



# (12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104230077 B

(45)授权公告日 2016.12.28

(21)申请号 201310236951.4

(22)申请日 2013.06.17

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104230077 A

(43)申请公布日 2014.12.24

(73)专利权人 中国石油化工股份有限公司

地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街  
22号

专利权人 中国石油化工股份有限公司上海  
石油化工研究院

(72)发明人 刘银川 孙翟宗

(51)Int.Cl.

C02F 9/10(2006.01)

C07C 209/84(2006.01)

(56)对比文件

CN 103058449 A,2013.04.24,说明书具体实施方式部分.

CN 101759246 A,2010.06.30,说明书具体实施方式部分.

CN 103086893 A,2013.05.08,说明书具体实施方式部分.

汪小舟.SAPO分子筛及其应用.《浙江化工》.2005,第36卷(第7期),第21-24页.

审查员 刘悦

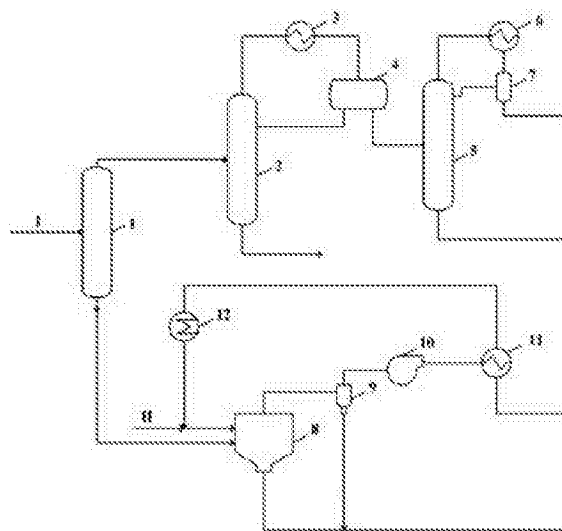
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54)发明名称

含磷铝硅的有机胺废水处理方法

(57)摘要

本发明涉及一种含磷铝硅的有机胺废水处理方法,主要解决现有技术中分子筛合成废水中有机胺回收困难、回收率低、环境污染的问题。本发明采用含有磷元素和/或硅元素的有机胺废水I经过脱重塔(1),将废水中的含磷元素和/或硅元素的重组分浓缩后从塔釜排出,进入废液喷雾干燥系统,进行固液分离,固液分离后的尾气通过冷凝器(11)冷凝后回收有机胺;脱重塔(1)塔顶的轻组分进入脱轻塔(2)脱除轻组分;脱轻塔(2)的塔釜废水送回分子筛晶化单元循环使用,脱轻塔(2)塔顶的水和有机胺经过液液分离后,水相返回脱轻塔(2),有机胺进入精制塔(3)进行提纯,并回收利用的技术方案,较好的解决了上述技术问题,可用于分子筛合成废水的处理工业中。



1. 一种含磷铝硅的有机胺废水处理方法, 主要包括以下步骤:

(1) 含磷铝硅的有机胺废水经过脱重塔(1), 将废水中的重组分浓缩后从塔釜排出, 进入废液喷雾干燥系统, 脱重塔(1)塔顶得到的轻组分进入脱轻塔(2)进一步提纯;

(2) 脱轻塔(2)塔釜废水送回分子筛晶化单元循环使用, 脱轻塔(2)塔顶得到的水和有机胺经过液液分离后, 水相返回脱轻塔(2), 得到的有机胺进入精制塔(3)提纯后, 回收利用;

所述含磷铝硅的有机胺废水来自于合成SAPO型分子筛的有机胺废水;

所述的有机胺废水重量百分比计, 废水中有机胺含量为0.5~2%; 水含量为80~99%; 磷源含量为0.1%~1.5%; 硅源含量为0.1~1.5%。

2. 根据权利要求1的含磷铝硅的有机胺废水处理方法, 其特征在于脱重塔(1)塔釜重组分为含磷、铝、硅元素中至少一种的有机胺残液。

3. 根据权利要求1的含磷铝硅的有机胺废水处理方法, 其特征在于脱重塔(1)塔顶轻组分为有机胺和水。

4. 根据权利要求1的含磷铝硅的有机胺废水处理方法, 其特征在于脱重塔(1)塔顶温度控制在10~40℃, 塔釜温度控制在80~200℃, 塔顶压力控制在60~120kPa。

5. 根据权利要求1的含磷铝硅的有机胺废水处理方法, 其特征在于脱轻塔(2)塔顶温度控制在20~60℃, 塔釜温度控制在60~150℃, 塔顶压力控制在10~80kPa。

6. 根据权利要求1的含磷铝硅的有机胺废水处理方法, 其特征在于精制塔(3)塔顶温度控制在40~80℃, 塔釜温度控制在60~150℃, 塔顶压力控制在10~80kPa。

7. 根据权利要求1的含磷铝硅的有机胺废水处理方法, 其特征在于脱重塔(1)塔釜浓缩后的重组分, 经过废液喷雾干燥系统回收有机胺, 喷雾干燥系统的干燥介质为空气或者氮气。

8. 根据权利要求1的含磷铝硅的有机胺废水处理方法, 其特征在于喷雾干燥系统的干燥介质温度控制在150~300℃, 压力控制在120~300kPa。

## 含磷铝硅的有机胺废水处理方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种含磷铝硅的有机胺废水处理方法,特别是涉及甲醇制烯烃(SMTO)催化剂生产中含磷铝硅的有机胺废水回收废水中的有机胺。

### 背景技术

[0002] 甲醇制烯烃分子筛合成单元根据催化剂制备工艺配好的物料进入晶化釜反应后固液分离,该过程会产生大量工艺废水,这些废水中主要含有未反应掉的有机胺,助剂等。通过含胺废水回收处理单元的处理,回收可再利用的有机胺原料,而且使得大部分工艺水循环利用,最大限度减少废水的排出,避免废水中含有大量的有机胺,造成了物料的损失,并且污染了环境。

[0003] 废水中主要存在有机胺、水、铝源、硅源等组分,大部分的有机胺通过精馏塔回收利用,塔釜重组分则通过喷雾干燥器冷凝后回收有机胺。

[0004] 在精馏提纯工艺中,有机胺废水首先经过脱重塔将废水中的重组分浓缩后排出,塔顶的轻组分直接进入脱轻塔进一步提纯,脱轻塔塔釜采出脱了轻组分的水送回晶化单元循环使用,塔顶的水和轻组分(有机胺)经过液液分离后,水相返回脱氢塔,含有机胺的油相进入精制塔继续提纯,进一步提高有机胺的含量,使其回收利用。

[0005] 从脱重塔塔釜排出的重组分,主要含有铝源、硅源等重组分,若直接采用普通干燥系统,重组分会形成“果冻状”,有机胺回收效率很低。本发明利用喷雾干燥器将浓缩的重组分雾化后与热空气接触,有机胺迅速气化,通过旋风分离器实现固体磷铝硅与热空气分离,气体通过冷凝器冷凝后回收有机胺,固体磷铝硅则直接成为颗粒状固体,省去了蒸发、粉碎等工序。

[0006] CN101759246A专利中对含有有机溶剂的废水处理进行了研究,采用分子筛吸附废水中的有机溶剂,然后向分子筛中通入同种类的有机溶剂蒸汽,使得分子筛中吸附的有机溶剂变成有机溶剂蒸汽,冷凝后回收有机溶剂。该方法与传统精馏相比,具有能耗小等优点,但是其处理能力低,且无法处理含有磷铝硅固体这样的体系。

[0007] CN1205987A专利针对催化剂生产废水中悬浮物的回收处理进行了研究,其采用微孔过滤技术,不向回收的固体物料中添加任何助剂,包括了废水的收集、过滤、卸料、反洗等过程,但操作过程复杂,不易控制,且为间歇操作,不适合连续化废水处理装置。

[0008] 现有技术均存在有机胺回收率低,污染环境等问题,且无法处理浓缩后的“果冻状”重组分,本发明采用传统精馏与喷雾干燥两种形式,最大限度的回收有机胺,有效脱除了磷铝硅等固体杂质,操作简单,易于控制,绿色环保,适合于工业装置废水处理。

### 发明内容

[0009] 本发明所要解决的技术问题是现有技术中分子筛生产中存在的有机胺回收率低、环境污染等问题,提供一种新的含硅铝磷的有机胺废水处理方法,该方法具有有机胺回收率高、操作简单、易于控制、节能环保的优点。

[0010] 为了解决上述技术问题,本发明采用的技术方案如下:一种含磷铝硅的有机胺废水处理办法,主要包括以下步骤:

[0011] (1)含磷铝硅的有机胺废水经过脱重塔1,将废水中的重组分浓缩后从塔釜排出,进入废液喷雾干燥系统,脱重塔塔顶得到的轻组分进入脱轻塔2进一步提纯;

[0012] (2)脱轻塔2塔釜废水送回分子筛晶化单元循环使用,脱轻塔2塔顶得到的水和有机胺经过液液分离后,水相返回脱轻塔2,得到的有机胺进入精制塔3提纯后,回收利用。

[0013] 上述技术方案中,优选的技术方案为,以分子筛合成废水重量百分比计,废水中有机胺含量为0.5~2%;水含量为80~99%;磷源含量为0.1%~1.5%;硅源含量为0.1~1.5%。

[0014] 优选的技术方案为,脱重塔1塔釜重组分为含磷、铝、硅元素中至少一种的有机胺残液。优选的技术方案为,脱重塔1塔顶轻组分为有机胺和水。优选的技术方案为,脱重塔1塔顶温度控制在10~40℃,塔釜温度控制在80~200℃,塔顶压力控制在60~120kPa。优选的技术方案为,脱轻塔2塔顶温度控制在20~60℃,塔釜温度控制在60~150℃,塔顶压力控制在10~80kPa。优选的技术方案为,精制塔3塔顶温度控制在40~80℃,塔釜温度控制在60~150℃,塔顶压力控制在10~80kPa。优选的技术方案为,脱重塔1塔釜浓缩后的重组分,经过废液喷雾干燥系统回收有机胺,喷雾干燥系统的干燥介质为空气或者氮气。

[0015] 喷雾干燥系统的干燥介质温度控制在150~300℃,压力控制在120~300kPa。优选的技术方案为,含磷铝硅的有机胺废水来自于合成SAPO型分子筛的有机胺废水。

[0016] 优选的技术方案含磷、铝、硅1~2%的有机胺废水泵入脱重塔,脱重塔塔顶温度优选范围为20~40℃,塔顶压力优选范围为70~120kPa,塔釜温度优选为80~180℃,塔顶气相(即含有机胺的轻组分)直接进入脱轻塔,脱轻塔塔顶温度优选40~60℃,塔顶压力优选20~50kPa,塔顶蒸汽经脱轻塔塔顶冷凝器冷凝后温度优选25~40℃,在液液分离器中进行油水分离,水相返回脱轻塔,油相进入后续的精制塔进一步提纯,脱轻塔塔釜温度优选70~100℃,塔釜液可返回脱重塔中循环回收。精制塔塔顶温度优选50~80℃,塔顶压力优选20~50kPa,塔釜温度优选90~120℃。塔顶有机胺可作为分子筛原料循环利用,塔釜液可返回脱轻塔循环回收。

[0017] 优选的技术方案脱重塔塔釜液(含磷、铝、硅)进入喷雾干燥器,干燥介质优选温度为120~260℃的空气。喷雾干燥器将浓缩的重组分雾化后与热空气接触,有机胺迅速气化,通过旋风分离器实现固体磷铝硅与气体的分离,固体从旋风分离器底部排出,气体经过鼓风机使压力增加20~30KPa,通过冷凝器冷凝回收,冷凝后温度优选30~60℃,液体有机胺回收利用。气体经过加热器,加热器出口温度优选100~300℃,加热后的空气可循环利用。

[0018] 采用此技术方案,通过液液分离、固液分离两种方式处理含磷铝硅的有机胺废水,分别经过脱重塔、脱轻塔、精制塔将有机胺提纯至原料配比浓度循环利用,含磷铝硅的重组分则经过喷雾干燥器,雾化后与热空气接触,通过旋风分离器分离出磷铝硅,气体经过冷凝器回收利用,进一步提高了有机胺回收率,大大减小了对环境的污染,取得了很好的技术效果。且处理过程采用传统精馏和喷雾干燥,操作简单,易于控制,适合于工业应用。

## 附图说明

[0019] 图1为本发明的含磷、铝、硅的有机胺废水处理工艺流程示意图:

[0020] 图1中,1为脱重塔、2为脱轻塔、3为脱轻塔塔顶冷凝器、4为液液分离罐、5为精制

塔、6为精制塔塔顶冷凝器、7为精制塔塔顶回流罐、8为喷雾干燥器、9为旋风分离器、10为鼓风机、11为冷凝器、12为加热器。

[0021] 含有磷元素和/或硅元素的有机胺废水I经过脱重塔1,将废水中的含磷元素和/或硅元素的重组分浓缩后从塔釜排出,与热空气一起进入废液喷雾干燥器8,脱除磷铝硅,固液分离后的尾气通过鼓风机10增压后冷凝器11冷凝后回收有机胺,空气则进入加热器12后循环利用;脱重塔1塔顶的轻组分进入脱轻塔2脱除轻组分;脱轻塔2的塔釜废水送回分子筛晶化单元循环使用,脱轻塔2塔顶的水和有机胺经过液液分离罐4液液分离后,水相返回脱轻塔2,有机胺进入精制塔3进行提纯,并回收利用。

[0022] 下面通过实施例对本发明做进一步的阐述,但是这些实施例无论如何都不对本发明的范围构成限制。

### 具体实施方式

#### [0023] 【实施例1】

[0024] 如图1所示的工艺流程图,本发明通过液液分离,固液分离两种分离方式回收废水中的有机胺。

[0025] 脱重塔1的操作条件控制:进料为含磷、铝、硅1%左右的有机胺废水,操作压力控制在80kPa,塔顶温度控制在10℃,塔釜温度控制在80℃,塔顶可得到含1%左右有机胺的轻组分。

[0026] 脱轻塔2的操作条件控制:操作压力控制在10kPa,塔顶温度控制在30℃,塔釜温度控制在65℃,塔顶蒸汽经脱轻塔塔顶冷凝器冷凝至25℃,在液液分离器中进行油水分离,水相返回脱轻塔,油相进入后续的精制塔进一步提纯,塔顶可得到质量分数为90%左右的有机胺。

[0027] 精制塔5的操作条件控制:塔顶压力控制在10kPa,塔顶控制在40℃,塔釜温度控制在80℃,精馏得到93%以上的有机胺,可作为原料循环利用。

[0028] 喷雾干燥机8的操作条件控制:干燥介质优选温度为150℃的空气。喷雾干燥器将浓缩的重组分雾化后与热空气接触,有机胺迅速气化,气体经过压缩机使压力增加20KPa,通过冷凝器冷凝回收,冷凝后温度控制在60℃,液体有机胺回收利用。气体经过加热器,加热器出口温度控制在150℃,加热后的空气可循环利用。通过喷雾干燥机后,能够实现固液分离,有效回收有机胺。

#### [0029] 【实施例2】

[0030] 如图1所示的工艺流程图,本发明通过液液分离,固液分离两种分离方式回收废水中的有机胺。

[0031] 脱重塔1的操作条件控制:进料为含磷、铝、硅2%左右的有机胺废水,操作压力控制在100kPa,塔顶温度控制在30℃,塔釜温度控制在100℃,塔顶可得到含1%左右有机胺的轻组分。

[0032] 脱轻塔2的操作条件控制:操作压力控制在10kPa,塔顶温度控制在30℃,塔釜温度控制在65℃,塔顶蒸汽经脱轻塔塔顶冷凝器冷凝至25℃,在液液分离器中进行油水分离,水相返回脱轻塔,油相进入后续的精制塔进一步提纯,塔顶可得到质量分数为90%左右的有机胺。

[0033] 精制塔5的操作条件控制:塔顶压力控制在10kPa,塔顶控制在40℃,塔釜温度控制在80℃,精馏得到93%以上的有机胺,可作为原料循环利用。

[0034] 喷雾干燥机8的操作条件控制:干燥介质优选温度为150℃的空气。喷雾干燥器将浓缩的重组分雾化后与热空气接触,有机胺迅速气化,气体经过压缩机使压力增加20KPa,通过冷凝器冷凝回收,冷凝后温度控制在60℃,液体有机胺回收利用。气体经过加热器,加热器出口温度控制在150℃,加热后的空气可循环利用。通过喷雾干燥机后,能够实现固液分离,有效回收有机胺。

[0035] **【实施例3】**

[0036] 如图1所示的工艺流程图,本发明通过液液分离,固液分离两种分离方式回收废水中的有机胺。

[0037] 脱重塔1的操作条件控制:进料为含磷、铝、硅1%左右的有机胺废水,操作压力控制在80kPa,塔顶温度控制在10℃,塔釜温度控制在80℃,塔顶可得到含1%左右有机胺的轻组分。

[0038] 脱轻塔2的操作条件控制:操作压力控制在20kPa,塔顶温度控制在40℃,塔釜温度控制在80℃,塔顶蒸汽经脱轻塔塔顶冷凝器冷凝至25℃,在液液分离器中进行油水分离,水相返回脱轻塔,油相进入后续的精制塔进一步提纯,塔顶可得到质量分数为90%左右的有机胺。

[0039] 精制塔5的操作条件控制:塔顶压力控制在10kPa,塔顶控制在40℃,塔釜温度控制在80℃,精馏得到93%以上的有机胺,可作为原料循环利用。

[0040] 喷雾干燥机8的操作条件控制:干燥介质优选温度为150℃的空气。喷雾干燥器将浓缩的重组分雾化后与热空气接触,有机胺迅速气化,气体经过压缩机使压力增加20KPa,通过冷凝器冷凝回收,冷凝后温度控制在60℃,液体有机胺回收利用。气体经过加热器,加热器出口温度控制在150℃,加热后的空气可循环利用。通过喷雾干燥机后,能够实现固液分离,有效回收有机胺。

[0041] **【实施例4】**

[0042] 如图1所示的工艺流程图,本发明通过液液分离,固液分离两种分离方式回收废水中的有机胺。

[0043] 脱重塔1的操作条件控制:进料为含磷、铝、硅1%左右的有机胺废水,操作压力控制在80kPa,塔顶温度控制在10℃,塔釜温度控制在80℃,塔顶可得到含1%左右有机胺的轻组分。

[0044] 脱轻塔2的操作条件控制:操作压力控制在10kPa,塔顶温度控制在30℃,塔釜温度控制在65℃,塔顶蒸汽经脱轻塔塔顶冷凝器冷凝至25℃,在液液分离器中进行油水分离,水相返回脱轻塔,油相进入后续的精制塔进一步提纯,塔顶可得到质量分数为90%左右的有机胺。

[0045] 精制塔5的操作条件控制:塔顶压力控制在50kPa,塔顶控制在80℃,塔釜温度控制在120℃,精馏得到93%以上的有机胺,可作为原料循环利用。

[0046] 喷雾干燥机8的操作条件控制:干燥介质优选温度为300℃的空气。喷雾干燥器将浓缩的重组分雾化后与热空气接触,有机胺迅速气化,气体经过压缩机使压力增加30KPa,通过冷凝器冷凝回收,冷凝后温度控制在60℃,液体有机胺回收利用。气体经过加热器,加

热器出口温度控制在300℃,加热后的空气可循环利用。通过喷雾干燥机后,能够实现固液分离,有效回收有机胺。

[0047] 【实施例5】

[0048] 有机胺废水来自合成SAPO-34分子筛,有机胺废水重量百分比计,废水中有机胺含量为0.5~2%;水含量为80~99%;磷源含量为0.1%~1.5%;硅源含量为0.1~1.5%。其他步骤如实施例4所示,精制塔5的操作条件控制:塔顶压力控制在60kPa,塔顶控制在70℃,塔釜温度控制在110℃,精馏得到94%以上的有机胺,可作为原料循环利用。

[0049] 【比较例1】

[0050] 根据专利CN101759246A的方法,对含有有机溶剂的废水处理进行了处理,采用分子筛吸附废水中的有机溶剂,然后向分子筛中通入同种类的有机溶剂蒸汽,使得分子筛中吸附的有机溶剂变成有机溶剂蒸汽,冷凝后回收有机溶剂。有机胺的回收率为40%。

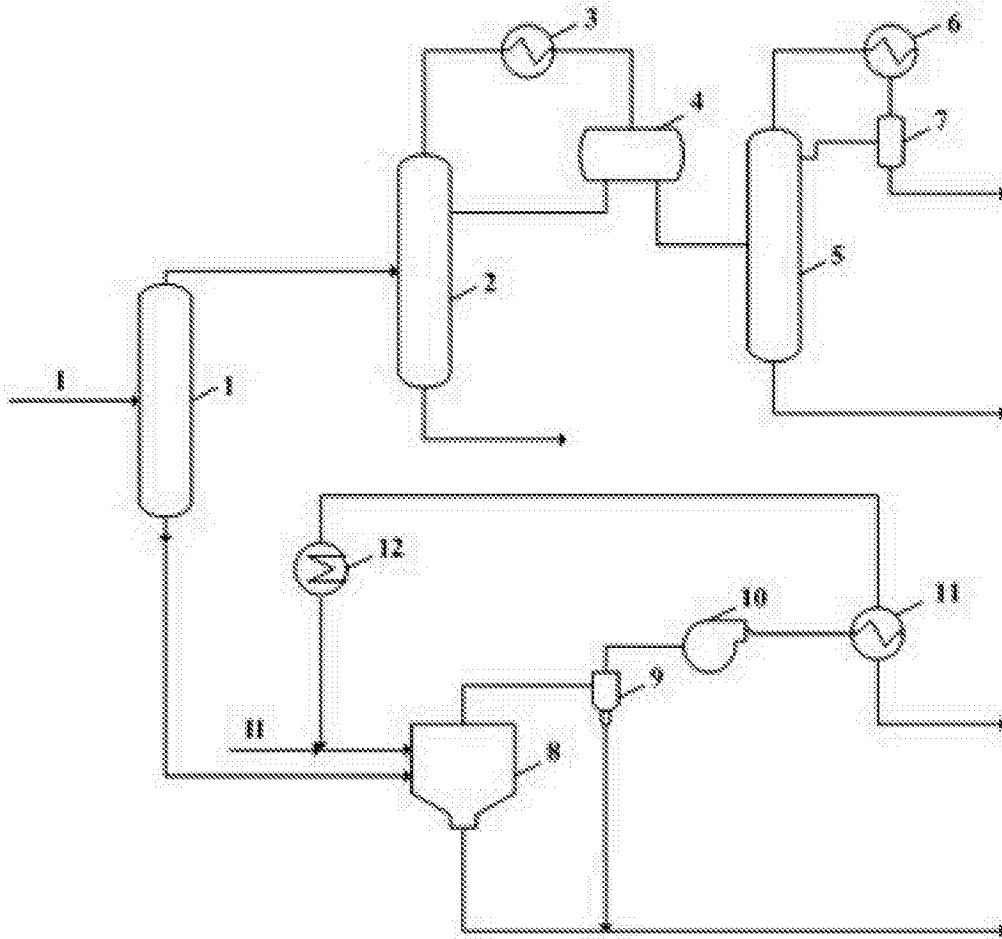


图1