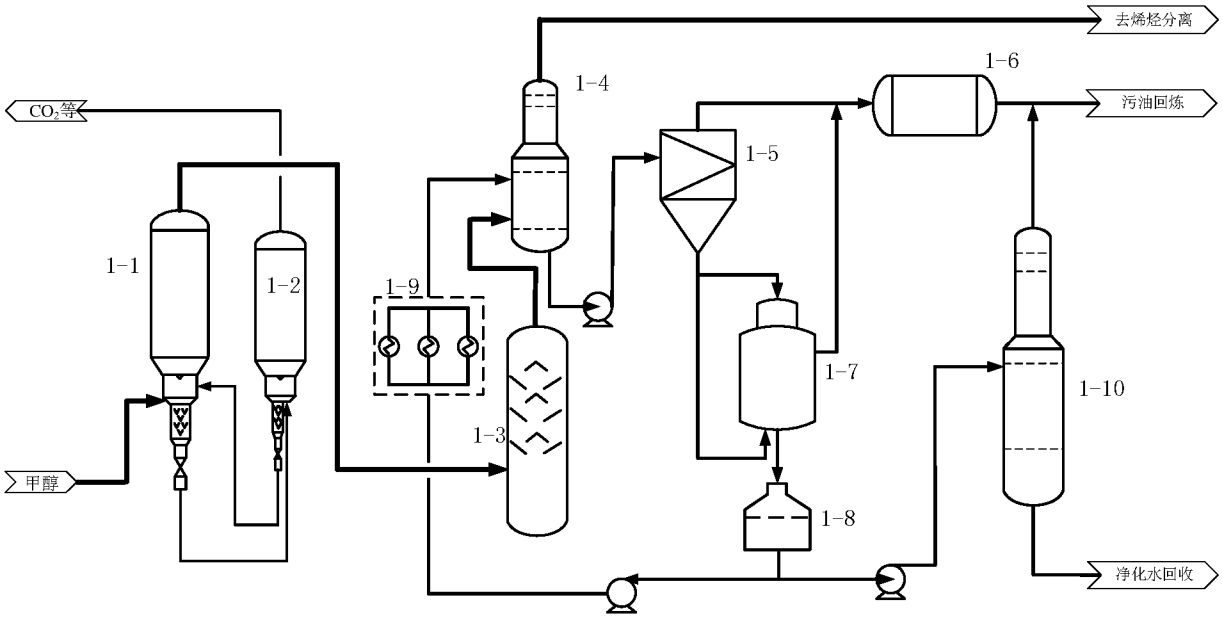

去烯烃分离
1-6
1-4
CO_2等
污油回炼
1-5
1-1
1-2
1-9
1-7
1-10
1-3
甲醇
1-8
净化水回收

图 1

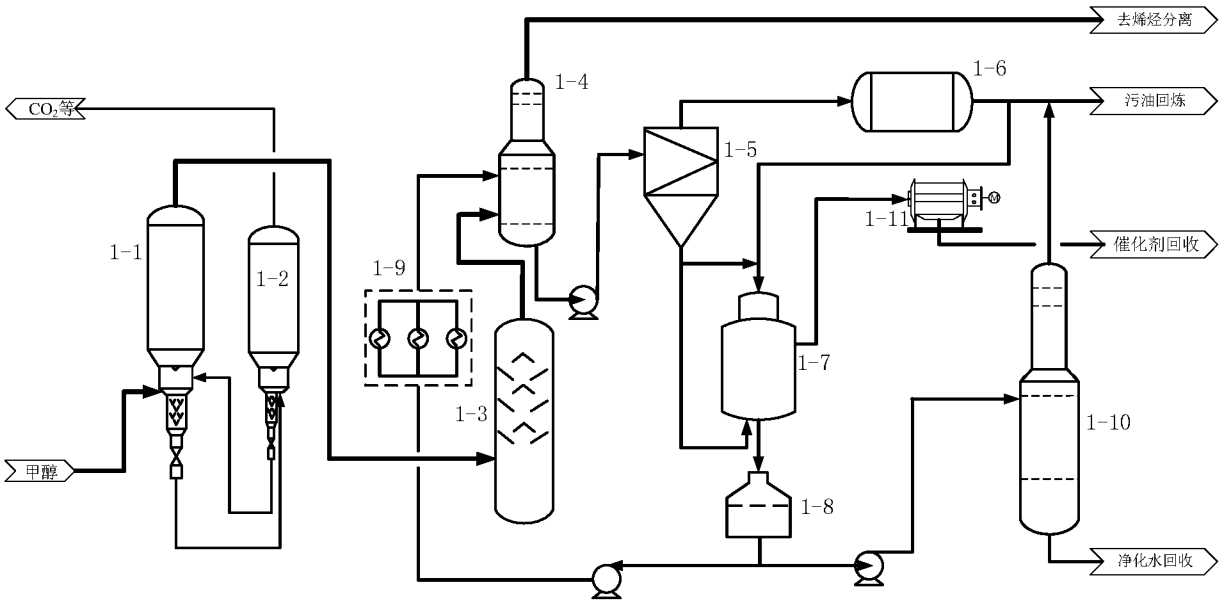

去烯烃分离
1-6
1-4
CO_2等
污油回炼
1-5
1-11
催化剂回收
1-1
1-2
1-9
1-7
1-10
1-3
甲醇
1-8
净化水回收

图 2

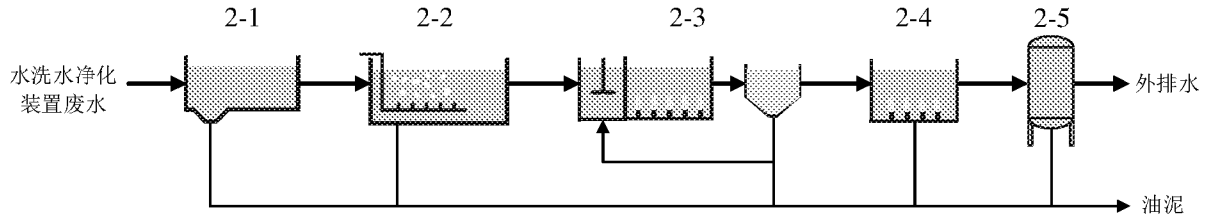

2-1
2-2
2-3
2-4
2-5
水洗水净化
装置废水
外排水
油泥

图 3

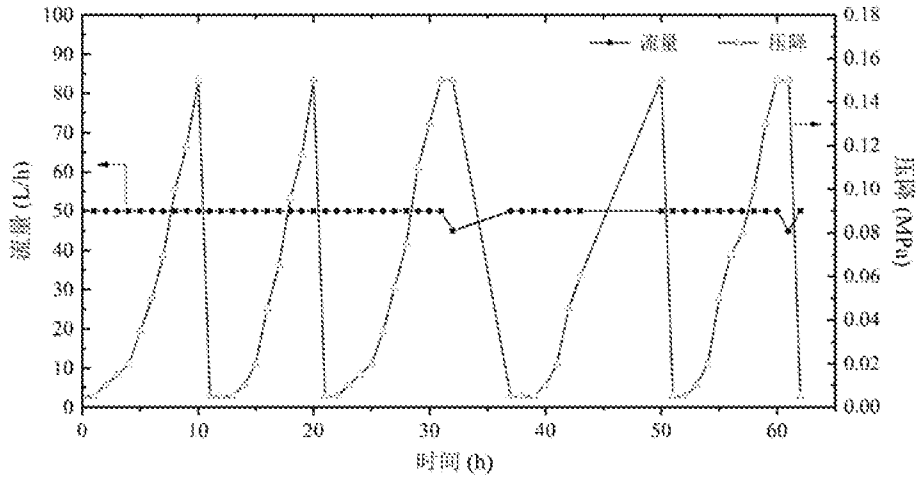

流量
压降
流量 (L/h)
压降 (MPa)
时间 (h)
0
10
20
30
40
50
60
0.00
0.02
0.04
0.06
0.08
0.10
0.12
0.14
0.16
0.18

图 4

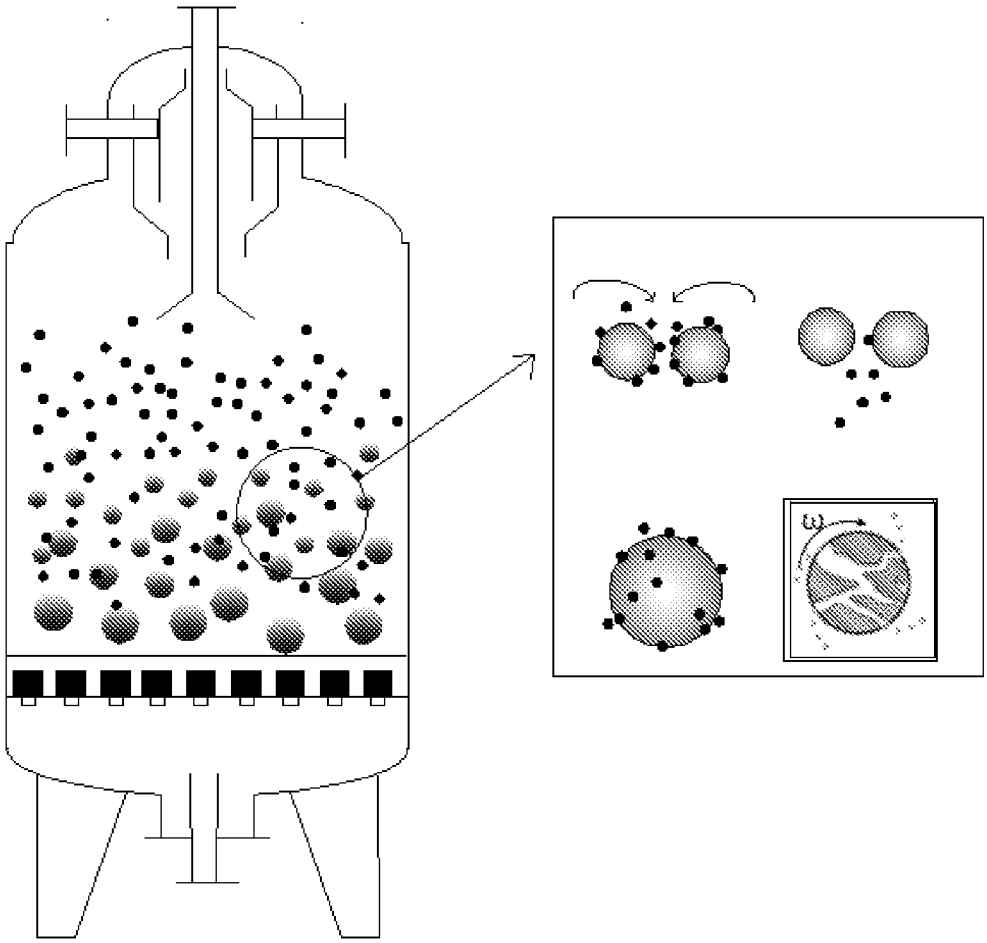


图 5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2020/115855

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C02F 9/02(2006.01)i; C02F 1/28(2006.01)i; C02F 1/40(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C02F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNABS, CNTXT, VEN, SIPOABS, DWPI, EPTXT, USTXT, WOTXT, ELSEVIER SCIENCE: 华东理工大学, 上海华畅环保, 中石化广州, 吕文杰, 汪华林, 陈建琦, 刘昱, 施磊, 乔立功, 张洁, 昌国平, 刘冰, 崔馨, 桑伟迟, 王劲松, 马红鹏, 袁威, 纪玉杰, 旋流, 旋液, 微旋流, 沸腾, 流化, 过滤, 分离, 水洗, 甲醇, MTO, methanol+, methyl alcohol+, methanol to olefin+, water+ +wash+, scrubber+, bath tower+, water+ tower+, whirl+, rotat+, vertigin+, cyclone+, spiral+, revolv+, gyrat+, decenter +, centrifug+, offcenter+, boil+ bed+, fluid+ bed+, ebullat+ bed+, oil+, grease+

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 108328761 A (EAST CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY et al.) 27 July 2018 (2018-07-27) description, paragraphs 9-89, and figures 1-4	1-10
Y	CN 101352620 A (SHANGHAI HUACHANG ENVIRONMENTAL PROTECTION CO., LTD.) 28 January 2009 (2009-01-28) description page 2 paragraph 5- page 7 paragraph 4, figure 1	1-10
Y	CN 102093153 A (EAST CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 15 June 2011 (2011-06-15) description, paragraphs 8-77, and figures 1-4	1-10
Y	Wen-jie Lv et al. . "UU-type parallel mini-hydrocyclone group separation of fine particles from methanol-to-olefin industrial wastewater." *Chemical Engineering & Processing: Process Intensification.*, Vol. 131, 16 March 2018 (2018-03-16), ISSN: 0255-2701, pp. 34-42	1-10

☑ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
08 April 2021	**18 June 2021**

Name and mailing address of the ISA/CN	Authorized officer
China National Intellectual Property Administration (ISA/CN) **No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing 100088** **China**	
Facsimile No. **(86-10)62019451**	Telephone No.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 107512787 A (SHANGHAI HUACHANG ENVIRONMENTAL PROTECTION CO., LTD.) 26 December 2017 (2017-12-26) description, paragraphs 6-98, and figures 1-8	1-10
Y	CN 107433055 A (SHANGHAI HUACHANG ENVIRONMENTAL PROTECTION CO., LTD.) 05 December 2017 (2017-12-05) description, paragraphs 9-103, and figures 1-8	1-10
Y	CN 107382654 A (SHANGHAI HUACHANG ENVIRONMENTAL PROTECTION CO., LTD. et al.) 24 November 2017 (2017-11-24) description, paragraphs 9-94, and figures 1-5	1-10
A	CN 110980981 A (SHAANXI YANCHANG PETROLEUM YANAN ENERGY CHEMICAL CO., LTD. et al.) 10 April 2020 (2020-04-10) entire document	1-10
A	WO 2005100511 A1 (EXXONMOBIL CHEMICAL PATENTS INC.) 27 October 2005 (2005-10-27) entire document	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2020/115855

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	108328761	A	27 July 2018	CN	207313271	U	04 May 2018
CN	101352620	A	28 January 2009		None		
CN	102093153	A	15 June 2011	EP	2636439	A1	11 September 2013
				WO	2012058901	A1	10 May 2012
				US	2013239810	A1	19 September 2013
				EP	2636439	B1	11 May 2016
				CN	102093153	B	09 April 2014
CN	107512787	A	26 December 2017		None		
CN	107433055	A	05 December 2017	CN	107433055	B	08 October 2019
CN	107382654	A	24 November 2017	CN	207330792	U	08 May 2018
CN	110980981	A	10 April 2020	CN	211664891	U	13 October 2020
WO	2005100511	A1	27 October 2005	US	7404891	B2	29 July 2008
				US	2005238548	A1	27 October 2005

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2020/115855

A. 主题的分类

C02F 9/02(2006.01)i; C02F 1/28(2006.01)i; C02F 1/40(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

C02F

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称，和使用的检索词（如使用））

CNABS, CNTXT, VEN, SIPOABS, DWPI, EPTXT, USTXT, WOTXT, ELSEVIER SCIENCE：华东理工大学，上海华畅环保，中石化广州，吕文杰，汪华林，陈建琦，刘昱，施磊，乔立功，张洁，昌国平，刘冰，崔馨，桑伟迟，王劲松，马红鹏，袁威，纪玉杰，旋流，旋液，微旋流，沸腾，流化，过滤，分离，水洗，甲醇，MTO，methanol+，methyl alcohol+，methanol to olefin+，water+ +wash+，scrubber+，bath tower+，water+ tower+，whirl+，rotat+，vertigin+，cyclone+，spiral+，revolv+，gyrat+，decenter+，centrifug+，offcenter+，boil+ bed+，fluid+ bed+，ebullat+ bed+，oil+，grease+

C. 相关文件

类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
X	CN 108328761 A (华东理工大学等) 2018年 7月 27日 (2018-07-27) 说明书第9-89段，图1-4	1-10
Y	CN 101352620 A (上海华畅环保设备发展有限公司) 2009年 1月 28日 (2009-01-28) 说明书第2页第5段-第7页第4段，图1	1-10
Y	CN 102093153 A (华东理工大学) 2011年 6月 15日 (2011-06-15) 说明书第8-77段，图1-4	1-10
Y	Wen-jie Lv等. "UU-type parallel mini-hydrocyclone group separation of fine particles from methanol-to-olefin industrial wastewater." Chemical Engineering & Processing: Process Intensification., 第131卷，2018年 3月 16日 (2018-03-16), ISSN：0255-2701, 第34-42页	1-10

☑ 其余文件在C栏的续页中列出。

☑ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型：

"A" 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

"E" 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

"L" 可能对优先权要求构成怀疑的文件，或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件（如具体说明的）

"O" 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

"P" 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

"T" 在申请日或优先权日之后公布，与申请不相抵触，但为了理解发明之理论或原理的在后文件

"X" 特别相关的文件，单独考虑该文件，认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

"Y" 特别相关的文件，当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时，要求保护的发明不具有创造性

"&" 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期	国际检索报告邮寄日期
2021年 4月 8日	2021年 6月 18日
ISA/CN的名称和邮寄地址 中国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451	受权官员 何智媚 电话号码 86-(20)-28950674

C. 相关文件

类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
Y	CN 107512787 A (上海华畅环保设备发展有限公司) 2017年 12月 26日 (2017-12-26) 说明书第6-98段，图1-8	1-10
Y	CN 107433055 A (上海华畅环保设备发展有限公司) 2017年 12月 5日 (2017-12-05) 说明书第9-103段，图1-8	1-10
Y	CN 107382654 A (上海华畅环保设备发展有限公司等) 2017年 11月 24日 (2017-11-24) 说明书第9-94段，图1-5	1-10
A	CN 110980981 A (陕西延长石油延安能源化工有限责任公司等) 2020年 4月 10日 (2020-04-10) 全文	1-10
A	WO 2005100511 A1 (EXXONMOBIL CHEM PATENTS INC) 2005年 10月 27日 (2005-10-27) 全文	1-10

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2020/115855

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	108328761	A	2018年 7月 27日	CN	207313271	U	2018年 5月 4日
CN	101352620	A	2009年 1月 28日		无		
CN	102093153	A	2011年 6月 15日	EP	2636439	A1	2013年 9月 11日
				WO	2012058901	A1	2012年 5月 10日
				US	2013239810	A1	2013年 9月 19日
				EP	2636439	B1	2016年 5月 11日
				CN	102093153	B	2014年 4月 9日
CN	107512787	A	2017年 12月 26日		无		
CN	107433055	A	2017年 12月 5日	CN	107433055	B	2019年 10月 8日
CN	107382654	A	2017年 11月 24日	CN	207330792	U	2018年 5月 8日
CN	110980981	A	2020年 4月 10日	CN	211664891	U	2020年 10月 13日
WO	2005100511	A1	2005年 10月 27日	US	7404891	B2	2008年 7月 29日
				US	2005238548	A1	2005年 10月 27日