

碱盐法提取煤加氢液化轻油中的低级酚

包文杰¹, 李永伦², 高山松², 张德祥^{1*}

(1. 华东理工大学能源化工系, 煤气化及能源化工教育部重点实验室, 上海 200237;

2. 中国神华煤制油化工有限公司上海研究院, 上海 201108)

摘要:通过改进传统的碱洗脱酚和硫酸解析回收粗酚的方法, 利用碱盐代替强碱、CO₂ 代替硫酸分离回收煤液化轻油中的酚类化合物。通过正交试验的方法获得了试验参数对煤液化油中酚类分离回收效率影响的主次顺序依次为: 碱盐浓度 > 碱洗温度 > CO₂ 过量程度 > 酸解温度, 且最优工艺条件为: 碱洗温度为 60℃, 碱性盐质量分数为 30%, 酸化温度为 60℃, CO₂ 过量 4 倍。同时分析了最优条件下回收得到的粗酚中低级酚的种类及组分含量。

关键词:煤液化油; 低级酚; 碱盐法; 工艺条件

中图分类号: TQ

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2015)06-0110-03

Separation of low-boiling phenol compounds from coal liquefaction lightweight oil with alkali salt

BAO Wen-jie¹, LI Yong-lun², GAO Shan-song², ZHANG De-xiang^{1*}

(1. East China University of Science and Technology, Key Laboratory of Coal Gasification and Energy Chemical Engineering of Ministry of Education, Shanghai 200237, China; 2. Shanghai Research Institute, China CTL

Chemical Co., Ltd., Shanghai 201108, China)

Abstract: The conventional methods to recover crude phenol, including strong alkali and sulfuric acid method, are improved in this study. The phenol compounds are separated from coal liquefaction lightweight oil by using alkali salt and CO₂ to replace the strong base and sulfuric acid, respectively. The optimal processing parameters obtained by the orthogonal experiment are shown as follows: 60℃ of the caustic washing temperature, 30% of Na₂CO₃ concentration, 60℃ of the acidification temperature and 4 times of the CO₂ overdose. The order of primary and secondary influencing factors is washing temperature > concentration of Na₂CO₃ > CO₂ overdose > acidification temperature. The types and the compositions of the obtained low-boiling phenol compounds are also analyzed.

Key words: coal liquefaction oil; low-boiling phenol; alkali salt method; processing conditions

煤炭直接液化油是一种煤粉与循环溶剂油混合后于 H₂ 气氛中高温、高压条件下进行热裂解和氢解反应生成的液体产品^[1-4]。煤液化油中含有种类繁多且数量可观的酚类化合物^[5-7], 这会使液化油后续加氢精制过程的氢耗大大增加, 因此液化油加氢前的脱酚过程可以有效地降低煤液化后续产品生产的成本。而酚类化合物又是合成纤维、工程塑料、农药、医药、炸药、增塑剂、防腐剂、香料及染料生产过程中重要的中间体, 液化油中分离得到的酚类化合物经过精制后具有相当高的经济价值。

传统工艺中, 煤液化油中酚类的分离方法来源于低温煤焦油中酚类分离的方法^[8-10], 主要以氢氧化钠溶液与酚类羟基水解的氢离子反应, 使酚类化合物转化为可溶于水的酚钠盐, 转移至水相中, 从而达到酚类从液化油中分离的目的。分离得到的酚钠盐用硫酸进行酸化, 酸化后解析得到粗酚产品。主要原理如下^[11]:

碱洗脱酚:



酸化解析:



此工艺方法技术成熟且操作简单。刘巧霞等^[9]采用碱液洗脱法对陕北中低温煤焦油低馏分提酚, 在低沸点馏分中提取的酚油中低级酚质量分数可达 97% 以上。但是以强碱、强酸进行反应对生产设备有相当严重的腐蚀, 且生成的废水不能直接排放, 会造成严重的环境污染^[12-13]。

因此, 笔者采用新型开发的碱盐脱酚、CO₂ 酸化的可循环工艺方法分离煤液化轻油中的低级酚。

1 煤液化油粗酚提取试验

1.1 试验原料

神华内蒙古百万吨级工业示范装置采集的馏分油 (SPA 常一线液化油) 经蒸馏得到沸点小于 230℃

收稿日期: 2014-12-19

基金项目: 国家 973 重点基础研究发展计划项目 (2011CB201304); 煤制油公司科技创新项目 (MZYHG-13-03)

作者简介: 包文杰 (1989-), 男, 硕士生, baowenjie10084606@163.com; 张德祥 (1957-), 男, 博士生导师, 教授, 主要从事清洁能源与洁净煤技术研究, 通讯联系人, 021-64253236, zdx@ecust.edu.cn。

的轻油成分。而酚类化合物中的苯酚、甲酚、二甲酚等低级酚均处于此温度的馏分段中,双球计量法测定轻油成分中酚类化合物占总物质质量的12.86%。

1.2 煤液化轻油提取低级酚流程

煤液化油组成复杂,经过蒸馏获得含低级酚的轻质组分馏分油后,以碱性盐溶液作为碱洗溶剂进行提酚,分离得到酚钠盐溶液后用二氧化碳进行酸化解析,回收粗酚。主要控制条件有:碱洗过程碱性盐溶液的浓度和反应温度,二氧化碳酸化解析反应时的温度和二氧化碳过量程度。

1.3 正交试验方法

根据文献数据,参考低温煤焦油中提取酚类化合物时各项参数对酚类化合物提取回收粗酚效果的影响,为了获得煤液化油中提取粗酚的最佳条件,选取以下工艺参数进行试验:

碱洗温度:30、40、50、60℃;碱性盐质量分数:5%、10%、20%、30%;酸洗温度:40、50、60、70℃;CO₂过量程度:2、3、4、5倍。

为简化试验,采用正交试验方法进行测定。使用正交表L16(4⁵),试验组合如表1所示。

表1 碱盐法提取粗酚试验方案

试验序号	碱洗温度/℃	碱性盐质量分数/%	酸解温度/℃	CO ₂ 过量程度
1	30	5	40	2
2	30	10	50	3
3	30	20	60	4
4	30	30	70	5
5	40	5	50	4
6	40	10	40	5
7	40	20	70	2
8	40	30	60	3
9	50	5	60	5
10	50	10	70	4
11	50	20	40	3
12	50	30	50	2
13	60	5	70	3
14	60	10	60	2
15	60	20	50	5
16	60	30	40	4

1.4 正交试验步骤

按照正交试验方案中的每一组试验条件配置好所需质量分数的碱性盐溶液,并冷却至常温,按照以下步骤进行试验:

(1)称取25 g煤液化油含酚馏分油置于分液漏

斗中,加入4倍于液化油的一定质量分数的碱性盐溶液,置于一定温度的恒温水浴槽中加热搅拌30 min,然后静置30 min,分离得到下层的酚钠盐溶液和上层的脱酚油。

(2)将到的酚钠盐溶液置于分液漏斗中,并置于一定温度的恒温水浴槽中,通入一定量的二氧化碳,同时加入一定量的水防止生成的碳酸氢钠结晶。待反应结束后静置30 min,分层分离后,称取粗酚。

(3)用双球计量法测定煤液化油含酚馏分中酚含量,并计算每组试验理论得到的粗酚量,根据得到的粗分量计算每组试验粗酚的回收率。

2 试验结果及分析

2.1 正交试验结果直观分析

正交试验结果的均值 k 和极差 R 如表2所示。

表2 试验参数均值和极差分析

参数	碱洗温度/℃	碱性盐质量分数/%	酸解温度/℃	CO ₂ 过量程度
k_1	64.24	60.26	70.62	71.21
k_2	68.51	71.67	71.23	71.43
k_3	71.58	74.94	71.74	72.39
k_4	80.05	77.50	70.78	70.39
极差 R	15.804	17.243	1.126	2.010

极差 R 反映各个参数在试验选定条件范围内对粗酚回收效率变化幅度的影响。根据极差大小列出的各工艺参数主次顺序依次为:碱性盐质量分数>碱洗温度>CO₂过量程度>酸解温度。从表2可以看出,碱洗温度和碱性盐质量分数的极差超过15,碳酸氢钠浓度的极差最高为17.243,是对液化油轻组分中酚类分离回收粗酚效率影响最大的两项工艺参数,酸解温度和CO₂过量程度对回收效率的影响较小。

均值 k_i 的大小可以反映当前参数相应的最优水平值。从表2可以看出,当碱洗温度为 k_4 时,粗酚回收效率较高,因此60℃为最佳的碱洗温度。同理,得到实验最佳的工艺参数:碱性盐质量分数为30%,酸解温度为60℃,CO₂过量程度为4倍的理论量。

2.2 正交试验结果方差分析

根据正交试验结果,经计算得到的方差相关数据如表3所示。其中各表征量的计算方法如下:

偏差平方和计算式:

总偏差平方和 = 各列因素偏差平方和 + 误差偏差平方和

即 $SS_T = SS_{\text{因素}} + SS_{\text{空列(误差)}}$

自由度分解计算式:

$$df_T = df_{\text{因素}} + df_{\text{空列(误差)}}$$

均方:

$$V = SS/df$$

F 统计量:

$$F_{\text{因素}} = MS_{\text{因素}}/MS_{\text{误差}}, \text{其中 } MS_{\text{因素}} = SS_{\text{因素}}/df_{\text{因素}},$$

$$MS_{\text{误差}} = SS_{\text{误差}}/df_{\text{误差}}$$

表 3 正交试验方差分析表




试验条件	平方和	自由度	均方	F 比	F 临界值	显著性
碱洗温度	536.118	3	178.706	2.146	$F_{\alpha=0.01} = 5.420$	*
碱性盐浓度	694.449	3	231.483	2.780	$F_{\alpha=0.05} = 3.290$	**
酸解温度	3.053	3	1.018	0.012		
CO ₂ 过量程度	10.796	3	3.599	0.043		
误差	29.07	15	1.938			

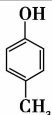
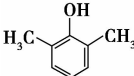
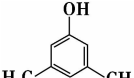
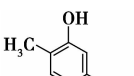


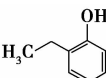
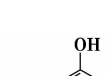
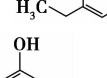
均方差反映了试验条件变化情况下引起相应的试验结果变化的变异情况,同时构造了 F 统计量,作为检测量判断试验条件对结果的作用是否显著。由表 3 可知,碱性盐质量分数引起的均方差数值达到了 231.483,且 $F_0 < F_{\alpha=0.01}$,碱性盐质量分数为影响最为显著的试验条件。同理,影响酚类分离回收效率的主次顺序依次为:碱性盐质量分数 > 碱洗温度 > CO₂ 过量程度 > 酸解温度。

2.3 分离粗酚中酚类物质种类

对回收的粗酚通过 GC-MS 分析其中酚的种类,如表 4 所示,所得粗酚中以苯酚、甲基苯酚、二甲苯酚、乙基酚为主且匹配度较好。液化油中分离回收的粗酚经过精制后可以得到相应的酚类产品,如苯酚是制取酚醛树脂、己内酰胺、双酚 A、水杨酸、苦味酸、五氯酚、2,4-D、己二酸、酚酞 n-乙酰乙氧基苯胺等化工产品及中间体;甲酚是合成树脂、农药、染料中间体、抗氧化剂、香料、阻聚剂等产品的精细化工中间体^[14],都是具有很高经济价值的工业原料和医药制品原材料。

表 4 GC-MS 分析粗酚种类

物质	结构	匹配度
phenol		100
o-cresol		100
m-cresol		100

p-cresol		100
2,6-dimethylphenol		100
3,5-dimethylphenol		100
2,5-dimethylphenol		99
2,4-dimethylphenol		98
3,4-dimethylphenol		99
2-ethylphenol		95
3-ethylphenol		97
4-ethylphenol		99

2.4 分离粗酚中酚类物质质量分数

取回收得到的粗酚样品,以二氯甲烷溶解,利用气相色谱分析酚类化合物质量分数。以外标法标定出峰时间,分析得到最佳试验条件下所获得的粗酚中各低级酚的质量分数分布,如表 5 所示。从表 5 可以看出,所得粗酚中甲酚质量分数最高,达到了 51.99%,占总酚质量分数的一半以上;二甲酚质量分数达到 28.32%,苯酚和乙基酚的质量分数较低。

表 5 低级酚气相色谱检测结果

w(苯酚)/%	w(甲酚)/%	w(二甲酚)/%	w(乙基酚)/%
15.49	51.99	28.32	4.20

3 结论

(1) 采用正交实验法确定了碱盐法从煤液化轻油中分离回收低级酚的最佳试验方案和试验条件及

(下转第 114 页)

司生产;氯化锌($ZnCl_2$,分析纯),广东光华化学厂有限公司生产;亚甲基蓝染料,西安化学试剂厂生产;实验用水为蒸馏水。

仪器:FZ102型微型植物粉碎机,天津泰斯特仪器有限公司生产;SK-2.5-13型单管定碳炉,北京科伟永兴仪器有限公司生产;LDZ4-1,2型低速自动平衡离心机,北京京立离心机有限公司生产;752N型紫外可见分光光度计,上海精密科学仪器有限公司生产;TE124S型电子天平,赛多利斯科学仪器有限公司生产;101-1AB型恒温干燥箱,天津泰斯特仪器有限公司生产。

1.2 $Fe_3O_4@SJC$ 复合材料的制备及表征

沙棘枝条经水洗,烘干后粉碎,过筛。按照 1:1 的质量比,称取 10 g 过筛后的沙棘,加入 $ZnCl_2$ 活化 24 h。蒸馏水洗、分离。将分离后的沙棘浸泡于高浓度的 $FeCl_3$ 溶液中,12 h 之后分离,取沉淀物于 80℃ 干燥箱中干燥 4 h。待沉淀物干燥之后,将其置于单管炭化炉中,在 N_2 环境下 500℃ 碳化 1 h。冷却、研磨备用。制得 $Fe_3O_4@SJC$ 复合吸附剂。SEM 及 EDS 分析通过 Hitachi S-4800 型冷场发射扫描电镜表征;XRD 分析由 X' Pert Pro X 射线粉末衍射仪(丹东射线仪器股份有限公司生产)进行测定,

($Cu K\alpha$, 40 kV, 20 mA), $Cu K\alpha$ 辐射扫描范围 2θ 为 $5 \sim 70^\circ$ 。

1.3 吸附实验

采用 Design Expert v. 8.0.5.0 软件,通过 BBD 型响应面法设计实验,建立模型及响应面分析。根据文献报道^[7-8],结合实验经验选取研究浓度(X_1)、流速(X_2)和 pH(X_3)三个因素在三水平的分析实验。共 17 个试验点,去除率为响应值。实验方案及结果分别如表 1、表 2 所示。

表 1 响应面设计因素编码及水平

因素	编码	各水平实际值		
		-1	0	+1
亚甲基蓝质量浓度/($mg \cdot L^{-1}$)	X_1	100	150	200
物料的流速/($mL \cdot min^{-1}$)	X_2	5	10	15
pH	X_3	3	7	11

吸附实验在固定床反应器中进行。离心分离测吸光度。去除率为:

$$\eta = (C_0 - C_e) / C_0 \times 100\% \quad (1)$$

其中, η 为相对应的去除率(%); C_0 和 C_e 分别为亚甲基蓝的初始浓度和吸附平衡时的平衡浓度(mg/L)。

(上接第 112 页)

影响酚类分离回收效率的主次顺序。极差和方差分析结果都显示,影响酚类分离回收效率的试验条件的主次顺序依次为:碱性盐质量分数 > 碱洗温度 > CO_2 过量程度 > 酸化温度。实验结果表明,在碱洗温度为 60℃,碱性盐质量分数为 30%,酸化温度为 60℃, CO_2 过量 4 倍条件下,粗酚的回收率最高,达到 87.64%。

(2)煤液化油中分离回收的粗酚中含有大量的苯酚、甲基苯酚、二甲基苯酚和乙基酚等低级酚,其中甲酚比例超过 51%,经过加工精制后的酚类产品具有很高经济价值。

参考文献

- [1] 高晋生,张德祥.煤液化技术[M].北京:化学工业出版社,2005:123-326.
- [2] 黄珏,张德祥,蔺华林,等.云南先锋褐煤液化轻质油的分析[J].石油化工,2008,(11):1206-1210.
- [3] 黄珏,张德祥,李洋洋,等.神华煤液化轻质油的分离、分析及优化利用[J].石油化工,2010,(8):936-940.
- [4] Mohan T, Verkade J G. Determination of total phenol concentrations

in coal liquefaction resid by ^{31}P NMR spectroscopy[J]. Energy & Fuel, 1993, 7(2): 222-22.

- [5] 吕京鹏,曹祖宾,李建华,等.中低温煤焦油馏分油的酚抽提精制工艺研究[J].煤化工,2007,35(1):55-57.
- [6] 孙策,姜元博,李延红,等.煤液化油中酚类化合物提取方法的研究[J].现代化工,2013,(12):56-59.
- [7] 李伟,申峻,侯丽红,等.煤直接液化过程中酚类的转化规律及检测方法[J].现代化工,2011,(7):92-95.
- [8] 毛学锋,李文博,朱晓苏,等.煤炭直接液化油中酚类化合物的分析方法:中国,2009100186159.9[P].2009-11-18.
- [9] 刘巧霞.陕北中低温煤焦油中酚类化合物的提取研究[D].西安:西北大学,2010.
- [10] 王汝成,孙鸣,刘巧霞,等.陕北中低温煤焦油中酚类化合物的抽提研究[J].煤炭转化,2011,(1):34-38.
- [11] 徐述华.有机化学(上)[M].山东:中国石油大学出版社,2000:246-247.
- [12] 毛学锋,张晓静,高振楠,等.煤液化中油馏分中酚类的影响因素研究[J].煤炭转化,2010,33(2):14-18.
- [13] 高振楠,杜淑凤,李文博,等.煤炭直接液化产品油碱洗提酚过程研究[J].煤炭学报,2009,(10):1188-1192.
- [14] 龙云.提高粗酚收率的改进措施[J].燃料与化工,2013,(3):62-63. ■