

粗酚的间歇精馏分离模拟

秦飞飞^{1,2,3}, 熊杰明^{2,3*}, 孙培志^{1,2,3}, 韩世琳^{2,3}, 葛明兰^{2,3}

(1.北京化工大学化学工程学院,北京 100029;

2.燃料清洁化及高效催化减排技术北京市重点实验室,北京 102617;

3.北京石油化工学院化学工程学院,北京 102617)

摘要:以工业粗酚原料为研究对象,利用 Aspen Batch Modeler 对其进行间歇精馏分离过程模拟计算,物性方法选择 NRTL-RK,未知物性采用 UNIFAC 估算,在目标产物苯酚、邻甲酚、间甲酚的质量分数分别为 99.0%、96.0%、90.0%的前提下,分别考察了塔操作压力、理论板数、回流比、过渡馏分、杂质含量等多个因素对苯酚、邻甲酚、间对甲酚产品收率的影响情况。结果表明,塔板数增加、回流比增加均可以提高产品收率;操作压力减小会使苯酚的收率略微下降,而邻甲酚和间对甲酚的收率增加;过渡馏分的采集,可使组分的纯度和收率显著增加;中性油和吡啶等杂质的存在会导致产品质量和收率明显下降。模拟结果与现有工业化装置分离情况基本相符。

关键词:间歇精馏;粗酚;模拟

中图分类号: TQ523.5

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2017)09-0184-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2017.09.043

Simulation on batch distillation of crude phenol

QIN Fei-fei^{1,2,3}, XIONG Jie-ming^{2,3*}, SUN Pei-zhi^{1,2,3}, HAN Shi-lin^{2,3}, GE Ming-lan^{2,3}

(1.School of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China;

2.Beijing Key Laboratory of Fuels Cleaning and Advanced Catalytic Emission Reduction Technology,

Beijing 102617, China; 3.School of Chemical Engineering, Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing 102617, China)

Abstract: Aspen Batch Modeler is used to simulate the batch distillation separation process of industrial crude phenol. Taking NRTL-RK as property methods and using UNIFAC to estimate unknown properties, the effects of the operation pressure for tower, number of theoretical tower plate, reflux ratio, slop cut in batch distillation, impurities and other factors on the yields of phenol, *o*-cresol, *m*-cresol are investigated respectively under the the premise that the purity of the target products phenol, *o*-cresol and *m*-cresol are 99.0%, 96.0% and 90.0% separately. The results show that the increase of both the number of tower plates and reflux ratio can improve products' yields; the decrease of tower's operation pressure will decrease the yield of phenol slightly while increase the yields of *o*-cresol and *m*-cresol; the collection of slop cuts in batch distillation can improve the purity of the composition and yields significantly. The existences of neutral oils and pyridine can result in the significant decrease of quality and yield of products. The simulation results are basically consistent with the separation of existing industrial plants.

Key words: batch distillation; crude phenol; simulation

目前,粗酚市场行情比较低迷,价格很低,利润少;相比之下,粗酚下游产品——苯酚、邻甲酚、间对甲酚等产品行情则一直不错,利润空间较大^[1-4]。考虑到间歇精馏的灵活性,可以做一塔多用,即在 1 个塔内可完成不同组分的精馏分离,从而得到多个产品,因此,目前焦化行业上很多分离装置都是采用间歇精馏^[5-9]。由于目前对粗酚精馏分离方面的研究和报道非常少,在实际生产过程中存在各种各样的问题。为了项目产业化的需要,利用 Aspen Batch Modeler 模块对粗原料的间歇精馏分离过程进行详细模拟,对指导粗酚间歇精馏分离过程的设计和操

作有实际意义。

考虑到粗酚的实际分离过程中面临着理论板数、回流比大小、操作压力、杂质含量等多个参数的选择和优化问题^[10-15],结合目前酚类产品的市场行情,设定产物苯酚、邻甲酚、间对甲酚的产品质量分数分别为 99.0%、96.0%、90.0%的前提下,模拟上述因素对间歇精馏分离过程中产品收率的影响情况,目前尚未见这方面的报道。

1 原料组成

原料来源于某焦化企业的中低温焦油,将原料

经过溶剂萃取处理后可得到粗酚,并对得到的粗酚进行 GC-MS 分析,结果如表 1 所示。

表 1 煤焦油副产品粗酚的成分及组成

物质名称	停留时间/min	沸点/°C	质量分数/%
苯酚	5.7	181.84	23.3
邻甲酚	7.3	191.00	17.2
间(对)甲酚	7.9	202.28	34.4
2-乙基苯酚	9.0	204.52	1.4
2,6-二甲基苯酚	9.9	201.07	2.4
2,4-二甲基苯酚	10.4	210.98	6.7
2,5-二甲基苯酚	10.5	211.18	3.5
2,3-二甲基苯酚	11.2	216.92	3.3
4-乙基苯酚	11.1	217.99	6.6
3,5-二甲基苯酚	11.8	221.74	1.2

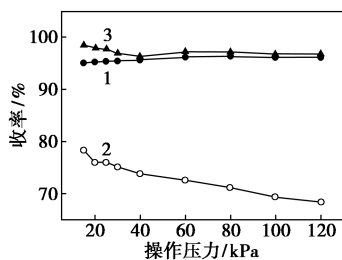
与普通碱洗脱酚所得到的粗酚相比,上述原料不含任何精馏后的釜底残渣,因此在实际精馏模拟过程中,当塔顶得到间对甲酚之后,釜底的残留物均视为二甲酚,这与现有工业上的一些操作有所区别。

考虑到粗酚体系中所有物质都是极性物质,因此物性方法采用 NRTL^[16-17],并采用 UNIFAC 估算缺失的参数。

2 结果与讨论

2.1 操作压力的影响

精馏塔的操作压力不仅会影响精馏塔温度,同时还会影响精馏的分离效果。设定塔板数为 100 (不含再沸器与冷凝器),回流比 20 的情况下,不同操作压力下各组分的收率如图 1 所示。



1—苯酚;2—邻甲酚;3—间甲酚

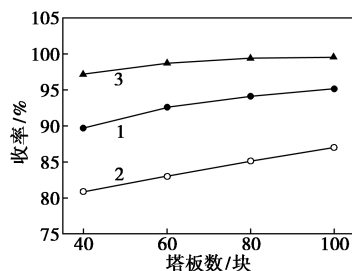
图 1 操作压力对收率的影响

根据图 1 可以知道,随着压力的增加,苯酚的收率增加,但邻甲酚和间甲酚的收率却在减小。因为常压下,苯酚、邻甲酚、间甲酚沸点分别为 181.8、191.0、202.3°C。在低压下,苯酚和邻甲酚的沸点比较接近,而邻甲酚和间甲酚的沸点相差较大,与在常

压下的沸点差基本相等,都为 11°C 左右。所以在低压条件下,蒸馏苯酚的过程中可能会夹带出一些邻甲酚从而使得苯酚的收率降低。随着压力的增加,苯酚和邻甲酚之间的沸点差增大,苯酚收率增加,但是增加幅度不大。操作压力的减小会使各酚类化合物的沸点降低,从而避免了酚类化合物的聚合。应综合两方面的因素确定最适宜的塔压。本文中根据生产实际经验,选择操作压力为 15 kPa,并且以下的分析中操作压力均为 15 kPa。

2.2 塔板数的影响

对精馏塔来说,理论级数的不同,分离效果也会不同,产品收率也会不同,设定操作压力 15 kPa,回流比 20,塔板数对收率的影响如图 2 所示。



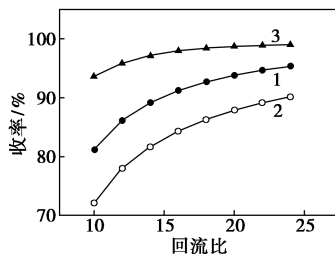
1—苯酚;2—邻甲酚;3—间甲酚

图 2 塔板数对收率的影响

对于精馏塔,塔板数的增加意味着理论级数的提高,从而提高了分离效果。模拟过程中发现,当塔板数为 20 块板时,各目标产物的纯度都达不到要求。由图 2 可知,随着塔板数的增加,目标产物的收率均在增加,但塔板数的增加也意味着投资成本和运行成本的增大,所以塔板数的选择也应需要综合考虑产品质量、设备投入、经济效益、工业上实际能达到的理论板数等各方面的因素。最终选择为 100 块板,后续模拟中塔板数均为 100。

2.3 回流比的影响

回流比对分离效果有较大影响。根据经验,假定回流比在 10~25,模拟各组分的收率情况,结果如图 3 所示。



1—苯酚;2—邻甲酚;3—间甲酚

图 3 回流比对收率的影响

根据图 3 可以看出,随着回流比的增加,目标产物的收率均在增加,这是因为间歇精馏是个动态过程,在精馏过程中塔釜各组分的组成均会不断降低,回流比增大能够保证塔顶采出液的纯度达到要求,但对间歇精馏来说,回流比增大也意味着精馏时间将延长,设备处理能力降低,能耗也相应增加。回流比的选择应综合塔自身设备的因素及目标产品的因素来确定最佳回流比。回流比 10 的时候就可以达到工业要求,故后续模拟中回流比均选择 10。

2.4 过渡馏分的影响

由于间歇精馏属于动态累计过程^[18],每个组分因为沸点的不同,依次从塔顶馏出,因此在 2 个相邻组分之间会存在过渡馏分,过渡馏分的累积会使精馏塔的处理量加大,能耗升高。下面考虑过渡馏分对纯度及收率的影响。

固定塔板数 100,操作压力 15 kPa,回流比 10,讨论有无过渡馏分对各组分纯度及收率的影响,结果如表 2、表 3 所示。

表 2 无过渡馏分时的影响

	苯酚	邻甲酚	间甲酚
质量分数/%	99.0	82.0	90.0
收率/%	85.1	97.8	97.0

注:苯酚和邻甲酚之间的过渡馏分采集条件是冷凝器中苯酚的质量分数从高到低降为 35%;邻甲酚和间甲酚的过渡馏分采集条件是冷凝器中间甲酚的质量分数从低到高升到 35%。

表 3 有过渡馏分的影响

	苯酚	邻甲酚	间甲酚
质量分数/%	99.0	96.0	90.0
收率/%	85.1	96.9	98.5

对比表 2 和表 3 可知,过渡馏分的采集不仅会影响组分的纯度也会影响组分收率。当不采集过渡馏分时,邻甲酚质量分数达不到 96% 的指标,最大只有 82.0%。有过渡馏分时各组分不仅能达到纯度要求,而且收率也达到较高水平。这是因为虽然各组分的沸点均不相同,但随着苯酚的逐渐馏出,邻甲酚也会随着苯酚的馏出而馏出,此时塔顶的馏出物无论是收集到苯酚的采集罐或是邻甲酚的采集罐均会导致纯度和收率的降低。所以在工业应用中应增加过渡馏分的采集罐。

2.5 杂质含量的影响

上述模拟过程中并没有考虑杂质的存在。在实

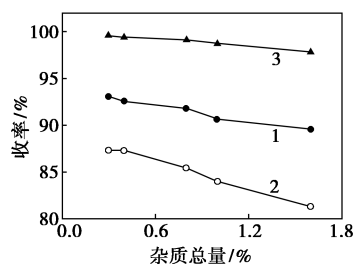
际生产过程中粗酚的产品纯度会有波动,因此需考虑杂质对目标产物的影响。

根据对粗酚原料的质谱分析确定所存在的中性油和吡啶类如表 4 所示。存在所示杂质的情况下,若仍按原来的模拟条件,则苯酚的质量分数最大只能达到 98.17%,这是因为茛和苯酚的沸点非常接近,在精馏初期,茛和苯酚形成共沸物一起从塔顶馏出,从而使苯酚纯度降低。为解决该问题,在采集苯酚之前增加一过渡采集器,以此来收集苯酚和茛的混合物。杂质中各物质含量如表 4 所示。

表 4 不同含量杂质中各组分的质量分数 %

杂质名称	杂质质量分数				
茛	0.40	0.30	0.20	0.10	0.05
萘	0.40	0.30	0.20	0.10	0.05
4-甲基吡啶	0.20	0.10	0.10	0.05	0.05
吡啶	0.20	0.10	0.10	0.05	0.05
喹啉	0.20	0.10	0.10	0.05	0.05
2-甲基吡啶	0.20	0.10	0.10	0.05	0.05
杂质总量	1.60	1.00	0.80	0.40	0.30

固定回流比为 10,塔压 15 kPa,塔板数为 100,分别考察不同含量杂质对目标产物收率的影响,结果如图 4 所示。

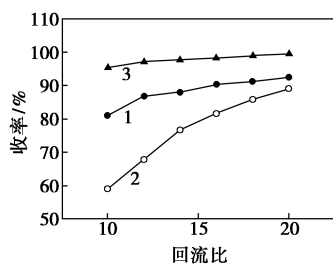


1—苯酚;2—邻甲酚;3—间甲酚

图 4 杂质总量对目标产物收率的影响

从图 4 中可以看到,杂质的引入会对苯酚、邻甲酚、间甲酚的收率均造成影响,且随着杂质含量的增加,苯酚、邻甲酚、间甲酚的收率都在减小,但是对苯酚的影响最大。主要原因是茛与苯酚形成共沸,为使目标产物的质量分数达到 99%,必然会导致过渡馏分的采集增加,使之损耗掉一部分苯酚,从而使苯酚收率降低。

固定塔压 15 kPa,塔板数为 100,压降 15 kPa,分别考察在总杂质质量分数为 1.6% 时不同回流比对目标产物收率的影响,结果如图 5 所示。



1—苯酚;2—邻甲酚;3—间甲酚

图5 杂质存在时回流比对目标产物收率的影响

由图5可知,杂质存在时,回流比的影响和无杂质时的影响相同,都是随回流比的增大而收率增加。但杂质的引入会使收率明显降低,如回流比为10时,有杂质的情况下邻甲酚的收率59.1%,远小于无杂质时的收率72.2%。其主要原因是杂质的引入必然要求增加过渡馏分,以保证产品纯度的要求,从而降低了收率。根据图5也可以知道杂质存在时最佳的回流比为14,因为此时苯酚、邻甲酚和间甲酚的收率都达到工业要求。

2.6 模拟结果与生产实际装置的对比

根据上述回流比、过渡馏分、杂质含量等因素的影响情况,与内蒙某精细化工公司的间歇精馏装置的实际操作状况进行了一段时间的跟踪和对比,发现上述因素的影响规律与本文中的模拟结果基本一致,说明模拟结果基本可信。

3 结论

利用 Aspen Batch Modeler 流程模拟软件,对来自中低温焦油的粗酚间歇精馏分离工艺进行了模拟,得出如下结论。

(1)操作压力减小会使邻甲酚和间对甲酚的收率增加,而苯酚的收率稍有下降。

(2)理论板数增加对提高过程收率有利,理论板数为100时,即能达到产品质量要求,工业上也完全可以实现。

(3)回流比对分离效果有较大影响,回流比增加能显著提高产品质量和收率;根据模拟结果及各种因素考虑,最佳回流比确定为10。

(4)过渡馏分的采集不仅影响组分的纯度,也影响组分收率;要保证产品质量则必须采集过渡馏分。

(5)粗酚原料中有质量分数1.60%的杂质存在时最佳回流比为14。

(6)模拟结果与现有工业化装置分离情况基本相符。

参考文献

- [1] 孙鸣,刘巧霞,王汝成.陕北中低温煤焦油馏分中酚类化合物的组成与分布[J].中国矿业大学学报,2011,40(4):622-627.
- [2] 任洪凯,邓文安,李传.中/低温煤焦油酚类化合物的组成研究[J].煤炭转化,2013,36(2):67-70.
- [3] 姜金华,王勇.从煤焦油酚水中回收粗酚的研究[J].煤炭技术,2002,21(1):36-37.
- [4] 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.
- [5] 陈小波.煤焦油蒸馏分离系统的模拟与优化[D].天津:天津大学,2009.
- [6] 白鹏,张健,姜志.间歇精馏新型操作方式的研究进展[J].化学工业与工程,2000,17(4):226-230.
- [7] 杨志才.化工生产中的间歇过程[M].北京:化学工业出版社,2001.
- [8] 刘家祺.分离过程与技术[M].天津:天津大学出版社,2001.
- [9] 晋正茂.多组分物系间歇精馏的模拟研究[D].厦门:华侨大学,2006.
- [10] Sundaram S, Evans L B. Synthesis of separations by batch distillation [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1993,32(3):500-510.
- [11] Li P, And H A G, Wozny G. Optimization of a semibatch distillation process with model validation on the industrial site [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1998,37(4):1341-1350.
- [12] Mujtaba I M, Macchietto S. Simultaneous optimization of design and operation of multicomponent batch distillation column—single and multiple separation duties [J]. Journal of Process Control, 1996,6(1):27-36.
- [13] Logsdon J S, Biegler L T. Accurate determination of optimal reflux policies for the maximum distillate problem in batch distillation [J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 1993,4(4):692-700.
- [14] Noda M, Kato A, Chida T. Optimal structure and on-line optimal operation of batch distillation column [J]. Computers & Chemical Engineering, 2001,25(1):109-117.
- [15] Diwekar U M, Malik R K, Madhavan K P. Optimal reflux rate policy determination for multicomponent batch distillation columns [J]. Computers & Chemical Engineering, 1987,11(6):629-637.
- [16] 白效言,曲思建,王利斌.低温热解煤焦油粗酚精馏的初步研究与模拟计算[J].煤炭学报,2011,36(4):659-663.
- [17] Vetere A. NRTL equation as a predictive tool for vapor-liquid equilibria [J]. Fluid Phase Equilibria, 2004,218(1):33-39.
- [18] Jain S, Kim J K, Smith R. Operational optimization of batch distillation systems [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012,51(16):5749-5761. ■