

# 丙三醇水溶液提取煤焦油中酚类化合物试验研究

赵 渊<sup>1,2</sup> 毛学锋<sup>1,2</sup> 张晓静<sup>1,2</sup> 黄 澎<sup>1,2</sup> 杜淑凤<sup>1,2</sup> 谷小会<sup>1,2</sup>

(1. 煤炭科学技术研究院有限公司 煤化工分院, 北京 100013; 2. 煤炭资源高效开采与洁净利用国家重点实验室, 北京 100013)

**摘 要:** 通过筛选有机溶剂, 确定丙三醇水溶液为萃取剂提取中低温煤焦油中的酚类化合物。精馏切取中低温煤焦油 170 ~ 240 °C 馏分作为萃取原料, 通过单因素考察以及正交实验得出结论: 丙三醇添加量对萃取结果影响最大, 其次是停留时间。水添加量和温度对萃取结果影响最小。最佳萃取条件为: 丙三醇和原料目标馏分质量比 3: 1, 丙三醇含水 5%, 温度 30 °C, 混合时间 30 min。丙三醇单级萃取率即达到 92% 以上。

**关键词:** 丙三醇; 酚类化合物; 中性油; 萃取率

中图分类号: TQ243

文献标志码: A

文章编号: 1006 - 6772(2014)04 - 0055 - 03

## Preliminary exploration of extracting phenolic compounds in medium and low temperature coal tar by glycerin solution

ZHAO Yuan<sup>1,2</sup>, MAO Xuefeng<sup>1,2</sup>, ZHANG Xiaojing<sup>1,2</sup>, HUANG Peng<sup>1,2</sup>, DU Shufeng<sup>1,2</sup>, GU Xiaohui<sup>1,2</sup>

(1. Beijing Research Institute of Coal Chemistry, China Coal Research Institute Co., Ltd., Beijing 100013, China;

2. State Key Laboratory of High Efficient Mining and Clean Utilization, Beijing 100013, China)

**Abstract:** Glycerin solution is determined as extractant phenolic compounds in medium and low temperature coal tar by the screening of organic solvent. Take 170 °C to 240 °C of medium and low temperature coal tar as extraction material. Drawing a conclusion through single factor analysis and orthogonal test. Glycerin addition has the most important influence on extraction rate and it is followed by residence time, water addition and temperature. The optimum extraction condition is that the mass ratio of glycerin to material is 3: 1, the water content of glycerin solution is 5%, the temperature is 30 °C, the mixing time is 30 minutes. The single-stage extraction rate is up to 92%.

**Key words:** glycerin; phenolic compounds; neutral oil; extraction rate

## 0 引 言

煤焦油作为煤炼焦、热解、干馏、气化等加工过程所产的副产品之一, 一直没有得到充分利用。近几年来随着褐煤热解以及煤制天然气行业的迅猛发展, 中低温煤焦油的产量与日俱增。中低温煤焦油中含有丰富的长链烷烃和烯烃、多烷基芳烃和酚类化合物等, 其中酚类的含量高达 20% ~ 30%<sup>[1]</sup>。酚类化合物是很多化学工业的原料, 是医药、农药、香料、颜料、抗氧化剂等产品的中间体, 具有广泛的应用

领域<sup>[2-3]</sup>。从量产的中低温煤焦油中提取高附加值的酚类化合物, 已经得到越来越多的重视。有关煤焦油中的酚类回收, 国内外已经做过很多研究工作<sup>[4-6]</sup>, 主要有较为成熟的碱洗法、溶剂萃取法等。传统的 NaOH 碱洗法存在脱酚率低、酸碱用量大、洗涤次数多、时间长、产渣量较大无法处理等缺点, 尤其是其中酸碱的残留会增加后续脱酚油的加工; 而溶剂萃取法采用的甲醇水溶液、乙酰胺水溶液、二甲苯黄酸钠水溶液、尿素和硫酸吡啶水溶液等对酚类化合物的选择性较差, 萃取时会夹带大量中性油, 因

收稿日期: 2014 - 04 - 30; 责任编辑: 孙淑君 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.2014.04.017

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(973 计划) 资助项目(2011CB201303); “十二五”国家科技支撑计划资助项目(2012BAA04B04); 中煤科工集团面上资助项目(2012MS020)

作者简介: 赵 渊(1984—), 男, 山西忻州人, 助理研究员, 硕士, 从事煤直接液化热力学以及煤焦油提酚和酚精制等相关研究工作。E-mail: zhao-yuan11@163.com

引用格式: 赵 渊, 毛学锋, 张晓静, 等. 丙三醇水溶液提取煤焦油中酚类化合物试验研究[J]. 洁净煤技术, 2014, 20(4): 55-57, 89.

ZHAO Yuan, MAO Xuefeng, ZHANG Xiaojing et al. Preliminary exploration of extracting phenolic compounds in medium and low temperature coal tar by glycerin solution[J]. Clean Coal Technology, 2014, 20(4): 55-57, 89.

而均未取得理想的结果。对常用有机溶剂进行筛选,确定运用丙三醇水溶液作为萃取剂进行提取中低温煤焦油中酚类化合物的研究。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料

实验所用原料为典型褐煤热解中低温煤焦油,由于其中所含低沸点酚较多,如苯酚,甲酚和二甲酚。根据这些低沸点酚的沸点范围,同时为消除其他组分对萃取提酚的影响,故对原料进行精馏获取170~240℃馏分为提酚原料。此馏分段占原料的34%,运用碱洗法测定目标馏分中的酚类化合物的质量分数为82.5%。

### 1.2 原料的气相色谱-质谱 GC/MS 分析

为改善酚类化合物的分离程度以及定性定量更加准确,采用硅醚化衍生化方法<sup>[7-9]</sup>用 GC/MS 对目标馏分中酚类化合物进行定性定量分析。

岛津 SHIMADZU - GC17A/QP5050 型四极杆质谱仪;进样口温度与检测器温度为300℃;升温程序:70℃保持5 min,4℃/min升至170℃,保持3 min,再以2℃/min升至280℃。EI 电离源,电子能量为70 eV,离子源温度为240℃,全扫描质量范围50~500 m/z,扫描周期为118 s。表1为目标馏分油中酚类化合物定性定量分析。

表1 目标馏分油中酚类化合物定性定量分析 %

组分	含量	组分	含量
苯酚	26.09	3,4-二甲酚	0.81
邻甲酚	11.15	2-丙基酚	0.89
间甲酚	14.33	4-异丙基酚	0.92
对甲酚	16.48	2,4,6-三甲酚	0.01
邻乙酚	2.51	4-丙基酚	0.92
2,5-二甲酚	0.19	2,3,5-三甲酚	0.05
间乙酚	4.31	2,3,6-三甲酚	0.40
2,4-二甲酚	1.14	3,4,5-三甲酚	0.07
对乙酚	0.24	1-萘酚	—
2,6-二甲酚	0.03	其他	19.50
2,3-二甲酚	0.10		

从表1可见,酚类化合物中低级酚含量大约占总酚的70%。高级酚含量较少,但种类较多。

### 1.3 实验方法

萃取实验首先单因素考察丙三醇添加量,水添加量,温度以及混合时间对萃取率以及中性油夹带

率的影响。然后通过正交试验,考察各因素间的交互影响,最终确定最优萃取条件。

酚类化合物提取实验,首先按一定质量比称取原料馏分油和丙三醇水溶液(指定水含量)于三口平底烧瓶中,将烧瓶置于带加热的磁力搅拌器上,放转子于烧瓶中,将热电偶插入烧瓶中液面以下,设定加热温度,当温度达到设定温度并稳定后开启搅拌,当达到设定的混合时间后,将烧瓶中的料液倒入分液漏斗中,静置。待脱酚油和丙三醇溶液分层后,缓慢放出丙三醇层后,分别称取脱酚油和丙三醇水溶液(包含萃取的酚类化合物)的质量。用20%(质量分数)的NaOH溶液和甲苯检测脱酚油中的剩余酚类化合物的含量(碱洗法可以提取全部酚类化合物,甲苯洗涤除去碱洗法夹带的少量中性油),通过差减法可以得到在设定条件下,丙三醇水溶液的提酚率以及中性油夹带率。

## 2 结果与讨论

### 2.1 单因素实验

1) 每次实验取原料100 g,首先在水添加量10 g,温度40℃,混合时间30 min的条件下考察丙三醇添加量对酚类化合物萃取率以及中性油夹带率的影响,如图1所示。

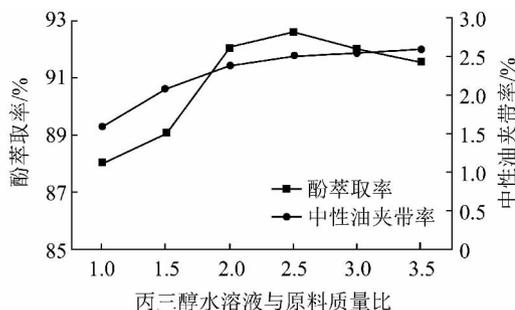


图1 丙三醇添加量对酚类化合物萃取率和中性油夹带率的影响

从图1可看出适当增加丙三醇添加量会增加脱酚率,但同时也会增加中性油夹带率。当丙三醇与原料质量比为2.5时,酚萃取率达到92%以上。

2) 固定丙三醇与原料质量比为2,温度40℃,混合时间30 min的条件下考察水添加量对酚类化合物萃取率以及中性油夹带率的影响,如图2所示。

添加水后降低丙三醇的黏度,使其混合更加充分,萃取率有所提高,但当添加到一定量时,萃取率开始下降,中性油夹带率大幅提高。

3) 固定丙三醇与原料质量比为2,丙三醇含水

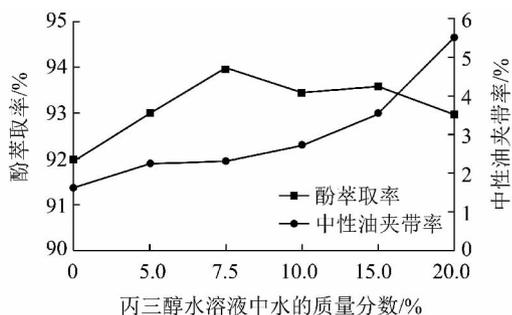


图2 水添加量对酚类化合物萃取率以及中性油夹带率的影响

5% 混合时间 30 min 的条件下考察温度对酚类化合物萃取率以及中性油夹带率的影响,如图 3 所示。

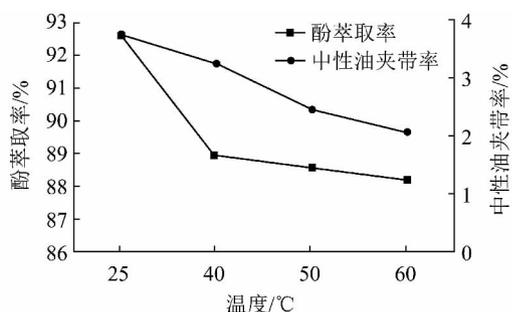


图3 温度对酚类化合物萃取率和中性油夹带率的影响

提高温度后,萃取率有所下降,符合溶剂萃取基本规律,但是,中性油夹带率有所减少。随着温度升高,萃取剂黏度降低,减少了萃取剂的损失。

4) 固定丙三醇与原料质量比为 2,丙三醇含水 5%,温度 40 °C 的条件下考察混合时间对酚类化合物萃取率以及中性油夹带率的影响,如图 4 所示。

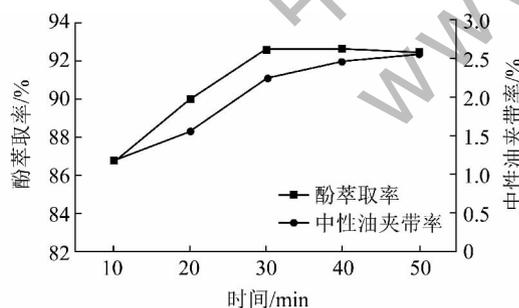


图4 混合时间对酚类化合物萃取率和中性油夹带率的影响

当混合时间从 10 min 延长至 30 min 后,酚类化合物萃取率有明显提高,再次延长混合时间,萃取率没有明显变化,表明 30 min 时混合萃取过程基本充分。中性油夹带率的变化也说明了上述情况。

## 2.2 正交实验

分别考察了各个因素对酚类化合物萃取率以及中性油夹带率的影响之后,则需正交实验考察交互

影响,确定最佳萃取条件,见表 2。

表2 正交实验因素与水平

水平	丙三醇量/g	水量/g	温度/°C	停留时间/min
1	160	80	60	30
2	120	40	70	20
3	180	—	—	—
4	80	—	—	—

正交试验结果见表 3。

表3 正交实验结果

实验号	丙三醇量	水量	温度	时间	萃取率/%
1	1	1	1	1	0.85
2	1	2	2	2	0.89
3	2	1	1	2	0.77
4	2	2	2	1	0.77
5	3	1	2	1	0.97
6	3	2	1	2	0.90
7	4	1	2	2	0.68
8	4	2	1	1	0.62

通过对正交试验结果分析可知,丙三醇添加量对萃取结果影响最大,其次是停留时间。水添加量以及温度对萃取结果影响最小。丙三醇水溶液单级萃取率可达到 92% 以上。最佳萃取条件为:丙三醇与原料目标馏分质量比 3: 1,丙三醇含水 5%,温度 30 °C,混合时间 30 min。

## 3 结 论

1) 丙三醇水溶液通过优化萃取条件,进行单级萃取即可达到 92% 以上的酚提取率和 3% 以下的中性油夹带率,初步验证运用丙三醇作为萃取剂进行提酚的可行性。

2) 丙三醇提取中低温煤焦油中酚类化合物的最佳萃取条件为:丙三醇与原料目标馏分质量比 3: 1,丙三醇溶液含水 5%,温度 30 °C,混合时间 30 min。

参考文献:

- [1] 贾永忠,贾 丽. 煤焦油中酚的提取利用[J]. 当代化工, 2008, 37(2): 194-196.
- [2] 葛宜掌,金 红. 沉淀法回收煤焦油和含酚废水中酚类的研究[J]. 煤炭学报, 1995, 20(5): 545-546.

(下转第 89 页)

现有条件无法增大运行流化风速;②地处高原地区,给煤口设置较低且燃煤挥发分较高;③给煤粒度偏大;④排渣口布置在后墙,而给煤布置在前墙且给煤口较低,若物料无法较好流化,则会影响到炉内较大颗粒物料排出。

经过相关参建方探讨,以上原因②、③、④以现有条件暂时难以改变,故应从原因①着手,进行风道改造,以增大流化风量。

### 3 改造方案及应用效果

#### 3.1 改造方案

风道改造方案为:将播煤风及床上燃烧风改为从二次热风引用,节约一次风。改造后流化风量可增加 30000 ~ 40000 m<sup>3</sup>/h,使流化风量可达 230000 ~ 240000 m<sup>3</sup>/h。流化风速可达到 4.13 ~ 4.31 m/s,理论上可以满足正常运行需要。同时,将流化风速显示在 DCS(Distributed Control System),方便运行人员操作参考。按此方案改造存在问题:①若不进行布风板改造,仅增加一次风量会引起布风板运行阻力增大,偏离原设计阻力,经济性变差;②布风板运行阻力增大,在控制正常料层厚度时,一次风系统压力会增大,一次风管道及膨胀节需加固,否则存在安全隐患。

#### 3.2 应用情况

风道改造后增加一次风量,引起布风板运行阻力增大,导致风道易损,影响经济效益。5号炉风道改造完毕后,风量参数见表1。

由表1可知,改造后流化风量最大可达到 240000 m<sup>3</sup>/h,理论上可以满足锅炉正常运行需要。

表1 海拔2680 m风道改造前后参数对比(实际值)

参数	改造前	改造后
炉膛温度/℃	900	900
满负荷一次风量/(m <sup>3</sup> ·h <sup>-1</sup> )	173000 ~ 200000	220000 ~ 240000
布风板深度/m	3.667	3.667
炉膛宽度/m	18.1	18.1
布风板面积/m <sup>2</sup>	66.45	66.45
密相区风速/(m·s <sup>-1</sup> )	3.11 ~ 3.59	3.95 ~ 4.31

风道改造后,盐湖5号锅炉于2013年1月31日顺利通过72+24 h满负荷试运,6号锅炉于2013年4月26日一次通过72+24 h满负荷试运。5号、6号锅炉投入生产运行以来,运行情况良好,未出现因结焦问题导致停炉情况。

#### 3.3 改造效果

风道改造后,盐湖5号锅炉顺利通过72+24 h试运,6号锅炉一次通过72+24 h试运,节省了大量人力物力(焦块清理、床料添加)和燃料(天然气、燃煤);5号、6号锅炉投用后,二期化工项目即可开展吹管及试运工作,为一、二期化工项目的试运、生产提供了有力保障,为盐湖股份后续的业绩增长提供了基础;二期5号、6号锅炉的投运,缓解了供热中心一期锅炉的生产压力,为一期锅炉的大修工作提供了条件。总的来说,本研究结果带来的经济、社会效益较大,对解决同类工程项目的难点和关键技术问题有一定的参考价值。

### 4 结 论

- 1) 高海拔地区流化床锅炉流化风速应按标态风量计算,与低海拔地区一致;
- 2) 建议锅炉厂及设计院进行风机选型时,均按标态风量计,以免选型失误;
- 3) 考虑防止结焦及减缓磨损,循环流化床锅炉正常流化风速应控制在4~5 m/s。

#### 参考文献:

- [1] 赵应团,杨昆民,何佩瑶,等.高海拔低气压对循环流化床锅炉燃烧的影响[J].云南电力技术,2002,30(2):17-19.
- [2] 杨坤民.高海拔条件下高水分褐煤燃烧的试验研究[J].云南电力技术,2001,29(2):1-4.
- [3] 何丽娟.浅谈高海拔低气压对循环流化床锅炉的影响[J].机械管理开发,2010,25(3):55-56.
- [4] 高洪培,王鹏利,张敏,等.大型循环流化床锅炉临界流化风量控制与燃烧优化调整[J].热力发电,2005,34(4):31-33.

#### (上接第57页)

- [3] 李健,姚君,吴磊,等.酚类新产品的研制和生产[J].鞍钢技术,2005(6):18-22.
- [4] 薛改凤,林立成.煤焦油净化处理的国内外发展[J].煤炭转化,1998,21(4):21-22.
- [5] Gerald Parkinson. Protest greets EPA's 15ppm sulfur rule for diesel oil[J]. Chemical Engineering, 2001, 108(1):44-46.
- [6] 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.
- [7] 高振楠,李文华.煤液化油中酚类化合物分布特征研究[J].煤炭转化,2010,33(2):27-30.
- [8] 毛学锋,高振楠,李文博,等.煤炭直接液化油中酚类化合物的GC/MS研究[J].煤炭学报,2009,34(9):1249-1253.
- [9] 史权,廖启玲,梁咏梅,等.GC/MS分析催化裂化柴油中的酚类化合物[J].质谱学报,1999,20(2):1-10.