

CO₂ 酸化酚钠生产粗酚的过程控制研究

熊耀¹, 徐娟娟^{1*}, 许高洁², 韦凤密³, 徐峰¹

(1.北京中科康仑能源科技有限公司, 北京 102627; 2.中国科学院过程工程研究所, 北京 100089;
3.北京赛科康仑环保科技有限公司, 北京 100088)

摘要: CO₂ 酸化工艺是酚钠酸化的主流工艺, 通过在小型酚钠酸化塔中模拟实际工业生产过程, 重点考察反应温度、通气量对酸化过程的影响, 研究反应终点的判断依据以及生产过程中可能出现的堵塞问题和应对方法。实验表明, 温度变化与酸化反应速率成正比, 90°C 时能更快达到反应终点; 在 CO₂ 通气量为理论值 150% 时基本上能达到较好的反应效果, 过量的 CO₂ 并不能明显提高反应效率; 酚钠酸化过程伴随着 pH 值的下降, 当 pH 接近 9.5 时即可作为反应终点, pH 低于 9.3 开始出现结晶堵塞现象, 不利于塔器正常运行。控制反应的 pH 值和提高 CO₂ 进气口温度有利于降低塔体的堵塞。

关键词: 酚钠; CO₂; 酸化; 粗酚; 过程控制

中图分类号: X703

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2024)S1-0253-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.S1.046

Study on process control of production of crude phenol by CO₂ acidification of sodium phenolate

XIONG Yao¹, XU Juan-juan^{1*}, XU Gao-jie², WEI Feng-mi³, XU Feng¹

(1. Beijing Zhongke Kanglun Energy Technology Co., Ltd., Beijing 102627, China;

2. Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100089, China;

3. Beijing Cycle Columbus Environmental Science and Technology Co., Ltd., Beijing 100088, China)

Abstract: CO₂ acidification process represents the mainstream process for sodium phenol acidification. Through simulating the actual industrial production process in a small sodium phenol acidification tower, the influences of reaction temperature and ventilation on the acidification process is investigated. The judgment basis of the reaction endpoint, and the possible blockage problems in the production process and the countermeasures are studied. Experiment shows that the temperature change is proportional to the speed of acidification reaction, and the reaction end point can be reached faster at 90°C. When the CO₂ ventilation is 150% of the theoretical one, the reaction can achieve high efficiency, but excess CO₂ cannot improve the reaction efficiency significantly. Sodium phenol acidification process is accompanied by a decrease in pH value. The reaction endpoint can be determined when the pH is close to 9.5. When the pH is lower than 9.3, the phenomenon of crystallization tower plugging appears, which is not conducive to the normal operation of the tower. Controlling the reaction pH value and increasing the temperature of CO₂ inlet are conducive to reducing the tower block.

Key words: sodium phenol; carbon dioxide; acidification; crude phenol; process control

工业中采用碱洗处理富酚有机相的工艺无法直接获得粗酚产品, 需要对产生的酚钠通过酸化的方式获得粗酚^[1-2], CO₂ 酸化酚钠在经济性和后续废弃物的处理上具有显著优势, 一方面, 煤化工企业很容易从烟道废气中获得 CO₂, 该工艺可以降低碳排放^[3]; 另一方面, 酸化后的产物碳酸钠再用 CaO 苛化反应后还可以获得 NaOH 碱液循环使用, 不仅解决了酚钠酸化过程中产生无机盐废水的处理问题, 同时回收 NaOH 提高了经济价值^[4]。尽管 CO₂ 酚钠酸化工艺在 20 世纪 70 年代已经工业化, 但关于 CO₂ 酸化酚钠的相关研究却鲜有报道, 特别是 CO₂ 酚钠酸化反应过程中的控制参数、影响因素的相关

数据极度缺乏, 已建成的 CO₂ 酚钠酸化系统的管理方式也呈现粗犷化形式^[5-6]。基于以上所述原因, 通过构建酚钠酸化小试装置, 连续进料模拟实际 CO₂ 酚钠酸化处理工艺过程, 探索酚钠 CO₂ 酸化过程中反应温度、水相溶液 pH、酚钠类型对于粗酚回收率的影响规律, 优化酚钠酸化塔的操作参数, 形成 CO₂ 酚钠酸化反应体系的控制策略, 为酚钠酸化工业化运行提供依据, 对提高粗酚的品质和转化率意义重大。

1 材料与试剂

氢氧化钠、苯酚(分析纯, 北京化工厂), 邻甲

收稿日期: 2024-01-23; 修回日期: 2024-04-29

作者简介: 熊耀(1986-), 男, 硕士, 工程师, 研究方向为煤化工污水处理, yxiong@skkl.com; 徐娟娟(1991-), 女, 硕士, 工程师, 研究方向为污水处理与资源化利用, 通讯联系人, 18010478485, 1043588283@qq.com。

酚、间甲酚、对甲酚、邻苯二酚、间苯二酚、对苯二酚(分析纯,国药集团化学试剂有限公司),高纯水(实验室自制),CO₂(纯度 99%)。

2 实验方法

2.1 水质测定

用重铬酸钾法测定化学需氧量(COD),用上海雷磁 PHS-3C pH 计检测 pH 值,参照行业标准 SL 83—1994《碱度(总碱度、重碳酸盐和碳酸盐)的测定》检测酚钠酸化过程中水相溶液 Na₂CO₃ 和 NaHCO₃ 的含量。

2.2 酚钠酸化工业模拟小试实验设计

为了验证实验结果,确保实验数据的可重复性、可操作性、可实现性等,制作一个小型的酚钠酸化塔,按照实验结论模拟实际工业生产过程进行连续酸化实验,进一步优化了控制参数,为工业化运行提供参考依据。酚钠酸化塔规格参数:材质:碳钢 Q235;有效内径:40 mm;有效高度:500 mm;结构类型:填料塔;加热方式:水浴夹套;蠕动泵:智能分配型蠕动泵,流量 0~1 140 mL/h。

酚钠酸化塔采用常规的气液逆流接触反应,CO₂ 从下部通入,酚钠从顶部通入,经过分布器及内部填料后液体自上而下、气体自下而上逆流接触传质传热并反应。连续进料、连续出料,反应产物从塔底排出,油相(酚)和水相(碳酸钠/碳酸氢钠)自然分层,检测水相溶液的 pH 判断反应终点。

实验一:每次取酚钠溶液 500 mL,在进料量和通气量不变的条件下分别在 70℃、80℃、90℃ 进行酸化反应。料液从塔顶通入,进料流量 22 mL/min,

CO₂ 从塔底通入,进料流量 160 L/h,保证 CO₂ 足量且流量不变。当 500 mL 酚钠全部反应完并从塔底收集到全部的反应产物后,检测水相溶液的 pH、密度和 COD。若反应不完全再按照第一轮的反应条件进行第二轮次的反应,依次循环,直至反应产物分层,得到足量的酚产物。实验过程中持续观察实验现象,反应产物的反应程度。通过该实验确定反应时间、验证反应终点 pH 控制等。

实验二:取一定量的酚钠溶液,按照一定的进料量和回流量从塔顶进料,按照进料量理论值的 150% 或 200% 从塔底部通入 CO₂。当系统运行稳定后开始连续进料、连续出料,模拟工业运行状态,通过调整进料量、回流量和通气量保证出料 pH 值稳定在 9.3~9.8。通过该试验验证以反应产物水相的 pH 值作为反应终点判断和控制依据的可行性和可操作性。

3 结果与分析

3.1 反应温度对酚钠酸化的影响

按照酚钠酸化塔实验一的方法进行多轮次反应直至反应产物分层,得到酚产物。根据塔有效容积以及进料流量计算在塔内反应的停留时间,若考虑塔内停留时间不少于 30 min,则最大进料量约为 22 mL/min。因此,控制进料量为 22 mL/min,通气量不作控制(过量),但实际运行时从进料到出料时间只有不到 2 min,停留时间不够,酚钠不能充分反应,需要循环多轮次反应才能保证反应完全^[7]。70℃、80℃、90℃ 酸化反应试验数据如表 1、表 2、表 3 和图 1 所示。

表 1 70℃条件下酚钠酸化塔模拟酸化实验

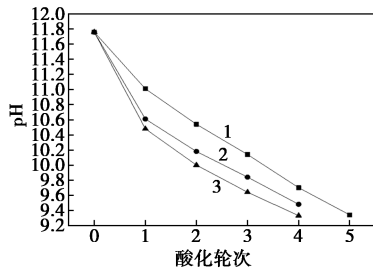
循环轮次	温度/℃	进料流量/(mL·min ⁻¹)	CO ₂ 通气量/(L·h ⁻¹)	pH	油相体积/mL	水相体积/mL	水相 COD/(mg·L ⁻¹)	备注
第一轮				11.01				不分层
第二轮				10.54				不分层
第三轮	70	22	160	10.14				不分层
第四轮				9.70	106	366	157720	进气口堵塞
第五轮				9.34	92	369	106240	

表 2 80℃条件下酚钠酸化塔模拟酸化实验

循环轮次	温度/℃	进料流量/(mL·min ⁻¹)	CO ₂ 通气量/(L·h ⁻¹)	pH	油相体积/mL	水相体积/mL	水相 COD/(mg·L ⁻¹)	备注
第一轮				10.61				不分层
第二轮				10.18				不分层
第三轮	80	22	160	9.84	142	322	173380	
第四轮				9.48	112	336	106560	进气口堵塞

表3 90℃条件下酚钠酸化塔模拟酸化实验

循环轮次	温度/℃	进料流量/(mL·min ⁻¹)	CO ₂ 通气量/(L·h ⁻¹)	pH	油相体积/mL	水相体积/mL	水相 COD/(mg·L ⁻¹)	备注
第一轮				10.48				不分层
第二轮				10.00				不分层
第三轮	90	22	160	9.64	116	302	98420	
第四轮				9.33	102	282	81560	进气口堵塞



1—70℃; 2—80℃; 3—90℃

图1 不同温度条件下酸化 pH 变化规律

从表1、表2、表3可以看出,初始反应的500 mL酚钠溶液在反应中体积会有所损失,而且随着温度的升高损失量变大,蒸发损失应该是主要因素^[8]。蒸发损失的增大同时导致碳酸钠盐溶液浓度升高,盐析效应导致有机物含量降低,COD降低^[9]。由图1可知,在进料量和通气量不变的情况下,不同温度条件下酸化 pH 变化趋势类似,随温度的升高,酸化反应速率有所提高,90℃时能更快达到反应终点。

3.2 通气量对酚钠酸化的影响

为了提高塔的运行效率和反应效率,通过回流增大液相在塔中的分布面积^[8]。按照酚钠酸化塔实验二的方法连续进料、连续出料,模拟工业运行状态,通过调整进料量、回流量和通气量保证出料 pH 值稳定在 9.3~9.8。试验运行数据如表4所示。

表4 酸化塔连续稳定运行数据记录

温度/℃	进气量/(L·h ⁻¹)	回流量/(mL·min ⁻¹)	pH 稳定值	进料量/(mL·min ⁻¹)
70	33.6(200%)	120	9.3~9.8	10
	24.0(150%)	240	9.3~9.8	12
	30.0(150%)	360	9.3~9.8	15
90	24.0(150%)	120	9.3~9.8	12
	32.4(150%)	240	9.3~9.8	16
	32.4(120%)	360	9.3~9.8	20

首先,试验运行过程中通过检测出料的 pH 变化很容易判断酸化反应效果,对进料量进行微调后也很容易控制和保持出料 pH 的稳定^[10]。通过表4

数据分析可知,提高反应温度,可以适当提高反应效率、缩短反应时间。另外,在通气量为理论值 150% (根据进料量计算)时基本上能达到较好的反应效果,过量较多的 CO₂ 并不能明显提高反应效率^[11]。

3.3 反应终点的判断及控制

为了对不同 pH 条件下的废碱液进一步了解,对原始 pH=9.9 的废碱液分别通入不同量的 CO₂, 分别调整废碱液的 pH=9.6、9.3、9.0、8.7。连续运行过程中对出料取样静置分层后检测下层水相 pH 可以方便快捷地判断酸化反应效果。不同 pH 条件下的废碱液 COD 的变化如表5所示。

表5 不同 pH 条件下的废碱液 COD

pH	水相 COD/(mg·L ⁻¹)	结晶情况
9.9	147480	无结晶
9.6	120400	无结晶
9.3	83680	少量结晶
9.0	108360	大量结晶,堵塞了分液装置下部
8.8	115880	大量结晶,堵塞了分液装置下部

实验表明,酚钠酸化反应初始阶段溶液澄清、不分层,运行一段时间后很快出现乳化、浑浊现象,此时溶液 pH 约为 9.7~9.8,继续运行过程中 pH 逐渐下降,当 pH 接近 9.5 时即可作为反应终点。如果 pH 继续降低至小于 9.3,碱液冷却至室温后开始出现结晶,pH 继续降低至小于 8.8 时,在 70℃ 运行时开始出现结晶^[10]。在正常运行时控制 pH 尽量接近 9.5,运行过程中 pH 的变化并不快,很容易通过进料量和通气量进行调整^[12]。

3.4 酸化塔堵塞及清洗方法

用 pH=9.5 的废碱液 70℃ 条件下连续循环运行 48 h,拆卸酸化塔检测没有出现结晶堵塞情况。用 pH=8.7 的废碱液循环时发现,原本瓶底部出现的结晶,循环一段时间后结晶物消失了,pH 增大至 9.1。分析原因应该是在 70℃ 条件下碳酸氢钠分解成了碳酸钠。因此,在正常操作温度、非极端条件下,塔结晶堵塞的风险并不大^[13]。

由于试验用的酸化塔是水浴加热,CO₂ 进气口温度较低,运行过程中进气口容易堵塞,特别是当液位控制超过进气口时,容易发生废碱液倒灌,引起堵塞。后来将 CO₂ 进行预热,但预热效果有限,进气口温度仍然较低,不过堵塞问题明显得到改善^[14]。如果不可避免地发生了堵塞,其结晶物主要为 NaHCO₃,用热水浸泡或循环冲洗即可^[15]。

4 结论

通过工业模拟试验确定酚钠酸化过程控制参数,研究结果显示,不同反应温度条件下 pH 值变化规律一致,温度越高酸化速率越快;通气量对反应效率的影响不是很明显,随着通气时间的延长,塔器中溶液 pH 降低,但在 pH>10 之前溶液不分层,当溶液 pH 从 10 降至 9.75 的过程中酚类迅速析出,而当 pH 继续降低至 9.5 以下时,逐渐开始结晶;工业生产运行反应终点 pH 值宜控制在 9.3~9.8;反应温度的升高能抑制 NaHCO₃ 的结晶,提高 CO₂ 进气口温度可以有效降低塔体的堵塞。

参考文献

- [1] 李焕新,李雪平,沈乐,等.煤气化副产物粗酚的初步研究与模拟计算[J].现代化工,2014,34(5):157-160.
- [2] 吴限,韩洪军,方芳.高酚氨煤化工废水处理创新技术分析[J].中国给水排水,2017,33(4):26-32.
- [3] 汪高春,卢元俭,胡定华.用烟道废气代替硫酸分解酚盐[J].燃料与化工,2001,32(3):152.
- [4] 刘静颖,贾阳杰,杨凤玲,等.燃煤电厂脱硫废水零排放预处理工艺研究进展[J].无机盐工业,2023,55(12):12-25.
- [5] 左仲美.高浓度 CO₂ 酸化酚钠制粗酚顺利投产[J].安徽化工,1983,(2):75.
- [6] 秦飞飞,熊杰明,孙培志,等.粗酚的间歇精馏分离模拟[J].现代化工,2017,37(9):184-187.
- [7] 曹宏斌,许高洁,宁朋歌,等.酚油共萃协同解毒技术及其在煤化工高浓废水中的应用[J].过程工程学报,2019,19(S1):81-92.
- [8] 李一冰, Ali J, Aimal K, 等.负载型铜钴氧化物协同催化 H₂O₂/HCO₃⁻降解苯酚[J].催化学报,2016,37(6):963-970.
- [9] 钱宇,周志远,陈赞,等.煤气化废水酚氨分离回收系统的流程改造和工业实施[J].化工学报,2010,61(7):1821-1828.
- [10] Gai H, Feng Y, Lin K, *et al.* Heat integration of phenols and ammonia recovery process for the treatment of coal gasification wastewater[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 327: 1093-1101.
- [11] 麦子豪.煤气化高浓酚氨污水处理过程工艺设计与节能优化[D].广州:华南理工大学,2016.
- [12] 刘文昭,许高洁,董强,等.煤化工废水中二元酚处理方法的研究进展[J].过程工程学报,2018,18(2):232-240.
- [13] 张小宝,孙宝平,付进.基于模糊控制的粗酚生产装置改造[J].煤化工,2022,50(5):98-100.
- [14] 徐大鹏.低温煤焦油中低级酚的精制研究[D].青岛:中国石油大学(华东),2021.
- [15] 赵永红,张力明,张胜利,等.中油碱洗酚钠中酚含量降低的原因分析及解决措施[J].河北工业科技,2012,29(5):311-313. ■
- [8] 于亚兰,邸明伟.玉米秸秆木质素的去甲基化改性研究[J].现代化工,2020,40(7):109-112.
- [9] 李雪娜.空心碳球的可控制备及其在 CO₂ 吸附领域的研究[D].北京:北京工业大学,2016.
- [10] 罗彩秀.基于多孔碳材料负载银纳米粒子过氧化氢传感器的构建及应用[D].兰州:西北师范大学,2022.
- [11] 叶银坚.石墨烯基多级纳米复合材料的构建及其电化学应用研究[D].南昌:江西师范大学,2014.
- [12] 陈瑞雪.石墨烯-无机纳米复合材料的制备及在电化学传感器中的应用[D].长春:吉林大学,2015.
- [13] 宋洁琼.基于纳米镍氧化物自支撑电极构建的无酶葡萄糖传感器[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2021.
- [14] 龚志远.基于 Mn_{0.5}Cd_{0.5}S 固溶体光催化复合材料的合成及其性能研究[D].新乡:河南师范大学,2023.
- [15] 蔡奕康,陈才,庞峰飞,等.基于不同还原剂体系银粉的可控制备[J].无机化学学报,2014,30(6):1339-1344.
- [16] 李永霞.几种新型微纳材料的合成及其光催化性能研究[D].太原:山西大学,2022.
- [17] 陆斌,李辉,张日方,等.高活性铈银介孔复合抗菌剂的制备[J].中国稀土学报,2008,(1):125-128.
- [18] Li B. Progress on synthesis and applications of porous carbon materials[J]. International Journal of Electrochemical Science, 2020, 15(2):1363-1377.
- [19] 孔妍妍,张熊,安亚斌,等.MOF 衍生多孔碳基材料的制备及其在锂离子电池负极中的应用进展[J/OL].储能科学与技术,1-13 [2024-07-06]. <https://doi.org/10.19799/j.cnki.2095-4239.2024.0050>.
- [20] 阳志高,易富饶,隆坤明,等.黑面包实验废弃物催化乙酸乙酯合成的探究[J].化学教与学,2011,1:72-73. ■

(上接第 252 页)