

低甲醇含量甲醛水溶液的精馏过程研究

江文书¹⁾ 郑丹星²⁾ 王希强¹⁾

(1) 吉林化学工业股份有限公司化肥厂, 吉林 132021; 2) 北京化工大学化学工程学院, 北京 100029)

摘 要: 经过理论分析, 认为在分离甲醇-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-水混合物为主导的汽液相平衡特征。认为 NRTL 活度系数模型更适宜该体系。利用 PRO/II 过程模拟软件对低甲醇含量的甲醛水溶液精馏过程进行的模拟优化按限定条件满意收敛。以模拟分析结果为基础, 选择了规整填料塔。本研究的工程实施显著改善了过程的主要工艺指标: 提高处理能力约 30 % (同等塔径下), 塔高降低近 10 m; 经济效益良好。

关键词: 甲醇-甲醛-水溶液; 汽液相平衡; 精馏过程模拟; 规整填料塔

中图分类号: TQ 050.4

引 言

因为甲醇-水-甲醛三元体系的组分分子间化学键作用显著, 该体系的特殊和复杂的汽液相平衡 VLE (vapor-liquid equilibrium) 现象曾引起不少研究人员的注意^[1~6]。例如, 甲醛分子结构中存在羰基碳原子和 氢原子, 化学性质很活泼。因此, 甲醛与甲醇或甲醛与水之间除了物理作用外, 还有以缓慢速度进行的化学反应^[5]。甲醛的活泼性也导致其化学性质的不稳定。以致甲醇-水-甲醛体系的 VLE 数据难于测定。另外, 甲醇-水-甲醛体系的组分分析也很困难, 通常不易获得可靠的结果。

尽管如此, 研究者在测定甲醇-水-甲醛体系 VLE 数据和建立热力学模型等方面仍旧有一些重要进展^[1~6]。例如, Maurer 等 (1986) 引入了将化学平衡常数与截项 Virial 方程结合描述气相 VLE 行为的计算方法^[2]。Brandani 等 (1991) 改进了 Maurer 提出的用 UNIFAC 模型同时考虑组分间的物理与化学作用的热力学模型^[3]。邱祖民等则提出了虚拟甲醛饱和蒸气压的处理方法^[4]等。但是, 他们提出的模型通常比较复杂, 难于获取某些参数和难于确定部分假定条件, 从而限制了这些研究成果的实际工程应用。

近年来, 随着季戊四醇、新戊二醇和三羟甲基丙烷等低碳多元醇市场的日益活跃, 对低甲醇含量的

工业甲醛需求加大, 同时也对原料甲醛中甲醇含量提出了更高的要求。例如, 季戊四醇生产要求原料甲醛中醇的质量分数不能高于 1 %。

在缺少设计数据的情况下, 以往的甲醇-水-甲醛精馏过程主要基于经验的方法。造成工程上的许多技术与经济问题。

本研究力图基于平衡数据与热力学原理分析甲醇-水-甲醛体系的 VLE 特性, 选择适宜的热力学模型, 探索该体系精馏过程的模拟与设计方法。

1 甲醛-甲醇-水溶液的 VLE 特性与模型化

分析甲醛、甲醇和水 3 个组分在不同温度下的饱和蒸气压, 可以发现甲醛的饱和蒸气压相对最高, 是最易挥发的组分, 甲醇次之, 而水是最难挥发的组分。而且甲醛的饱和蒸气压与甲醇和水差别较大, 似乎甲醛应该很容易与甲醇和水分开。

相对挥发度为

$$\alpha_{ij} = \frac{K_i}{K_j} = \frac{y_i/x_i}{y_j/x_j} \quad (1)$$

式中: K_i , K_j 分别为 i 组分和 j 组分的相平衡比; y_i , y_j 和 x_i , x_j 分别为 i 组分和 j 组分在气相与液相中的摩尔分数。

基于 2 组元体系的文献数据^[1], 可以得到图 1 中甲醇-甲醛、甲醇-水的相对挥发度对温度的曲线, 以及表 1 中甲醛-水的相对挥发度对温度的数值。分析这些数据, 容易看到, 甲醇-甲醛体系与甲醇-水、甲醛-水体系的变化趋势相反, 前者的相对挥发

度随体系温度升高而下降,后两者则反之。似乎 3 组分体系分离时,甲醇-甲醛混合物会有一定的“亲和”作用,因而易与其它组分分离。

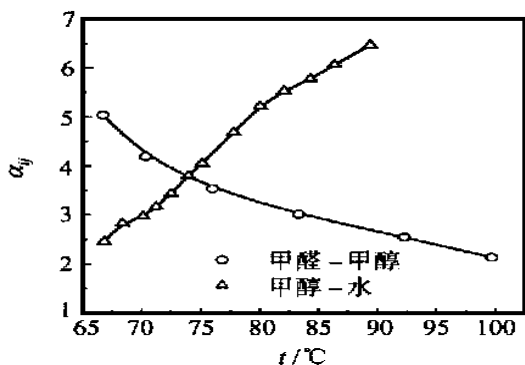


图 1 常压下相对挥发度与温度关系^[1]

Fig. 1 Variation of relative volatility with temperature

表 1 甲醛-水的 VLE 实验数据与相对挥发度^[1]

Table 1 VLE data and relative volatility of formaldehyde-water

温度 $t/$	x_1	y_1	α_{12}
99.6	0.033 4	0.033 0	0.987 6
98.6	0.091 5	0.080 8	0.872 7
97.8	0.125 1	0.114 0	0.899 8
97.5	0.182 5	0.145 2	0.760 9
97.2	0.236 1	0.156 3	0.599 4

进一步详细分析图 1 和表 1 可以发现,甲醇-水体系的相对挥发度总体相对地大,为 2.3 ~ 6.5,表明甲醇-水容易分离;甲醇-甲醛体系的相对挥发度总体也相对地大,为 2.2 ~ 5.1,表明甲醇-甲醛也比较容易分离;然而甲醛-水体系的相对挥发度约为 1,表明甲醛-水很难分离。并且,特别注意到甲醛、甲醇和水的偶极矩分别为 7.67×10^{-30} , 5.67×10^{-30} 和 6.00×10^{-30} (C·m),均表现出较强的极性,其中,甲醛和水的偶极矩又相对更强些,以至可能发生例如氢键作用等分子之间的化学作用力。作者认为在该体系中,由于甲醛-水的“亲和”以及作用突出,使得该体系中的甲醇相对容易挥发,从而使甲醇-甲醛-水溶液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。而上述相对挥发度的差异则是这一本质行为的外在表现。

考虑到以活度系数法求解体系的 VLE 时,对组分 i 有下列基本关系

$$y_i p = x_i \gamma_i^{\text{sat}} \exp \left[\frac{V_{m,i}^L}{RT} (p - p_i^{\text{sat}}) \right] \quad (2)$$

式中: p 为体系压力, Pa; γ_i 为 i 组分的活度系数; p_i^{sat} 为 i 组分在体系温度下的饱和蒸气压, Pa; $V_{m,i}^L$ 为 i 组分在体系温度下饱和液体的摩尔体积, $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$; T 为体系热力学温度, K; R 为气体常数, $8.314 510 \text{ m}^3 \cdot \text{Pa} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。本工作选择 NRTL 模型计算公式(2)中的关键变量活度系数

$$\ln \gamma_i = - \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \frac{G_{ji} G_{ij} x_j}{G_{ki} x_i} + \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \frac{x_j G_{ij}}{G_{kj} x_k} \left(\frac{1}{ij} - \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \frac{x_k G_{kj}}{G_{kj} x_k} \right) \quad (3)$$

式中: γ_i 与 G_{ij} 均为 NRTL 模型参数^[7]。饱和蒸气压与饱和液体摩尔体积等性质也均选择相应适宜模型计算^[7]。

NRTL 模型是以局部组成概念为基础的主要模型之一,对于含水体系的计算精确度较好^[7]。在 DECHEMA 的手册中,以其收集的 504 组二元有机水溶液体系的 VLE 实验数据评价比较了 5 种常用活度系数模型的适应性。表 2 所示的最佳拟合出现率(指在每一个二元体系中表现最佳拟合的模型的比率)说明, NRTL 模型达到 40.3 % 显著普适性。

表 2 五种活度系数模型对有机水溶液 VLE 的适应性^[7]

Table 2 Subilities of activity coefficient models for organic solution VLE

活度系数模型	最佳拟合出现率/ %
Margulans van	14.3
Laar	7.1
Wilson	24.0
NRTL	40.3
UNIQUAC	14.3

2 精馏过程的模拟及分析

2.1 工作软件

本研究的工作软件是美国 Simulation Science 公司推出的 PRO/ II。该软件的模拟方法为序贯法和联立模块法,优化算法为一阶、二阶或二阶约束法,其中可包含 10 个优化变量(单元或物流参数)。该软件的物性数据库有 1 500 多种纯物质的性质。

2.2 基础工况与模拟过程

进料的质量流量为 5 500 kg/h;温度为 80 °C;压力为 0.13 MPa(A);甲醛、甲醇和水的组成(质量

分数)分别为 0.37、0.07~0.12 和 0.51~0.56。

工艺要求上述压力下精馏,达到塔顶甲醇含量(质量分数)大于 0.99,塔底甲醇含量小于 0.01。

设计选取冷凝器回流温度为 50 ,甲醇为轻关键组分,水为重关键组分。选择 CHEMIDIST 算法对甲醛精馏塔进行模拟优化计算。CHEMIDIST 算法特别适合于非理想性高、难处理的精馏体系。表 3 列出了几次具有代表性的模拟计算结果。

表 3 有代表性的模拟计算结果

Table 3 Typical results of simulation

序号	拟合情况	理论板数 N	进料位置	冷凝器负荷 $Q_c/(G \cdot h^{-1})$	再沸器负荷 $Q_r/(G \cdot h^{-1})$	回流比 R
1	收敛	12	8	26.708 35	26.643 9	16.5
2	收敛	14	8	8.381 6	8.317 2	9.8
3	收敛	14	10	5.024 0	4.959 6	5.0

考虑到最佳进料位置和精馏塔操作的经济性,序号 3 为本研究模拟过程的最优结果。将计算结果均以理论板数为基本变量作图,分别可得图 2 的温度分布,图 3(a)和图 3(b)的气液相密度与质量流率分布,以及图 4 的气相组成和液相组成分布。

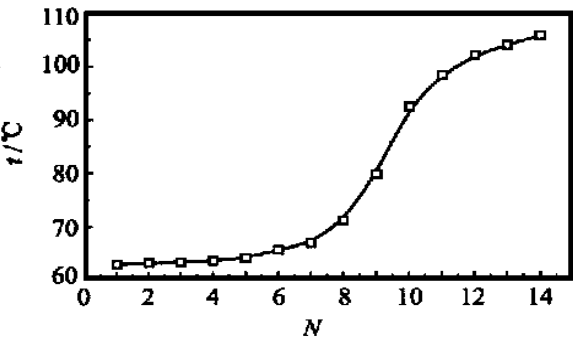


图 2 温度随理论板分布

Fig. 2 Temperature distribution with theoretic plate number

2.3 模拟结果的分析

由图 2 可见,操作温度随理论板数增加呈单调增加(理论板序号自塔顶向下增加,以下诸图与此相同),在塔中进料处有显著变化。这一变化应是外部进入塔体的物流和内部的组分分离过程造成的。

由图 3 可见液相密度与质量流量沿理论板无显著变化。而气相密度与质量流量在提馏段和精馏段分别表现平缓,但在塔中进料处存在一个近乎“阶跃”的突变。

分析图 4 可以发现,各组分组成沿理论板数的变化趋势十分明显。其中,水的组成 $w(\text{水})$ 和甲醛的组成 $w(\text{甲醛})$ 变化趋势相似,而与甲醇的组成 w

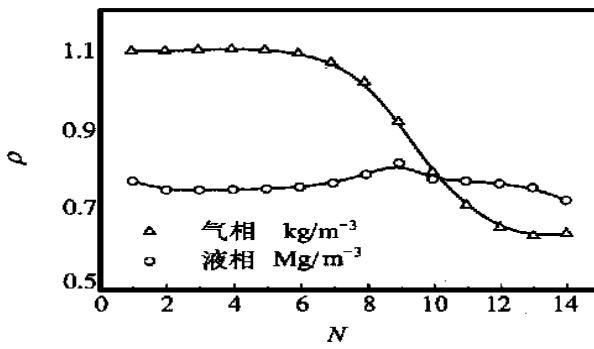


图 3(a) 气液相密度随理论板分布

Fig. 3(a) Density distribution of liquid and vapor with theoretic plate number

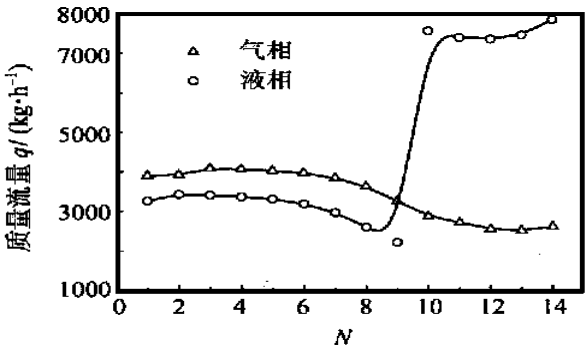


图 3(b) 质量流量随理论板分布

Fig. 3(b) Mass flow rate distribution with theoretic plate number

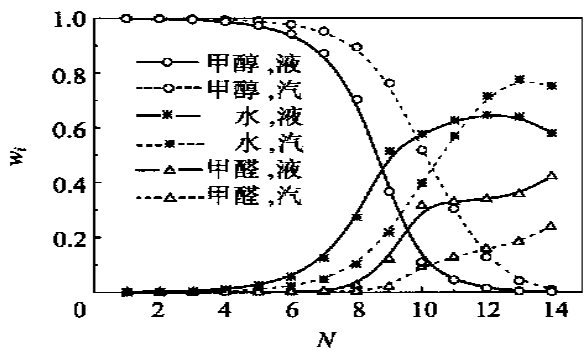


图 4 气液相组成随理论板分布

Fig. 4 Compositions distribution of liquid and vapor phase with theoretic plate number

(甲醇)相反。 $w(\text{甲醛})$ 和 $w(\text{甲醇})$ 变化是单调的,而 $w(\text{水})$ 在第 13 块理论板处呈现一个极大值。从塔顶到第 7 块理论板之间, $w(\text{甲醛})$ 几乎为零。在第 7~10 块理论板之间 $w(\text{甲醛})$ 急剧增加,随后的变化趋缓。特别注意到这一现象与 $w(\text{水})$ 的行为基本“协同”。而且,此时 $w(\text{甲醇})$ 沿相反方向的变化速率也十分剧烈。另外,对比图 2 中第 8~11 块理论板之间的操作温度变化与第 2~7 块理论板之

间的差异,可见,图 2 是对这一质量传递现象给出的相应温度变化描述。

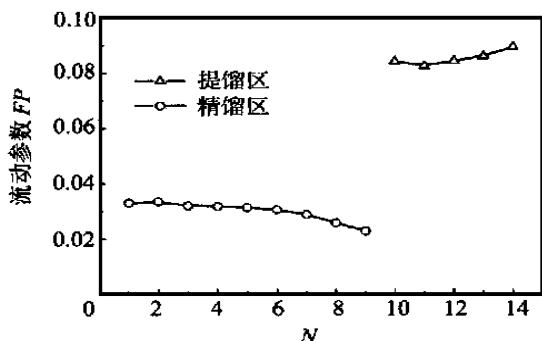


图 5 流动参数随理论板分布

Fig. 5 Flow parameter distribution with theoretic plate number

3 工程实施与效果

通常,塔的分选效率取决于待分离体系的物化性质、操作状况(温度、压力和流量等)以及塔的内部结构形式。流动参数用于描述塔的操作状况^[8]

$$F = \frac{q_m}{q_m \sqrt{L}} \quad (4)$$

式中: q_m 为液相流量, kg/h; q_m 为气相流量, kg/h。

将图 3 的结果代入上式,可得图 5 的结果。取精馏段的流动参数为 0.033 7; 取提馏段的为 0.085 4, 文献表明对于甲醛-甲醇-水溶液这样相对低的流动参数的操作状况, 选择高效规整填料塔将有益于提高塔的通量和强化过程的质量传递, 即有益于提高塔的产量与分离效率^[9]。

据此, 本研究选定了曾在甲醇-水二元系应用较好的板波纹规整填料(型号为 MELLAPAK350)。在对填料的传质和流体力学性能进行理论分析基础上, 对甲醛脱醇精馏塔的尺寸、结构和塔内件进行了设计, 同时本着满足工艺要求、追求节能和经济性等原则, 确定了装置的流程和控制方案^[10]。

该塔投入运行后, 完全达到设计指标, 操作稳定, 效果良好。与某厂规模相似的板式甲醛脱醇塔相比, 同等塔径下, 约可提高处理能力 30%; 塔高降低近 10 m; 塔底甲醇含量降低平均约 0.25%, 酸度(以甲酸计)由 0.02 下降到 0.01; 塔顶甲醇纯度平均提高约 3% (质量分数); 回流比、压降、塔底温度和消耗定额均有大幅度下降。经济效益分析表明该装置投资效益显著。目前, 这一技术方法属国内首例。

4 结 语

基于对甲醇-水-甲醛三元体系的平衡数据与热力学原理的分析, 本研究提出了对该体系 VLE 特征的认识, 即在该体系中, 由于甲醛-水的“亲和”作用突出, 以至可能发生某种分子之间的化学作用力, 使得该体系中的甲醇相对容易挥发, 从而使得该体系表现出以分离甲醇与甲醛-水混合物为主导的汽液相平衡特征。本研究选择 NRTL 活度系数模型, 利用 PRO- 过程模拟软件对低甲醇含量的甲醛水溶液精馏过程进行模拟计算, 获得按限定条件满意收敛的结果。以计算结果为基础, 选择了规整填料塔。进而完成的工程实施获得良好技术经济效益。证实了本研究工作的有效性。

符 号 说 明

FP ——流动参数

$G_{ji}, G_{ki}, G_{kj}, G_{ij}$ ——NRTL 模型参数

K_i ——组分 i 相平衡比

q ——质量流量, $\text{kg} \cdot \text{h}^{-1}$

q_m ——气相质量流量, $\text{kg} \cdot \text{h}^{-1}$

q_m ——液相质量流量, $\text{kg} \cdot \text{h}^{-1}$

p ——体系压力, Pa

p_i^{sat} ——组分 i 在体系温度下的饱和蒸气压, Pa

$V_{m,i}^L$ —— i 组分在体系温度下饱和液体摩尔体积, $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$

R ——气体常数, $8.314510 \text{ m}^3 \cdot \text{Pa} \cdot \text{mol}^{-1}$

T ——热力学温度, K

w_i ——组分 i 的质量分数

x_i ——组分 i 在液相中的摩尔分数

y_i ——组分 i 在气相中的摩尔分数

γ_{ij} ——组分 i 对组分 j 的相对挥发度

γ_i ——组分 i 的活度系数

ρ ——密度, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$

ρ_G ——气相密度, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$

ρ_L ——液相密度, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$

$\gamma_{ij}, \gamma_{ji}, \gamma_{kj}$ ——NRTL 模型参数

参 考 文 献

- [1] Pergamon. Handbook of vapor-liquid equilibrium data at normal pressure. London: Oxford, 1979. 473 ~ 480, 553 ~ 554
- [2] Maurer G. Vapor-liquid equilibrium of formaldehyde and water-containing multicomponent mixtures. AIChE Journal, 1986, 32(6): 932 ~ 935

- [3] Brandani S, et al. A physical theory superimposed on the chemical theory for describing vapor-liquid equilibria of binary systems of formaldehyde in active solvents. Ind Eng Chem Res, 1991(30): 415 ~ 417
- [4] 邱祖民, 骆赞椿, 胡 英. 含甲醛多元系汽-液平衡的模型化. 高校化学工程学报, 1996, 10(3): 225 ~ 230
- [5] Walker J F. Formaldehyde, American Chem Society Monograph Series, 1953. 164 ~ 166
- [6] 戴自庚. 甲醛生产. 成都: 电子科技大学出版社, 1993
- [7] 瓦拉斯 S M. 化工相平衡. 韩世钧, 陈庚华, 刘伊芙等译. 北京: 中国石化出版社, 1991
- [8] Bravo J L. Select stratuted packings or trays, Chem Eng Prog, 1997, 36(7): 39 ~ 41
- [9] Bravo J L. Column internals-Maximum efficiency in distillation absorption, stripping and extraction. Chem Eng, 1998(2): 76 ~ 77, 79 ~ 80
- [10] 王树楹. 现代填料塔技术指南. 北京: 中国石化出版社, 1998. 84 ~ 85

Distillation process of formaldehyde aqueous solution with low-content methanol

J IANG Wen-shu¹⁾ ZHEN G Dan-xing²⁾ WANG Xi-qiang¹⁾

(1) Fertilizer Factory of Jilin Chemical Industry Co., Ltd., Jilin 132021;

2) College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: A point of view is proposed after theoretic analysis. When the methanol-formaldehyde aqueous solution is separated, methanol is comparatively easier to volatilize, and the system appears to be a kind of the vapor-liquid equilibrium feature, namely, the separation of methanol vs. formaldehyde-water mixture has dominant effect. The NRTL thermodynamic model was selected in the PRO/II optimum simulation calculations of the distillation process. A solution of the problem can be attained according to the convergence specification. Based on the simulated results, the engineering implement choosing the structured packing tower shows that the technical target is improved markedly, the treatment capability is increased by 30%, the column height falls off about 10 m and the finance evaluation is good.

Key words: methanol-formaldehyde aqueous solution; vapor-liquid equilibrium; process simulation of distillation; structured packing tower

北京市大学科技园我校综合评分第一

为进一步推进北京地区高等学校科技成果转化和高新技术产业化、培育首都经济新的增长点, 4月20日在清华大学学研大厦召开“大学科技园建设经验交流会暨北京市大学科技园授牌仪式”。我校在首批六所大学中荣登榜首, 综合评分第一。其它五所大学分别为: 北京师范大学、北京中医药大学、北京协和医科大学联合科技园、北京航空航天大学、北京理工大学、北京科技大学和北京工业大学。

摘自《北京化工大学校报》第 156 期