

催化精馏分解过氧化氢异丙苯制苯酚模拟计算

刘庆林¹, 肖 剑², 郑港西¹

(1 厦门大学 化学化工学院, 福建 厦门 361005; 2 中国石化上海石油化工研究院, 上海 201208)

摘要: 强酸性大孔树脂催化过氧化氢异丙苯 (CHP) 分解反应制苯酚是一个快速反应, 需要用丙酮对进料 CHP 进行稀释, 且反应过程要注意及时移出热量。依据该反应特点, 设计催化精馏分解 CHP 制苯酚, 应用 Aspen Plus 过程模拟软件进行了模拟计算。操作压力增大转化率下降而热负荷增大; 回流比增大转化率开始增大, 但一定程度后处于恒定; CHP 进料位置越低转化率越低; 而丙酮进料位置对转化率影响很小; 停留时间增加, 转化率开始增加而后维持一恒定值, 但再沸器热负荷降低。计算结果对催化精馏分解 CHP 制苯酚工艺设计具有参考价值。

关键词: 催化精馏; Aspen Plus 模拟; CHP

中图分类号: TQ 032.4 文献标识码: A 文章编号: 1005-2995(2007)05-2000-204

Simulation of synthesis of phenol through the decomposition of cumene hydroperoxide by catalytic distillation

LIU Qinglin¹, XIAO Jian², ZHENG Gangxi¹

(1. College of Chemistry & Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian Province, China; 2. Shanghai Research Institute of Petrochemical Technology, Shanghai 201208, China)

Abstract The synthesis of phenol by the decomposition of cumene hydroperoxide (CHP) over a solid acid catalyst was studied. The rate of the reaction is very fast, so the CHP feed must be diluted with acetone to retard the reaction. A decomposition process of CHP by catalytic distillation was proposed based on the characteristics of the reaction, and Aspen Plus was used to simulate the process. It shows that phenol yield decreases and heat duty increases with the increase of operating pressure. The yield increases and reaches a constant value with the increase of reflux ratio. The lower the CHP feed stage is, the lower the yield will be, however, the acetone feed location plays a slight effect on the yield. The yield increases and then keeps constant with the increase of the resident time. The simulation results can be used as practical guidelines.

Key words: catalytic distillation; Aspen Plus; simulation; CHP

苯酚是一种重要的有机中间体, 广泛应用于医药、农药、涂料等领域中。苯酚传统的合成法有磺化法、氯苯法、苯氧化法、环己烷法、异丙苯法等, 其中异丙苯法发展最快。该法的最大优点是可以利用炼油副产的丙烯及苯作原料, 在生产苯酚的同时联产丙酮。从原料、设备、能耗及辅助生产费用等诸多因素考虑, 该工艺路线是现有苯酚制造法中最优异的方法。

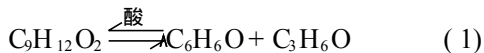
催化精馏具有选择性高、转化率不受反应平衡限制、温度易于控制、能耗低、投资少等优点。有关催化精馏的理论和应用研究已不少^[1-8]。采用催化精馏分解过氧化氢异丙苯 (CHP) 制苯酚, 不仅可以

采用不经提浓的 CHP 进料, 还可充分利用 CHP 分解过程中释放出来的大量反应热。采用固体酸催化精馏分解 CHP 制苯酚的新生产工艺, 催化反应与精馏分离 2 个过程同时进行, 互相促进。将可避免现有工艺中能耗大、三废多、反应选择性差、设备投资大以及由于需将 CHP 浓缩而导致的安全生产隐患等诸多问题。根据目前的文献检索结果, 尚未发现国内外的相关研究报道。

在本课题组对催化精馏分解 CHP 制苯酚进行的实验研究基础上^[9], 本文用 Aspen Plus 对该过程进行了模拟计算, 以进一步分析过程的各种影响因素, 并对各种操作条件进行了优化。

1 CHP分解反应制苯酚过程模拟计算

CHP分解制苯酚反应如下:



根据 CHP 分解的动力学特征^[9]: 固体酸催化分解 CHP 是一个在催化剂外表面进行的一级反应, 反应速率与反应物浓度成正比, 分解速率常数与催化剂外表面积成正比, 反应活化能 66 510 kJ/mol, 即 $kWm \exp[66\ 510/(RT)]/d_p^{0.7}$, 其中, d_p 是催化剂粒径, m ; m 是催化剂质量, g $R = 8\ 314\ J/(mol\ K)$ 。

本文模拟过程如图 1 所示。塔中共有 15 个理论级(第 1 级为冷凝器, 第 15 级为再沸器), 分为 3 部分: 1) 5 级为精馏段, 6) 12 级为反应区, 13) 15 级为提馏段。CHP 的分解是一个强放热过程, 及时移走反应热控制反应在较低的温度下进行, 才能保证有较高的苯酚收率。实验中利用大量丙酮循环的方法带走反应热, 除将反应物进料用丙酮稀释外, 还在反应段和提馏段之间引入丙酮作为副进料, 进一步改善反应区的温度分布。F1 为 CHP 和丙酮混合物第 6 级进料, CHP 流量为 1 kmol/h 丙酮流量 1.5 kmol/h; F2 为丙酮第 9 级进料, 流量为 2.5 kmol/h; 2 股进料压力和温度都为 $1.013 \times 10^5\ Pa$ 和 $300\ K$; 回流比为 7, 塔顶流量为 4.2 kmol/h; 操作压力为 $11013 \times 10^5\ Pa$; 停留时间 12 min。

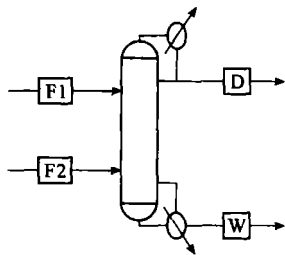


图 1 催化精馏模拟示意图

Fig 1 Scheme of reactive distillation

确定了模拟所必需的数据后, 选用 Aspen Plus 11. 1 的 Radfac 模块, 用 NRTL 模型计算活度系数。表 1 模拟值与实验值十分接近, 这说明应用 Aspen Plus 模拟 CHP 分解的过程是可行的。

表 1 实验结果与模拟结果的比较

Table 1 Comparison of experimental result and simulation result

	塔釜温度 /e	反应区平均温度 /e	塔顶丙酮摩尔分数 /%
实验值 ^[9]	100) 170	57) 60	90) 99.6
模拟值	100) 170	56.5) 59	> 99

2 计算结果与讨论

利用 Aspen Plus 灵敏度分析, 对 CHP 分解制苯酚的催化精馏过程进行研究。主要对回流比 R、停留时间、进料位置、操作压力、反应区高度等参数变化时, 塔顶产品纯度和回收率的变化规律进行了考察。

2.1 回流比 R 影响

由图 2 可见, 随着 R 增大, 苯酚收率逐步提高, 但 R 在不同范围内变化时, 苯酚收率对其敏感度不同, 当 R 小于 10 时, 苯酚的收率对 R 相当敏感, 而当 R 大于 10 时, 其敏感度下降, 可见, 以提高苯酚收率为目的时, R 为 10 比较合适。图 2 表明冷凝器和再沸器的热负荷随着 R 的增加而增加。R 达到一定值之后, 增加 R 对反应分离影响甚微, 只能使能耗增大, 因此过大的回流比是没有必要的。

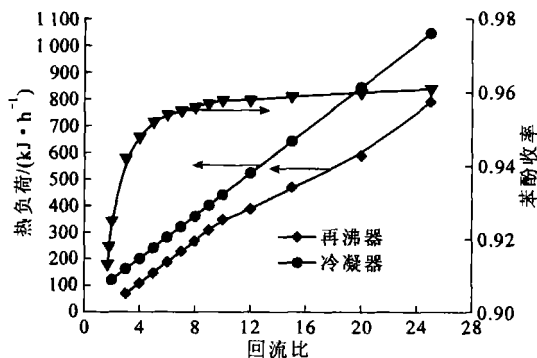


图 2 回流比对苯酚收率和热负荷的影响

Fig 2 Effect of reflux ratio on phenol yield and heat duty

2.2 停留时间 S 和反应区的影响

$S =$ 催化剂堆体积 / 主进料流量。由图 3 可见, 随着 S 的增大, 苯酚收率逐步提高, 当 S 大于 12 min 时, 增大 S 对苯酚收率影响不明显, 可见, 以提高苯酚收率为目的, S 为 12 min 比较合适。图 3 表明随着 S 的增加冷凝器的热负荷不变而再沸器的热负荷逐渐减少。这是因为苯酚收率随 S 增加而增加, 造成塔底重组分摩尔分数降低的缘故。S 达到一定值之后, 再沸器的热负荷减小甚微, 为了缩短生产周期, 长的 S 是不必要的。反应区是指在塔内催化剂填料所在的区域, 反应区的位置依赖于反应物和产物的挥发度。对于不同的物系, 催化精馏塔中反应区位置也不同。当其他模拟条件不变时, 反应区对苯酚收率的影响如下: 反应区内仍然包括 7 块塔板, 但是对位置进行了变动。4) 10 5) 11, 6) 12, 7) 13 和 8) 14 级作为反应区时, 苯酚收率分别为 0.923, 0.1954, 0.972, 0.1954 和 0.923。可见 6) 12 级作为反应区比较合适。同时苯酚收率随反应区高度的增

加而升高,当反应区级数大于 7 时苯酚收率随反应区高度的增加不再变化。

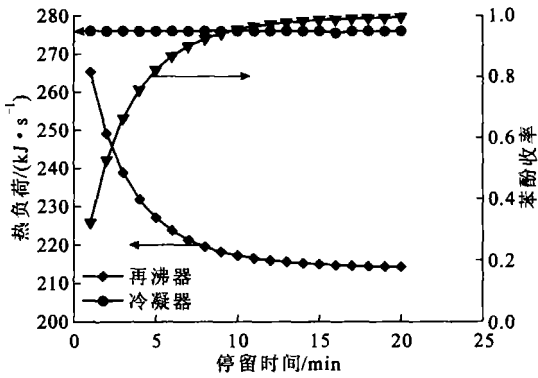


图 3 停留时间对苯酚收率和热负荷的影响

Fig 3 Effect of resident time on phenol yield and heat duty

2.3 进料位置的影响

进料位置不同会导致塔顶和塔釜的组成发生改变,对再沸器和冷凝器负荷也有影响,因此存在最佳进料位置。从图 4 可以看出 F1 在 4、5、6 层塔板进料苯酚收率较高。图 5 表示 F2 进料位置的改变对苯酚收率及冷凝器、再沸器的热负荷影响很小,这是因为 F2 进料只用来转移反应放出的热量,不影响催化精馏。

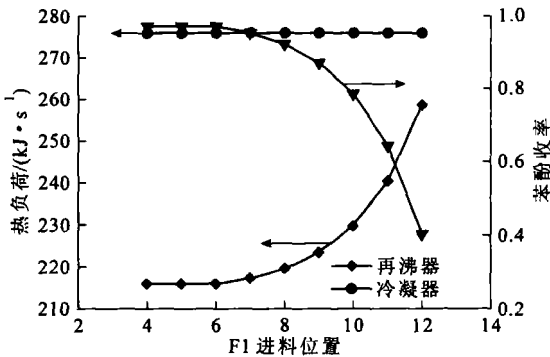


图 4 F1 进料位置对苯酚收率和热负荷的影响

Fig.4 Effect of F1 feed stage on phenol yield and heat duty

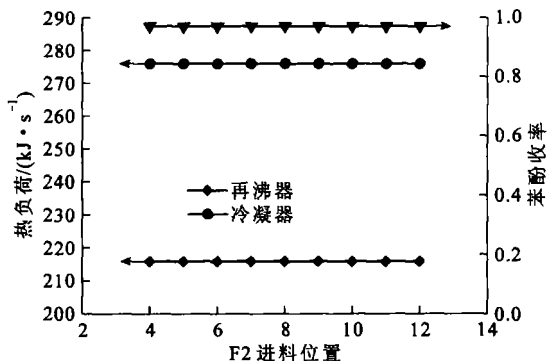


图 5 F2 进料位置对苯酚收率和热负荷的影响

Fig.5 Effect of F2 feed stage on phenol yield and heat duty

2.4 操作压力的影响

从图 6 可看出,操作压力是影响温度的重要变量,随着操作压力的增加,反应区温度升高,而温度不仅影响反应速度、化学平衡和组分的相对挥发度,而且还影响加热和冷凝设备的选取。由图 6 可见,随着操作压力的增大,苯酚收率逐步减小,这是由于 CHP 分解是一个增分子反应、强放热过程,因此压力增加和温度升高不利于分解。操作压力大于 $71598 @ 10^4$ Pa 时,苯酚收率开始缓慢降低。当操作压力在 $1.216 @ 10^5$ - $3.039 @ 10^5$ Pa 时,增大操作压力对苯酚收率影响很明显,所以为了得到较高的苯酚收率,操作压力最好不要大于 $1.013 @ 10^5$ Pa。

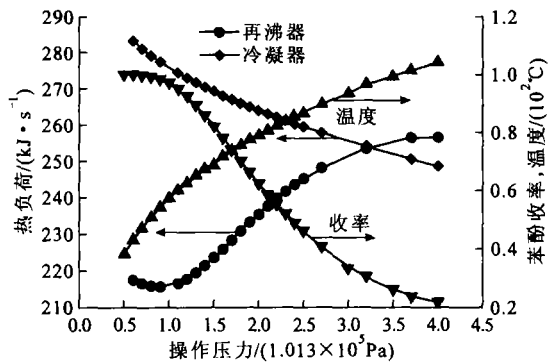


图 6 操作压力对热负荷、反应区平均温度和苯酚收率的影响

Fig 6 Effect of pressure on heat duty reaction zone average temperature and phenol yield

再沸器热负荷随着压力的增大而上升,冷凝器热负荷正好相反,这是由于压力增大 CHP 分解量减少,反应放出的热量随之减少。综上为了获得较高的苯酚收率及降低能耗操作压力在 $1.013 @ 10^5$ Pa 比较合适。

2.5 催化精馏过程热分析

本文只对不同 CHP 进料位置和回流比对精馏塔中的热量损失情况做分析。结果分别示于图 7 和图 8。

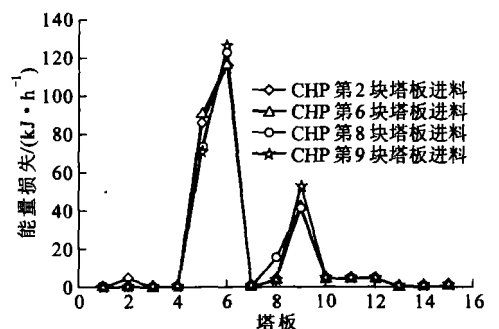


图 7 CHP 进料位置对热损失的影响

Fig 7 Effect of CHP feed stage on energy loss

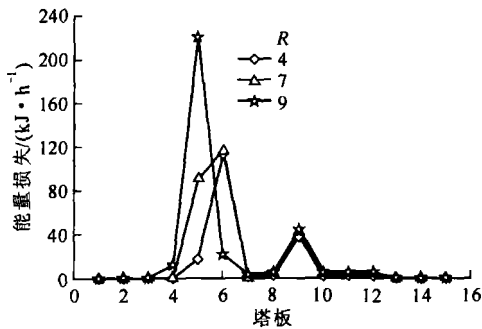


图 8 回流比对热损失的影响

Fig 8 Effect of reflux ratio on energy loss

CHP进料位置不同对每层塔板上能量损失影响很小;而回流比越大,反应段和精馏段交叉区域每层塔板能量损失越大,其他区域影响很小。

3 结论

借助 Aspen Plus对催化精馏法分解 CHP制苯酚的过程进行了操作特性分析,分别考察回流比、停留时间、进料位置、操作压力、反应区等参数对反应和分离效果的影响,得到如下结论:

(1)回流比、停留时间、进料位置、操作压力、反应区位置对苯酚收率及热负荷具有不同的影响。

(2)对催化精馏分解 CHP制苯酚过程进行了优化,结果表明:当回流比为 10,停留时间为 12 min, F1进料位置为第 4) 6块塔板,操作压力为 1.013×10^5 Pa 反应区位置为第 6) 12块塔板时为最佳操作条件。

(3)由于催化精馏法分解 CHP制苯酚还未实现工业化,相关的工艺条件参考信息很少,大量的数据

停留在实验室对催化剂性能的考察上。反应动力学特征也是在基于实验室对少量催化剂的特性研究的基础上得到的,数据未必反映工业实际情况,因此模拟计算得到的最佳工艺条件可能会与将来的实际情况有所差别,但这可以通过少量的补充实验来校正。

参考文献:

- [1] 朱建军,林西平,李海权. ASPEN PLUS模拟与分析酯化催化精馏过程[J]. 江苏石油化工学院学报, 1995, 7(3): 14) 19.
- [2] Hum Zhong Yuan W K. Simulation and optimization of a coupled reactor /column system for trioxane synthesis [J]. Chem Eng Sci 1999, 54(10): 1 353) 1 358.
- [3] Suzuki I, Yagi H, Konatsu H, et al. Calculation of multicomponent distillation accompanied by chemical reaction [J]. Journal of Chem Eng of Japan, 1971, 4(1): 26) 33.
- [4] 许锡恩,陈洪钊. 具有连串化学反应的精馏过程的模拟[J]. 化工学报, 1987, 38(2): 165) 174.
- [5] Nelson P A. Countercurrent equilibrium stage separation with reaction [J]. AIChE J 1971, 17(5): 1 043) 1 049.
- [6] Jelínek J, Hlaváček V. Steady state countercurrent equilibrium stage separation with chemical reaction by relaxation method [J]. Chem Eng Comm, 1976, 2(1): 79) 85.
- [7] 焦子华,周传光,赵文. 稳态催化精馏过程的数学模型及算法研究进展[J]. 化学工业与工程, 2004, 21(4): 208) 312.
- [8] 郭进宝. 催化精馏技术的研究现状及应用[J]. 精细化工中间体, 2005, 35(1): 26) 30.
- [9] 陈夷. 固体酸催化精馏分解过氧化氢异丙苯制苯酚[D]. 厦门:厦门大学, 1998.