



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111635780 A

(43)申请公布日 2020.09.08

(21)申请号 202010500144.9

(22)申请日 2020.06.04

(71)申请人 浙江大学

地址 310013 浙江省杭州市西湖区余杭塘路866号

(72)发明人 方梦祥 马帅 肖天存 岑建孟 王勤辉 骆仲泱

(74)专利代理机构 杭州天勤知识产权代理有限公司 33224

代理人 白静兰

(51)Int.Cl.

C10G 69/12(2006.01)

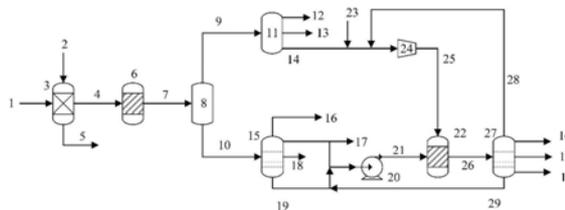
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54)发明名称

一种煤焦油生产BTX的方法

(57)摘要

本发明公开了一种煤焦油生产BTX的方法：将煤焦油在萃取反应器中与萃取剂甲醇混合进行萃取，过滤分离后得到萃取液和萃余物；萃取液进入甲醇转化反应器进行后续反应得到气体产物和液体产物，经过气液分离器后分别进入气体分离塔和液体分馏塔I；气体产物在气体分离塔中分离得到包括氢气、烯烃和烷烃的气体产品，液体产物经过液体分馏塔I分馏得到BTX产品和包含混合芳烃的塔底流出液；分馏塔I的塔底流出液或与甲苯混合后经过高压泵加压，作为混合芳烃进料送入烷基转移反应器发生烷基转移反应，反应流出液进入分馏塔II，分馏得到BTX产品。本发明提供的方法能够充分利用煤焦油中的芳潜和芳烃资源生产BTX。



1. 一种煤焦油生产BTX的方法,其特征在于,所述方法包括:

(1) 将煤焦油在萃取反应器中与萃取剂甲醇混合进行萃取,过滤分离后得到萃取液和萃余物;

(2) 萃取液进入甲醇转化反应器进行后续反应:在甲醇转化反应器中,萃取液在催化剂的作用下发生反应得到气体产物和液体产物,经过气液分离器后分别进入气体分离塔和液体分馏塔I;

(3) 气体产物在气体分离塔中分离得到包括氢气、烯烃和烷烃的气体产品,液体产物经过液体分馏塔I分馏得到BTX产品和包含混合芳烃的塔底流出液;

(4) 分馏塔I的塔底流出液或与甲苯混合后经过高压泵加压,作为混合芳烃进料送入烷基转移反应器,同时加入氢气,经升压后送入烷基转移反应器;

(5) 在烷基转移反应器中,混合芳烃进料在临氢气氛下发生烷基转移反应,反应流出液进入分馏塔II,分馏得到BTX产品,未转化的多甲基苯从塔底流出送入高压泵进行循环,未反应的氢气从分馏塔II的塔顶分离送入气体压缩机再循环。

2. 根据权利要求1所述的煤焦油生产BTX的方法,其特征在于,在步骤(1)中,煤焦油先经过预处理,预处理后的煤焦油为中低温煤焦油,灰分含量低于0.01wt%,水分含量低于300 $\mu\text{g}/\text{g}$,金属含量低于50 $\mu\text{g}/\text{g}$ 。

3. 根据权利要求1所述的煤焦油生产BTX的方法,其特征在于,在步骤(1)中,煤焦油与萃取剂甲醇的质量比为1:5~1:50,萃取温度为20~80 $^{\circ}\text{C}$,萃取方式为机械搅拌或超声波萃取。

4. 根据权利要求1所述的煤焦油生产BTX的方法,其特征在于,在步骤(2)中,甲醇转化反应器为固定床反应器,压力为0.1~0.5MPa;反应温度为350~500 $^{\circ}\text{C}$;液时体积空速为0.1~2.0 h^{-1} 。

5. 根据权利要求1或4所述的煤焦油生产BTX的方法,其特征在于,在甲醇转化反应器中装填酸性分子筛催化剂。

6. 根据权利要求5所述的煤焦油生产BTX的方法,其特征在于,所述酸性分子筛催化剂为HZSM-5, HZSM-5的硅和铝的原子比为Si/Al=3~200。

7. 根据权利要求6所述的煤焦油生产BTX的方法,其特征在于,所述HZSM-5分子筛上负载有过渡金属元素;所述过渡金属元素为Ni、Mo、Fe、Co、Zn中的一种或多种,金属含量为0.1%~20wt%。

8. 根据权利要求1所述的煤焦油生产BTX的方法,其特征在于,在步骤(5)中,烷基转移反应器为固定床反应器,压力为0~6MPa;反应温度为300~550 $^{\circ}\text{C}$;液时体积空速为0.1~2.0 h^{-1} ;氢油比为500:1~2000:1。

9. 根据权利要求1或8所述的煤焦油生产BTX的方法,其特征在于,在烷基转移反应器中装填酸性分子筛催化剂,所述酸性分子筛催化剂为HZSM-5。

10. 根据权利要求9所述的煤焦油生产BTX的方法,其特征在于,所述HZSM-5的硅和铝的原子比为Si/Al=3~60。

一种煤焦油生产BTX的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及煤化工领域,特别涉及一种用煤焦油生产BTX的方法。

背景技术

[0002] 我国的能源背景是富煤贫油少气,石油和天然气资源相对匮乏,煤炭资源利用在能源消耗体系中占据举足轻重的地位。煤焦油作为煤炭热解的副产品之一,利用好这部分资源对于煤化工行业的发展具有重要意义。

[0003] 通常煤焦油的利用方法有加氢制备燃料油路线和精细化工路线,在国际原油价格持续低迷的经济背景下,加氢路线的经济效益逐渐下滑,相比之下精细化工路线工艺复杂,介于两者之间的部分加氢来制备高附加值的化学产品具有一定的发展前景。

[0004] 苯(Benzene)、甲苯(Toluene)和二甲苯(Xylene)统称为BTX,即轻质芳烃,是石化工业重要的基本原料,在橡胶、合成纤维、涂料、医药和农药等行业具有广泛的应用。传统的BTX生产工艺是基于石油产业的催化重整油或者裂解汽油,在煤化工产业则是以甲醇为原料进行生产。合理利用煤焦油中的芳烃资源,生产BTX等轻质芳烃产品,不仅可以缓解我国的石油短缺,而且能解决部分煤焦油过剩的问题,弥补轻质芳烃产业缺口。

[0005] CN110408434A公布了一种煤焦油全馏分生产针状焦和BTX的方法,该方法先将煤焦油切割为轻重两个组分,轻组分先进入加氢单元进行催化裂化反应,分离出产物中的重石脑油,与重组分混合得到澄清液和不溶物,澄清液分离后得到的馏分I中富含BTX,最后用芳烃抽提得到产品。这种工艺方法对煤焦油的利用率较高,产品种类丰富,但是工艺过程较为复杂,煤焦油原料需要切割,同时涉及两个加氢单元,能耗较高。

[0006] CN106701181A公布了一种全馏分中低温煤焦油加氢制取单环芳烃的方法及装置,该方法先将煤焦油全馏分送入分馏塔得到轻重两相的物流,轻相进行裂化精制,重相经过两次裂化后再精制裂化。这种方法充分利用了煤焦油的重质组分,但是重组分裂化需要高压和高氢耗,煤焦油的切割过程也需要较高能耗。

[0007] CN101712889A公布了一种由煤焦油制取轻质芳烃的方法,该方法以200℃为切割点将煤焦油分为轻重馏分,只对轻馏分进行加氢精制,得到轻质芳烃产品,工艺简单但是煤焦油利用率不够高。CN103436288A公布的煤焦油制取芳烃的方法中,先将煤焦油蒸馏或裂化得到石脑油馏分,对这部分馏分进行预分馏和预加氢处理,得到重整原料,再进行重整和异构,得到芳烃产品。这种方法在重整单元后将C8以上组分进一步异构,芳烃收率较高,但是重整原料预处理过程复杂,能耗较高。

[0008] 煤焦油具有较高的芳潜和芳烃含量,目前主流的技术方案都是先进行蒸馏切割,再分别对轻重组分加以利用。本发明采用萃取工艺代替蒸馏切割,有效降低了能耗;甲醇作为氢源和部分碳源,便于储运;增加物料循环和烷基转移单元,进一步提高BTX尤其是二甲苯产率。

发明内容

[0009] 本发明的目的在于提出了一种煤焦油生产BTX的方法,能够充分利用煤焦油中的芳潜和芳烃资源生产BTX,将甲醇制芳烃和煤焦油加氢耦合,同时减少氢耗和能耗,以实现煤焦油资源的分级利用,弥补轻质芳烃产业缺口。

[0010] 为实现上述目的,本发明采用如下技术方案:

[0011] (1) 煤焦油全馏分经过预处理后,在萃取反应器中与萃取剂甲醇混合进行萃取,过滤分离后得到萃取液和萃余物;

[0012] (2) 萃取液进入甲醇转化反应器进行后续反应:在甲醇转化反应器中,萃取液在催化剂的作用下发生反应得到气体产物和液体产物,经过气液分离器后分别进入气体分离塔和液体分馏塔I;

[0013] (3) 气体产物在气体分离塔中分离得到包括氢气、烯烃和烷烃的气体产品,液体产物经过液体分馏塔I分馏得到BTX产品和包含混合芳烃的塔底流出液;

[0014] (4) 分馏塔I的塔底流出液或与甲苯混合后经过高压泵加压,作为混合芳烃进料送入烷基转移反应器,同时加入氢气,经升压后送入烷基转移反应器;

[0015] (5) 在烷基转移反应器中,混合芳烃进料在临氢气氛下发生烷基转移反应,反应流出液进入分馏塔II,分馏得到BTX产品,未转化的多甲基苯从塔底流出送入高压泵进行循环,未反应的氢气从分馏塔II的塔顶分离送入气体压缩机再循环。

[0016] 在步骤(2)中,萃余物可以作为生产针状焦或其他沥青产品的原料。

[0017] 其中,烷基转移反应包括甲苯歧化反应,三甲苯,四甲苯脱烷基反应等苯环上烷基的转移反应等。

[0018] 所述步骤(1)中,煤焦油的预处理过程主要为除去其中的水分、金属以及机械杂质,以延长催化剂的使用寿命。优选的,经过预处理的煤焦油为中低温煤焦油,灰分含量低于0.01wt%,水分含量低于300 $\mu\text{g/g}$,金属含量低于50 $\mu\text{g/g}$ 。在步骤(1)中,通过萃取抽提出其中的轻质芳烃,得到包括轻质芳烃的萃取液。所述步骤(1)中,煤焦油与萃取剂甲醇的质量比为1:5~1:50,萃取温度为20~80 $^{\circ}\text{C}$,萃取方式为机械搅拌或超声波萃取。萃取结束后进行过滤分离,得到萃取液和固态萃余物。

[0019] 在步骤(2)中,甲醇转化反应器为固定床反应器,压力为0.1~0.5MPa;反应温度为350~500 $^{\circ}\text{C}$;液时体积空速为0.1~2.0 h^{-1} 。优选的,压力为0.1~0.2MPa;反应温度为380~450 $^{\circ}\text{C}$;液时体积空速为0.5~1.5 h^{-1} 。

[0020] 所述步骤(3)中,在甲醇转化反应器中装填酸性分子筛催化剂。优选为HZSM-5。HZSM-5的硅和铝的原子比为Si/Al=3~200。优选的,所述HZSM-5的硅和铝的原子比为Si/Al=30~160。

[0021] 所述HZSM-5分子筛上负载有过渡金属元素。优选的,所述过渡金属元素为Ni、Mo、Fe、Co、Zn中的一种或多种,金属含量为0.1%~20wt%,进一步优选为1%~10wt%。

[0022] 在步骤(5)中,烷基转移反应器为固定床反应器,压力为0~6MPa;反应温度为300~550 $^{\circ}\text{C}$;液时体积空速为0.1~2.0 h^{-1} ;氢油比为500:1~2000:1。优选的,所述压力为2~5MPa,反应温度为350~450 $^{\circ}\text{C}$,时体积空速为0.5~1.5 h^{-1} ,氢油比为1000:1~1500:1。

[0023] 在烷基转移反应器中装填酸性分子筛催化剂,所述酸性分子筛催化剂为HZSM-5。所述HZSM-5的硅和铝的原子比为Si/Al=3~60。优选的,所述HZSM-5的硅和铝的原子比为

Si/Al=10~50。

[0024] 与现有技术相比,本发明具有以下优点:

[0025] (1)用萃取法代替蒸馏切割法对煤焦油进行分质,操作简便,降低了能耗;(2)甲醇对煤焦油中的单环芳烃具有较好的溶解度,同时对部分多环芳烃也有一定溶解性,有效利用了煤焦油中的芳潜和轻质芳烃资源;(3)甲醇便于运输和存储,在反应中作为氢源和部分碳源,节约了成本,并且副产物有氢气和烯烃,丰富产品种类;(4)相对于传统高压加氢过程,甲醇转化反应压力较低,并且有氢气产生,降低能耗;(5)烷基转移反应进一步转化多甲基苯,提高了BTX尤其是二甲苯产量。

附图说明

[0026] 图1是本发明提供的煤焦油生产BTX的反应流程和装置示意图;

[0027] 图2为实施例中萃取液的GC-MS图谱;

[0028] 其中,1-煤焦油;2-甲醇;3-萃取反应器;4-萃取液;5-萃余物;6-甲醇转化反应器;7-反应产物;8-气液分离器;9-气体产物;10-液体产物;11-气体分离器;12-烷烃;13-烯烃;14-氢气;15-分馏塔I;16-苯;17-甲苯;18-二甲苯;19-塔底流出液;20-高压泵;21-混合芳烃进料;22-烷基转移反应器;23-新氢;24-气体压缩机;25-高压氢;26-反应流出液;27-分馏塔II;28-循环氢气;29-多甲基苯。

具体实施方式

[0029] 下面结合具体实施例,对本发明做进一步描述,此处所描述的具体实施方式仅用于解释和说明本发明,并不能限制本发明。在本发明中说描述的端点和范围都不限于该范围或精确值,各个端点和端点之间,范围和范围之间以及精确值之间互相组合得到一个或多个新的范围和值,这些数值范围应当视为在本发明中公开。任何本行业的从业人员根据知识背景容易联想到的对于本发明的流程的改变,也应当包括在本发明保护范围之内。

[0030] 如图1所示,本实施例提供的煤焦油生产BTX的方法包括以下步骤:

[0031] S1、以Alfa Aesar公司的煤焦油1为原料,和甲醇2以质量比1:10混合,置于超声波反应器(萃取反应器3)中25℃处理30min,之后进行过滤分离得到萃取液4和萃余物5,煤焦油萃取比例为69.1%。萃取液4的GC-MS图谱如图2所示。

[0032] S2、萃取液4经200℃预热后送入甲醇转化反应器6,反应压力为常压,温度400℃,液时空速 1.2h^{-1} ,催化剂为负载NiO和MoO₃的HZSM-5(Si/Al=160),其中Ni和Mo含量为10wt%,摩尔比为1:1。在甲醇转化反应器6中,萃取液4在催化剂的作用下发生反应得到反应产物7,包括气体产物9和液体产物10,经过气液分离器8后分别进入气体分离塔(气体分离器11)和分馏塔I15。

[0033] S3、气体产物9在气体分离塔(气体分离器11)中分离得到包括氢气14、烯烃13和烷烃12的气体产品,液体产物10经过液体分馏塔I15分馏得到BTX产品(苯16、甲苯17、二甲苯18)和包含混合芳烃的塔底流出液19。

[0034] 其中,反应后的气体产物9和液体产物10分布如表1所示。

[0035] 表1. 甲醇转化后的气体产物9和液体产物10分布

| 液体产物 | 含量 wt% | 气体产物 | | 含量 vol% | |
|--------------------------------|--------|-----------------|--------------------------------|---------|-------|
| 苯 | 1% | 烯烃 | C ₂ H ₄ | 11.1% | 36.6% |
| | | | C ₃ H ₆ | 10.7% | |
| C ₄ H ₈ | 10.6% | | | | |
| C ₅ H ₁₀ | 4.2% | | | | |
| 甲苯 | 15.4% | 烷烃 | CH ₄ | 18.8% | 37.1% |
| 二甲苯 | 39.3% | | C ₂ H ₆ | 2.5% | |
| | | | C ₃ H ₈ | 7% | |
| 三甲苯 | 24.9% | | C ₄ H ₁₀ | 8.4% | |
| 四甲苯 | 9.4% | | C ₅ H ₁₂ | 0.4% | |
| | | H ₂ | | 21.3% | |
| 萘 | 6.7% | CO | | 4% | |
| 1-甲基萘 | 3.3% | CO ₂ | | 1.1% | |

[0037] S4、进料组成为表2所示的混合芳烃进料21经过高压泵20进入烷基转移反应器22，同时加入氢气：反应压力为3MPa，温度为380℃，氢油比为1500:1，液时空速为1h⁻¹。

[0038] S5、在烷基转移反应器22中，混合芳烃进料21在临氢气氛下发生烷基转移反应，反应流出液26进入分馏塔Ⅱ27，分馏得到反应产物：BTX产品（苯16、甲苯17和二甲苯18），未转化的多甲基苯29从塔底流出送入高压泵20进行循环，未反应的氢气（循环氢气）28从分馏塔Ⅱ27的塔顶分离送入气体压缩机24再循环。

[0039] 在HZSM-5 (Si/Al=75) 催化作用下反应产物的组成如表2所示。其中，混合芳烃进料中的甲苯为甲苯17；氢气为氢气14以及新氢23经气体压缩机24后形成高压氢25后送入到烷基转移反应器22。

[0040] 表2. 烷基转移反应器的混合芳烃进料21和产物分布

[0041]

| 含量wt% | 甲苯 | 二甲苯 | 丙苯 | 三甲苯 | 四甲苯 | 萘 | 1-甲基萘 | 联苯 |
|--------|-----|-----|------|-------|-------|-------|-------|------|
| 混合芳烃进料 | 30% | 0 | 0 | 39.7% | 14.9% | 10.5% | 5% | 0 |
| 反应产物 | 31% | 24% | 0.5% | 18.7% | 12.2% | 7.8% | 5.5% | 0.2% |

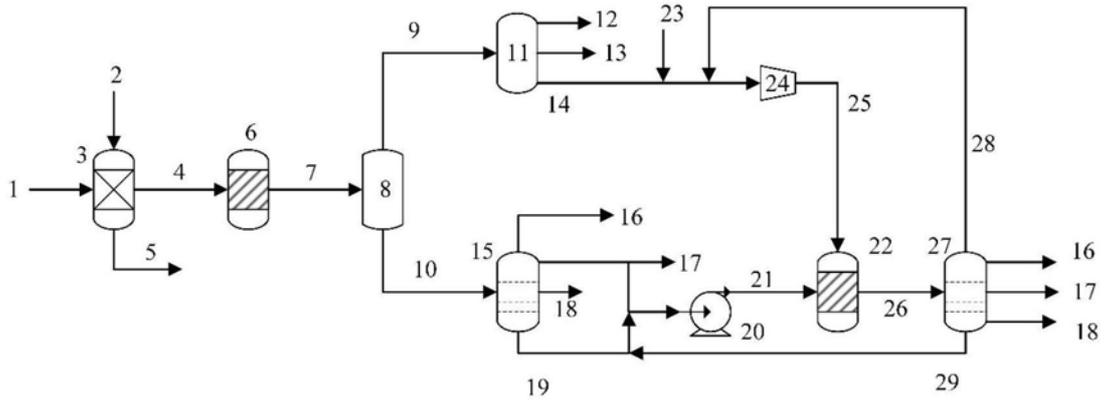


图1

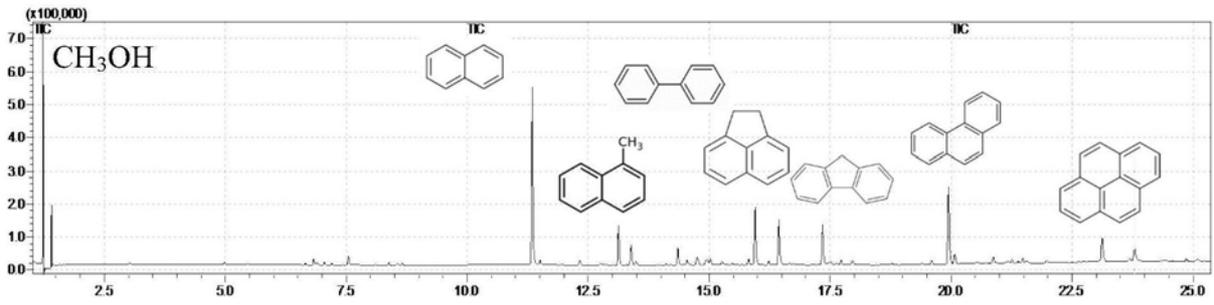


图2