

甲醛脱醇塔生产工艺优化与应用

李琦, 韩元培*, 冷栋云, 吴保章, 李武斌

(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:对甲醛脱醇塔的现状进行了概述,通过优化生产工艺降低脱醇塔进料、重新设计脱醇塔真空平衡管线、脱醇塔回流泵设置双过滤器,消除了脱醇系统频繁堵塞的情况,降低系统清理时间,提高了脱醇塔效率,精甲醛中甲醇质量分数由 1.8% 以上降至 1% 以下,稳定了生产。

关键词:甲醛; 甲醇; 脱醇塔; 工艺; 优化

中图分类号: TQ316.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2018)12-0194-03

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2018.12.044

Optimization of production process in formaldehyde dealcoholization tower and application

LI Qi, HAN Yuan-pei*, LENG Dong-yun, WU Bao-zhang, LI Wu-bin

(Henan Provincial Research and Design Center of POM-based New Materials Public Technology, Kaifeng Key Laboratory of POM-based New Materials, Kaifeng Longyu Chemical Co., Ltd., Henan Energy & Chemical Industry Group Co., Ltd., Kaifeng 475200, China)

Abstract: The current situation of formaldehyde dealcoholization tower is summarized. Problem of frequent plugging in the dealcoholization system is solved through optimizing the production process, reducing the feed rate to the dealcoholization tower, re-designing the vacuum equalization line in the dealcoholization tower and assembling dual filters for the reflux pump of the dealcoholization tower. And the system clean-up time is also reduced, the efficiency of the dealcoholization column is improved, the methanol content in refined formaldehyde drops from 1.8% to 1% and stable production is achieved.

Key words: formaldehyde; methanol; dealcoholization tower; technology; optimization

电解银法甲醛生产过程中, 甲醛中含有未完全转化的甲醇, 甲醇对聚甲醛聚合反应产生不利影响, 会降低产品分子质量^[1-7], 因此, 聚甲醛生产过程中需要对甲醇进行脱除, 从源头进行控制。甲醛是合成聚甲醛的基础原材料之一, 生产中使用的甲醛是甲醛的水溶液, 主要含有甲醛、甲醇、甲酸、水等成分^[8]。甲醛与水及甲醇具有强烈的缔合作用^[9], 甲醛水溶液是由聚甲醛、甲二醇($\text{CH}_2(\text{OH})_2$)、聚氧亚甲基二醇 $\text{HO}(\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ 和半缩醛 $\text{HO}(\text{CH}_2\text{O})_{n-1}\text{H}$ 组成的复杂的平衡混合物, 游离的甲醛很少^[10]。由于甲醛在极性溶剂中溶解度非常大, 在较稀的醛水溶液中, 大部分甲醛分子与水分子结合形成甲二醇(一甲醛水合物), 同时也有少量的二甲醛水合物和三甲醛水合物等存在^[11]。在分离甲醇-甲醛-水溶液时, 甲醛-水的“亲和”作用使得甲醇相对容易挥发, 体系表现出以分离甲醇与甲醛-水混合物为主导

的气液相平衡特征^[12]。因此, 利用混合液中各组分的挥发度不同, 可以采用精馏法将甲醇和甲醛分开。

通过脱醇塔对甲醛水溶液中甲醇进行脱除, 是生产中经常采用的方法, 范亚丽等^[13]开发的甲醛溶液中甲醇回收技术, 采用高效规整填料和塔内件技术, 可将甲醇质量分数为 7% 的甲醛, 经过脱醇塔后, 塔底甲醛中甲醇质量分数降至 1%, 塔顶甲醇质量分数可达 95% 以上, 甲醛质量分数低于 1%, 系统运行稳定, 技术成熟可靠。当前, 甲醛脱醇塔存在真空度不稳定、设备管线容易堵塞、脱醇后甲醛中醇含量超标等问题, 影响了系统的稳定运行, 需要对生产工艺进行优化以改变生产现状。

1 实验部分

1.1 原材料

脱醇塔进料粗甲醛组分见表 1。

收稿日期: 2018-05-14; 修回日期: 2018-10-06

作者简介: 李琦(1974-), 男, 学士, 工程师, 从事聚甲醛的科技创新与技术管理工作, liqichina@126.com; 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 粗甲醛组分表 %

组成	HCHO	CH ₃ OH	MEAL	DOX	TOX	HCOOH
质量分数	46.37	1.74	0.03	0.30	0.07	0.010

1.2 设备仪器

甲醇分离塔:DN1400X33085,填料塔;脱醇冷凝器:DN1100×6572,固定管板式;脱醇冷却器:DN650×7189,固定管板式;脱醇塔受槽:Ø850×2 750;脱醇再沸器:DN 650×6 824,固定管板式;脱醇塔回流泵,CN32-200/N24N-2,屏蔽泵;精醛泵:CN40-160/N24N-2,屏蔽泵;真空泵:2BEA-153A-0P1/YB2-180M-4WF1,机封泵。

1.3 主要步骤

粗醛从粗醛储槽经除醇塔供料泵送入甲醛脱醇塔,此塔为填料塔,在-50 kPa 真空下蒸馏分离。塔底由除醇再沸器加热,塔底温度 85℃,脱醇后甲醛将从塔底由精醛泵抽出进入精醛缓冲槽,再由精醛供应泵泵出,作为甲醛浓缩工段的进料。甲醇将由塔顶(塔顶温度 78℃)馏出进入除醇冷凝器冷凝,冷凝液再进入除醇冷却器,冷却后流入除醇塔受槽,再经由除醇塔回流泵泵出,一部分回流到脱醇塔顶部,一部分抽出送到甲醇回收储槽作为甲醇回收塔进料。

1.4 主要方法

(1)在甲醛吸收塔粗醛采出管线上增加管道泵,装置运行初期粗醛中甲醛含量较低时直接输送

至浓缩器,缩短物料工艺流程,减少脱醇塔进料负荷。

(2)对脱醇塔真空管线进行设计优化,改变管道走向和坡度,减少管道弯头数量,消除管道中间存在的低点,增加管线伴热和冲洗用热水管,优化操作方法,对真空管线进行定期冲洗。

(3)对除醇塔受槽出料管线进行改造,除醇塔回流泵进口增加 2 组过滤器和切断阀,增加泵压力和电流监控,出现泵运行不稳时及时切换过滤器进行清理,避免对系统运行造成不利影响。

2 结果与讨论

2.1 管线堵塞情况

脱醇工艺优化后,脱醇冷凝器至脱醇塔受槽之间的管线频繁堵塞情况得到缓解,次数大幅降低,从最开始每月堵塞 4 次减少到每月堵塞 1 次。经过多次拆开检查,未发现有聚合物堵塞管线。且管线上直接增加了热水管线,避免了临时接热水的工作等,大大缩短了清理疏通所需时间,从最开始平均每次耗时 48 h 缩短到平均每次 24 h。

2.2 设备堵塞情况

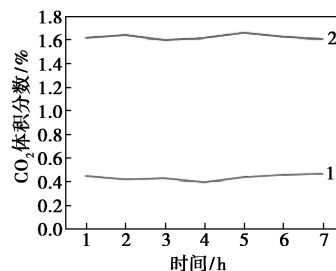
从表 2 可知,脱醇工艺优化后,脱醇塔回流泵堵塞次数由 125 次/a 降至 8 次/a;同时,由于 P-143 泵进口双过滤器的安装,系统堵塞后不用对泵体进行拆解,直接清理过滤器即可,处理时间由 1.5 h 降至 0.5 h,优化效果显著。

(上接第 193 页)

化碳含量逐渐升高,产品气收率也逐渐升高。当循环量降到一定值后,发现净化气中硫化氢和二氧化碳浓度都有所增加,产品气收率虽然增高,但是硫化氢浓度偏高,超出厂规定。所以选定最佳循环量为 36 m³/h。

4 结论

调整前后二氧化碳在线分析数据对比如图 6 所示。调整后产品气中 CO₂ 体积分数基本稳定在 1.6%左右,H₂S 体积分数保持在 5.3×10⁻⁶左右,产品气收率达到 97.89%,在同样的原料气处理量下,相比于调整前的产品气收率提高约 1.49%,产品气量每天增加约 11 920 m³,实现了提高产品气收率的目的,取得了良好的经济效益。



CO₂ 体积分数:1—调整前;2—调整后

图 6 调整前后 CO₂ 在线分析数据对比

参考文献

- [1] 王遇东.天然气处理与加工工艺[M].北京:石油工业出版社,1999.
- [2] 王开岳.天然气净化工艺[M].北京:石油工业出版社,2005.
- [3] Aoto 中油奥特.Aspentech 软件培训手册[Z].北京:中油奥特,2004. ■

表 2 脱醇塔回流泵(P-143)堵塞情况对照表

发生堵塞时间	堵塞部位	堵塞次数/次	疏通耗时/h
2015.6—2016.6	P-143A/B/C	125	208
2016.7—2017.7	P-143A/B/C	8	4

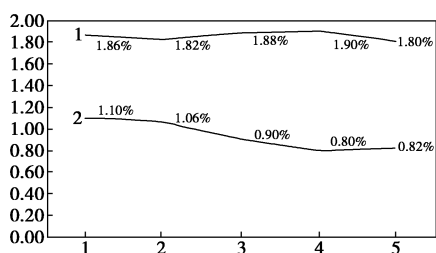
2.3 甲醇脱除情况

脱醇工艺优化前后甲醇质量含量对照数据见表 3。

表 3 脱醇工艺优化前后精醛中甲醇质量分数对照表 %

工艺优化前甲醇	1.86	1.82	1.88	1.90	1.80
工艺优化后甲醇	1.10	1.06	0.90	0.80	0.82

从图 1 可以看出,通过对脱醇工艺进行优化,脱醇塔底甲醇平均质量分数由 1.8% 以上降至 1.0% 以下,效果显著。极大地提高了精醛产品质量,为后续生产稳定开展提供了合格的物料保证,从源头上降低了甲醇含量,达到了预期目的。



1—工艺优化前;2—工艺优化后

图 1 脱醇工艺优化前后精醛中甲醇质量分数变化

3 结论

通过对甲醛脱醇塔生产工艺进行优化,在粗醛中甲醇质量分数低于 1.2% 的情况下,一部分低醇粗醛不经过脱醇塔直接送进浓缩器,缩短了该部分物料工艺流程;降低了脱醇塔进料负荷,提高了脱醇塔运行效率;同时,降低甲醇回收塔处理压力,降低了系统能量消耗。对脱醇塔真空管线进行设计优化和布置,减少了管道阻力和管道中部积液现象,稳定了脱醇塔系统的真空度,减少了系统堵塞情况的发生,提高了塔的分离效果,塔底精醛中甲醇质量分数降至 1% 以下,提高了后续产品质量。对除醇塔受槽出料管线进行改造,实现了对泵运行情况的实

时监视,对堵塞情况进行及时地不停车处理,缩短了系统清理堵塞的时间,避免了系统停车,实现装置连续、长周期运行。

4 展望

由于目前甲醛装置生产方法的限制,电解银法生产的甲醛中甲醇含量较高,在生产装置无法改变的情况下,只有对部分生产工艺、设备进行优化,通过技术革新降低甲醇含量,满足后续生产的需要。未来新建的聚甲醛装置,可采用先进的低甲醇含量、高甲醛浓度、低能量消耗的甲醛生产工艺,不再需要甲醛脱醇的中间过程,真正实现低甲醇含量精醛的制备,降低投资成本和生产成本,提高产品市场竞争力。

参考文献

- [1] 王亮亮,陈科宇,吴桂波,等.微量杂质对三聚甲醛-二样五环共聚影响之探讨[J].广东化工,2013,40(10):34,46.
- [2] 刘冬,万情操.关于聚甲醛生产中影响产品质量因素的探讨[J].天津化工,2014,28(2):31-33.
- [3] 王亮亮,王浩飞,刘慧宏,等.浅析单体中杂质对共聚甲醛聚合工艺的影响[J].化工设计通讯,2013,39(4):65-66.
- [4] 桑彦伟,徐昆伦,郭学群.浅谈共聚甲醛聚合反应的影响因素及控制方法[J].河南化工,2016,33(9):39-41.
- [5] 韩元培.进料对共聚甲醛聚合反应的影响研究[J].石化技术,2015,22(5):109-133.
- [6] 李武斌,江依红.POM 生产中常见杂质及对聚合反应的影响[J].化工管理,2015,(2):53-53.
- [7] 张维,白惠源,杨占奇,等.共聚甲醛本体聚合反应机理及影响因素研究[J].华东科技,2012,(12):11-11.
- [8] 杨洪庆,王成.萃取工艺在三聚甲醛生产应用中的优化[J].煤化工,2013,168(5):18-20.
- [9] 邱祖民,骆赞椿,胡英.甲缩醛-甲醇-甲醛-水四元系的汽液平衡[J].高校化学工程学报,1998,12(1):61-63.
- [10] Burkhart T, Oberressl P, Oldring P K T. The chemistry and application of phenolic resins or phenol-plastics [M]. London: Sita Technology Limited, 1998.
- [11] 范济民.甲醛中甲醇含量对酚醛树脂性能的影响[J].中国有色金属学报,2004,14(10):182-184.
- [12] 江文书,郑丹星,王希强.低甲醇含量甲醛水溶液的精馏过程研究[J].北京化工大学学报,2001,28(2):17-21.
- [13] 范亚丽,张冷俗,秦墅君.甲醛溶液中甲醇回收技术研究[J].化工科技,2002,10(6):23-25. ■