

УДК 66.01–66.04

СТРУКТУРНО-ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ ОПТИМИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИИ ВЫДЕЛЕНИЯ ФЕНОЛА И АЦЕТОНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОМПОНЕНТОВ РЕАКЦИОННОЙ СМЕСИ В КАЧЕСТВЕ РАЗДЕЛЯЮЩИХ АГЕНТОВ

© 2017 г. Н. А. Романова*, В. С. Леонтьев**

Национальный минерально-сырьевой университет “Горный”, Санкт Петербург, Россия

**E-mail: Natar18@gmail.com*

***E-mail: leontiev@etelecom.spb.ru*

Поступила в редакцию 01.08.2016 г.

На основе анализа технологической схемы выделения фенола и ацетона и фазовых равновесий компонентов реакционной смеси предложено использовать в качестве разделяющего агента изопропилбензол, являющийся исходным сырьем в производстве указанных продуктов. За счет структурной оптимизации сокращено количество стадий выделения с 8 до 5 и существенно снижены энергетические затраты.

Ключевые слова: фенол, ацетон, изопропилбензол, азеотропные смеси, разделяющие агенты, оптимизация, энергосбережение.

DOI: 10.7868/S0028242117020150

При разделении нефтехимических смесей методом ректификации часто приходится сталкиваться с наличием азеотропных смесей и необходимостью их разрушения. В некоторых случаях удается “разбить” азеотроп безреагентным методом с использованием так называемых PSD-технологий. Более подробно этот метод описан в [1]. Однако азеотропные смеси далеко не всегда чувствительны к изменению давления и в этом случае не удастся избежать применения разделяющего агента, несмотря на очевидные недостатки, связанные с введением дополнительного компонента в смесь. Как правило, такие процессы неизбежно влекут за собой необходимость выделения азеотропного агента, что почти всегда связано с повышенными энергозатратами на ректификацию. Использование примесных компонентов, содержащихся в реакционной смеси (РС) после их выделения, очистки и введения в определенные точки промышленного цикла рекомендованы в работе [2]. В настоящей статье показано, что в ряде случаев в качестве разделяющего компонента возможно и целесообразно применение сырья, используемого для синтеза продуктов и остающегося в РС в примесных количествах.

Такой подход рассмотрен на примере стадий выделения фенола и ацетона при их совместном получении разложением гидропероксида изопропилбензола (кумольный метод). Этот метод — один из самых распространенных методов полу-

чения фенола и ацетона в современной нефтехимии, на его долю приходится более 85% выработки фенола.

В результате сернокислотного разложения гидропероксида изопропилбензола образуется смесь, содержащая кроме фенола и ацетона ряд примесных компонентов, затрудняющих выделение целевых продуктов. Так, например, α -метилстирол образует с фенолом азеотропную смесь, для разделения которой в качестве агента используют воду, образующую с фенолом новый азеотроп. Однако повышенное содержание воды в смеси существенно удорожает всю технологию выделения фенола и ацетона. Данный процесс характеризуется многостадийностью и высокой энергоемкостью. Присутствие воды, с одной стороны, значительно повышает число стадий в процессе ректификации, а с другой — осложняет решение экологической проблемы очистки сточных вод от загрязнений.

Известны три принципиально различающиеся технологии разделения фенола и ацетона в зависимости от содержания кумола в его гидропероксиде (ГПК) [3]: 1) 1–3% кумола и 15–17% воды; 2) 10–13% кумола и 10–12% воды; 3) 28–30% кумола и 5–6% воды. Предпочтительным, как с энергетической точки зрения, так и с точки зрения эффективного удаления примесей, является второй тип технологии, однако на многих заводах РФ реализована технология получения фенола и

Таблица 1. Наличие азеотропов в смесях производства

| Тип системы | Компонент А, мол. % | Тип азеотропа |
|--|------------------------|--|
| Двухкомпонентные азеотропы | | |
| Вода–фенол | 98.1 | Гетерогенный, минимальный |
| Вода–кумол | 83.2 | Гетерогенный, минимальный |
| Вода– α -метилстирол | 88.8 | Гетерогенный, минимальный |
| Фенол–кумол | | Не азеотропна |
| Фенол– α -метилстирол | 88.0 | Гомогенный, минимальный |
| Гидроксиацетон–вода | | Не азеотропна |
| Гидроксиацетон– α -метилстирол | 73.8 | Гомогенный, минимальный |
| Гидроксиацетон–кумол | 52.2 | Гомогенный, минимальный |
| Гидроксиацетон–фенол | >4.4 | Гомогенный, максимальный |
| Трехкомпонентные азеотропы | | |
| Вода– α -метилстирол–гидроксиацетон | | Не азеотропна |
| Вода–кумол–гидроксиацетон | | Не азеотропна |
| Вода–фенол–гидроксиацетон | | Не азеотропна |
| Фенол– α -метилстирол–кумол | | Не азеотропна в интервале конц. α -метилстирола менее 5% мол. |

ацетона с низким содержанием кумола в технической ГПК. Она имеет ряд сложностей, связанных с достаточно высоким потреблением греющего пара на единицу продукта, большим количеством стадий выделения, высокими потерями фенола относительно других технологий и со значительными трудностями удаления гидроксиацетона из фенольного потока, что объясняется наличием положительных азеотропов фенол–вода и фенол–гидроксиацетон.

Фазовые равновесия в смесях, содержащих такие компоненты, как фенол, вода, α -метилстирол и кумол были исследованы в ряде работ [3, 4]. Литературные данные [3, 5] по наличию или отсутствию некоторых бинарных и тройных азеотропных смесей при получении фенола и ацетона и их составам приведены в табл. 1. Информации по четырехкомпонентным азеотропам в литературе не обнаружено. В то же время метод UNIFAC позволяет предсказывать поведение таких смесей [6] при наличии информации по групповым вкладам бинарных взаимодействий.

Цель настоящей работы – разработка производственной схемы, способствующей снижению энергозатрат на выделение фенола и ацетона из реакционной массы и сокращение стадийности процесса.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

На рис. 1 приведена существующая технология блок-схемы ректификационного комплекса выделения фенола и ацетона при низком содержании кумола в ГПК, реализованная на ряде заводов РФ. Впервые она была описана Б.Д. Кружаловым в работе [9].

В обозначениях на рисунке под рециркулирующим дистиллятом понимались изопропилбензол и ацетон; тяжелые примеси – часть α -метилстирола, попавшего в куб колонны К-1, его димеры, паракумилфенол, ацетофенон, диметилфенилкарбинол. Далее описание технологической схемы для легкости восприятия приводится только для основных потоков.

Реакционная масса разложения (РМР) подается на питание колонны К-1, предназначенной для разделения массы на ацетоновую и фенольную фракции. Дистиллят колонны К-1 (ацетоновая фракция), содержащий ацетон (~64.5 мас. %), кумол (~3.8 мас. %), воду (~18.5 мас. %), фенол (~1.9 мас. %), α -метилстирол (до 9 мас. %), тяжелые углеводороды (в том числе ацетофенон до 2.5 мас. %) подается на питание колонны К-2, предназначенной для выделения ацетона-сырца. Последний, содержащий ацетон (до 97.9 мас. %), воду (до 2.1 мас. %), кумол и др. примеси (следовые количества) с верха колонны К-2 направляется на колонну К-3 для получения товарного ацетона.

Колонна К-4 предназначена для отгонки воды, α -метилстирола, следов ацетона и других легких компонентов, а колонна К-5 – для выделения фенольной смолы. Верхний продукт колонны К-5 (фенол-сырец), содержащий фенол (до 92.5 мас. %), воду (до 6.1 мас. %) и углеводородные примеси (до 1.4 мас. %) подается на питание колонны К-6, предназначенной для очистки фенола от углеводородных примесей методом экстрактивной ректификации с диэтиленгликолем (ДЭГ). В колонне К-7 выделяется товарный фенол марки “Б” путем отгонки фенола от ДЭГ, после чего товарный фенол марки “Б” направляется на реактор Р-1 на доочистку от микропримесей на катионите с по-

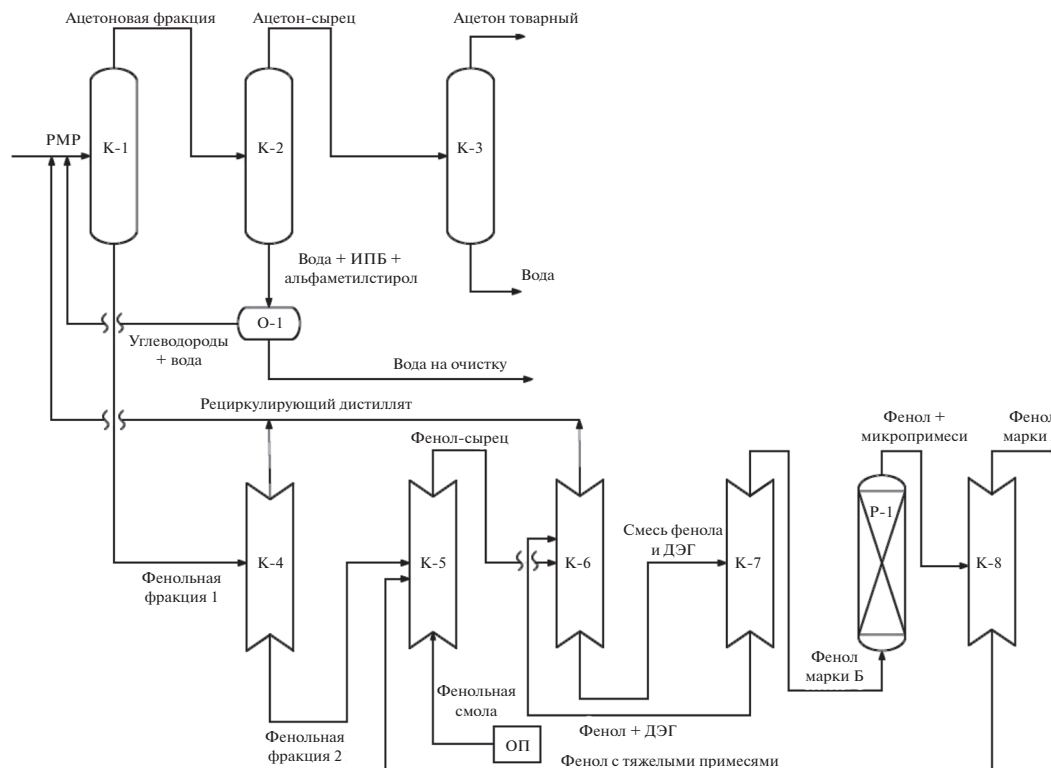


Рис. 1. Блок-схема ректификационного комплекса выделения фенола и ацетона: К-1–К-8 – ректификационные колонны, Р-1 – реактор полимеризации, О-1 – отстойник, ОП – отделение переработки фенольной смолы, РМР – реакционная масса разложения, ИПБ – изопропилбензол, ДЭГ – диэтиленгликоль.

следующей ректификацией для получения фенола марки “А”.

Структурная оптимизация технологической схемы была выполнена на основе постадийного имитационного моделирования по методикам, изложенным в работе [7], с использованием программного пакета HYSYS 7.2 и моделей UNIFAC и NRTL. В базе HYSYS-7.2 имеются коэффициенты бинарных взаимодействий для следующих пар: изопропилбензол–фенол, изопропилбензол–вода, метилфенилкетон–фенол, ацетон–фенол, вода–фенол, вода–ацетон. Для остальных пар коэффициенты бинарных взаимодействий рассчитывались по методу UNIFAC средствами HYSYS.

При расчете по уравнению активности NRTL в качестве модели расчета пара использовалась модель Virial, в качестве метода расчета плотности – модель Costald.

Для выбора и отсева конкурирующих моделей паро-жидкостного равновесия были проведены технологические расчеты колонн существующей схемы с помощью программного пакета HYSYS-7.2 с использованием различных моделей: NRTL, WILSON, Кабади–Даннера, UNIFAC.

Лучшие результаты были получены с моделью NRTL и дополнением недостающих бинарных взаимодействий на основе метода UNIFAC. Отклонения расчетных концентраций дистиллятов и кубовых продуктов по колоннам К-1, К-2, К-3, К-4 и К-5 от промышленных данных не превысили 4%, а температур верх и куба колонн – на 1%.

Дальнейший анализ фазовых равновесий компонентов РМР показал, что применение изопропилбензола в качестве разделяющего агента, используемого как сырье при производстве фенола и ацетона и присутствующего в РМР в качестве примеси (ок. 2%), позволяет отказаться от дополнительного введения воды в РМР для улучшения разделения компонентов. При дополнительном введении изопропилбензола (содержание изопропилбензола в РМР необходимо довести до 24 мас. % ацетон и часть кумола (соответствующая составу азеотропа “кумол-вода”) в первой колонне уходит вверх, увлекая за собой всю воду, а часть попадет в фенольный поток, что позволит в следующей колонне отделить фенол от α -метилстирола и гидроксиацетона.

При такой организации процесса стадийность ректификационного комплекса выделения фенола и ацетона снижается с 8-и до 5-и и существенно сокращаются расходы теплоносителей. На

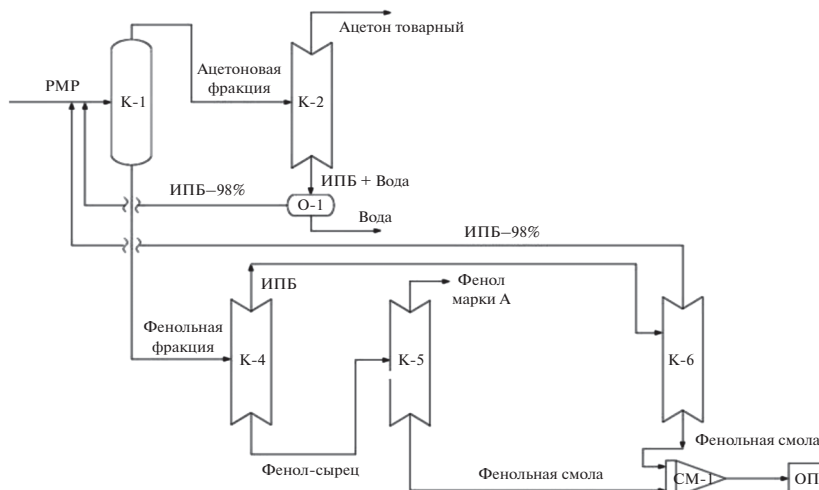


Рис. 2. Блок-схема оптимизированного ректификационного комплекса выделения фенола и ацетона: К-1–К-5 – ректификационные колонны, О-1 – отстойник, СМ-1 – смеситель, ОП – отделение переработки фенольной смолы, RMP – реакционная масса разложения, ИПБ – изопропилбензол.

рис. 2 приведена модифицированная схема выделения.

На основе системного анализа фазовых равновесий и постадийного моделирования была проведена структурная оптимизация схемы выделения, согласно которой изопропилбензол подается в колонну К-1 разделения сырья на фенольный и ацетоновый потоки в количестве до 24 мас. %. Подачу свежего изопропилбензола предполагается проводить со стадии его выделения при получении исходного сырья для производства фенола и ацетона.

Дистиллят колонны К-1, содержащий ацетон (до 70 мас. %), кумол (до 28.5 мас. %), воду (~1.6 мас. %), фенол (~0.6 мас. %) и следовые количества α -метилстирола (менее 0.1 мас. %) подается в колонну К-2 для выделения товарного ацетона марки “А” путем отгонки его от воды и кумола. Из куба колонны К-2 отбирается кумол (до 93 мас. %) с примесью ацетона (~0.5 мас. %), α -метилстирола (~0.3 мас. %), фенола (до 2 мас. %), и воды (~4–5 мас. %), который направляется в отстойник. В отстойнике смесь разделяется на загрязненную воду, направляемую на очистку, и органический (кумольный) слой, который возвращается в цикл – на питание колонны К-1. Из куба колонны К-1 отводится фенольный поток, в составе которого: фенол (до 70 мас. %), α -метилстирол (~6 мас. %), кумол (до 22 мас. %) и тяжелые примеси (суммарно ~2–2.5 мас. %). Фенольный поток поступает в колонну К-4 для отделения α -метилстирола вместе с кумолом от фенола и тяжелых примесей. Фенол-сырец из куба К-4, поступает в колонну К-5 для получения товарного фенола марки “А” (концентрация фенола 99.96 мас. %). Кумол отделяется от α -метилсти-

рола в колонне К-6, после чего кумол возвращается на питание колонны К-1, а α -метилстирол с примесью фенола в отделение переработки фенольной смолы.

Следует подчеркнуть, что весь кумол, возвращаемый на питание в колонну К-1, содержит примесные компоненты в количествах, значительно меньших по сравнению с содержанием этих компонентов в исходном сырье, что исключает их накапливание в промышленном цикле.

Выбор параметров работы колонн, таких как давление, флегмовое число, число теоретических тарелок, тарелка питания проводился на основе подхода, изложенного в работе [8]. Оптимальные характеристики (эффективность колонн ($N_{\text{опт}}$), точки ввода питания ($Nf_{\text{опт}}$), флегмовые числа ($R_{\text{опт}}$), доли отбора дистиллята ($e_{\text{опт}}$), давление процесса ($P_{\text{опт}}$) определялись с помощью построения и анализа семейства “кривых качества”. Под “кривыми качества” понимаются зависимости $E_{\text{отн}} = f(N, N/N_f)$ или $N = f(E_{\text{отн}}, N/N_f)$, $E_{\text{отн}} = f(N_f)$, $E_{\text{отн}} = f(P)$, каждая точка которых характеризует совокупность конструктивных и технологических параметров, обеспечивающих требуемые показатели качества товарного продукта, являющиеся постоянной величиной для всего множества точек. Параметр $E_{\text{отн}} = (R + 1)e$ косвенно характеризует величину энергозатрат (E) на ректификацию.

На основе анализа зависимости флегмового числа от числа теоретических тарелок колонны К-1 при фиксированном отборе дистиллята и **неизменных** составах дистиллята и кубовой жидкости показано, что при флегмовом числе $R \geq 0.55$ увеличение числа тарелок не приводит к повышению качества продукта. Для колоны К-1 реко-

Таблица 2. Удельные энергозатраты по стадиям существующей и модифицированной схем выделения (см. рис. 1 и 2)

| Стадия выделения | Удельные энергозатраты, Гкал/(т фенола) | |
|--|---|------------------------|
| | существующая схема | модифицированная схема |
| Разделение РМР на ацетоновую и фенольную фракции: | | |
| К-1 | 0.29 | 0.21 |
| Итого первая стадия: | 0.29 | 0.21 |
| Выделение товарного ацетона: | | |
| К-2 | 0.23 | 0.17 |
| К-3 | 0.39 | — |
| Итого на выделение ацетона: | 0.62 | 0.17 |
| Выделение фенола-сырца: | | |
| К-4 | 0.14 | 0.10 |
| К-5 | 0.21 | 0.19 |
| Итого на выделение фенола-сырца и фенольной смолы: | 0.35 | 0.29* |
| Дополнительные энергозатраты на выделение возвратных продуктов и фенола марки “А” из фенола-сырца (колонны К-6, К-7 и К-8) | Не известны | 0.12** |
| Итого на выделение ацетона товарного и фенола марки “А”: | 1.26 + энергозатраты на колонны К-6, К-7 и К-8 | 0.79 |

* Энергозатраты на выделение фенола марки “А”.

** Энергозатраты на колонну К-6 выделения возвратного ИПБ.

мендуется $R \geq 0.55$ и $N = 10$ теоретических тарелок (т.т.).

После определения требуемой эффективности колонны проводился выбор оптимальной тарелки питания. Точка ввода питания является одним из важнейших параметров, влияющих на процесс ректификации смесей. Неверный выбор тарелки питания может привести к существенному снижению чистоты получаемых продуктов.

По мере уменьшения флегмового числа существенно повышается чувствительность качества этилбензола в дистилляте к тарелке питания. Например, при флегмовом числе $R = 1.2$ качество продукта сохраняется при подаче питания в зону от 2 до 9 тарелки, считая снизу; при флегмовом числе $R = 0.55$ качество продукта сохраняется при подаче питания в более узкую зону – от 6 до 9 т.т., а при флегмовом числе $R = 0.5$ качество продукта может быть обеспечено только при подаче питания на 7 т.т., считая снизу.

При флегмовом числе $R = 0.55$ и подаче питания в зону 6–9 т.т. качество фенола остается на постоянном уровне, а значит, при этом обеспечивается технологическая устойчивость работы аппарата. Аналогичным образом определялись технологические параметры работы остальных ректификационных колонн. В табл. 2 приведены

удельные энергозатраты по стадиям для существующей и модифицированной схем выделения.

Расход греющего пара модифицированной схемы меньше расхода греющего пара существующей схемы на 35–37% даже без учета энергозатрат на экстрактивную ректификацию (колонна К-6, рис. 1) и финишную очистку фенола (колонны К-7, К-8 и реактор Р-1, рис. 1).

На основе проведенного анализа состава и теплофизических характеристик потоков модифицированной технологической схемы было по-

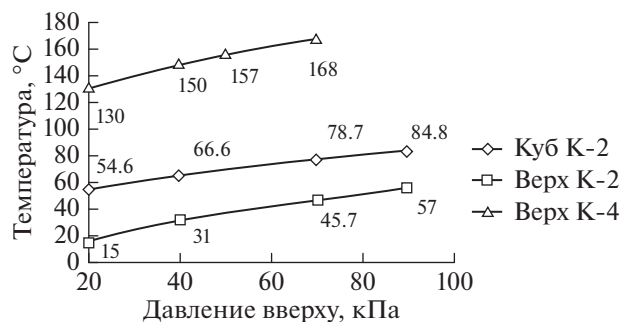


Рис. 3. Зависимость температур кипения смесей в колоннах К-2 и К-5 от давления.

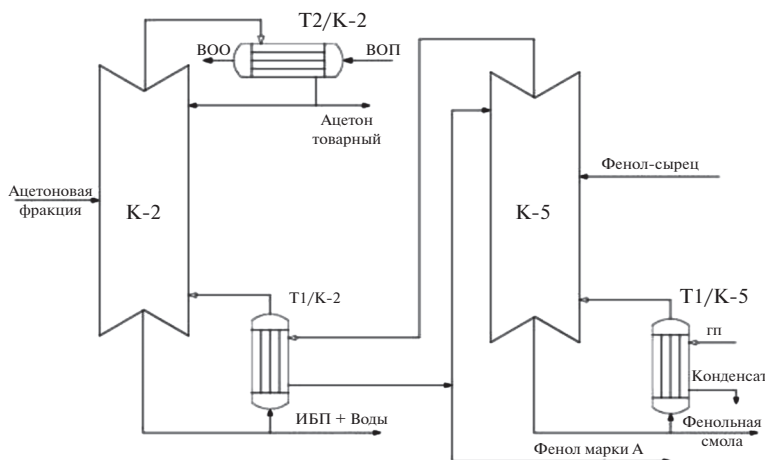


Рис. 4. Аппаратурно энергетический блок колонн К-2 и К-5: К-2 – колонна выделения товарного ацетона, К-5 – колонна выделения товарного фенола, Т1/К-2 – кипятильник колонны К-2/дефлегматор колонны К-5, Т2/К-2 – дефлегматор колонны К-2, Т1/К-5 – кипятильник колонны К-5, ГП – греющий пар, ВОП – вода оборотная прямая, ВОО – вода оборотная обратная.

казано, что максимально использовать внутреннюю энергию потоков без механической или эжекционной компрессии последних в технологии выделения фенола и ацетона можно, увязав в аппаратурно-энергетический блок колонны К-2 и К-5, суммарно на долю которых приходится до 45% затрат греющего пара, что позволит сократить затраты водяного пара модифицированной схемы на 22%.

На рис. 3 приведены графики зависимостей температуры вверху и в кубе ацетоновой колонны К-2 и температуры дистиллята фенольной колонны К-5 от давления. Примем, что температура вверху ацетоновой колонны не должна быть ниже 35°C, а температурный напор между греющим агентом и температурой кипения кубовой жидкости должен находиться в пределах 60–80°C. Исходя из выше сказанного, было выбрано давление в К-2, равное 55 кПа, что соответствует температуре в кубе 72°C, а температуре вверху 38°C. Давление в К-5 следует принять равным 30 кПа, что соответствует температуре паров дистиллята 140°C. Такие значения давления обеспечат необходимый и достаточный температурный напор в кипятильнике. Схема потоков показана на рис. 4.

ВЫВОДЫ

1. Применение изопропилбензола в качестве разделяющего агента позволяет: отказаться от дополнительного введения воды в РМР; сократить количество стадий ректификации с 8-и до 5-и; снизить энергозатраты на выделение ацетона товарного и фенола марки “А” более, чем на 35%.

2. Предложенная схема выделения характеризуется более высокой энергоэффективностью по сравнению с существующей: показано, что в ре-

зультате структурной оптимизации с учетом формирования аппаратурно-энергетического блока из колонн выделения товарного ацетона (К-2) и фенола (К-5), а также замыкания тепловых потоков энергозатраты модифицированной схемы снижаются еще на 22%, а относительно существующей – почти 50%.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Леонтьев В.С. // Электронный научный журнал “Нефтегазовое дело”. 2012. № 2. С. 265. Режим доступа: http://www.ogbus.ru/authors/Leontiev/Leontiev_5.pdf.
2. Леонтьев В.С. // Электронный научный журнал “Нефтегазовое дело” 2012. № 2. С. 245. Режим доступа: http://www.ogbus.ru/authors/Leontiev/Leontiev_3.pdf.
3. Закошанский В.М. // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2008. Т. LII. № 4. С. 103.
4. Васильева И.И., Тывина Т.Н., Дмитриева И.В. // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2008. Т. LII. № 4. С. 117.
5. Огородников С.К., Лестева Т.М., Коган В.Б. Азеотропные смеси: Справочник. Под редакцией Когана В.Б. Л.: Химия, 1971. 849 с.
6. Уэйлес С. Фазовые равновесия в химической технологии в 2-х частях. М.: Мир, 1989.
7. Леонтьев В.С. // Электронный научный журнал “Нефтегазовое дело”. 2012. № 1. С. 187. Режим доступа: http://www.ogbus.ru/authors/Leontiev/Leontiev_2.pdf.
8. Леонтьев В.С. // Электронный научный журнал “Нефтегазовое дело”. 2012. № 2. С. 255. Режим доступа: http://www.ogbus.ru/authors/Leontiev/Leontiev_4.pdf.
9. Кружалов Б.Д., Голованенко Б.И. Совместное получение фенола и ацетона. М.: Госхимиздат, 1963. 200 с.