

季戊四醇缩合装置节能改造

贺楚华

(南华大学化学化工学院, 湖南 衡阳 421001)

摘要: 针对原有的季戊四醇生产中缩合工艺和设备存在的不足提出了改进, 介绍了一种改进的季戊四醇缩合工艺。该工艺可增加物料的混合程度和分散效果, 提高缩合釜的生产能力, 节约能源, 降低原料消耗, 产品生产成本可降低 527.4 元/t。

关键词: 季戊四醇; 缩合工艺; 混合; 节能

中图分类号: TQ223.164

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2003)07-0045-02

Energy-saving modification of condensation unit in pentaerythritol production

HE Chu-hua

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Nanhua University, Hengyang 421001, China)

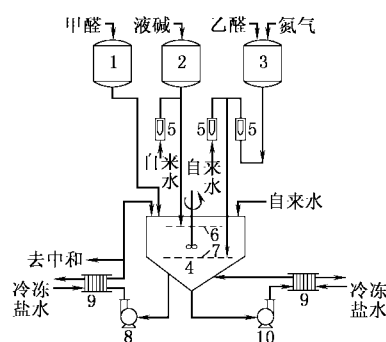
Abstract: An improved condensation process was proposed according to the shortcomings of the former condensation process and equipment in producing pentaerythritol. The practical results prove that the process can improve mixing and dispersion effects of reactants, increase the production capacity of reactor, save energy and reduce the material consumption. The production cost can be reduced by 527.4 yuan/t.

Key words: pentaerythritol; condensation process; mixing; energy-saving

季戊四醇是一种重要的有机化工原料, 广泛应用于醇酸树脂、润滑油、抗氧化剂、增塑剂、增黏剂及炸药等方面。季戊四醇的生产是甲醛、乙醛在碱性条件下进行缩合反应, 然后经脱醛、浓缩、结晶、离心、干燥等工序制得, 该产品生产流程较长, 工序较多, 但对产品质量、收率、能耗起重要作用的是缩合工序。缩合工艺有钠法、钙法、高温成糖法、低温脱醛法等^[1-4]。目前国内外广泛采用的是低温钠法工艺。该工艺与其他工艺相比有一定优势, 但能耗大, 缩合釜生产能力低。笔者对低温钠法缩合工艺进行了改进, 改进后提高了缩合釜的生产能力, 降低了能耗。

1 原工艺流程及存在问题

原工艺流程见图 1。首先甲醛从甲醛计量槽中一次性投入到缩合釜, 然后乙醛在氮气压力下与稀释水混合后通过位于缩合釜底部的乙醛分布管进入到缩合液中, 液碱与稀释水混合后通过位于缩合釜内顶部的液碱分布管滴入缩合液中(乙醛、液碱分布管均为一环形不锈钢管, 管底等距开有小孔), 投完



1—甲醛计量槽; 2—液碱计量槽; 3—乙醛计量槽; 4—缩合釜;
5—转子流量计; 6—液碱分布管; 7—乙醛分布管; 8—外循环泵;
9—板式冷却器; 10—内循环泵

图 1 原工艺流程图

料后, 缩合液通过循环泵到中和槽进行中和。乙醛、乙醛稀释水、液碱稀释水的流量通过转子流量计调节, 液碱流量通过控制液碱计量槽出料阀的开启度调节。缩合釜设有 3 台搅拌器, 呈等边三角形排列。缩合釜外设有 2 台循环泵, 缩合液经循环泵从顶部进入缩合釜称为外循环, 缩合液经循环泵从底部进

入缩合釜称为内循环,循环液的内外循环一方面对缩合反应进行冷却,另一方面利用循环液在釜内的冲击,增强缩合液的混合和分散。缩合反应工艺参数为: $n(\text{甲醛}):n(\text{乙醛}):n(\text{碱})=(6\sim 10):1:(1.1\sim 1.3)$,投料起始温度为 $10\sim 15^\circ\text{C}$,投料终止温度 $30\sim 35^\circ\text{C}$,投料时间 $0.15\sim 0.20\text{ h}$ (1 kmol 乙醛),反应完毕时缩合液体积为 $1.5\sim 1.6\text{ m}^3$ (1 kmol 乙醛)。

原工艺存在的问题是:①反应在低温下进行,需冷冻盐水冷却,电耗高;②投料速度慢,缩合釜的生产能力低;③缩合液体积较大,增加了蒸发工序的蒸汽消耗。

2 改进工艺及其特点

2.1 工艺改进

甲醛与乙醛在氢氧化钠作用下生成季戊四醇的反应是一个非基元反应,这一反应共分 4 步完成,即通过生成羟甲基乙醛、二羟甲基乙醛、三羟甲基乙醛等中间产物后,最后生成季戊四醇^[5],前 3 步反应很快,最后一步反应速度较慢,需在较高温度(30°C 以上)下进行。而乙醛性质非常活泼,在碱性条件下易发生自身缩合副反应,生成一系列复杂化合物,使反应液呈绿色或红色。因此,缩合反应的好坏主要取决于乙醛、液碱的混合及分散程度,原工艺的乙醛与稀释水、液碱与稀释水在投料管道里没有进行充分混合,且乙醛、液碱分布管的液体分布范围较窄,液滴较大,使得乙醛、液碱与反应液的混合分散效果不好,易出现反应物局部过浓、温度局部过高的现象。为此,笔者对缩合工艺进行了如下改进:

(1)在乙醛、液碱投料管道上增设静态混合器作为乙醛与稀释水、液碱与稀释水的第一次混合,使其形成高度均匀的溶液;

(2)取消乙醛分布管,乙醛直接加在内循环管道上,内循环管道上增设文丘里和静态混合器,文丘里有利于乙醛进入到循环液中,静态混合器有利于乙醛与循环液进行充分混合;

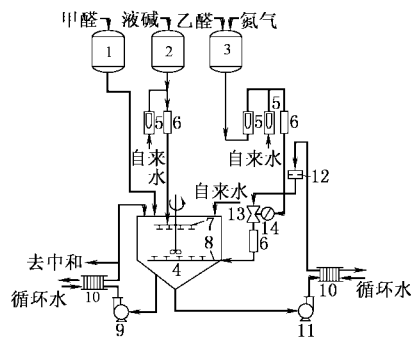
(3)乙醛投料管道上增设电磁阀,并与内循环泵联动,当循环管道上压力过高时,电磁阀关闭,同时内循环泵停止运行,以防循环液窜入乙醛投料管内;

(4)内循环管道上增设循环液分布器,循环液分布器由循环液分布管及喷嘴组成,循环液分布管由 1 根横向总管及总管两边平行排列的分散管组成,每根分散管上等距装有 1 排喷嘴,循环液通过横向总管导向,然后通过分散管上的喷嘴喷入缩合釜,使得循环液在釜内分散更为均匀;

(5)将液碱分布管改为液碱分布器,液碱分布器为环形不锈钢管,管底等距装有喷嘴,液碱通过喷嘴形成细小液滴洒向缩合液,增大了液碱与缩合液的接触面;

(6)内循环管道上增设过滤器,以防残渣堵塞喷嘴。

改进工艺流程见图 2,该工艺大大增加了反应物的混合及分散程度,使缩合反应能在较高温度下进行,季戊四醇仍有较高的转化率,改进工艺操作参数为 $n(\text{甲醛}):n(\text{乙醛}):n(\text{碱})=(5.4\sim 5.6):1:(1.05\sim 1.08)$,投料起始温度 $28\sim 30^\circ\text{C}$,终止温度 $50\sim 55^\circ\text{C}$,投料时间 $0.05\sim 0.06\text{ h}$ (1 kmol 乙醛),缩合液体积为 $1.35\sim 1.40\text{ m}^3$ (1 kmol 乙醛)。



1—甲醛计量槽;2—液碱计量槽;3—乙醛计量槽;4—缩合釜;
5—转子流量计;6—静态混合器;7—液碱分布器;
8—循环液分布器;9—外循环泵;10—板式冷却器;
11—内循环泵;12—过滤器;13—文丘里;14—电磁阀

图 2 改进工艺流程图

2.2 改进工艺特点

(1)在乙醛、液碱投料管道上增设静态混合器,在内循环管道上增设静态混合器和循环液分布器,增加了物料的混合程度和分散效果,减少了副反应的发生,改善了反应状况。

(2)乙醛、液碱投料平稳,反应温度上升均匀,操作更易控制。

(3)缩合反应温度由原工艺的 $15\sim 35^\circ\text{C}$ 提高至 $30\sim 55^\circ\text{C}$,去除了冷冻盐水,只需循环水冷却即可,电耗大幅下降。

(4)反应时间缩短至原来的 $1/3$,缩合釜的生产能力大大提高,节约了设备费用及生产运行费用。

(5)甲醛与乙醛、碱与乙醛的配比较原工艺有所降低,降低了甲醛、液碱以及中和反应液残碱所需甲酸的消耗,降低了原材料成本。

(6)缩合液体积较原工艺有所减少,降低了蒸发工序的蒸汽消耗。

(下转第 50 页)

浸出 96% 以上的镍、99% 的稀土和 100% 的钴。Varta Batterie 公司^[14]用 H_2SO_4 溶解氢镍电池废料, 然后对浸出液进行溶剂萃取, 通过控制 pH 值、溶剂以及两相体积比, 稀土元素、铁、铝等就会以沉淀的形式析出, 而液相中则存在与废料中比例相同的镍和钴, 然后通过同步电解把处理的中间产物做成可以再利用的中间合金, 最后与沉淀出的稀土元素经过电力冶金再加工成混合稀土用来制作新的储氢合金。

3 结语

对氢镍电池进行回收与再生性研究, 首先要深入系统地研究电池的失效机理。总的来说, 造成氢镍电池失效原因可分为内部因素和外部因素, 其中内部因素包括正极、负极、隔膜、电解液等; 外部因素涉及储存, 使用温度, 充、放电深度等。在充放电过程中, 容量衰减严重, 通常解释为正极的变形、膨胀, 负极的氧化、粉化。Deepika Singh^[15]曾对镍电极的 4 种晶型进行研究, 结果表明正极生成了层间距较大的 γ 相 $NiOOH$, 因此在反复充放电过程中, 体积的变化可导致电极破裂、变厚、电阻增加。而 Boonstra 等^[16]研究了 $LaNi_5$ 电极的衰退机理, 发现由于生成摩尔比为 1:5 的 $La(OH)_3$ 和 $Ni(OH)_2$, 吸氢后体积膨胀, 导致电极的氧化和粉化。目前本课题组正在围绕氢镍电池非破坏性再生方法进行一系列的探索性研究工作。旨在系统分析氢镍电池失效原因的基

础上, 针对电池不同的失效原因类型“对症下药”, 寻找一种简单可行的非破坏方法(如小电流冲击、外界力场作用等物理手段)使之部分电化学性能再生, 以达到氢镍电池的循环再利用。

参考文献

- [1] Soria M L, Chacón J, Hernández J C. [J]. *Journal of Power Sources*, 2001, 102:97 - 104.
- [2] Akihiro Taniguchi, Noriyuki Fujioka, Munehisa Ikoma, *et al.* [J]. *Journal of Power Sources*, 2001, 100:117 - 124.
- [3] Robert F Nelson. [J]. *Journal of Power Sources*, 2000, 91:2 - 26.
- [4] 雷永泉. 二十一世纪新材料丛书: 新能源材料[M]. 天津: 天津大学出版社, 2000.
- [5] 刘必虎. [J]. *再生资源研究*, 2000, (3):42.
- [6] 郭延杰. [J]. *再生资源研究*, 1999, (2):36 - 39.
- [7] 翟昕. [J]. *中国资源综合利用*, 2000, (6):34.
- [8] 小草. [J]. *中国物资再生*, 1995, (8):11.
- [9] 马永刚. [J]. *中国物资再生*, 1999, (11):19.
- [10] Mukunoki J. [J]. *Materia Japan*, 1999, 38(6):497 - 451.
- [11] 孔祥华, 王晓峰. [J]. *电池*, 2000, 30(5):231 - 234.
- [12] 邓锋. [J]. *有色冶炼*, 1997, (6):28 - 35.
- [13] Zhang Pingwei. [J]. *Hydrometallurgy*, 1998, 50:61 - 75.
- [14] Varta Batterie Atkiengesellschaft. Process for the recovery of metals from used nickel/metal hydride storage batteries[P]. US 5858061, 1999 - 01 - 12.
- [15] Singh Deepika. [J] *J Electrochem Soc*, 1998, 145:116 - 120.
- [16] Boonstra A H, Lippits G J M, Bernards T N M. [J]. *J Less-Common Metals*, 1989, 155:119 - 131. ■

(上接第 46 页)

3 节能降耗效果

改进工艺应用于某厂, 节能降耗效果明显, 季戊四醇产品质量达到 GB 7815—1995 一级品的标准。

(1) 由于降低了甲醛与乙醛、碱与乙醛的配比, 甲醛(37%, 质量分数)、液碱(30%)、甲酸(85%)的消耗较原工艺分别下降 50、70、20 kg/t, 可节约原料成本 155 元/t。

(2) 取消了冷冻盐水, 降低电耗 288 kWh/t, 减少了缩合液体积, 吨产品节约蒸汽消耗 1.33 t, 可节约能源费用 322.4 元/t。

(3) 缩短了反应时间, 降低设备运行费用 50 元/t。

4 结论

(1) 在缩合反应系统增设静态混合器, 循环液分

布器, 增加了乙醛、液碱的混合程度和分散效果, 减少了副反应的发生。

(2) 该工艺提高了反应温度, 加快了投料速度, 降低甲醛与乙醛、碱与乙醛的配比, 减少了缩合液体积, 节能降耗效果明显, 吨产品可降低生产成本 527.4 元。

(3) 该工艺技改费用低, 经济效益明显, 具有较大推广应用价值。

参考文献

- [1] 熊金山. [J]. *化工生产与技术*, 1995, (3):5 - 7.
- [2] 李恭奎. [J]. *化工设计与开发*, 1990, (3):12 - 19.
- [3] 余绍敬. [J]. *中氮肥*, 1996, (1):19 - 20.
- [4] Koudelka L. [J]. *Chem Zvesti*, 1982, 36(5):673 - 682.
- [5] Koudelka I, Komora I, Guba G, *et al.* [J]. *Chem Prum*, 1980, 30(9):471 - 473. ■