

甲基烯丙醇聚氧乙烯醚生产装置用能优化研究

余江^{1,2*}, 陈志荣², 金一丰¹, 尹红², 王胜利¹

(1. 浙江皇马科技股份有限公司, 浙江 绍兴 312363;

2. 浙江大学化学工程与生物工程学院, 浙江 杭州 310027)

摘要:对甲基烯丙醇聚醚及起始剂甲基烯丙醇生产装置的用能进行了研究,重点讨论了反应热的回收利用。研究表明,通过用能优化工艺能耗显著降低,节能达50%。

关键词:甲基烯丙醇;聚醚;用能优化;节能

中图分类号:TQ316

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2017)06-0178-03

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2017.06.042

Study on energy consumption optimization of production facility for methallyl alcohol polyoxyethylene ether

YU Jiang^{1,2*}, CHEN Zhi-rong², JIN Yi-feng¹, YIN Hong², WANG Sheng-li¹

(1. Zhejiang Huangma Technology Co., Ltd., Shaoxing 312363, China;

2. College of Chemical and Biological Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: The energy consumption of the production facilities for methallyl alcohol polyether and the initiator methallyl alcohol is studied. The recovery and utilization of reaction heat is discussed in detail. The results show that energy consumption can reduce 50% through optimizing the process using energy.

Key words: methallyl alcohol; polyoxyethylene ether; energy consumption optimization; energy conservation

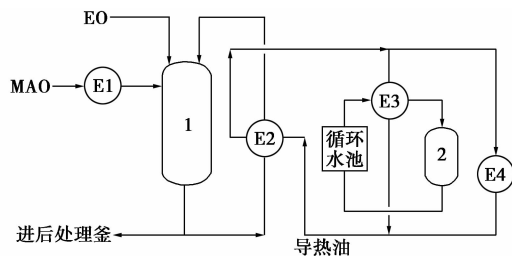
减水剂是建材产业的重要产品之一,逐步成为混凝土中除砂、石、水泥、水之外重要的第5组分。甲基烯丙醇(MAO)是一种重要的中间体,主要用于香料、树脂的合成。以甲基烯丙醇和环氧乙烷(EO)聚合而成的甲基烯丙醇聚氧乙烯醚是聚羧酸类减水剂一种非常重要的大单体。甲基烯丙醇聚氧乙烯醚易溶于水及多种有机溶剂,以其合成的聚羧酸减水剂具有高效颗粒分散性能和保持能力,具有低掺量、高减水、增强效果好、耐久性好、不锈蚀钢筋、绿色环保等诸多优点^[1]。

一般地,完整的甲基烯丙醇聚氧乙烯醚工艺包括起始剂甲基烯丙醇的生成以及甲基烯丙醇和环氧乙烷的聚合反应。甲基烯丙醇大多采用氯水解法,其中又以两步水解法居多^[2]。两步水解法会产生大量的醋酸钠和氯化钠溶液,盐溶液的处理采用蒸发结晶法,此过程需大量潜热,属高耗能过程。甲基烯丙醇与环氧乙烷逐级聚合反应具有强放热特征(环氧乙烷开环聚合的放热量约为95 kJ/mol),反应放出的热量必须及时移出以保证反应温度和反应器设备的安全。目前工艺中盐溶液的蒸发结晶热源主

要是热蒸汽,而聚醚反应主要通过外部换热器以导热油和水为冷却介质移出反应热,反应热未得到充分利用,造成大量能量的浪费。综上所述,工艺中一方面是高耗能操作,一方面是强放热操作,因此开展聚醚装置用能优化研究,实现能量耦合,使反应热得到最大程度地利用具有重要意义。

1 工艺过程描述

本文中涉及的聚醚反应装置为工业生产上最常用的为 Press 循环喷雾反应器,此装置为带有外循环回路的半间歇工艺,工艺流程示意图如图1。



E1—原料预热器;E2—物料换热器;E3—导热油冷却器;E4—导热油加热器;1—聚氧乙烯醚反应器;2—凉水塔

图1 聚氧乙烯醚工艺流程示意图

起始剂(甲基烯丙醇)经过脱水预处理通过预热器加热到设定温度进入反应器,加入适量 EO 进行预反应提高温度到反应温度,继续加入 EO 反应并通过外部循环回路移出反应热,加入 EO 结束后保温一段时间使 EO 反应完全,待反应结束后开始降温,随后物料进入后处理釜进行中和、脱色等处理,得到产品。

反应热移出主要采用 3 级换热的方式,即反应热通过导热油移出,高温的导热油通过冷却水冷却,冷却水再在凉水塔中冷却进入循环水池以循环利用,如图 2 及表 1 所示。目前 3 级移热中的换热器温度逐级降低,反应热最终在凉水塔中释放到空气中。工艺预热阶段吸收外热源能量升温,移热阶段又将高品位的热量释放到外界,过程中不但没有利用自身的反应热还需要消耗外界热源,能量浪费严重。

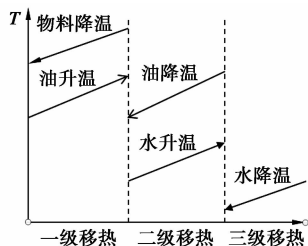


图 2 三级移热能量转移图

表 1 各级换热物料温度 $^{\circ}\text{C}$

	一级移热		二级移热		三级移热
	反应物料	导热油	导热油	水	水
初温	125	60	105	35	50
末温	117	105	60	50	35

甲基烯丙基氯水解装置为常规水解釜,水解结束后物料分层,有机相精制得到甲基烯丙醇,水相进入蒸发结晶装置脱盐。以年产 5 万 t 的聚氧乙烯醚装置为例,结晶装置的耗能量与反应器的放热量列于表 2,可以发现聚醚反应的放热量要远大于蒸发结晶耗能量,即使考虑到换热热损失,回收利用反应热用于蒸发结晶从能量平衡上是可行的。

但回收利用聚氧乙烯醚装置反应热也存在一些困难,一是原工况冷却水出水温度过低,可利用性小。二是该装置为半间歇(半连续)操作方式,起始剂甲基烯丙醇先一次性加入反应釜,后连续匀速加入环氧乙烷。这种半间歇式特征使冷热流股较难做到合理匹配,针对此问题 Bober 等^[3]考察了中间热

表 2 聚氧乙烯醚生产装置主要设备功能

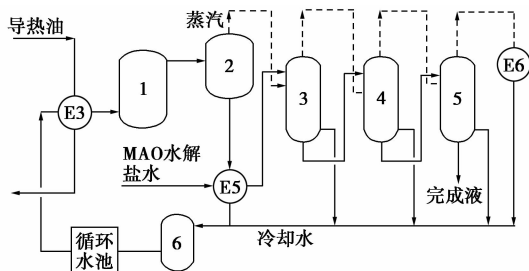
	结晶装置	反应器
每天运行批次	4	12
每批次运行周期/h	12	12
每批次处理量	20 t NaCl 盐水	14 t 聚醚
总耗能/放热量/MJ	7×10^4	36.4×10^4
单位处理量耗能/ $(\text{MJ} \cdot \text{t}^{-1})$	0.875×10^3	2.2×10^3
每小时耗能/ $(\text{MJ} \cdot \text{h}^{-1})$	3×10^3	15.2×10^3
蒸汽消耗量/ $(\text{t} \cdot \text{h}^{-1})$	1.4	—
循环冷却水消耗量/ $(\text{t} \cdot \text{h}^{-1})$	—	240

储罐的应用,Chen 等^[4-5]基于数学规划法提出间歇过程热储罐设计方法,Krummenacher 等^[6-7]基于夹点分析法提出热储罐分析方法。但考虑到间歇性生产特有的多样性与可变性,目前仍没有通用的设计方法,针对具体工艺用能优化仍需具体分析。本文中为回收利用聚氧乙烯醚反应热提出中间储罐和闪蒸的改进工艺,并给出具体实施办法。

2 热量回收利用

2.1 方法实施

针对现有生产装置能量浪费严重的不足,本文中提出了中间热储罐加闪蒸方法来优化装置换热、回收反应热的改进方法,工艺流程见图 3。



1—中间热储罐;2—闪蒸罐;3,4,5—一、二、三级蒸发器;6—凉水塔;
E3—导热油冷却塔;E5—盐水预热器;E6—蒸汽冷凝器

图 3 改进工艺流程

本文中对聚氧乙烯醚装置用能的改进之处主要有以下几个方面。

(1) 对反应器及附属设备未做变动以最大限度保持反应条件稳定,生产顺利进行。

(2) 在冷却水循环回路中(导热油冷却器 E3 之后)添加 1 个中间热储罐和 1 个闪蒸罐,中间热储罐用于存储热水,闪蒸罐用来给热水闪蒸为甲基烯丙醇生产过程水解盐水蒸发结晶提供热源。

(3) 调节冷却水流量,提高导热油冷却器(E3)

出口的冷却水温度,满足后续闪蒸要求。改进后工艺的盐水蒸发结晶能量基本来自聚氧乙烯醚反应热,反应热得到充分利用,达到回收热量的目标。

(4)多效蒸发装置改成减压操作以匹配闪蒸蒸汽温度。

反应器内刚开始进料时需要引入少量的外界热源,通过原料预热器(E1)及物料换热器(E2)给物料加热到设定温度。反应正常进行后,切换阀门依次通过物料换热器(E2)及导热油冷却器(E3)移出反应热,热水进入中间热储罐保存,依据水解盐水的处理量调节从中间热储罐进入闪蒸罐的热水量,闪蒸蒸汽为盐水蒸发结晶提供热源,闪蒸水通过盐水预热器(E5)预热盐水使其达到蒸发温度。盐水预热器(E5)及多效蒸发器冷却水均进入凉水塔进一步冷却后回到循环水池,完成整个工艺的水循环。正常开车后,可通过存储热水满足蒸发结晶的加热需要,显著减小热蒸汽的用量。

2.2 节能效果分析

从上述分析可知,聚氧乙烯醚反应热最终均被冷却水移走,回收反应热也主要是利用热水的热量,热水热量主要使用在 2 个方面:一是预热盐水进料(E5),二是给多效蒸发提供热源。以年产 5 万 t 聚氧乙烯醚装置为例,计算得到上面 2 方面热回收的操作参数和设备参数。

表 3 给出了盐水预热器热回收情况,通过闪蒸出水加热盐水使其达到蒸发温度,此时能够回收 500 MJ/h 的热量。表 4 给出了蒸发结晶第一效热回收情况,利用闪蒸蒸汽为盐水蒸发提供热源,此时能够回收 2 000 MJ/h 的热量。表 5 给出现有工艺与改进工艺的经济性比较,改进后工艺蒸汽用量大大减少,基本实现热量自给;同时冷凝水用量也大为减少。以年运行 8 000 h 初步估算,年公用工程操作费用可降低 50%,节省约 250 万元/a。改进工艺设备投资费用回收期约 7 个月,投资回收较快。

表 3 盐水预热器热回收情况

	盐水	闪蒸气
物料流量/(t·h ⁻¹)	3.3	20
进口温度/℃	35	85
出口温度/℃	75	78
换热面积/m ²	60	
回收热量/(MJ·h ⁻¹)	550	

表 4 蒸发结晶第一效热回收情况

	盐水	闪蒸蒸汽
物料流量/(t·h ⁻¹)	3.3	1
进口温度/℃	75	85
出口温度/℃	78	85(冷凝水)
水分蒸发量/(t·h ⁻¹)	0.9	—
回收热量/(MJ·h ⁻¹)		2000

表 5 工艺改进前后的经济性比较

	现有工艺	改进工艺
蒸汽消耗/(t·h ⁻¹)	1.4	0.05
冷凝水消耗/(t·h ⁻¹)	250	60
凉水塔功率/kW	5	1.5
操作费用/(万元·a ⁻¹)	500	250
增加设备投资/万元	—	150
投资回收期/月	—	7

3 结论

甲基烯丙醇聚氧乙烯醚及起始剂甲基烯丙醇的现有生产装置冷热流股没有实现合理热匹配,甲基烯丙醇聚氧乙烯醚反应热未得到合理利用,能源浪费严重。本文中提出了中间热储罐加闪蒸方法来优化装置换热、回收反应热的改进方法,结果表明,改进工艺成功回收利用反应热,节能效果显著,年公用工程操作费用可降低 50%,节省约 250 万元/a。

参考文献

- [1] 朱俊林,石小斌,戴文杰.对国内外聚羧酸减水剂研究进展的探讨[J].商品混凝土,2006,3(4):5-8.
- [2] 韩薇薇.2-甲基烯丙醇生产技术研究进展及应用[J].辽宁化工,2014,43(12):1513-1515.
- [3] Bober R, Smeding S F, Bach P W. Heat storage systems for use in an industrial bath process [C]. The Tenth International Conference on Thermal Energy Storage, Ecstock, New Jersey, 2006: 1226-1234.
- [4] Chen Chengliang, Chou Yingyuan. Design and optimization of indirect energy storage systems for batch process plants [J]. Ind Eng Chem Res, 2008, 47: 4817-4829.
- [5] Chen Chengliang, Chou Yingyuan. Design of indirect heat recovery systems with variable-temperature storage for batch plants [J]. Ind Eng Chem Res, 2009, 48: 4375-4387.
- [6] Krummenacher P. Contribution to the heat integration of batch process (with or without heat storage) [C]. Ecole Polytechnique Federale de Lausanne (EPFL), Switzerland, 2001: 2480-2489.
- [7] Krummenacher P, Favrat D. Indirect and mixed direct-indirect heat intergration of bath process based on pinch analysis [J]. Int J Appl Thermodyn, 2001, 4: 135-143. ■