

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200510024820.5

C07C 1/04 (2006.01)
C07C 7/04 (2006.01)
B01D 3/14 (2006.01)
C02F 1/04 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007 年 1 月 31 日

[11] 授权公告号 CN 1297523C

[22] 申请日 2005.4.1

[21] 申请号 200510024820.5

[73] 专利权人 上海究矿能源科技研发有限公司
地址 201203 上海市浦东新区张江高科技
园区碧波路 572 弄 116 号 12 栋

[72] 发明人 孙启文 王 燕 黄 海 杨 跃

[56] 参考文献

CN1423684A 2003.6.11 C01G2/00
CN1170791C 2004.10.13 C07C1/04
CN1167650C 2004.9.22 C07C1/04
CN1407959A 2003.4.2 C07C1/04
WO03/106354A1 2003.12.24 C02F9/14

审查员 张 靖

[74] 专利代理机构 上海科盛知识产权代理有限公司
代理人 赵继明

权利要求书 1 页 说明书 6 页

[54] 发明名称

一种费托合成反应水的处理方法

[57] 摘要

本发明涉及一种费托合成反应水的处理方法，该处理方法包括以费托合成所产生的反应水为原料，采用精馏塔将该反应水原料进行分离操作，所述的反应水原料从精馏塔的上部进料口加入，在适当的温度、压力和回流比的条件下进行精馏，塔顶可得到含有少量水的含有醇等低沸点有机含氧化合物的混合物，塔底得到含少量沸点较高的有机含氧化合物的反应水；所述的精馏塔的操作条件为：塔顶 40 ~ 100℃，塔底 70 ~ 160℃，回流比 0 ~ 15。本发明可以将费托合成反应水及其中所含醇等有机含氧化物有效、有序地分离，并分别加以利用，解决了直接排放不经济和污染环境问题。

1. 一种费托合成反应水的处理方法，其特征在于，该处理方法包括以费托合成所产生的反应水为原料，采用精馏塔将该反应水原料进行分离操作，所述的精馏塔塔顶设有冷凝器，并设有产品抽出和循环回路，可收集塔顶产品并调整回流比，所述的精馏塔塔底设有再沸器，可提供液体蒸发所用热量；反应水原料从精馏塔的上部进料口加入，在适当的温度、压力和回流比的条件下进行精馏，塔顶可得到含有少量水的含有醇的低沸点有机含氧化合物的混合物，塔底得到含少量沸点较高的有机含氧化合物的反应水；所述的精馏塔的操作条件为：塔顶 40~100℃，塔底 70~160℃，回流比 0~15。

2. 根据权利要求 1 所述的一种费托合成反应水的处理方法，其特征在于，所述的精馏塔塔顶的分离控制指标为：含水 0%~60%重量，含酸小于 3%重量。

3. 根据权利要求 1 所述的一种费托合成反应水的处理方法，其特征在于，所述的费托合成反应水原料中含有 1.0%~15.0%重量醇、醛、酮和酸的有机含氧化合物，所述的醇、醛、酮和酸的有机含氧化合物是指 C1~C10 的有机含氧化合物。

4. 根据权利要求 1 所述的一种费托合成反应水的处理方法，其特征在于，所述的精馏塔设有侧线抽出口，可抽出部分产品，并调解塔顶和塔底的产品分布。

5. 根据权利要求 1 所述的一种费托合成反应水的处理方法，其特征在于，所述的精馏塔塔顶得到的含水量较小的含有醇的低沸点有机含氧化合物的混合物，有较高的热值，可作为燃料，用于生产高压蒸汽或发电，也可进一步分离出单组分或多组分的醇的有机含氧化合物。

6. 根据权利要求 1 所述的一种费托合成反应水的处理方法，其特征在于，所述的经分离得到的精馏塔塔底含少量沸点较高的有机含氧化合物的反应水，可循环回合成气阶段，与煤的固体燃料混合碾压，制成浆料，用做制合成气的原料，也可分离出单组分或多组分的有机含氧化合物。

一种费托合成反应水的处理方法

技术领域

本发明涉及将醇类等有机含氧化合物从反应水中分离的方法，尤其涉及一种费托合成反应水的处理方法。

背景技术

随着以石油为基础的液体燃料需求量的增大及石油资源可用储量的减少，由煤等固体燃料生产可用的液体燃料的方法越来越受到人们的重视。

固体燃料的液化有两种不同的技术路线，一种是直接液化，一种是间接液化。直接液化是在高温高压下，在溶剂和催化剂的作用下将煤等固体燃料直接转化为液化油的工艺。直接液化操作条件苛刻，对原料的依赖性强。

间接液化即通常所指的费托合成，是在铁基、钴基或铁钴基催化剂存在的条件下，将由煤等固体燃料产生的包含一氧化碳（CO）和氢气（H₂）的合成气，在一定温度和压力下，定向催化合成烃类燃料和化工原料的工艺。间接液化对原料的适用性强，产品品种多，所产油品质量高。

费托合成的原料是以一氧化碳（CO）和氢气（H₂）为主的合成气，合成气是由煤等固体燃料气化得到。固体燃料气化前需先与水混合碾压制成浆料。

在费托反应过程中主要是一氧化碳（CO）和氢气（H₂）在铁基、钴基或铁钴基催化剂的作用下生成甲烷及更高碳数的烃类，同时生成醇、其它烃类氧化物和反应水。

反应水与费托合成的主产物烃可以很方便地分离，但由于醇等烃类氧化物在水中有一定的溶解度，故从费托合成产物中分离出的反应水含有一定醇、醛、酮和酸等有机含氧化合物。

由于费托合成过程中生成的反应水的量较大，将其排放掉，显然是不经济的，而且由于反应水中含有醇、醛、酮和酸等有机含氧化合物，会造成腐蚀和污染，直接排放也不符合环保要求。

由于费托合成反应过程中产生的反应水含有数十种以上的醇、醛、酮和酸等有机含氧化合物。除甲醇、乙醇、乙酸等还含有 C4~C10 以至更高碳数的醇、醛、酮和酸等有机含氧化合物，且其中醇等的含量较一般的工艺废水低。故用一般的含有机氧化物的废水处理及其水中有机氧化物分离回收方法处理费托合成反应水，不但费用高而且很难达到环保要求的指标。因此，有必要找出一种处理费托合成反应水的经济有效的方法。

发明内容

本发明的目的就是提供了一种简单、经济、有效的费托合成反应水的处理方法。

本发明的目的可以通过以下技术方案来实现：一种费托合成反应水的处理方法，其特征在于，该处理方法包括以费托合成所产生的反应水为原料，采用精馏塔将该反应水原料进行分离操作，所述的精馏塔塔顶设有冷凝器，并设有产品抽出和循环回路，可收集塔顶产品并调整回流比，所述的精馏塔塔底设有再沸器，可提供液体蒸发所用热量；反应水原料从精馏塔的上部进料口加入，在适当的温度、压力和回流比的条件下进行精馏，塔顶可得到含有少量水的含有醇等低沸点有机含氧化合物的混合物，塔底得到含少量沸点较高的有机含氧化合物的反应水；所述的精馏塔的操作条件为：塔顶 40~100℃，塔底 70~160℃，回流比 0~15。

所述的精馏塔塔顶的分离控制指标为：含水 0%~60%重量，含酸小于 3%重量。

所述的费托合成反应水原料中含有 1.0%~15.0%重量醇、醛、酮和酸等有机含氧化合物，所述的醇、醛、酮和酸等有机含氧化合物是指 C1~C10，甚至更高碳数的醇、醛、酮和酸等有机含氧化合物。

所述的精馏塔设有侧线抽出口，可抽出部分产品，并调解塔顶和塔底的产品分布。

所述的精馏塔塔顶得到的含水量较小的含有醇等低沸点有机含氧化合物的混合物，有较高的热值，可作为燃料，用于生产高压蒸汽或发电等，也可进一步分离出单组分或多组分的醇等有机含氧化合物。

所述的经分离得到的精馏塔塔底含少量沸点较高的有机含氧化合物的反应水，可循环回合成气阶段，与煤等固体燃料混合碾压，制成浆料，用做制合成气的原料，也可分离出单组分或多组分的有机含氧化合物。

应用本发明处理费托合成反应水，可以将费托合成反应水及其中所含醇等有机含氧化合物有效、有序地分离，并分别加以利用，解决了费托合成反应水直接排放不经济和污染环境问题；这些含氧化合物和经处理后的反应水均可在固体燃料液化制油工艺中被再利用，降低液化制油装置的成本。

另外，将经精馏分离等到的产品进一步深加工处理，可得到不同的有机含氧化合物产品，大大增加固体燃料液化制油装置的产品品种。

具体实施方式

下面结合具体实施例对本发明作进一步说明。

实施例 1

一种费托合成反应水的处理方法，该处理方法包括以费托合成所产生的反应水为原料，采用精馏塔将该反应水原料进行分离操作，所述的精馏塔塔顶设有冷凝器，并设有产品抽出和循环回路，可收集塔顶产品并调整回流比，所述的精馏塔塔底设有再沸器，可提供液体蒸发所用热量；反应水原料从精馏塔的上部进料口加入，在适当的温度、压力和回流比的条件下进行精馏，塔顶可得到含有少量水的含有醇等低沸点有机含氧化合物的混合物，塔底得到含少量沸点较高的有机含氧化合物的反应水；所述的反应水原料组成如下：

原料组成：

成 分	含量，重量%
醛	0.0480
酯	0.0259
酮	0.2407
醇	6.1789
酸	2.9462
水	90.5603

(1) 当控制精馏塔回流比为 0、塔顶温度 82℃、塔底温度 133℃时，可

得如下分离结果：

精馏分离结果：

成 分	塔顶，重量%	塔底，重量%
醛	0.2958	0.0000
酯	0.1596	0.0000
酮	1.4830	0.0000
醇	37.1567	0.1764
酸	2.2834	3.0751
水	58.6215	96.7485

(2) 当控制精馏塔回流比为 15、塔顶温度 61℃、塔底温度 138℃时，分离结果为：

精馏分离结果

成 分	塔顶，重量%	塔底，重量%
醛	0.5593	0.0000
酯	0.3018	0.0000
酮	2.8014	0.0000
醇	71.3362	0.0615
酸	0.4138	3.1841
水	24.5845	96.7544

实施例 2

一种费托合成反应水的处理方法，该处理方法的工艺与实施例 1 相同；所述的反应水原料组成如下：

原料组成：

成 分	含量，重量%
醛	0.0302
酯	0.0163
酮	0.1514
醇	4.3879

酸	1.4539
水	94.0603

(1) 当精馏塔的操作条件：塔顶温度 40℃、塔底温度 96℃、回流比为 8 时，分离结果为：

精馏分离结果：

成 分	塔顶, 重量%	塔底, 重量%
醛	0.9429	0.0000
酯	0.4135	0.0000
酮	3.5714	0.0000
醇	78.7908	0.9712
酸	0.0236	1.6286
水	16.2578	97.4002

(2) 当精馏塔的操作条件：塔顶温度 100℃、塔底温度 144℃、回流比为 2 时，分离结果为：

精馏分离结果

成 分	塔顶, 重量%	塔底, 重量%
醛	0.4896	0.0000
酯	0.2752	0.0000
酮	3.1160	0.0000
醇	53.5509	0.3967
酸	0.5012	2.4717
水	42.0671	97.1316

(3) 当精馏塔的操作条件：塔顶温度 68℃、塔底温度 160℃、回流比为 8 时，分离结果为：

精馏分离结果

成 分	塔顶, 重量%	塔底, 重量%
醛	0.9559	0.0000

酯	0.2501	0.0000
酮	2.5030	0.0000
醇	69.6353	0.2647
酸	0.1147	2.6533
水	26.5410	97.0820

(4) 当精馏塔的操作条件：塔顶温度 29℃、塔底温度 70℃、回流比为 2 时，分离结果为：

精馏分离结果

成 分	塔顶, 重量%	塔底, 重量%
醛	0.6333	0.0000
酯	0.3514	0.0000
酮	3.3809	0.0000
醇	81.4154	1.0017
酸	0.6366	3.6366
水	13.5824	95.3617