



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106986751 A

(43)申请公布日 2017.07.28

(21)申请号 201710379782.8

(22)申请日 2017.05.25

(71)申请人 北京石油化工学院

地址 102617 北京市大兴区黄村清源北路
19号

(72)发明人 熊杰明 秦飞飞 孙培志 韩世琳

(74)专利代理机构 北京众合诚成知识产权代理
有限公司 11246

代理人 张文宝

(51) Int. Cl.

C07C 37/80(2006.01)

C07C 37/68(2006.01)

C07C 39/00(2006.01)

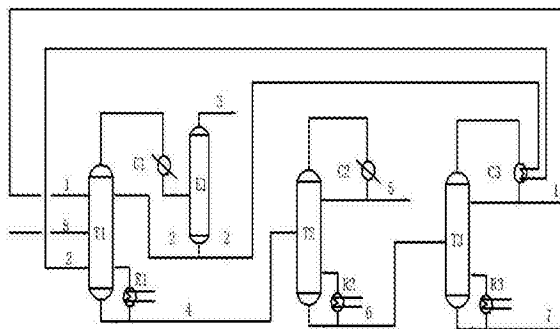
权利要求书1页 说明书3页 附图1页

(54)发明名称

一种从酚油中提取粗酚的方法

(57)摘要

本发明采用共沸精馏与萃取精馏相结合的手段,提取酚油中的酚类化合物,得到粗酚产品和中性油。所使用的共沸剂和萃取剂均通过再生,实现循环使用。采用本发明方法得到的粗酚产品质量好、工艺过程简单、流程短、设备投资少、生产成本低、溶剂沸点高且损耗少、无酸碱性物质消耗。



1. 一种从酚油中提取酚类化合物的方法,其特征在于,该方法采用共沸精馏与萃取精馏相结合的手段从酚油中提取酚类化合物;所述方法包括以下步骤:

A. 在第一个塔的中部加入原料酚油,上部加入萃取剂,在塔的下部加入共沸剂,同时进行共沸精馏与萃取精馏,在塔顶得到中性油、吡啶类物质和水的混合物,该混合物冷却之后经分相槽分层,上层为中性油与吡啶类物质的混合物,下层为水,一部分水作回流液返回塔内,另一部分水去第三个塔冷却溶剂蒸汽;塔底得到溶剂与酚类化合物的混合物,从塔釜出来后进入第二个塔;

B. 在第二个塔内进行精馏操作,将酚类化合物从塔顶蒸出得到粗酚产品,溶剂及加热过程中产生的聚合物从塔釜出来进入第三个塔内;

C. 在第三个塔内进行溶剂回收,溶剂从塔顶蒸出,溶剂蒸汽中的热量用于加热第一个塔塔顶出来的共沸剂水,使其变成水蒸汽,再回第一个塔下部作共沸剂,溶剂自身被冷却成液体,返回第一个塔上部作萃取剂,沥青状的聚合物从塔釜放出。

2. 根据权利要求1所述方法,其特征在于,所述萃取精馏所用的萃取剂为二甘醇、三乙酸甘油酯、环丁砜或三甘醇中的一种或多种,所述共沸精馏中所用的共沸剂为水。

3. 根据权利要求1所述方法,其特征在于,步骤A中在第一个精馏塔内位于塔的上部离塔顶1-10块板处加入萃取剂,塔的下部离塔底1-10块板处加入共沸剂水蒸汽。

4. 根据权利要求1所述方法,其特征在于,所述第一个塔的回流比为0.5-3.0,萃取剂的用量为酚油质量的1-4倍,共沸精馏所用的水蒸汽的用量为酚油质量的0.2-1倍,塔顶压力为5~30kPa。

一种从酚油中提取粗酚的方法

技术领域

[0001] 本发明属于酚油脱酚的分离技术领域,具体涉及一种从各类高、中、低温煤焦油及煤直接液化油的酚油馏分(简称酚油)中提取粗酚的方法。

背景技术

[0002] 粗酚是一系列酚类物质的混合物,是煤制焦炭副产物煤焦油的主要组份之一。酚类物质因含有羟基会造成煤焦油中含氧量的升高,不但在煤焦油加氢过程中会造成额外的氢气消耗,而且生成的水也会对催化剂造成不利影响。除此之外,高纯度的酚类物质在农业、医药、染料等领域有广泛应用。目前,国内煤化工的发展带来大量的煤焦油,其中富含大量的酚油和酚类化合物,若能将其中的酚类物质分离出来,既能节约资源,又有很高的附加价值,可产生良好的经济效益。现阶段工业脱酚技术主要为碱洗脱酚法,此方法操作简单,效率较高,但该过程需消耗大量的强酸和强碱,生产成本低,设备腐蚀严重,并且产生大量的难以处理的含酚废水,这些缺点严重限制了碱洗脱酚法的工业应用。

[0003] 除了碱洗脱酚法外,工业酚油脱酚的方法还有萃取精馏法和双溶剂萃取法。萃取精馏就是在精馏塔上部连续加入高沸点溶剂,如三乙酸甘油酯、环丁砜、二甘醇等,将酚类化合物萃取到溶剂中,随溶剂一起从塔釜出来,而中性油及吡啶类物质则因不溶于溶剂而从塔顶蒸出,如中国专利申请CN201410162519.X中公开了一种通过萃取精馏手段提取煤直接液化油中酚类化合物的方法。实践证明,单纯的萃取精馏效果并不满意,尤其是对一些沸点较高的中性油及吡啶类物质的脱除效果不好,很难得到符合国家标准粗酚产品。溶剂萃取法是在酚油体系中加入对酚类有较高溶解能力而对中性油类溶解性很低的某些溶剂,从而将酚类物质从酚油中分离出来,一般溶剂有过热水,盐类水溶液及醇类水溶液等。如岳辉采用双溶剂萃取法分离酚油中的酚类化合物,也是采用类似的原理(岳辉,秦飞飞,曹前明等.双溶剂萃取法分离酚油中的酚类化合物[J].现代化工.2016,36(12):106-109)。此方法对中性油的脱除萃取效果较好,但是因为酚类物质呈弱酸性,而吡啶类物质呈弱碱性,在溶剂萃取酚类物质的过程中会将吡啶类物质也夹带过去,这就带来了进一步分离吡啶的难题。另外,在双溶剂萃取中需要用到两种溶剂,过程复杂,流程较长。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于提供一种不使用酸碱、不产生废水、流程短、能耗低、粗酚产品质量好、共沸剂和萃取剂均可循环利用,既能高效提酚,又能满足日益严格的环保要求的从酚油中提取粗酚的方法。所述方法采用的溶剂可显著改善酚类化合物与油品的相对挥发度、且易于回收。

[0005] 本发明的技术方案是通过共沸精馏与萃取精馏相结合从酚油中提取酚类化合物的方法,所述方法包括以下步骤:

[0006] A. 在第一个塔的中部加入原料酚油,上部加入萃取剂,在塔的下部加入共沸剂,同时进行共沸精馏与萃取精馏,在塔顶得到中性油、吡啶类物质和水的混合物,该混合物冷却

之后经分相槽分层,上层为中性油与吡啶类物质的混合物,下层为水,一部分水作回流液返回塔内,另一部分水去第三个塔冷却溶剂蒸汽;塔底得到溶剂与酚类化合物的混合物,从塔釜出来后进入第二个塔;

[0007] B.在第二个塔内进行精馏操作,将酚类化合物从塔顶蒸出得到粗酚产品,溶剂及加热过程中产生的聚合物从塔釜出来进入第三个塔内;

[0008] C.在第三个塔内进行溶剂回收,溶剂从塔顶蒸出,溶剂蒸汽中的热量用于加热第一个塔塔顶出来的共沸剂水,使其变成水蒸汽,再回第一个塔下部作共沸剂,溶剂自身被冷却成液体,返回第一个塔上部作萃取剂,沥青状的聚合物从塔釜放出。

[0009] 所述萃取精馏所用的萃取剂包括二甘醇、三甘醇、三乙酸甘油酯和环丁砜中的一种或多种。所述共沸精馏中所用的共沸剂为水。

[0010] 步骤A中在第一个精馏塔内位于塔的上部离塔顶1~10块板处加入萃取剂,塔的下部离塔底1~10块板处加入共沸剂水蒸汽。该塔塔顶得到基本不含酚类化合物的中性油、吡啶和水的混合物,该混合物经过冷却和分层,中性油(其中含吡啶类)与水分开,分离出的水与第三个塔的塔顶馏出物(即再生得到的萃取剂)进行换热,变成蒸汽之后,返回第一个塔下部作为共沸剂循环使用;该塔塔釜得到酚类化合物与溶剂的混合物,该混合物进入第二个塔进一步精馏。

[0011] 进一步,在第一个塔内进行萃取精馏和共沸精馏时,回流比为0.5~3.0,萃取剂的用量为酚油质量的1~4倍,共沸精馏所用的水的用量为酚油质量的0.2~1倍,塔顶压力为5~30kPa。

[0012] 本发明的优点在于:

[0013] 1、本发明采用共沸精馏与萃取精馏相结合的方法,其中的共沸剂水从精馏塔的下部加入,能与各类杂质(主要是中性油、吡啶类物质)形成低沸点共沸物,使这类杂质在精馏过程中很容易从塔顶蒸出来;所选择的萃取剂从精馏塔的上部加入,能很好地溶解各种酚类化合物,而对中性油类、吡啶类物质的溶解性较差,因而可很好地将酚类化合物带入塔底,最后与溶剂一起从塔釜出来,进入下一个塔回收得到粗酚。共沸精馏与萃取精馏完善地结合和共同作用,能有效地降低粗酚产品中的中性油及吡啶含量,显著提高粗酚产品质量和收率。

[0014] 2、本发明有效地利用了萃取剂再生过程中的溶剂(即萃取剂)的蒸汽余热来加热共沸剂水,使之汽化变成水蒸汽,再使水蒸汽返回第一个塔下部作共沸剂使用。与现有的萃取精馏过程相比,并没有显著增加精馏过程的加热能耗,但却增加了共沸精馏这样的功能和更好的分离效果,显著降低了粗酚中的中性油及吡啶的含量,提高了产品质量和收率。

[0015] 3、本发明不使用酸、碱溶液,共沸剂与萃取剂均可循环使用。

[0016] 4、采用本发明的方法分离酚类化合物和中性油,得到的粗酚产品质量好、过程简单、流程短、设备投资少、成本低、无需使用低沸点的溶剂。

附图说明

[0017] 图1:本发明从酚油中提取酚类化合物的流程示意图。

[0018] 图中:T1萃取与共沸精馏塔,T2精馏塔,T3精馏塔,E1分相槽;R1第一再沸器,R2第二再沸器,R3第三再沸器,C1第一冷凝器,C2第二冷凝器,C3第三冷凝器;1-萃取剂;2-水;3-

中性油;4-含酚溶剂;5-粗酚;6-含聚合物的溶剂;7-沥青状聚合物;8-酚油原料;

具体实施方式

[0019] 下面结合附图,对本发明进一步详细说明。

[0020] 实施例1

[0021] 塔一的塔板数为40,萃取剂进料位于塔上部离塔顶第5块板处,酚油进料位于塔中部第二11块板处,共沸剂进料位于塔下部离塔底5块板处,塔顶操作压力为30kPa,回流比为0.5,在塔一中间以1000kg/h的速率通入原料酚油(其中酚类物质50%,中性油45%,吡啶类5%,均为质量百分数),试验所选的萃取剂为二甘醇,进料流量为1000kg/h,共沸剂水蒸汽的进料流量为200kg/h,该塔塔釜出料经塔二分离(塔板数40,回流比为2),得到的粗酚中所含吡啶类为0.1%,中性油为0.5%。共沸剂和萃取剂经过塔三再生和重复使用。

[0022] 实施例2

[0023] 采用与实施例1相同的装置,塔一的操作压力为20kPa,回流比为1,在塔一中部以1000kg/h的速率通入原料酚油(同上),试验所选的萃取剂为三乙酸甘油酯,进料流量为4000kg/h,共沸剂水蒸汽的进料流量为1000kg/h,该塔塔釜出料经塔二分离(同上),所得的粗酚中所含吡啶类为0.4%,中性油为0.3%。共沸剂与萃取剂经过塔三再生和重复使用。

[0024] 实施例3

[0025] 采用与实施例1相同的实验装置。塔一的操作压力为5kPa,回流比为3,在塔一中部以1000kg/h的速率通入原料酚油(同上),试验所选的萃取剂为环丁砜,进料流量为2500kg/h,共沸剂水蒸汽的进料流量为600kg/h,该塔塔釜出料经塔二分离(同上),所得的粗酚中所含吡啶类为0.4%,中性油为0.6%。共沸剂与萃取剂经过塔三再生和重复使用。

[0026] 实施例4

[0027] 采用与实施例1相同的实验装置。塔一的操作压力为15kPa,回流比为2,在塔一中部以1000kg/h的速率通入原料酚油(同上),试验所选的萃取剂为三甘醇,进料流量为1500kg/h,共沸剂水蒸汽的进料流量为800kg/h,该塔塔釜出料经塔二分离(同上),所得的粗酚中所含吡啶类为0.2%,中性油为0.5%。共沸剂与萃取剂经过塔三再生和重复使用。

[0028] 上述实施例对本发明的技术方案进行了详细说明。显然,本发明并不局限于所描述的实施例。基于本发明中的实施例,熟悉本技术领域的人员还可据此做出多种变化,但任何与本发明等同或相类似的变化都属于本发明保护的范围。

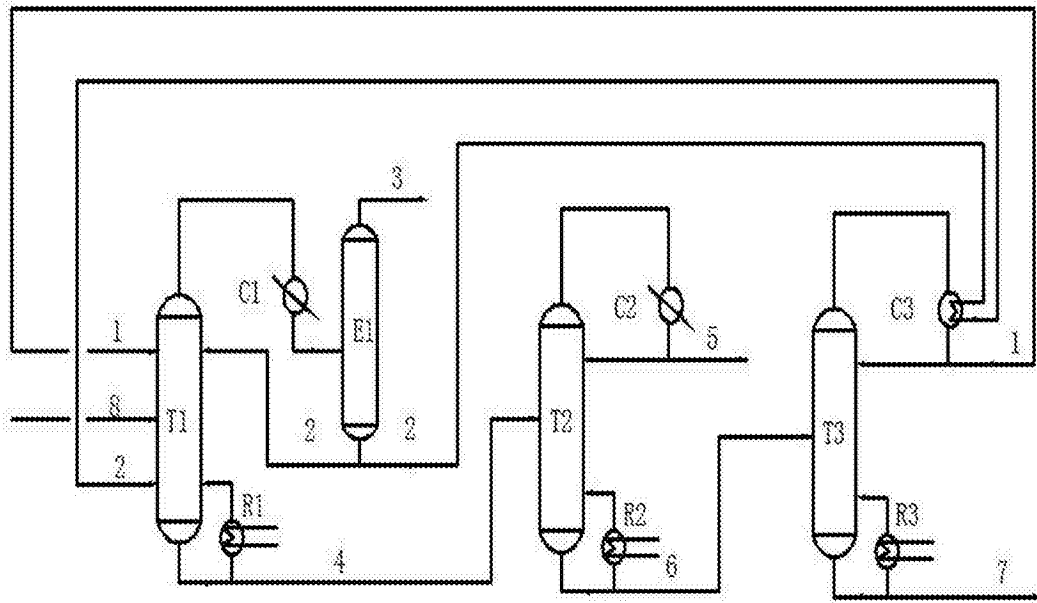


图1