

三聚甲醛纯度提升研究

韩元培*, 冷栋云

(河南能源化工集团开封龙宇化工有限公司, 河南省聚甲醛基新材料公共技术研发设计中心,
开封市聚甲醛基新材料重点实验室, 河南 开封 475200)

摘要:介绍了三聚甲醛生产工艺,考察了三聚甲醛纯度影响因素,通过采用三聚甲醛加碱水洗新方法及三聚甲醛重组分脱除新技术,有效降低了三聚甲醛中轻、重组分的含量,三聚甲醛质量分数提高了 0.6%,极大地满足了聚合反应的需要。

关键词:三聚甲醛;纯度;提升

中图分类号:TQ322.3

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2018)11-0189-03

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2018.11.041

Study on purification of s-trioxane

HAN Yuan-pei*, LENG Dong-yun

(Kaifeng Longyu Chemical Co., Ltd., Henan Energy & Chemical Industry Group Co., Ltd.,
Kaifeng 475200, China)

Abstract: The production process of s-trioxane is introduced and the influencing factors on the purity of s-trioxane are investigated. Contents of light and heavy components in s-trioxane are reduced effectively through adopting new washing method with alkaline water and using new technology for removing heavy components from s-trioxane. The purity of s-trioxane rises by 0.6%, which meets greatly the needs of polymerization.

Key words: s-trioxane; purity; enhancement

三聚甲醛(TOX)生产装置主要为共聚甲醛的合成提供合格中间体,TOX 纯度的高低是关系到共聚甲醛聚合反应和产品性能的关键因素。研究三聚甲醛生产工艺,对提高三聚甲醛产量和质量具有重要意义。自本装置投产以来,TOX 的纯度一直不高,维持在 99.3%左右,严重制约着生产系统产能的释放和共聚甲醛质量的提高。由于没有文献可查、没有多少经验可借鉴,开展了一系列探索和研究活动。

硫酸法是目前工业化合合成三聚甲醛的主要生产工艺。国内三聚甲醛(TOX)的合成方法通常是将工业甲醛蒸发浓缩至 60%左右,在酸性催化剂硫酸的作用下合成三聚甲醛。得到的产物为三聚甲醛与甲醛、水体系形成共沸物,为了从三聚甲醛、甲醛和水的多元体系中分离纯三聚甲醛,必须经过浓缩、萃取、精馏、回收等过程,消耗了大量的能量。虽然关于三聚甲醛合成、分离技术方面的研究已经取得了很大进展,但是液相反应过程中生成的三聚甲醛如何及时蒸出、液体酸催化剂对设备的腐蚀、多聚甲醛易沉积等问题,以及如何进一步提高三聚甲醛纯度、

降低分离过程能耗,还有待于进一步解决^[1]。

当前国内主要三聚甲醛生产企业对 TOX 纯度提升研究主要集中在现有工艺基础上的操作条件优化和稳定运行,如天津渤化永利化工股份有限公司龚光泽^[2]主要从温度、进料组分、优化控制改造 3 方面进行了研究,如河北省煤化工工程技术研究中心杨洪庆等^[3]主要从 pH、萃取温度、萃取剂等参数对萃取工艺的影响方面进行探讨,唐山中浩化工有限公司王亚东^[4]主要从碱液加入量、萃取加苯量、蒸汽压力、轻组分采出量及频率、塔液位、循环水温度及塔顶换热器喷淋水量等方面进行改进。本文中针对当前国内三聚甲醛主流生产工艺进行研究,探索三聚甲醛纯度的影响因素并对生产工艺进行优化,对提高三聚甲醛中间体质量、提高聚甲醛产品性能具有显著效果。

1 实验部分

1.1 主要原材料及设备仪器

主要原料:甲醛(HCHO)、硫酸(H₂SO₄)、烧碱(NaOH)、苯(C₆H₆),具体指标见表 1~表 4。

收稿日期:2018-04-16;修回日期:2018-08-31

作者简介:韩元培(1985-),男,硕士,工程师,从事聚甲醛新材料的生产管理及技术研究开发工作,通讯联系人,0371-22277867, hanyuanpei@126.com。

表 1 原料甲醛质量标准

项目	指标
密度(ρ_{20})/(g·cm ⁻³)	1.075~1.114
甲醛质量分数/%	37.0~37.4
酸度(以甲酸计)/%	≤0.02
色度(铂-钴)/号	≤10
铁质量分数/%	≤0.0001

表 2 原料硫酸质量标准 %

项目	指标
质量分数	≥98

表 3 原料烧碱质量标准 %

项目	指标
质量分数	≥45
碳酸钠	≤0.25
氯化钠	≤0.03
三氧化二铁	≤0.002
钙、镁总质量分数(以 Ca 计)	≤0.005
二氧化硅	≤0.01
汞	≤0.001

表 4 原料苯质量标准

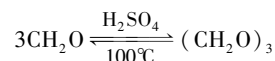
项目	指标
外观	透明液体,无不溶水及机械杂质
密度/(kg·m ⁻³)	878~881
色度	≤20
酸洗比色/g	≤0.1
中性实验	中性

主要设备仪器:三聚甲醛反应器 DN 3 500×6 550,南京宝色股份公司;三聚甲醛浓缩塔 DN 2 150×33 660,填料塔,南京昊扬化工装备有限公司;三聚甲醛萃取塔 DN 1 800×31 350,填料塔,南京昊扬化工装备有限公司;三聚甲醛脱轻塔 DN 1 900×50 385,板式塔,南京昊扬化工装备有限公司;三聚甲醛脱重塔 DN 1 200×20 950,填料塔,河南科隆石化装备有限公司;自动电位滴定仪,型号 848,瑞士万通;微量水分滴定仪(库伦式),型号 831,瑞士万通;气相色谱仪,型号 7890A,美国;分光光度计,型号 SPECROD200,德国耶拿。

1.2 实验主要原理

高浓度的甲醛在催化剂硫酸的作用下,聚合生成 3 个分子的三聚甲醛,该反应为吸热反应, $\Delta H =$

-6.61 kJ。反应式如下:



60%左右的浓甲醛在 6%~8%的硫酸催化剂作用下发生反应生成三聚甲醛,三聚甲醛合成反应产物是混合物,从反应器顶部出来物料中三聚甲醛质量分数仅占 15%左右,因此需要对这股物料进行真空浓缩、苯萃取,然后利用物料中各组分的挥发度不同的特性进行轻沸物、重沸物的脱除以获得聚合反应所需要的高纯度三聚甲醛单体,才能保证获得质量稳定的聚甲醛产品。

本三聚甲醛生产工艺采用的是以无机酸硫酸为催化剂,以有机物苯为萃取剂,以氮气为保护气,负压、常压、微正压相结合进行精馏操作,经过反应、浓缩、萃取、分离、精馏、回收等工序,实现三聚甲醛的合成与提纯。

1.3 实验步骤

三聚甲醛制备:把合格原料液浓甲醛,经浓醛分配头送入合成塔中,在适宜的温度 102℃ 和硫酸催化剂存在的条件下合成 TOX。

三聚甲醛提纯:从反应器顶部出来的 15%的 TOX 溶液进入浓缩塔,将 TOX 与水以共沸物的形式从塔顶蒸出。一部分回流到塔顶,一部分进入萃取塔,余下的甲醛溶液进入到反应器进行合成反应。TOX 浓缩塔系在 -0.021 MPa 真空系统下,应用蒸馏原理将大部分未反应甲醛与 TOX 分离,以达到 TOX 浓缩之目的。从浓缩塔来的共沸物物料,利用苯作萃取剂,将溶解度最大的 TOX 与其他组分分离,从塔顶馏出合格的 TOX 去精馏岗位;塔底排入回收液储槽,进行回收利用。萃取后质量分数约 40%的 TOX 溶液进入 TOX 储槽,槽顶设有顶部冷凝器将气态 TOX 冷凝回收,再由出料泵打至入料静态混合器,并在出料泵出口加入 NaOH 水溶液及脱盐水,经入料静态混合器混合,以中和 TOX 与苯溶液中甲酸。经中和后的 TOX 水溶液利用其比重不同及互不兼容特性在分离器分成 2 层,上层 TOX 与苯进入轻沸塔(C-240),下层 TOX 水溶液则送回 TOX 萃取塔。脱轻塔底采出的质量分数为 98%以上的 TOX 溶液作为脱重塔进料,经过精馏后,从脱重塔顶部得到满足聚合反应需要的高纯度的 TOX 产品。

2 结果与讨论

2.1 TOX 轻组分的脱除

TOX 中轻组分杂质主要为甲醛、甲醇、水、甲

酸、甲酸甲酯等,轻组分杂质的存在干扰正常的聚合反应并对聚合反应产生不利的影响,必须对单体 TOX 中轻组分进行脱除以保证聚合反应正常进行。

在无机酸硫酸作催化剂生产三聚甲醛过程中,由于萃取后的三聚甲醛在进入脱轻塔分离器之前与碱、水接触时间较短,脱除杂质效果不明显,造成三聚甲醛内甲醛等杂质含量较高,在分离器内不能很好地被分离开。因而,三聚甲醛溶液稳定性也受影响,最终会导致三聚甲醛产品中甲醛等杂质含量较高,三聚甲醛产品质量不能满足聚甲醛生产的需要。

针对现有技术的不足,研究过程中提出了一种三聚甲醛脱轻塔分离器加碱水洗方法,增加了 TOX 溶液与碱、水的混合时间,混合效果更加充分,碱液能更有效地中和甲酸成分(TOX 解聚合产生,或由甲醛被氧化而生成),进一步防止 TOX 解聚合发生(因解聚合不易于在碱性状态下发生),降低甲醛含量(与 TOX 中单体甲醛作用形成沉淀便于分离)。

从表 5 可知,自主研发新工艺及方法投用后,轻组分杂质甲醛质量分数降低 50% 以上(从 50×10^{-6} 左右降低至 25×10^{-6} 以下),甲醇和水含量均有不同程度的降低,TOX 溶液轻组分分离效果更好。

表 5 TOX 中轻组分质量分数变化 %

序号	甲醛	甲醇	水
1	44.73	26.35	46.72
2	31.00	7.26	46.48
3	22.13	0.58	41.90

2.2 TOX 重组分的脱除

根据工艺包提供资料显示,TOX 中轻组分杂质主要为 RT40、RT18 等。RT18 为甲醛和二氧五环的反应产物,具体结构不明,沸点 124°C 左右;RT40 为 RT18 进一步与甲醛作用生成的产物,具体结构不明,沸点 142°C 左右,二者在酸性环境中均易于分解。研究中发现,该重组分杂质的存在会对共聚甲醛聚合反应产生负面影响,引起转化率的下降,并残留在反应产物中,导致链转移的发生,增加小分子物质的含量。回收的三聚甲醛溶液中含有较多的小分子多聚物,影响了 TOX 提纯效果。

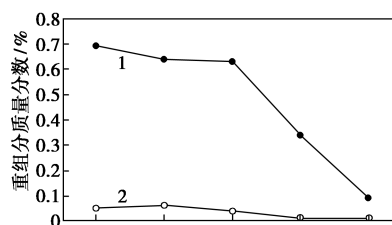
实验中,研制了一种脱除重组分的工艺技术,将脱重塔分离出的重组分不直接进回收塔,而是按照比例,一部分分配至酸性条件下的 TOX 重组分降解槽进行降解。该方法的应用解决了三聚甲醛生产中重沸物不易去除的缺点,并且将对 TOX 提纯不利的

副产物重新转化为反应器的原料。不仅有效降低了 TOX 中重组分杂质的含量,而且降低了产品的消耗,大大节约了生产成本,提高了 TOX 转化率,这在国内尚属首例。研究过程中 TOX 中重组分脱除后数据见表 6。

表 6 TOX 质量分数及其重组分变化 %

TOX	99.25	99.28	99.32	99.53	99.88
RT40	0.69	0.64	0.63	0.34	0.09
RT18	0.05	0.06	0.04	0.01	0.01

由图 1 可知,重组分经过分解后,TOX 中 RT40、RT18 质量分数降低均在 50% 以上,TOX 质量提升效果明显,为聚合反应研究创造了良好的条件。



1—RT40 质量分数;2—RT18 质量分数

图 1 TOX 中重组分质量分数变化

由图 2 可知,经过对三聚甲醛脱轻去重生产工艺进行优化,TOX 中 HCHO、 CH_3OH 、 H_2O 、RT40、RT18 等主要杂质含量均大幅下降,TOX 纯度提升效果明显,为聚甲醛生产提供了合格的反应单体,聚合反应效果和产品收率明显提高。

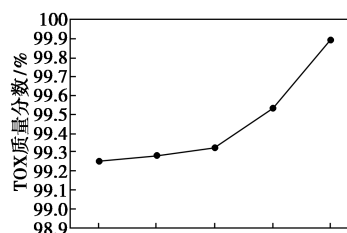


图 2 TOX 质量分数变化

3 结论

影响三聚甲醛纯度的主要杂质为甲醛等轻组分、RT40 等重组分。通过在三聚甲醛脱轻塔分离器前设置混合器,提前用水、烧碱对物料进行洗涤,充分中和甲酸成分,进一步防止了三聚甲醛解聚合发生,降低了甲醛等轻组分杂质含量。通过开发一种降低 TOX 中重组分的新型工艺技术,将 TOX 中重组分 RT40、RT18 进行分解,重组分杂质含量 RT40、

(下转第 193 页)

提不断浓缩,导致的污水汽提塔塔盘和再沸器结垢堵塞、污水汽提塔的压差不断升高、系统波动较大、反应进料波动及净化水的COD超标等问题进行分析,并通过技术改造等手段进行改进研究。

1 污水汽提系统简介

MTO装置水系统主要包括急冷循环系统、水洗循环系统、汽提系统。汽提系统主要由汽提塔进料沉降罐、汽提塔进料泵和汽提塔组成。汽提塔共设52层高效浮阀塔盘,塔底设置再沸器控制塔底温度,其主要作用是将微量的未完全反应的含氧化合物(甲醇、二甲醚)以及反应生成的含氧化合物(主要是醛、酮等)从水中汽提出来并返回反应器进行回炼,以降低单位低碳烯烃的甲醇消耗量。反应气中的水蒸汽经过急冷、水洗塔凝结后送至汽提塔的中上部,经塔底加热,将水中的含氧化合物从塔顶汽提出来经换热、冷却后进入塔顶回流罐,回流罐不凝气返回反应器进行回炼,回流罐中的液体一部分返回汽提塔用于控制塔顶温度,另一部分返回反应器回炼。塔底的净化水经换热、冷却后送到界区外处理和利用。

2 污水汽提系统存在的问题

甲醇制烯烃装置污水汽提塔的进料主要为水洗水。水洗水中含有催化剂粉末和多甲基苯,在污水汽提塔中由于汽提不断浓缩,导致了污水汽提塔塔盘和再沸器结垢堵塞。随着污水汽提塔的压差不断升高,系统波动较大,造成反应进料波动以及净化水的COD超标。

装置在检修时,针对污水汽提塔检修为局部检修,即人工清理污水汽提塔下部14层塔盘以及塔

底。由于污水汽提塔上部结块严重、塔盘间距小、人工清理难度大、检修工期短,剩余的38层塔盘及其他附件无法清理。在装置运行初期,装置负荷100%时,对垢物冲刷较小,未形成局部堆积。随着装置负荷逐渐提至110%后,污水汽提塔的进料量相应增加,约涨40 t/h,污水汽提塔压差开始频繁波动,塔底压力变化尤为突出,导致塔压差波动范围为30~100 kPa。

目前工况,在负荷不变的情况下(包括污水汽提塔进料以及重沸器加热蒸汽),污水汽提塔的压力变化呈现以下规律:污水汽提塔的塔顶压力下降,温度下降,塔顶回流罐液位下降;但同时污水汽提塔塔底温度升高,压力升高,塔底液位降低。由污水汽提塔上下部分变化可以判断已经在塔盘形成液封。当液封突破后,塔顶压力升高,塔顶温度升高,回流罐液位大幅度上升;同时大量液体落入塔底,造成塔底液位大幅上升,温度大幅下降(波动范围为145~153℃),塔底压力下降。由以上情况,判断污水汽提塔出现了堵塞现象。

3 解决方案

3.1 药剂清洗概要

由于污水汽提塔塔盘人工清理难度较大、周期较长,该装置采用药剂清洗的方式对污水汽提系统进行清洗。先将大量有机物脱除,使垢样变得松散;再通过药剂液相清洗,将松散的垢样溶散成小块或泥沙状,最终确保清洗效果;同时加入缓蚀剂用于保护装置防止腐蚀。

3.2 清洗实施方案

3.2.1 工艺改造说明

如图1所示,在原有污水汽提系统做以下改造:

业之间的技术交流,加强企业与科研院所、高校之间的产学研合作,才能更有利于加快解决三聚甲醛装置存在的共性问题和关键技术。

参考文献

- [1] 林陵,关键,曾崇余.甲醛制备三聚甲醛的研究进展[J].天然气化工,2007,32(6):70-74.
- [2] 龚光泽.三聚甲醛生产中精馏的优化探讨[J].山东化工,2016,45(11):111-112.
- [3] 杨洪庆,王成.萃取工艺在三聚甲醛生产应用中的优化[J].山东化工,2013,168(5):18-20.
- [4] 王亚东.三聚甲醛生产中提高纯度质量的方法分析[J].科学管理,2016,36(8)31-32. ■

(上接第191页)

RT18降低50%以上。总之,通过研究,TOX质量分数由99.3%提高至99.8%以上,满足了聚合反应对单体的使用要求,稳定了聚甲醛生产。

4 展望

当前,国内三聚甲醛主要作为聚甲醛生产过程的中间产品供工厂内部使用,没有形成市场效应。三聚甲醛生产过程中转化率低、能耗高、产品纯度达不到预期或不能长期维持,仍是行业面临的主要问题,由于企业各自为战,短期内还得不到完全解决。只有进一步开发三聚甲醛的应用领域,促进生产企