

煤气化粗酚中低级酚的分离研究

李焕新, 梁淑琴, 张丹, 李惠萍*

(郑州大学化工与能源学院, 河南 郑州 450001)

摘要: 针对煤气化粗酚组成特点设计并搭建了粗酚预处理装置(1[#]塔)和苯酚与甲酚分离装置(2[#]塔), 同时进行了物料衡算。实验考察了回流比 R 对产品质量的影响。结果表明, 当 $R=5\sim 7$ 时, 可回收约 75%、质量分数高达 99.8% 的苯酚; 当 $R=9\sim 10$ 时, 获得甲酚质量分数 87% 的产品, 回收率约为 57%。然后以甲酚为原料, 采用单因素实验考察了主要工艺参数对尿素络合法分离 3-甲基苯酚的质量分数及回收率的影响。结果表明, 在 $n(\text{尿素}):n(3\text{-甲基苯酚})=1.43:1$, $V(\text{溶剂}):V(\text{混酚})=3.5:1$, 络合反应温度为 90°C , 反应时间 60 min 和终止析出温度为 -15°C , 结晶时间 100 min 条件下, 3-甲基苯酚回收率约为 55%, 质量分数达 97% 以上。最后, 采用溴化钙络合法调节尿素络合法获得的滤液中 3-甲基苯酚和 4-甲基苯酚的比例 2:1, 以循环采用尿素络合法提高 3-甲基苯酚的回收率。结果显示, 当 $n(\text{CaBr}_2):n(4\text{-甲基苯酚})=0.6:1$, 反应 6 h 时, 最终可使 3-甲基苯酚的总回收率提高至 70%。

关键词: 煤气化粗酚; 苯酚; 3-甲基苯酚; 分离

中图分类号: TQ243.1.2

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)10-0150-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.10.037

Study on separation of low-carbon phenols from coal gasification by-products

LI Huan-xin, LIANG Shu-qin, ZHANG Dan, LI Hui-ping*

(School of Chemical Engineering and Energy, Zhengzhou University, Zhengzhou 210094, China)

Abstract: The pretreater (the 1[#] tower) and the separation tower for phenol and cresols (the 2[#] tower) are designed and built on the basis of the composition characteristics of crude phenols. The material balance is carried out. The influence of the reflux ratio (R) on the quality of the products is studied. The results show that when $R=5\sim 7$, the recovery of phenol is about 75% but the purity is as high as 99.8%. When $R=9\sim 10$, the content of cresols is 87%, and the recovery is about 57%. Then using the cresols as raw material, the influence of the main process parameters on the purity and recovery of 3-methyl phenol are studied with urea complex method by using the single factor experiment. The recovery of 3-methyl phenol is 55% and the purity is above 97% under the following conditions: 1.43:1.0 of the molar ratio of urea to 3-methyl phenol, 3.5:1.0 of the volume ratio of solvent to 3-methyl phenol, 90°C of the complex reaction temperature, 60 minutes of reaction time and -15°C of the termination of the precipitation temperature. Finally, the calcium bromide (CaBr_2) is used as complexing agent and reacts with 4-methyl phenol to adjust the ratio of 3-methyl phenol to 4-methyl phenol in the filtrate from the process of the urea complex method to 2:1. When the molar ratio of CaBr_2 to 4-methyl phenol is 0.6, the reaction time is above 6 hours, the content of 3-methyl phenol in the filtrate can be increased up to 50%. The total recovery rate can be up to 70%.

Key words: coal gasification crude phenols; phenol; 3-methyl phenol; separation

在采用先进的德国鲁奇(Lurgi)加压煤气化工艺生产城市煤气过程中, 会产生大量副产物粗酚^[1]。存在成分复杂、杂质量多、有特殊难闻异味、对周围环境造成严重污染等问题。同时由于酚类同系物沸点差别小、极性大, 导致分离困难、成本高, 多年来只能简单处理, 低价出售。这样不仅降低了一次能源的利用率, 还会对环境造成严重污染, 对煤化工行业的可持续发展造成严重阻碍^[2-3]。由于石油资源越来越紧缺, 国家对煤炭的综合利用愈加重视^[3]。因此, 对煤在加压气化生产城市煤气过程中产生的副产物粗酚进行系统地分析, 并提取出单体酚有其绝对的必要性。如果能采用适当的分离方法, 将这些经济附加值很高的酚类化合物提取出来,

并能开发新的产品以将其充分利用, 不但与国家的能源战略相符合, 还能使煤气化技术的经济性提升到一个新的水平; 不仅能进一步拓宽煤气化副产物的综合利用途径, 增强煤气化在煤化工行业的竞争优势, 更具有相当重要的经济及社会效益。

1 原料组成分析

系统而准确地分析粗酚中低级酚的组成是充分合理利用这些物质的基础工作^[4]。本文中在前期研究工作的基础上得出粗酚的组分及组成^[5]。分析可知, 粗酚体系中含有较多的成分为苯酚和甲酚, 约占体系的 66%, 具有很高的分离价值。苯酚与甲酚的沸点差将近 10°C , 采用精馏的方式很容易

收稿日期: 2016-03-22; 修回日期: 2016-09-05

作者简介: 李焕新(1987-), 女, 博士生, 研究方向为工业副产物分析与分离; 李惠萍(1958-), 女, 博士, 教授, 通讯联系人, 0371-67781807, huipingli@zzu.edu.cn。

分离得到苯酚和甲酚。间歇减压精馏不但具有设备及工艺流程比较简单,过程控制比较灵活等特点,又由于该工艺在减压下进行,可相应降低原料中各组分的沸点,从而降低操作温度,这样不但可以减小操作的危险性,减小能耗,节约能源,还可以避免高沸点酚类化合物的聚合等副反应的发生,从而提高产品的质量以及回收率^[6]。因此,本文中采用双塔简捷精馏工艺对河南能源化工集团提供的副产物粗酚进行分离。

2 粗酚中苯酚与甲酚的分离

据上述分析所确定的具体工艺流程如图1所示。其中1[#]塔为原料预处理塔,2[#]塔为苯酚与甲酚分离塔。即原料粗酚经过1[#]塔将低级酚和酚渣分离开,塔顶得到低级酚混合物,而酚渣则留在塔釜;然后,将从1[#]塔获得的低级酚混合物送入到2[#]塔精馏,塔顶截取不同温度段的馏出物,获得产品苯酚及苯酚和2-甲基苯酚的混合物,而塔底则得到主要是3-甲基苯酚和4-甲基苯酚以及二甲酚的混合物。

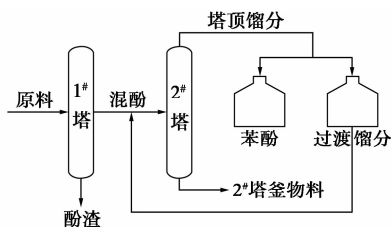


图1 粗酚分离精制工艺流程示意图

2.1 物料衡算

称取一定量的粗酚加入1[#]塔,在真空度约为93 kPa,精馏塔釜底温度不大于160℃的条件下,蒸馏得到不含酚渣的混酚,而酚渣和一部分杂酚(主要为二甲酚)则留在1[#]塔塔釜。所得馏分的组成分析如表1所示,回收率如表2所示。

表1 1[#]塔所得产品组成分析 %

组分	2-甲基苯酚	苯酚	4-甲基苯酚	3-甲基苯酚	二甲酚
质量分数	8.53	57.07	11.11	20.73	2.56
总质量分数	97.44				2.56

表2 1[#]塔精馏所得馏分及回收率

成分	原料	混酚	酚渣	损失
重量/g	405.41	234.04	157.32	14.05
收率/%		57.73	38.80	
低级酚回收率/%		92.64		

对表2的数据分析可知,原料中混酚的收率为

57.73%,而低级酚的回收率为92.64%。该低级酚可用于2[#]塔分离精制得到产品苯酚及3-甲基苯酚和4-甲基苯酚等。因此,称取1[#]塔所得低级酚649.7 g加入2[#]塔,在压力约为0.018 MPa,精馏塔釜底温度不高于140℃的条件下进一步精馏,在2[#]塔塔顶得到产品苯酚以及过渡馏分苯酚和2-甲基苯酚的混合物,塔釜得到产品3-甲基苯酚和4-甲基苯酚及杂酚(主要为二甲酚)混合物,所得产品组成分析如表3所示,2[#]塔所得产品回收率及物料衡算结果如表4所示。

表3 2[#]塔精馏所得产品组成(质量分数)分析 %

成分	苯酚	2-甲基苯酚	3-甲基苯酚和 4-甲基苯酚	二甲酚等
塔顶产物	99.81	0.19	0.00	0.00
过渡馏分	86.85	13.10	0.00	0.05
塔釜残液	2.12	0.67	86.54	10.67

表4 2[#]塔精馏所得馏分质量分数及回收率

项目	混酚	苯酚	过渡馏分	2 [#] 塔釜物料	损失
质量/g	649.7	281.99	100.96	245.25	21.50
质量分数/%		99.81			
回收率/%		75.51		57.07	

2.2 回流比对产品质量分数的影响

(1) 回流比对苯酚质量分数的影响

在塔釜加热功率约为175 W,塔内操作压力约为0.018 MPa下,研究2[#]塔的回流比 R 对塔顶所得产品苯酚质量分数的影响,分析结果如表5所示。

表5 塔回流比 R 对苯酚质量分数的影响

R	塔顶温度/℃	塔釜温度/℃	苯酚质量分数/%
2~3	~94	~148	93.72
3~5	~96	~156	99.23
5~7	~95	~151	99.81

对表5分析可知,2[#]塔塔顶所得产品苯酚的质量分数随着 R 的增大而增加,当 R 大于5之后,苯酚的组成趋于稳定,也即2[#]塔塔板数不再增加,趋于稳定。因此,最佳的 R 应在5~7范围内选择,并且为了在2[#]塔塔顶得到组成稳定的产品,必须在精馏操作过程中逐渐增加2[#]塔的回流比。

(2) 回流比对甲酚质量分数的影响

在塔釜加热功率为200 W左右,塔内操作压力约为0.018 MPa的条件下,研究2[#]塔回流比 R 对塔

釜物料甲酚质量分数的影响,分析结果如表 6 所示。

表 6 回流比 R 对甲酚质量分数的影响 %

R	苯酚	2-甲基苯酚	3-甲基苯酚	4-甲基苯酚	其他
5~7	5.24	2.52	54.01	29.92	8.31
7~9	2.36	0.74	55.19	28.68	13.03
9~10	2.12	0.67	55.79	30.75	10.67

对表 6 分析可知,在塔釜加热功率为 200 W 左右,塔内操作压力约为 0.018 MPa 的条件下,2[#]塔釜物料中苯酚以及 2-甲基苯酚的质量分数随着回流比 R 的增加而减小,而 3-甲基苯酚和 4-甲基苯酚的总量随着回流比 R 的增加则增加,但当 R 大于 10 时,组分的含量基本稳定不变。因此,为了确保塔釜所得混合甲酚中苯酚以及 2-甲基苯酚的质量分数最小,该过程精馏 R 应确定在 9~10 范围内。同样,为了在 2[#]塔塔底得到组成稳定的产品,必须在精馏操作过程中逐渐增加 2[#]塔的回流比。最终所得 2[#]塔釜物料的组成分析如表 7 所示。

表 7 2[#]塔釜物料组成分析 %

成分	苯酚	2-甲基苯酚	3-甲基苯酚	4-甲基苯酚	二甲酚等
质量分数	2.12	0.67	55.79	30.75	10.67
总质量分数	2.12		87.27		10.67

3 甲酚中 3-甲基苯酚的分离

针对 2[#]塔釜所得物料甲酚中 3-甲基苯酚和 4-甲基苯酚的组成为 $n(3\text{-甲基苯酚}):n(4\text{-甲基苯酚}) \approx 2:1$ 的特点(如表 7 所示),采用尿素^[7-13]溴化钙络合联合法分离 3-甲基苯酚,考察各工艺参数对产品 3-甲基苯酚的回收率以及质量分数的影响规律。

3.1 尿素络合法分离 3-甲基苯酚的工艺研究

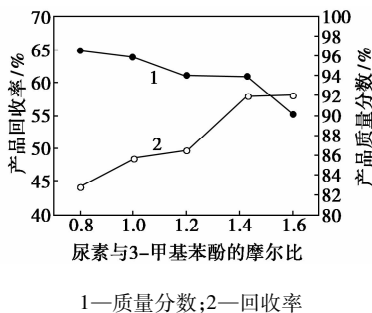


图 2 尿素的用量对 3-甲基苯酚回收率和质量分数的影响

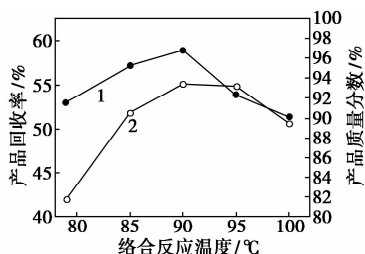


图 3 络合反应温度对 3-甲基苯酚回收率和质量分数的影响

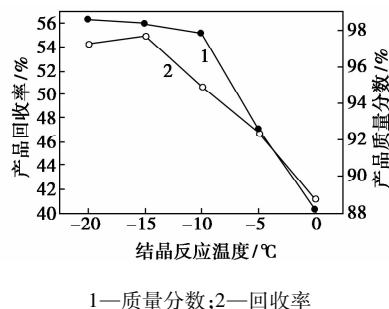


图 4 结晶反应温度对 3-甲基苯酚回收率和质量分数的影响

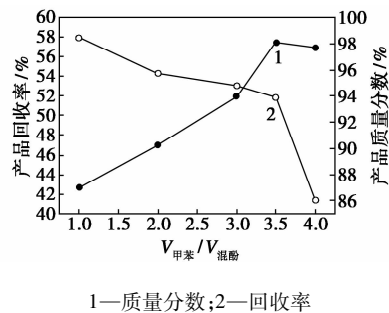


图 5 甲苯用量对 3-甲基苯酚回收率和质量分数的影响

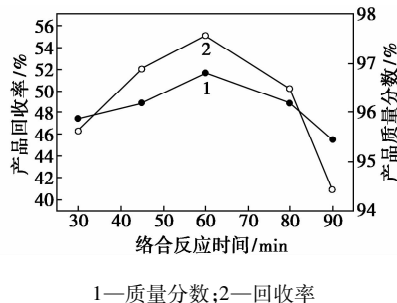
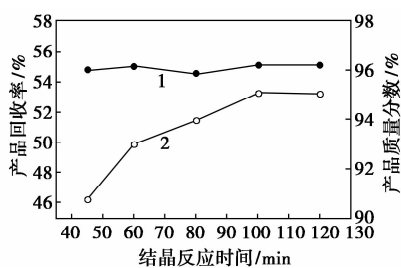


图 6 络合反应时间对 3-甲基苯酚回收率和质量分数的影响

采用单因素实验考察了络合剂用量、络合反应温度、结晶温度、溶剂用量、络合反应时间、结晶反应时间对分离 3-甲基苯酚的质量分数和回收率的影响,结果如图 2~图 7 所示。



1—质量分数;2—回收率

图7 结晶反应时间对3-甲基苯酚回收率和质量分数的影响

由图2~图7可知,当尿素与3-甲基苯酚物质的量之比为1.43,甲苯与混酚的体积之比为3.5,络合反应温度为90℃和终止析出温度为-15℃的条件下,尿素络合法分离3-甲基苯酚的回收率达55%左右,3-甲基苯酚质量分数达97%以上。

3.2 提高3-甲基苯酚回收率的工艺研究

为了进一步提高3-甲基苯酚的回收率,本文中采用溴化钙络合法调节尿素络合法获得滤液中3-甲基苯酚和4-甲基苯酚的比例,从而可循环采用尿素络合法提高3-甲基苯酚的回收率。实验考察了溴化钙用量及反应时间对滤液中3-甲基苯酚质量分数的影响,结果如图8和图9所示。

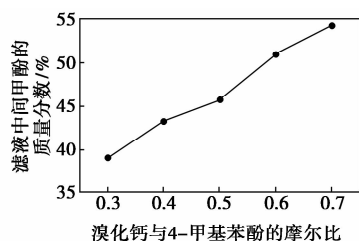


图8 溴化钙的用量对3-甲基苯酚质量分数的影响

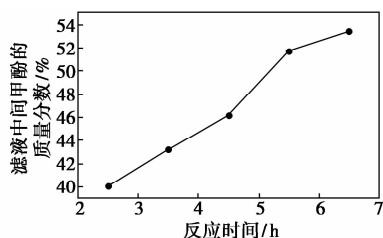


图9 反应时间对3-甲基苯酚质量分数的影响

由图8和图9可知,当溴化钙与滤液中4-甲基苯酚的摩尔比为0.6,反应时间为6h时,滤液中的3-甲基苯酚的质量分数可提高至50%以上。通过多次研究得出,通过联合使用尿素与溴化钙,3-甲基苯酚的回收率可提高至70%。

4 结论

(1)原料中低级酚的质量分数约66%,具有相当高的分离价值。

(2)通过1#塔预处理,可脱除酚渣,同时回收约92%的低级酚;当2#塔回流比 $R=5\sim 7$ 时,可回收75%、质量分数高达99.83%的苯酚;当 $R=9\sim 10$ 时,获得甲酚质量分数87%的产品,回收率为57%。

(3)反应物料中尿素与3-甲基苯酚的摩尔比为1.43,溶剂与混酚的体积比为3.5,在络合反应温度为90℃和终止析出温度为-15℃的条件下,尿素络合法分离3-甲基苯酚的回收率达55%左右,3-甲基苯酚质量分数达97%以上。

(4)当溴化钙与4-甲基苯酚物质的量之比为0.6,反应6h以上,滤液中3-甲基苯酚和4-甲基苯酚的比例可调节至2:1,最终,3-甲基苯酚的总回收率可提高至70%左右。

参考文献

- [1] 田亚鹏,伏盛世.长焰煤制鲁奇气化炉气化型煤生产技术的改进[J].煤炭技术,2009,28(8):132-133.
- [2] 刘庆伟.粗酚精制工序的改造技术[J].黑龙江科技信息,2007,24(14):33-35.
- [3] 赵俊生,秦利玲.粗酚精制工艺的研究及应用[J].河南科技,2014,19:55-56.
- [4] Weber L. Gas chromatographic determination of urinary phenol conjugates after acid hydrolysis/extractive acetylation[J]. Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications, 1992, 574(2):349-351.
- [5] 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.
- [6] 周显涛,亓海禄,韩永吉.粗酚减压蒸馏技术的研究与应用[J].莱钢科技,2005,(1):54-55.
- [7] Markus G A, Antonova A N, Grigoriev S M, et al. A method for the separation of *m*- and *p*-cresol[J]. Otkrytiya Izobreteniya, 1970, 31: 29-30.
- [8] 蒋胤.结晶法分离间甲酚和对甲酚[J].煤化工,1995,(1):58-60.
- [9] Akira Tasaka, Takatsuki, Himkazu Hosaka. Method for separation of *m*- or *p*-cresol: US, 4032581[P]. 1977-06-28.
- [10] Lee K R, Tan C S. Separation of *m*- and *p*-cresols in compressed propane using modified HZSM-5 pellets[J]. Ind Eng Chem Res, 2000, 39: 1035-1038.
- [11] 尚四华,朱青青,阮毅,等.尿素与间甲酚共晶法分离间甲酚/对甲酚[J].化学研究与应用,2003,6(15):871-872.
- [12] 周银娥,陈爱刚.尿素法分离间甲酚和对甲酚工艺的优化[J].江苏化工,1997,(25):50-51.
- [13] 安颖.间甲酚与对甲酚的分离研究[D].天津:天津大学,2004. ■