



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105461172 A

(43) 申请公布日 2016. 04. 06

(21) 申请号 201510940955. X

C07C 53/122(2006. 01)

(22) 申请日 2015. 12. 16

C07C 53/124(2006. 01)

(71) 申请人 中科合成油技术有限公司

地址 101407 北京市怀柔区雁栖经济开发区  
C 区乐园南二街 1 号

(72) 发明人 耿春宇 高琳 冯胜科 李连峰  
李向阳 郝栩 杨勇 李永旺

(74) 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司 11245

代理人 关畅 赵静

(51) Int. Cl.

C02F 9/14(2006. 01)

C07C 51/42(2006. 01)

C07C 53/08(2006. 01)

C07C 53/10(2006. 01)

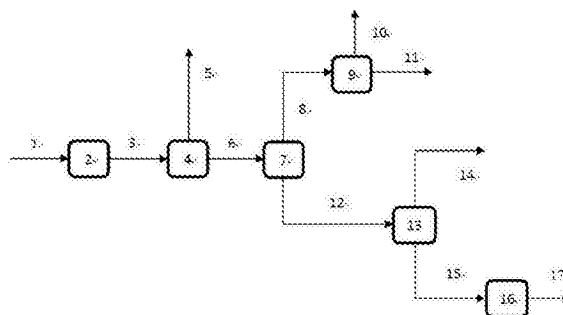
权利要求书2页 说明书8页 附图1页

### (54) 发明名称

一种费托合成水的纯化回收方法

### (57) 摘要

本发明提供一种费托合成水的纯化回收方法,包括:将费托合成水送入冷冻浓缩装置,通过费托合成水与换热器的间接换热,形成含有小尺寸冰晶的冰浆;将所述冰浆送至所述冷冻浓缩装置的再结晶器中,使冰晶得到纯化;接着使所述冰浆在所述换热器和所述再结晶器内进行循环物料交换;送至清洗塔,将冰晶分离,冰晶在所述清洗塔的顶部形成再生水;费托合成水浓缩液从清洗塔底部排出然后进入后续的非酸含氧有机物和有机酸化合物的分离提纯步骤。本发明将冷冻浓缩技术与传统精馏方法相结合,大大降低精馏设备的负荷,且大大降低了费托合成水的处理工艺的能耗。



1. 一种费托合成水的纯化回收方法,包括如下步骤:

(1)将费托合成水直接送入冷冻浓缩装置,通过费托合成水与所述冷冻浓缩装置的换热器的间接换热,形成含有小尺寸冰晶的冰浆;将所述冰浆送至所述冷冻浓缩装置的再结晶器中,使冰晶得到纯化;接着使所述冰浆在所述换热器和所述再结晶器内进行循环物料交换,所述循环物料交换过程中,所述再结晶器内的冰核数量逐渐增多,冰核尺寸也逐渐增大;

(2)将所述再结晶器中的冰水混合物送至清洗塔,将其中的冰晶分离,冰晶在所述清洗塔的顶部换热后融化形成再生水,部分再生水回流至塔顶用于清洗冰晶,剩余再生水经换热后排出清洗塔;费托合成水浓缩液从清洗塔底部排出;

(3)将所述费托合成水浓缩液一部分与费托合成水进料混合,再次送至所述冷冻浓缩装置的换热器内进行间接换热,另一部分经过换热回收冷量后,送至精馏塔进行有机物分离,在所述精馏塔塔顶得到非酸含氧有机物,塔釜得到含有有机酸化合物的合成废水;

(4)将所述非酸含氧有机物送至萃取精馏塔进行萃取精馏,在所述萃取精馏塔塔顶得到轻混醇,塔底得到重混醇;

(5)将所述含有有机酸化合物的合成废水进行萃取分离,得到脱酸废水和混酸液萃取相,将所述混酸液萃取相回收萃取剂后再通过间歇精馏,得到有机酸化合物;

(6)将所述脱酸废水经氧化处理后得到再生水。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:所述方法步骤(1)中,所述换热器的换热温度为 $-9\sim-38^{\circ}\text{C}$ ;

所述再结晶器的温度为 $-1.0\sim-20.0^{\circ}\text{C}$ 。

3. 根据权利要求1或2所述的方法,其特征在于:所述方法步骤(2)中,所述清洗塔为活塞式清洗塔;

所述清洗冰晶的再生水与排出清洗塔的再生水比值为 $0\sim2$ 。

4. 根据权利要求1-3中任一项所述的方法,其特征在于:步骤(3)中,所述精馏塔的理论塔板数为 $10\sim60$ ,塔顶温度为 $50\sim100^{\circ}\text{C}$ ,所述精馏塔塔底温度为 $100\sim200^{\circ}\text{C}$ ,所述精馏的回流比为 $2\sim22$ ;

步骤(4)中,所述萃取精馏塔的理论塔板数为 $10\sim60$ ,塔顶温度为 $40\sim70^{\circ}\text{C}$ ,塔底温度为 $70\sim200^{\circ}\text{C}$ ,回流比为 $0.1\sim8$ ,

所述萃取精馏塔所用萃取剂为极性有机溶剂、离子液和/或固体盐,

所述极性有机溶剂为乙二醇和丙三醇中任一种,

所述离子液为1,3-二甲基咪唑乙酸盐、1-乙基-3-甲基咪唑乙酸盐和1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐中任一种,

所述固体盐为 $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{NaCl}$ 、 $\text{KCl}$ 、 $\text{NaAc}$ 和 $\text{KAc}$ 中任一种;

所述萃取剂加入量为所述非酸含氧有机物质量的 $0.1\sim10$ 倍。

5. 根据权利要求1-4中任一项所述的方法,其特征在于:步骤(5)中,所述萃取分离所用的萃取剂为 $\text{C}_8\sim\text{C}_{10}$ 的三烷基叔胺;萃取剂与有机酸化合物比例为 $0.1\sim10:1$ ;

步骤(6)中,所述氧化处理为生物氧化法和/或高级氧化法;

步骤(6)中,所述氧化处理还包括对所述氧化后的脱酸废水进行固液分离的步骤。

6. 一种费托合成水的纯化回收方法,包括如下步骤:

a、向费托合成水中加入碱调节pH值,使碱与其中的羧酸反应生成羧酸盐,然后进行固液分离;

b、将所述中和且固液分离后的费托合成水送入冷冻浓缩装置,通过费托合成水与换热器的间接换热,形成含有小尺寸冰晶的冰浆;将冰浆送至再结晶器中,使冰晶得到纯化;接着使所述冰浆在所述换热器和所述再结晶器内进行循环物料交换,所述循环物料交换过程中,所述再结晶器内的冰核数量逐渐增多,冰核尺寸也逐渐增大;

c、将所述再结晶器中的冰水混合物送至清洗塔,将其中的冰晶分离,冰晶在清洗塔顶部换热后融化形成再生水,部分再生水流回塔顶清洗冰晶,剩余再生水经换热后排出清洗塔,费托合成水浓缩液从清洗塔底部排出;

d、将所述费托合成水浓缩液一部分与费托合成水进料混合,再次送至冷冻浓缩装置的换热器内进行间接换热,另一部分经过换热回收冷量后,送至精馏塔进行有机物分离,在所述精馏塔塔顶得到非酸含氧有机物,塔釜得到含有羧酸盐的合成废水;

e、将所述非酸含氧有机物送至萃取精馏塔进行萃取精馏,在所述萃取精馏塔塔顶得到轻混醇,塔底得到重混醇;

f、将所述含有羧酸盐的合成废水进行除盐净化,得到除盐水和羧酸盐,所述除盐水达到再生水的标准,直接回收利用。

7.根据权利要求6所述的方法,其特征在于:步骤a中,所述碱为下述至少一种:NaOH、KOH、Ca(OH)<sub>2</sub>和氨水;

步骤a中,所述pH值调节范围在pH=3~12。

8.根据权利要求6或7所述的方法,其特征在于:步骤b中,所述换热器的换热温度为-9~-38℃;

所述再结晶器的温度为-0.7~-20.0℃;

步骤c中,所述清洗塔为活塞式清洗塔;所述清洗冰晶的再生水与排出清洗塔的再生水比值为0~2;

步骤d中,所述精馏塔的理论塔板数为10~60,塔顶温度为50~100℃,所述精馏塔塔底温度为100~200℃,所述精馏的回流比为2~22;

步骤e中,所述萃取精馏塔的理论塔板数为10~60,塔顶温度为40~70℃,塔底温度为70~200℃,回流比为0.1~8,

所述萃取精馏塔所用萃取剂为极性有机溶剂、离子液和/或固体盐,

所述极性有机溶剂为乙二醇和丙三醇中任一种,

所述离子液为1,3-二甲基咪唑乙酸盐、1-乙基-3-甲基咪唑乙酸盐和1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐中任一种,

所述固体盐为CaCl<sub>2</sub>、NaCl、KCl、NaAc和KAc中任一种;

所述萃取剂加入量为所述非酸含氧有机物质量的0.1~10倍。

9.根据权利要求6-8中任一项所述的方法,其特征在于:步骤f中,所述除盐净化采用离子交换、电渗析、反渗透和/或蒸发中的任意一种或几种组合。

## 一种费托合成水的纯化回收方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种费托合成水的纯化回收方法。

### 背景技术

[0002] 费托合成催化反应是将煤、天然气、生物质、有机垃圾、污泥等含碳资源先转化为合成气(CO和H<sub>2</sub>),再通过特定催化剂转化为烃类有机物,主要包括正构烷烃、少量异构烷烃、烯烃等,同时还生成大量的水和部分低碳数含氧有机物(主要为醇、醛、酮、酸和酯等),并伴随放出大量的热。在铁基费托合成反应过程中,水的产量一般是合成油品的一倍多。

[0003] 反应水和费托合成烃类产物可以很方便地分开,此初步分离过程可描述为:费托反应器的气相产物经过降温闪蒸,一部分被冷却为液相流体,通过油水分离器将此液相流体分离为含有少量溶解有机物(烃和含氧有机物)和微量悬浮物的水相流体,再通过合成水滤油器将此水相流体分离为富含水的流体,即本发明所处理的费托合成水。如能将水与这些含氧化合物分离回收利用起来,将有效改善费托合成过程中的技术经济型,降低水相环保处理负荷,实现水的循环利用,并可使煤制油过程实现清洁生产。

[0004] 在费托合成过程中,因使用费托合成工艺技术、费托合成催化剂、合成反应操作参数不同,产生的费托合成水相副产物组成不同。一般地,费托合成水相含水量在70-97wt%,有机含氧化合物3-30wt%。申请人采用中科合成油技术有限公司的高温浆态床铁基费托合成技术,在内蒙古伊泰煤制油公司和山西潞安煤制油公司分别建立了16万吨/年的煤制油示范厂,并于2009年成功运行。根据示范厂提供的费托合成水的数据,C5-C20的各种烃含量一般低于100ppm,大多数烃含量低于20ppm。含氧有机物的碳数一般小于8,含量一般低于10wt%。含氧有机物中醇类(甲醇、乙醇、丙醇、丁醇和戊醇)的含量约为2wt%,酸类(乙酸、丙酸、丁酸和戊酸)含量约为0.76wt%,醛类(乙醛和丙醛)含量约为0.14wt%,酮类(丙酮)含量约为0.07wt%,脂类(乙酸乙酯)含量约为0.02wt%。此外,费托合成水中还含有数十种含量低于50ppm含氧有机物,其对费托合成水处理的工艺影响极小,在这里不予考虑。

[0005] 由于烃和含氧有机物的存在,上述费托合成水不能直接排放,也不能作为循环水回收利用,因有机含氧化合物的存在使费托合成水远达不到排放或循环回用的标准,特别是费托合成水中酸类有机物会对设备造成腐蚀。而费托合成相关的工艺流程(水煤浆配制、水煤气变换、循环水冷却等)需要消耗大量的水资源,如通过对费托合成水的纯化处理,回收费托合成水中的水资源来供给相关工艺过程,一方面可以降低对环境的污染;另一方面可以回收费托合成水中的高附加值的有机物,因此对费托合成水进行纯化处理显得非常必要。

[0006] ZL03814122.1、ZL03814125.6和ZL03814127.2公开了一种费托反应水的净化方法。专利中涉及的主要工艺操作单元包括:普通精馏、蒸发、萃取、生物处理、固液分离和反渗透等。流程中对精馏塔底的含水物先进行生物处理,再进行反渗透获得高纯水,ZL20108001849.6也提到了类似方法,由于费托反应水中含有羧酸类有机物,所以专利中用于分离非酸含氧有机物的精馏塔设备需要采用抗腐蚀性的材料,这大大增加了投资成本,

并且在生物处理操作单元,需要加入碱性物质来调节pH值。

[0007] ZL201010512405.5公开了一种费托合成水相有机含氧化合物的分离回收方法。专利中涉及的主要操作单元包括:普通精馏、共沸精馏、萃取精馏、间歇精馏等。主要针对费托合成水中的单个含氧有机物进行分离回收,设计12个精馏塔,过程较为复杂,并且对费托合成水中含氧有机物的含量要求较高,分离条件较为苛刻,不太适用于以净化回收费托合成水相为目标的工业化生产,而且精馏过程耗能较大,使操作成本增加。

[0008] ZL201310424500.3,ZL201310368540.0公开了一种费托合成水的纯化回收方法。专利中涉及的主要操作单元包括:酸碱中和、精馏、反渗透、生物处理、高级氧化等。专利通过向费托合成水中加入无机碱中和费托合成水中的羧酸生成羧酸盐,调节pH值至中性,再将中和后的费托合成水送入精馏塔精馏,从而减小对设备的腐蚀,由于费托合成水中含氧有机化合物浓度较低,因此在精馏过程中,很大程度是对溶液中的水进行加热,这不但增大了精馏塔的处理量,也增加了精馏过程中的能耗。

## 发明内容

[0009] 本发明的目的是提供一种费托合成水的纯化回收方法,该方法在净化回收费托合成水的同时分离回收水相中的有机含氧化合物。本发明的处理方法对环境友好,接近“零排放”。

[0010] 本发明所提供的费托合成水的纯化回收方法,包括如下步骤:

[0011] (1)将费托合成水直接送入冷冻浓缩装置,通过费托合成水与所述冷冻浓缩装置的换热器的间接换热,形成含有小尺寸冰晶的冰浆;将所述冰浆送至所述冷冻浓缩装置的再结晶器中,使冰晶得到纯化;接着使所述冰浆在所述换热器和所述再结晶器内进行循环物料交换,所述循环物料交换过程中,所述再结晶器内的冰核数量逐渐增多,冰核尺寸也逐渐增大;

[0012] (2)将所述再结晶器中的冰水混合物送至清洗塔,将其中的冰晶分离,冰晶在所述清洗塔的顶部换热后融化形成再生水,部分再生水回流至塔顶用于清洗冰晶,剩余再生水经换热后排出清洗塔;费托合成水浓缩液从清洗塔底部排出;

[0013] (3)将所述费托合成水浓缩液一部分与费托合成水进料混合,再次送至所述冷冻浓缩装置的换热器内进行间接换热,另一部分经过换热回收冷量后,送至精馏塔进行有机物分离,在所述精馏塔塔顶得到非酸含氧有机物,塔釜得到含有有机酸化合物的合成废水;

[0014] (4)将所述非酸含氧有机物送至萃取精馏塔进行萃取精馏,在所述萃取精馏塔塔顶得到轻混醇,塔底得到重混醇;

[0015] (5)将所述含有有机酸化合物的合成废水进行萃取分离,得到脱酸废水和混酸液萃取相,将所述混酸液萃取相回收萃取剂后再通过间歇精馏,得到有机酸化合物;

[0016] (6)将所述脱酸废水经氧化处理后得到再生水。

[0017] 上述方法步骤(1)中,所述费托合成水含有质量百分含量可为1%~15%的含氧有机物,所述含氧有机物可为C1~C8的醇、醛、酮、酸和/或酯类有机化合物。

[0018] 所述醇类有机化合物包括轻醇或重醇,所述轻醇具体包括甲醇和/或乙醇;所述重醇包括丙醇、丁醇、戊醇、己醇、庚醇、2-丁醇、2-戊醇、3-甲基-1-丁醇和/或2-己醇等。

[0019] 所述醛类有机化合物包括乙醛、丙醛和/或丁醛等。

- [0020] 所述酮类有机化合物包括丙酮、戊酮和/或己酮。
- [0021] 所述酯类有机化合物包括乙酸甲酯、乙酸乙酯和/或丁内酯。
- [0022] 所述酸类有机化合物包括乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、己酸和/或异丁酸。
- [0023] 所述换热器的换热温度应低于步骤(2)中所述费托合成水浓缩液的冰点,优选地所述换热器的换热温度低于费托合成水浓缩液冰点8~20℃,所述换热器的换热温度可为-9~-38℃,具体可为-22℃。
- [0024] 所述再结晶器的温度可为-1.0~-20.0℃,具体可为-8.5℃。
- [0025] 上述方法步骤(2)中,所述清洗塔具体可为活塞式清洗塔。
- [0026] 上述方法步骤(2)中,所述再生水为具有以下指标的流体:COD小于80mg/L,pH为6.0~9.0,悬浮固体含量小于20mg/L,溶解固体总含量小于1000mg/L,总碱度小于700mg/L,总硬度小于700mg/L。
- [0027] 上述方法步骤(2)中,所述清洗冰晶的再生水与排出清洗塔的再生水比值可为0~2,优选0.1~0.4。
- [0028] 上述方法步骤(2)中,所述费托合成水浓缩液含有质量百分含量为3%~30%所述含氧有机物,所述含氧有机物与步骤(1)中所述含氧有机物相同,质量浓度为步骤(1)所述费托合成水中含氧有机物浓度的1~10倍。
- [0029] 上述方法步骤(3)中,所述精馏塔的理论塔板数可为10~60,塔顶温度可为50~100℃,所述精馏塔塔底温度可为100~200℃,所述精馏的回流比可为2~22。
- [0030] 上述方法步骤(4)中,所述萃取精馏塔的理论塔板数可为10~60,塔顶温度可为40~70℃,塔底温度可为70~200℃;回流比可为0.1~8。
- [0031] 所述萃取精馏塔所用萃取剂为极性有机溶剂、离子液和/或固体盐。
- [0032] 所述极性有机溶剂为乙二醇和丙三醇中任一种,所述离子液为1,3-二甲基咪唑乙酸盐、1-乙基-3-甲基咪唑乙酸盐和1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐中任一种,所述固体盐为CaCl<sub>2</sub>、NaCl、KCl、NaAc和KAc中任一种。
- [0033] 所述萃取剂加入量为所述非酸含氧有机物质量的0.1~10倍。
- [0034] 上述方法步骤(5)中,所述萃取分离所用的萃取剂为C8~C10的三烷基叔胺(例如N235或7301);萃取剂与有机酸化合物比例为0.1~10:1。
- [0035] 上述方法步骤(5)中,所述酸液萃取相为有机酸化合物和所述萃取剂的混合液;所述有机酸化合物主要为乙酸、丙酸和/或丁酸。
- [0036] 上述方法步骤(6)中,所述氧化处理可为生物氧化法和/或高级氧化法。
- [0037] 所述生物氧化法可为厌氧处理和/或好氧处理;所述厌氧处理具体可在下述任意一种装置中进行:升流式厌氧污泥床、厌氧膨胀床、厌氧流化床、厌氧生物转盘和厌氧挡板反应器;所述好氧处理可为活性淤泥法、滴滤池法、曝气法和灌溉田法中的任一种。
- [0038] 所述厌氧处理和/或好氧处理的生化部分需补充含N、含P化合物作为营养剂,也可以引入富含N、P污水作为生化处理的营养剂。
- [0039] 所述高级氧化法为光催化氧化法、催化湿式氧化法、声化学氧化法、臭氧氧化法、电化学氧化法、Fenton氧化法和/或类Fenton氧化法中任一种。
- [0040] 上述方法步骤(6)中,所述氧化处理还包括对所述氧化后的脱酸废水进行固液分离的步骤。

[0041] 所述固液分离是为了除去降COD过程中产生的固体杂质,具体可采用过滤、膜分离、沉降、溶气浮选和/或离心分离等方法中的任意一种或几种组合。

[0042] 作为本发明的备选方案,本发明所提供的费托合成水的纯化回收方法还可包括在步骤(1)中费托合成水进入冷冻浓缩装置之前,加碱调节费托合成水的pH值,使碱与其中的羧酸反应生成羧酸盐,具体的步骤如下:

[0043] a、向费托合成水中加入碱调节pH值,使碱与其中的羧酸反应生成羧酸盐,然后进行固液分离;

[0044] b、将所述中和且固液分离后的费托合成水送入冷冻浓缩装置,通过费托合成水与换热器的间接换热,形成含有小尺寸冰晶的冰浆;将冰浆送至再结晶器中,使冰晶得到纯化;接着使所述冰浆在所述换热器和所述再结晶器内进行循环物料交换,所述循环物料交换过程中,所述再结晶内的冰核数量逐渐增多,冰核尺寸也逐渐增大;

[0045] c、将所述再结晶器中的冰水混合物送至清洗塔,将其中的冰晶分离,冰晶在清洗塔顶部换热后融化形成再生水,部分再生水流回塔顶清洗冰晶,剩余再生水经换热后排出清洗塔,费托合成水浓缩液从清洗塔底部排出;

[0046] d、将所述费托合成水浓缩液一部分与费托合成水进料混合,再次送至冷冻浓缩装置的换热器内进行间接换热,另一部分经过换热回收冷量后,送至精馏塔进行有机物分离,在所述精馏塔塔顶得到非酸含氧有机物,塔釜得到含有羧酸盐的合成废水;

[0047] e、将所述非酸含氧有机物送至萃取精馏塔进行萃取精馏,在所述萃取精馏塔塔顶得到轻混醇,塔底得到重混醇;

[0048] f、将所述含有羧酸盐的合成废水进行除盐净化,得到除盐水和羧酸盐,所述除盐水达到再生水的标准,直接回收利用。

[0049] 上述方法步骤a中,所述碱可为下述至少一种:NaOH、KOH、Ca(OH)<sub>2</sub>和氨水,优选Ca(OH)<sub>2</sub>;步骤a中可一次性加碱调节或多次逐级调节,所述pH值调节范围在pH=3~12,优选pH=6~8;步骤a中,所述固液分离可采用过滤、膜分离、沉降、溶气浮选和/或离心分离等方法中的任意一种或几种的组合。

[0050] 上述方法步骤b中,所述换热器的换热温度可为-9~-38℃,具体可为-18℃。

[0051] 所述再结晶器的温度可为-0.7~-20.0℃,具体可为-5℃。

[0052] 步骤c中,所述清洗塔为活塞式清洗塔;所述清洗冰晶的再生水与排出清洗塔的再生水比值为0~2;

[0053] 步骤d中,所述精馏塔的理论塔板数为10~60,塔顶温度为50~100℃,所述精馏塔塔底温度为100~200℃,所述精馏的回流比为2~22;

[0054] 步骤e中,所述萃取精馏塔的理论塔板数为10~60,塔顶温度为40~70℃,塔底温度为70~200℃,回流比为0.1~8,

[0055] 所述萃取精馏塔所用萃取剂为极性有机溶剂、离子液和/或固体盐,

[0056] 所述极性有机溶剂为乙二醇和丙三醇中任一种,

[0057] 所述离子液为1,3-二甲基咪唑乙酸盐、1-乙基-3-甲基咪唑乙酸盐和1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐中任一种,

[0058] 所述固体盐为CaCl<sub>2</sub>、NaCl、KCl、NaAc和KAc中任一种;

[0059] 所述萃取剂加入量为所述非酸含氧有机物质量的0.1~10倍。

[0060] 上述方法步骤f中,所述除盐净化可采用离子交换、电渗析、反渗透和/或蒸发中的任意一种或几种组合。

[0061] 所述蒸发可采用多效蒸发或热泵蒸发;蒸发后得到水蒸气和浓浆,浓浆经干燥后结晶得到固体羧酸盐,固体羧酸盐,经加热后形成碱可再次用于步骤a的费托合成水中和过程。

[0062] 需要说明的是,由于羧酸盐溶液冰点较纯有机含氧化合物组分冰点高,在换热器换热过程,对羧酸盐溶液进行冷冻可降低能耗,降低设备腐蚀,但加碱反应后形成羧酸盐,不能进一步分离有机酸化合物,因此本发明提供方法也可依据分离目的选择加入碱进行中和。

[0063] 通过本发明方法得到的纯化后的费托合成水,具体可应用于下述工艺过程:循环冷却、气化激冷、气化水煤浆配置和水煤气变换等。

[0064] 本发明不仅适用于费托合成水的纯化处理,与费托合成相关的上下游化工生产过程中产生和收集的废水都可以加入到费托合成水中,也可采用本发明方法进行纯化处理并回用。

[0065] 本发明在达成对费托合成水纯化回用目的的同时,也最大程度地回收费托水相中的含氧有机物,如非酸含氧有机物及有机酸化合物,所回收有机物可进一步分离单组份或作为工业产品或精细化学品销售。从而实现近“零”排放的费托合成水处理技术。

[0066] 本发明相比于采用传统精馏方法处理费托合成水的优势主要在于:依据分离目的,费托合成水可不经加碱中和及中和后的固液分离步骤,直接进入换热器冷冻,从而在回收费托合成水中的85%以上的再生水后,再将剩下的15%的浓缩液通过精馏方法处理,这种将冷冻浓缩技术和传统精馏方法相结合的分段处理过程,大大降低精馏设备的负荷;由于水变冰的潜热远远小于水汽化的潜热(标况下冰融化潜热为335kJ/kg,汽化潜热为2495kcal/kg),冷冻浓缩技术比传统精馏处理方法更加节能,降低费托合成水的处理工艺的能耗。

## 附图说明

[0067] 图1为本发明的采用冷冻浓缩技术纯化回收费托合成水及有机产品的流程图。

[0068] 图2为本发明的中和费托合成水后纯化回收费托合成水的流程图。

## 具体实施方式

[0069] 下面通过具体实施例对本发明进行说明,但本发明并不局限于此。

[0070] 下述实施例中所使用的实验方法如无特殊说明,均为常规方法;下述实施例中所用的试剂、材料等,如无特殊说明,均可从商业途径得到。

[0071] 实施例1

[0072] 按图1所示流程对费托合成水进行纯化回收,将30000kg/h费托合成水1打入冷冻浓缩装置2中(主要包括刮板式换热器、再结晶器(熟化器)),刮板式换热器温度为-22℃,再结晶器温度-8.5℃,使费托合成水经换热降温结冰,并在刮板式换热器和再结晶器中进行循环物料交换,形成冰浆3。

[0073] 冰浆3被活塞式清洗塔4吸入,通过活塞压缩、清洗及换热使冰晶融化,从清洗塔排

出25000kg/h再生水5(清洗冰晶的再生水与排出清洗塔的再生水比值为0.3),可直接作为循环冷却水回用,5000kg/h费托合成水浓缩液6换热后从清洗塔底部排出。

[0074] 将5000kg/h浓缩液6送进精馏塔7进行分离,精馏塔7理论塔板数为46,进料位置自上而下第16块理论板,进料温度80℃,操作压力为常压,回流比为21,控制塔底温度为105~106℃,塔顶温度为73~74℃,塔顶馏出液650kg/h的非酸含氧有机物8,塔底馏出液4350kg/h含有机酸化合物的合成废水12。

[0075] 非酸含氧有机物8经换热升温后进入萃取精馏塔9,萃取精馏塔9的理论塔板数32,进料温度73~74℃,萃取剂乙二醇与非酸含氧有机物比例为2.4:1,在萃取剂作用下,塔顶得到馏出液460kg/h轻混醇10,塔底含重混醇、萃取剂该股进行萃取剂回收后,得到94kg/h重混醇11,同时得到回用的萃取剂,返回萃取精馏塔使用。

[0076] 含有机酸化合物的合成废水12送往羧酸萃取塔13,萃取剂采用N235,萃取剂与有机酸化合物比例为1:1,常压常温操作,分离后得到258kg/h羧酸14和4092kg/h脱酸废水15;

[0077] 脱酸废水15进入生化处理单元16依次进行厌氧生化处理和好氧生化处理,并引入富含N、P元素的生活污水作为营养剂,经好氧生化处理后的水经过澄清并去除悬浮杂质后,得到4027kg/h再生水17可与冷冻浓缩得到的再生水5混合回用。

[0078] 表1 实施例1处理过程中各产品的成份分析(质量分数)

[0079]

| 物流   | 1        | 6        | 8        | 10       | 11       | 12       | 14 |
|------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----|
| 乙醛   | 0.001322 | 0.004587 | 0.035287 | 0.049862 |          |          |    |
| 丙醛   | 0.000161 | 0.000442 | 0.003400 | 0.004804 |          |          |    |
| 丙酮   | 0.000707 | 0.003548 | 0.027295 | 0.038569 |          |          |    |
| 乙酸乙酯 | 0.000163 | 0.000394 | 0.003035 | 0.004288 |          |          |    |
| 甲醇   | 0.004453 | 0.021616 | 0.166275 | 0.234177 | 0.003777 |          |    |
| 异丙醇  | 0.000139 | 0.000854 | 0.006572 | 0.000006 | 0.045310 |          |    |
| 乙醇   | 0.010453 | 0.062433 | 0.480225 | 0.668013 | 0.051596 | 0.000004 |    |
| 丙醇   | 0.002826 | 0.015384 | 0.118338 |          | 0.816425 |          |    |
| 正丁醇  | 0.001268 | 0.007434 | 0.012038 |          | 0.082884 | 0.006750 |    |

[0080]

|    |          |          |          |          |          |          |          |
|----|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 戊醇 | 0.000874 | 0.005245 | 0.00006  |          |          | 0.006029 |          |
| 己醇 | 0.000390 | 0.001992 |          |          |          | 0.002290 |          |
| 乙酸 | 0.006737 | 0.044973 |          |          |          | 0.051693 | 0.874193 |
| 丙酸 | 0.000582 | 0.004156 |          |          |          | 0.004777 | 0.080782 |
| 丁酸 | 0.000310 | 0.002316 |          |          |          | 0.002662 | 0.045025 |
| 总和 | 0.030386 | 0.175377 | 0.852465 | 0.999719 | 0.999993 | 0.074206 | 1.000000 |

[0081] 表2 实施例1中得到的系统再生水的理化指标

|        |                                |      |      |
|--------|--------------------------------|------|------|
|        | 物流                             | 5    | 17   |
|        | 电导率( $\mu\text{s}/\text{cm}$ ) | <20  | <50  |
| [0082] | CODcr (mg/L)                   | <50  | <30  |
|        | pH                             | 6.85 | 7.08 |
|        | 石油类 (mg/L)                     | <5   | <5   |

[0083] 由表1和表2的数据可知:经冷冻浓缩分离的再生水5,COD<50mg/L,pH值为6.85,电导率<20 $\mu\text{s}/\text{cm}$ ;经氧化处理后的再生水17,COD<30mg/L,pH值为7.08,电导率<50 $\mu\text{s}/\text{cm}$ ,完全满足循环冷却、气化激冷、气化水煤浆配置和水煤气变换等用水水质要求。

[0084] 实施例2

[0085] 按图2所示流程先加碱中和再采用冷冻浓缩技术对费托合成水进行纯化回收,向pH值为3.10的30000kg/h费托合成水中加入150kg/h氢氧化钙,得到pH值为7的30150kg/h的含有含氧有机物和羧酸钙的费托合成水1,过滤后进入冷冻浓缩装置2,换热器温度为-18℃,再结晶器温度为-5.0℃,经结晶、活塞式清洗塔4冰晶洗涤分离后,从清洗塔排出26641kg/h系统再生水5(其中清洗冰晶的再生水与排出清洗塔的再生水比值为0.2),从清洗塔底部排出3509kg/h费托合成水浓缩液6。

[0086] 费托合成水浓缩液6经换热后进入理论塔板数为46的精馏塔7,进料位置为自上而下第16块理论板,进料温度80℃,操作压力为常压,回流比为15,控制塔底温度为104~106℃,塔顶温度为72~74℃,塔顶馏出液456kg/h非酸含氧有机物8,塔底排出3052kg/h含有羧酸钙的合成废水12。

[0087] 非酸含氧有机物8经换热升温后进入萃取精馏塔9,萃取精馏塔9的理论塔板数32,进料温度72~74℃,萃取剂乙二醇与非酸含氧有机物比例为3:1,萃取精馏后,塔顶得到馏出液323kg/h轻混醇10,塔底得到重混醇、萃取剂流股进行萃取剂回收后,得到66kg/h重醇11,同时得到回用的萃取剂,返回萃取精馏塔使用。

[0088] 使含羧酸钙的合成废水12进入除盐净化单元18进行脱除羧酸钙处理,通过多效蒸发及干燥处理后,得到2665kg/h蒸汽17和320kg/h固体羧酸钙19。

[0089] 蒸汽17经冷却后可作为再生水；固体羧酸钙19进行加热分解20，热解温度为800℃，从而得到包括酮类（主要为丙酮、戊酮和丁酮）、二氧化碳和水的的气体21和约113kg/h的氧化钙22；得到的氧化钙可再次与费托合成水1进行中和反应，实现循环使用。

[0090] 表3 实施例2得到系统再生水5和17的理化指标

| [0091] | 物流                             | 5   | 17   |
|--------|--------------------------------|-----|------|
|        | 电导率( $\mu\text{s}/\text{cm}$ ) | <20 | <50  |
|        | COD <sub>Cr</sub> (mg/L)       | <40 | <20  |
|        | BOD <sub>5</sub> (mg/L)        | <3  | <5   |
|        | pH                             | 6.8 | 7.08 |
|        | 石油类 (mg/L)                     | <5  | <5   |

[0092] 由表3的数据可知：经冷冻浓缩分离的再生水5，COD<40mg/L，BOD<sub>5</sub><3mg/L，pH值为6.8，电导率<20 $\mu\text{s}/\text{cm}$ ；经除盐净化、多效蒸发和干燥处理后的再生水17，COD<20mg/L，BOD<sub>5</sub><5mg/L，pH值为7.08，电导率<50 $\mu\text{s}/\text{cm}$ ，完全满足循环冷却、气化激冷、气化水煤浆配置和水煤气变换等用水水质要求。

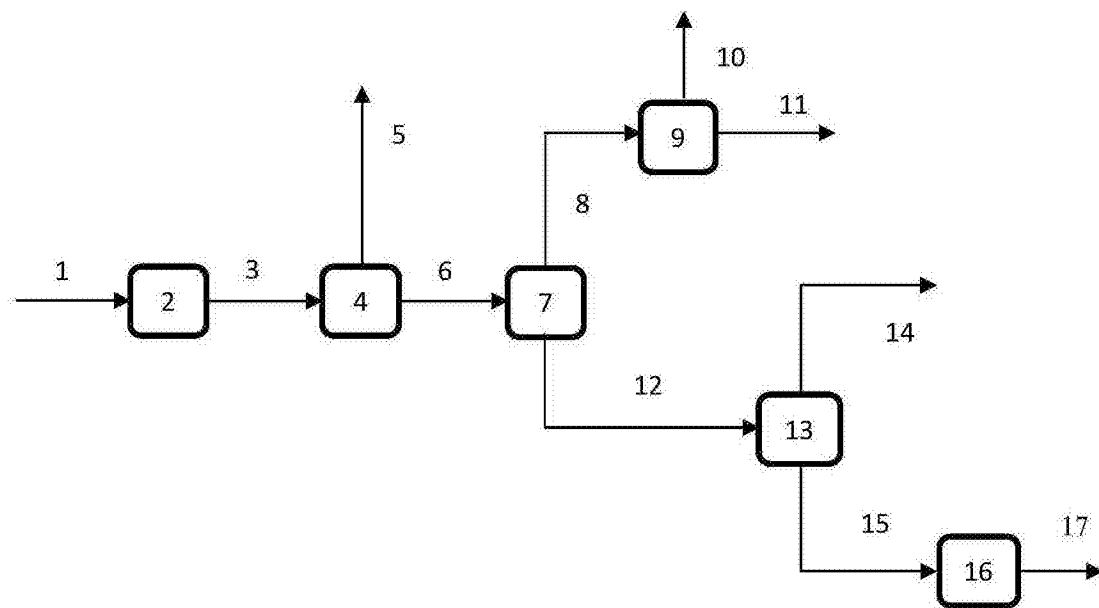


图1

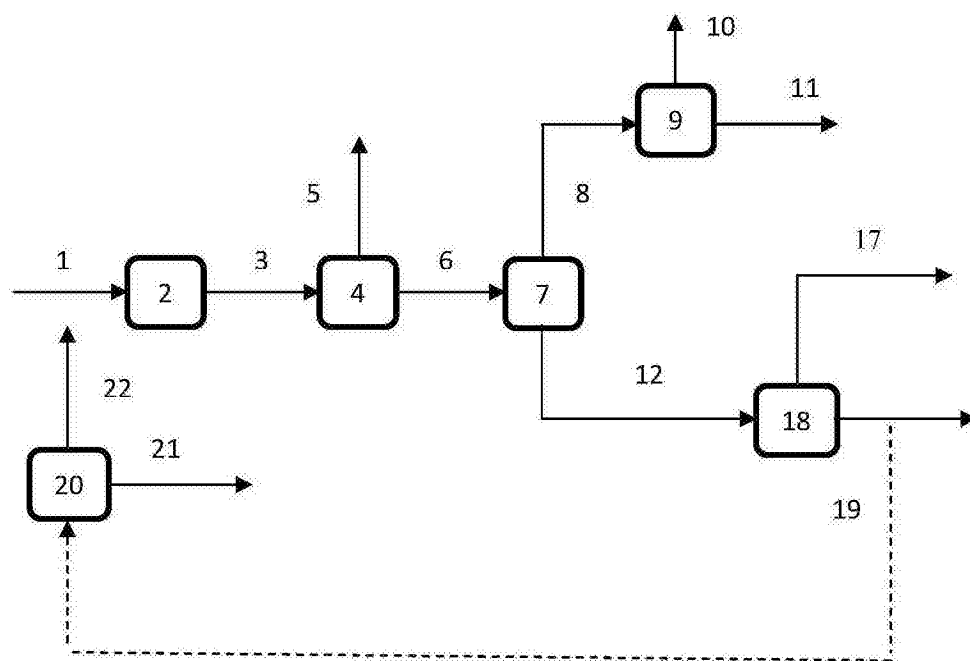


图2