



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 115612521 B

(45) 授权公告日 2024.07.12

(21) 申请号 202110803497.0

(22) 申请日 2021.07.14

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 115612521 A

(43) 申请公布日 2023.01.17

(73) 专利权人 国家能源投资集团有限责任公司
地址 100011 北京市东城区安定门西滨河
路22号

专利权人 北京低碳清洁能源研究院

(72) 发明人 李丽 朱豫飞 黄鑫 郑志刚
赵效洪

(74) 专利代理机构 北京信诺创成知识产权代理
有限公司 11728

专利代理师 陈悦军

(51) Int.Cl.

C10G 53/04 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 109627137 A, 2019.04.16

US 4686317 A, 1987.08.11

审查员 徐国锋

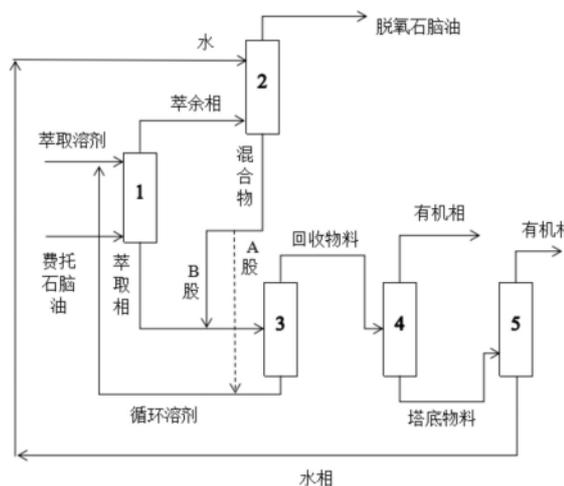
权利要求书1页 说明书7页 附图1页

(54) 发明名称

从含烃物流中脱除含氧化合物的方法

(57) 摘要

本发明涉及含烃物流脱除含氧化合物领域，公开了一种从含烃物流中脱除含氧化合物的方法，包括：(1) 将含烃物流与含复合萃取剂的萃取溶剂进行逆流萃取，得到萃取相和萃余相；(2) 将所述萃余相进行水洗，得到脱氧石脑油；将同时得到的混合物进行溶剂回收，和/或，返回加入步骤(1)中所述萃取溶剂；(3) 将所述萃取相进行溶剂回收，得到的溶剂循环加入步骤(1)中所述萃取溶剂，得到的含水有机物进行静置分层，将分层得到的底部物料进行分离，将分离得到的水相循环回步骤(2)。能够实现将费托石脑油全馏分经萃取方法实现脱除含氧化物， α -烯烃保留率可达99%以上，含氧化合物的含量降低到10ppm(质量)以下，且油品回收率高，达到92%以上。



1. 一种从含烃物流中脱除含氧化合物的方法,包括:

(1) 将含烃物流与含萃取剂的萃取溶剂进行逆流萃取,得到萃取相和萃余相;

(2) 将所述萃余相进行水洗,得到脱氧石脑油;将同时得到的混合物进行溶剂回收,和/或,溶剂返回加入步骤(1)中所述萃取溶剂;

(3) 将所述萃取相进行溶剂回收,得到的溶剂循环加入步骤(1)中所述萃取溶剂,得到的含水有机物进行静置分层,将分层得到的底部物料进行分离,将分离得到的水相循环回步骤(2);

其中,所述含烃物流包含烷烃、烯烃和含氧化合物;所述含氧化合物包含醇、酮、醛和酯;所述萃取剂选自邻苯二甲酸二甲酯和/或 γ -丁内酯;所述萃取溶剂还包含水,所述萃取溶剂中水含量为不超过50wt%,且大于0wt%。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述含烃物流的馏程为30-200°C。

3. 根据权利要求2所述的方法,其中,所述含烃物流为费托合成反应凝析产物。

4. 根据权利要求1或2所述的方法,其中,基于所述含烃物流的总量,所述含烃物流中所述含氧化合物的含量为0.1-10wt%。

5. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述萃取溶剂中水含量为0-20 wt %,且大于0wt%。

6. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述萃取溶剂与所述含烃物流的重量比为0.5-4:1。

7. 根据权利要求6所述的方法,其中,所述萃取溶剂与所述含烃物流的重量比为0.8-2:1。

8. 根据权利要求1所述的方法,其中,萃取温度为10-50°C。

9. 根据权利要求8所述的方法,其中,萃取温度为20-50°C。

10. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述溶剂回收的条件包括:温度为150-250°C,压力为0.01-0.08MPa,回流比为0.5-1。

11. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述分离为精馏或汽提。

12. 根据权利要求11所述的方法,其中,所述汽提的条件包括:温度为100-120°C,压力为常压,回流比为1-2;所述精馏的条件包括:温度为100-120°C,压力为常压,回流比为1-2。

从含烃物流中脱除含氧化合物的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及从含烃物流中脱除含氧化合物领域,具体涉及一种从含烃物流中脱除含氧化合物的方法。

背景技术

[0002] 费托合成反应获得的产物--费托石脑油中存在含氧化合物。含氧化合物主要是脂肪醇,还有少量的酸、酯、酮和醛等。费托石脑油中含氧化合物的存在,极易造成下游产业链中催化剂的中毒失活,造成后续产品利用过程的成本及操作费用增加,限制了费托石脑油产品的综合利用及产业链的延伸。

[0003] 目前工业上含氧化合物的脱除主要采用将含有烯烃、烷烃和氧化物的化合物进行加氢的方法。但是加氢法在将氧化物加氢脱除的过程中也伴随烯烃加氢饱和,影响后续烯烃,特别是 α -烯烃的应用。

[0004] 其它分离提取脂肪醇以及脱除含氧化合物的方法还包括吸附、萃取等。常规的吸附、萃取方法多需要将费托石脑油先切割成多段馏分,然后对不同馏分进行萃取或萃取精馏,或结合其他的处理手段实现含氧化合物的脱除。

[0005] 但是现有技术中,采用加氢脱氧的方法很难保持 α -烯烃的含量;采用萃取的方法中,一些专利采用低沸点的低碳醇作为萃取剂,由于回收时需要把整个萃取剂蒸出来,因此萃取剂的回收成本较高,且甲醇、乙醇、异丙醇的沸点包含于费托油的馏程中,无法使用精馏去除,更造成了分离上的困难。

[0006] 因此,如何更好地实现费托石脑油脱除含氧化合物,且更好地分离回收萃取剂,以及能更好地保留烃类产品,亟需改进费托石脑油脱除含氧化合物的技术手段。

发明内容

[0007] 本发明的目的是为了解决现有技术处理全馏分的费托石脑油脱除含氧化合物时,存在的萃取剂回收困难、烃类产品回收率低的问题,提供了一种从烃流中脱除含氧化合物的方法和系统。

[0008] 为了实现上述目的,本发明第一方面提供一种从烃流中脱除含氧化合物的方法,包括:

[0009] (1) 将含烃物流与含复合萃取剂的萃取溶剂进行逆流萃取,得到萃取相和萃余相;

[0010] (2) 将所述萃余相进行水洗,得到脱氧石脑油;将同时得到的混合物进行溶剂回收,和/或,返回加入步骤(1)中所述萃取溶剂;

[0011] (3) 将所述萃取相进行溶剂回收,得到的溶剂循环加入回步骤(1)中所述萃取溶剂,得到的含水有机物进行静置分层,将分层得到的底部物料进行分离,将分离得到的水相循环回步骤(2)。

[0012] 通过上述技术方案,本发明能够实现将费托石脑油全馏分经萃取方法实现脱除含氧化物,不仅保持费托石脑油中 α -烯烃的含量, α -烯烃保留率可达99%以上,而且能有效地

[0025] 在本发明的一些实施方式中,优选地,所述萃取溶剂还包含水。优选地,所述萃取溶剂中水含量为不超过50wt%,优选为0-20wt%。所述萃取溶剂中含有水时,能够显著提高了复合萃取剂的选择性。

[0026] 在本发明的一些实施方式中,步骤(1)实现所述萃取的条件中,优选地,所述萃取溶剂与所述含烃物流的重量比为0.5-4:1,优选为0.8-2:1。

[0027] 在本发明的一些实施方式中,优选地,萃取温度为10-50°C,优选为20-50°C。所述萃取的操作工艺可以为多级逆流萃取法。优选地,所述多级逆流萃取的理论级数可以为5-15级,优选为8-12级。所述萃取可以在萃取塔中进行,塔顶得到萃余相,塔底得到萃取相。萃取相富含含氧化合物;萃余相富含烃类化合物,含氧化合物含量少。

[0028] 根据本发明提供的上述方法,步骤(1)获得的萃余相中包含少量所述萃取溶剂,可以步骤(2)中通过水洗的方法洗掉所述萃取溶剂,得到脱氧后的烃相,即脱氧石脑油。所述水洗可以通过将萃余相引入水洗塔进行,烃相作为塔顶产物引出,塔底可以得到包含水和少量萃取溶剂的混合物。所述混合物可以直接返回步骤(1)中循环使用,也可以进入回收塔,进行溶剂回收处理。优选地,所述水洗的条件包括:水洗温度为10-80°C,水和萃余相的重量比为0.4-1:1。

[0029] 在本发明的一些实施方式中,所述溶剂回收可以是精馏的方式实现,可以得到含氧化合物和循环溶剂,可以在回收塔中进行。回收塔的塔底获得循环溶剂,含有复合萃取剂,可以返回步骤(1)循环使用。本发明中,还可以将水洗塔塔底得到的所述混合物的至少一部分与回收塔的塔底得到的循环溶剂一起返回步骤(1),加入所述萃取溶剂中循环使用,能够调整获得的所述循环溶剂中水的含量。本发明中,还可以将水洗塔塔底得到的所述混合物的另外部分与所述萃取相一起进入回收塔进行溶剂回收。回收塔的塔顶得到回收物料,可以包含含氧化合物、水以及少量烃类。进一步地,所述回收物料引出后还进行静置分层,可以引入倾析塔中进行,在倾析塔的顶部得到不溶于水的有机相,主要是含氧化合物和少量的烃,在倾析塔的底部得到的主要是水和溶于水的含氧化合物。优选地,所述溶剂回收的条件包括:温度为150-250°C,压力为0.01-0.08MPa,回流比为0.5-1。回流比是指返回回收塔内的回流液流量与回收塔的塔顶回收物料的流量的重量比。温度可以是指回收塔的塔底的温度。

[0030] 在本发明的一些实施方式中,经静置分离将倾析塔的底部得到的物料可以进一步进行分离,以分离得到有机相和水。优选地,所述分离为精馏或汽提。具体地,可以将从倾析塔的底部得到的物料引入精馏塔或者汽提塔,在精馏塔或汽提塔的塔顶主要得到含氧化合物的有机相,在塔底主要得到水;进一步地,得到的水循环到水洗塔。在本发明的一些实施方式中,优选地,所述汽提的条件包括:温度为100-120°C,压力为常压,回流比为1-2;所述精馏的条件包括:温度为100-120°C,压力为常压,回流比为1-2。

[0031] 通过本发明提供的方法,得到的萃取后产品--脱氧石脑油中,烯烃和烷属烃的回收率优选大于92%,同时至少基本保持烯烃/烷属烃的比率。不仅保持了费托石脑油中 α -烯烃的含量,而且能够有效地脱除费托石脑油中的醇、酮、醛、酸和酯,脱氧后的费托石脑油中含氧化合物的含量降低到10ppm(质量)以下,且油品回收率高。

[0032] 根据本发明的一种具体实施方式,如图1所示,从费托合成石脑油中脱除含氧化合物的方法。该方法可以在以下脱除含氧化物系统中进行,系统包括:萃取塔、水洗塔、回收

塔、倾析塔和分离单元；其中，萃取塔的塔顶连通水洗塔，塔底连通回收塔，萃取塔设置下部进料口用于费托石脑油进料，设置上部进料口用于萃取溶剂进料；水洗塔设置下部进料口用于萃余相进料，设置上部进料口用于水进料，水洗塔还设置塔顶出口排出得到的脱氧石脑油产品，设置底部出口排出得到的塔底物料且连通萃取塔上部进料口；回收塔设置回收进料口连通萃取塔的塔底和水洗塔的底部出口，还设置塔顶回收出料口，以及回收塔底部出口且连通萃取塔上部进料口；倾析塔设置连通回收出料口的倾析进料口、塔顶有机相出口和塔底出料口；分离单元可以为精馏塔或汽提塔，分离单元设置连通倾析塔的塔底出料口的分离进料口，分离单元顶部的出料口和连通水洗塔上部进料口的单元底部出口，还有分离单元顶部的有机相出口。本发明提供的方法可以在如上的系统中实施，包括以下步骤：

[0033] 将费托石脑油全馏分和本发明提供的含复合萃取剂的萃取溶剂经萃取塔的下部进料口和上部进料口分别通入，进行多级逆流萃取，得到萃取相和萃余相。

[0034] 所述萃余相通入水洗塔通过水洗的方法洗掉其中含有的少量萃取溶剂，从水洗塔的塔顶引出作为产品的脱氧石脑油，其中包含99wt%以上的烯烃和烷烃，以及小于10ppm(质量)的含氧化合物；水洗塔的塔底得到的包含水和少量萃取溶剂的混合物，可以分成物料A股和B股，A股返回萃取塔加入所述萃取溶剂，B股与萃取相混合进入回收塔。

[0035] B股与萃取相进入回收塔进行精馏回收，从回收塔的塔顶得到回收物料，包含含氧化合物、水以及少量烯烃和烷烃，从回收塔的塔底得到循环溶剂(可以主要含有复合萃取剂)，可以返回加入萃取溶剂循环使用；本发明中，物料A股和循环溶剂返回加入萃取溶剂时返回的量和组成，用于调整萃取溶剂的组成满足萃取过程，例如，物料A股和循环溶剂可以混合配制合适的组成加入萃取溶剂，如果所述混合配制后的物料的水的含量过量，可以将混合物分给B股更多，甚至将水洗塔的塔底得到的全部混合物进入回收塔。

[0036] 将回收塔的塔顶得到的回收物料引入倾析塔中进行静置分离，倾析塔的上部得到塔顶有机相，可以含有含氧化合物和少量烃类，倾析塔的底部得到的塔底物料可以为回收的水和少量水溶性含氧化合物；进一步地，将倾析塔的塔底物料引入分离单元，如精馏塔或汽提塔，分离水和含氧化合物--在塔顶得到含氧化合物，塔底得到水，循环回水洗塔。

[0037] 以下将通过实施例对本发明进行详细描述。

[0038] 脱氧石脑油的回收率% = 水洗塔塔顶得到的脱氧石脑油质量 / (费托石脑油的进料量 × (1 - 含氧化合物的含量%)) × 100%

[0039] 费托石脑油中各组分的含量通过色谱方法测得，其中含氧化合物中醇和酯的含量通过色谱测定，羰基氧的含量的测定参照GB/T 6324.5-2008，酸度的测定参照GB/T 264；

[0040] 费托石脑油1的组成及含量见表1，其馏程为33-200℃。

[0041] 费托石脑油2的组成及含量见表1，其馏程为33-180℃。

[0042] 费托石脑油3的组成及含量见表1，其馏程为33-130℃。

[0043] 表1

[0044]

原料	α -烯烃 wt%	正构烷烃 wt%	醇 wt%	酯 wt%	羰基氧 wt%	酸度, mg/100mL KOH
费托石脑油 1	69.9	23.7	2.2	0.05	0.64	43
费托石脑油 2	68.7	23.4	2.2	0.05	0.62	43

[0045]	费托石脑油 3	67.1	25.1	2.1	0.49	0.60	44
--------	---------	------	------	-----	------	------	----

[0046] 实施例1

[0047] 原料为费托石脑油1,复合萃取剂为邻苯二甲酸二甲酯和 γ -丁内酯(80%/20%)。

[0048] 原料和萃取溶剂(含邻苯二甲酸二甲酯和 γ -丁内酯(80%/20%))在萃取塔内进行多级逆流萃取,萃取温度为20°C,原料的进料速度为10g/min,萃取溶剂的进料速度为15g/min(萃取溶剂:原料的重量比1.5:1),萃取理论级数为10级,得到萃取相和萃余相。

[0049] 将萃取塔塔顶的萃余相引入水洗塔,通过水洗的方法洗掉萃取溶剂,水洗温度为50°C,水与萃余相的重量比为0.5:1,得到脱氧石脑油产品;水洗塔的塔底得到的混合物(含邻苯二甲酸二甲酯、 γ -丁内酯和水)和萃取相进入回收塔通过精馏回收进行溶剂回收。

[0050] 精馏回收条件:温度为200-205°C,压力为0.08MPa,回流比为0.5;回收塔的塔底得到的循环溶剂返回萃取塔加入萃取溶剂循环使用。

[0051] 回收塔的塔顶得到的回收物料引入倾析塔进行静置分离,底部得到的塔底物料引入汽提塔进行分离水和含氧化合物,条件包括:温度为100-105°C,压力为常压,回流比为1.5。得到的水回用至水洗塔。

[0052] 取100min进行物料衡算,得到897.9g脱氧石脑油,脱氧石脑油的回收率为92.1%。

[0053] 通过气相色谱检测,脱氧石脑油中 α -烯烃的含量为71.5wt%(α -烯烃保留率99.7%),含氧化合物的含量为8ppm;含氧化合物中醇含量为0ppm(重量),羰基氧的含量为5ppm(重量),酸度为0.37mg/100mL KOH。

[0054] 实施例2

[0055] 原料为费托石脑油2,萃取溶剂含水15wt%,含有的复合萃取剂为 γ -丁内酯。

[0056] 原料和萃取溶剂(含 γ -丁内酯,含水15wt%)在萃取塔内进行多级逆流萃取,萃取温度为25°C,原料的进料速度为10g/min,萃取溶剂的进料速度为12g/min(萃取溶剂:原料的重量比1.2:1),萃取理论级数为12级,得到萃取相和萃余相。

[0057] 将萃取塔塔顶的萃余相引入水洗塔,通过水洗的方法洗掉萃取溶剂,水洗温度为30°C,水与萃余相的重量比为0.6:1,得到脱氧石脑油产品;水洗塔的塔底得到的混合物(γ -丁内酯和水)分成两股(A股和B股),A股可以直接返回萃取塔循环使用;B股和萃取相引入回收塔通过精馏回收进行溶剂回收。

[0058] 精馏回收条件:温度为190-195°C,压力为0.05MPa,回流比为0.5;回收塔的塔底得到的循环溶剂返回萃取塔循环使用。

[0059] 回收塔的塔顶得到回收物料引入倾析塔进行静置分离,底部得到的塔底物料引入精馏塔进行分离水和含氧化合物,条件包括:温度为105-110°C,压力为常压,回流比为1。得到的水回用至水洗塔。

[0060] 取100min进行物料衡算,得到926.3g脱氧石脑油,脱氧石脑油的回收率为95.0%。

[0061] 通过气相色谱检测,脱氧石脑油中 α -烯烃的含量为70.3wt%(α -烯烃保留率99.8%),含氧化合物的含量为7ppm;含氧化合物中醇含量为0ppm(重量),羰基氧的含量为3ppm(重量),酸度为0.35mg/100mL KOH。

[0062] 实施例3

[0063] 原料为费托石脑油3,萃取溶剂含水40wt%,含有的复合萃取剂为 γ -丁内酯。

[0064] 原料和萃取溶剂(含 γ -丁内酯,含水40wt%)在萃取塔内进行多级逆流萃取,萃取

温度为50℃,原料的进料速度为10g/min,萃取溶剂的进料速度为20g/min(萃取溶剂:原料的重量比2:1),萃取理论级数为8级,得到萃取相和萃余相。

[0065] 将萃取塔塔顶的萃余相引入水洗塔,通过水洗的方法洗掉萃取溶剂,水洗温度为40℃,水与萃余相的重量比为0.5:1,得到脱氧石脑油产品;水洗塔的塔底得到的混合物(γ -丁内酯和水)分成两股(A股和B股),A股可以直接返回萃取塔循环使用;将B股和萃取相引入回收塔通过精馏回收进行溶剂回收。

[0066] 精馏回收条件:温度为190-195℃,压力为0.05MPa,回流比为0.5;回收塔的塔底得到的循环溶剂返回萃取塔循环使用。

[0067] 回收塔的塔顶得到回收物料引入倾析塔进行静置分离,底部得到的塔底物料引入精馏塔进行分离水和含氧化合物,条件包括:温度为100-105℃,压力为常压,回流比为1.5。得到的水回用至水洗塔。

[0068] 取100min进行物料衡算,得到946.7g脱氧石脑油,脱氧石脑油的回收率为97.0%。

[0069] 通过气相色谱检测,脱氧石脑油中 α -烯烃的含量为68.7wt%(α -烯烃保留率99.9%),含氧化合物的含量为9ppm;含氧化合物中醇含量为0ppm(重量),羰基氧的含量为6ppm(重量),酸度为0.34mg/100mL KOH。

[0070] 实施例4

[0071] 原料为费托石脑油1,萃取溶剂含水10wt%,含有的复合萃取剂为乙二醇碳酸酯。

[0072] 原料和萃取溶剂(含乙二醇碳酸酯,含水10wt%)在萃取塔内进行多级逆流萃取,萃取温度为45℃,原料的进料速度为10g/min,萃取剂的进料速度为8g/min(萃取溶剂:原料的重量比0.8:1),萃取理论级数为15级,得到萃取相和萃余相。

[0073] 将萃取塔塔顶的萃余相引入水洗塔,通过水洗的方法洗掉萃取溶剂,水洗温度为50℃,水与萃余相的重量比为0.8:1,得到脱氧石脑油产品;水洗塔的塔底得到的混合物(乙二醇碳酸酯和水)分成两股(A股和B股),A股可以直接返回萃取塔循环使用。将B股和萃取相引入回收塔通过精馏回收进行溶剂回收。

[0074] 精馏回收条件:温度为210℃,压力为0.02MPa,回流比为0.6;回收塔的塔底得到的循环溶剂返回萃取塔循环使用。

[0075] 回收塔的塔顶得到回收物料引入倾析塔进行静置分离,底部得到的塔底物料引入精馏塔进行分离水和含氧化合物,条件包括:温度为110-115℃,压力为常压,回流比为2。得到的水回用至水洗塔。

[0076] 取100min进行物料衡算,得到916.4g脱氧石脑油,脱氧石脑油的回收率为94.0%。

[0077] 通过气相色谱检测,脱氧石脑油中 α -烯烃的含量为71.2wt%(α -烯烃保留率99.3%),含氧化合物的含量为8ppm;含氧化合物中醇含量为0ppm(质量),羰基氧的含量为4ppm(质量),酸度为0.39mg/100mL KOH。

[0078] 综上,采用本发明的方法不仅在脱除含氧化合物的过程中保持 α -烯烃的含量,而且脱氧精制后的费托石脑油中含氧化合物的含量降低到10ppm以下,且油品回收率高,在92%以上。

[0079] 以上详细描述了本发明的优选实施方式,但是,本发明并不限于此。在本发明的技术构思范围内,可以对本发明的技术方案进行多种简单变型,包括各个技术特征以任何其它的合适方式进行组合,这些简单变型和组合同样应当视为本发明所公开的内容,均属于

本发明的保护范围。

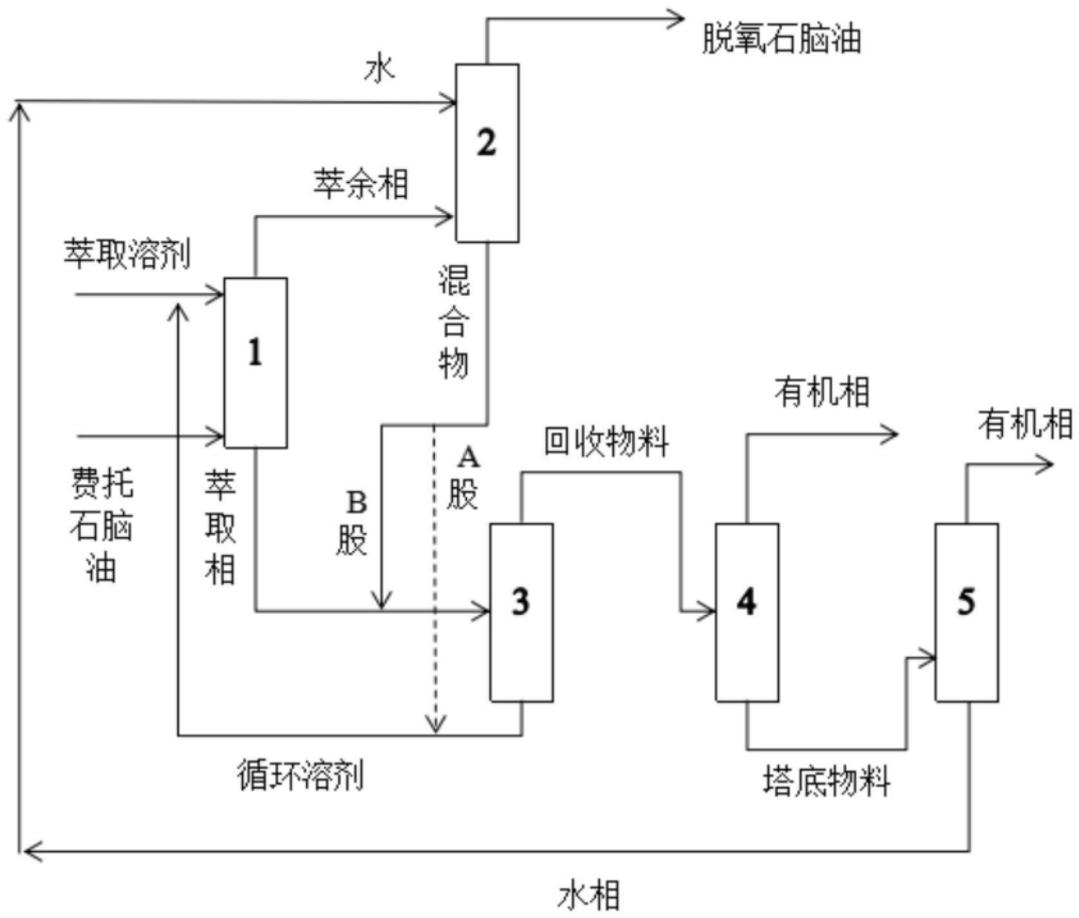


图1