

尾气循环银法高浓度甲醛工艺的模拟研究

崔国星¹,肖瑞芬²,吴声旺³,林明穗¹

(1.三明学院 化学与生物工程系,福建 三明 365004;

2.福建师范大学闽南科技学院,福建 泉州,362332;3.三明化工有限公司,福建 三明)

摘要:对甲醛生产工艺进行了评述,提出了经膜分离或变压吸附技术分离氢后的尾气循环银法高浓度甲醛工艺。选用绝热带急冷氧化塔,银催化剂,建立尾气循环高浓度甲醛工艺系统模型。采用序贯模块法对尾气循环银法高浓度甲醛的生产工艺进行了稳态流程模拟研究,得到该流程的基本工艺数据。结果表明,尾气循环银法水醇摩尔比为 0.1615,比传统银法的 1.640 低得多。适宜的尾气放空比为 0.4143~0.4300,反应温度为 893K~903K。

关键词:甲醛;高浓度;生产工艺;尾气循环;银法;模拟

中图分类号:TQ 224.12

文献标识码:A

文章编号:1001-9219(2011)03-37-05

近年来,随着 C₁ 化工的发展,将甲醇转化为甲醛等有机化工产品成为关注热点之一。甲醛为无色可燃性气体,易溶于水和乙醇等,约 50% 的高浓度甲醛广泛用于生产脲醛、酚醛、三聚氰胺、甲醛、聚甲醛等树脂及生产 1,4-丁二醇、多聚甲醛、乌洛托品、季戊四醇等产品。

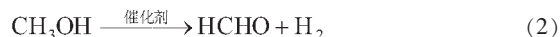
目前,国内大都生产浓度为 37% 的低浓度甲醛,在使用中不仅存在有效成份低、运输费用高,对甲醛下游产品的生产,须经浓缩成为 52% 的高浓度甲醛。稀甲醛浓缩过程需增加能耗,产生大量有机废水,不仅使甲醛下游产品生产成本增高,又加重了环境污染。因此,开发生产甲醛新工艺,提高甲醛产品浓度,用有效含量高的浓甲醛制取脲醛预缩液(UFC)等替代以 37% 的甲醛为原料,是大有发展前景和值得鼓励研发的。

甲醛生产尾气中含有 H₂、CH₄、CO 等可燃气体,若直接排放,不仅污染环境,也浪费能源,一般设置尾气锅炉^[1],通过燃烧尾气,回收尾气中可燃气潜热,副产低压蒸汽。但氢燃烧热值低,副产低压蒸汽,回收价值低。当甲醛装置达到一定规模后,用膜分离或变压吸附 (PSA) 技术分离回收纯氢产品^[2],结合尾气循环生产高浓度甲醛,是值得探讨和鼓励的。本工作对甲醛生产的方法进行了分析,对除氢后尾气循环替代部分蒸汽生产高浓度甲醛的新工

艺进行模拟和优化,获得高浓度甲醛生产的数据,用于指导工业生产和工艺研发与设计。

1 甲醛生产方法评述分析

在催化剂作用下,甲醇进行氧化或脱氢制得甲醛,其化学反应方程式为:



氧化和脱氢两个反应都能制得甲醛,由于氧化和脱氢反应所需的温度不同,在 300℃~400℃时主要为氧化反应,在 600℃~700℃时主要为脱氢反应,产生了两种不同的生产方法:铁钼氧化物催化氧化法(过量空气氧化法,简称铁钼法)和银催化氧化法(过量甲醇氧化法,简称(电解)银法)。其区别在于进料甲醇/空气的化学计量比和反应温度的不同。

铁钼法生产工艺于 20 世纪 30 年代实现工业化^[3],国外较普遍采用。铁钼法的特点是反应温度低,氧化反应的温度(320℃~380℃),远低于使用银催化剂的过量甲醇氧化法(600℃~650℃),故催化剂使用寿命延长,氧化反应副产物少。铁、钼法采用 Fe₂O₃、MoO₃ 催化剂,还常加入铬和钴的氧化物作助催化剂,甲醇与过量空气混合,经净化、预热后,进入氧化塔反应生成甲醛。铁、钼法工艺以瑞典 Perstorp 公司技术为典型代表。其优点是装置规模较大,甲醇转化率可达 95%~99%,甲醇消耗低、催化剂寿命长(达 1 年以上),可产高浓度甲醛(可达 55%~58%)。铁钼法工艺所生产的甲醛产品的纯度

收稿日期:2010-10-16;基金项目:福建省科技计划重大项目(2010H6020),福建省科技计划项目(2010H2006);作者简介:崔国星(1961-),男,硕士,高级工程师,副教授,电话 13960501886,电邮 fjsmcgx@163.com。

高,醇含量低,可直接用于下游产品生产。缺点是投资较大,电耗较高。目前世界约 30% 甲醛生产能力采用铁钼法。

银催化氧化法甲醛生产工业化时间早,以德国 BASF 公司技术为代表。银法用银丝网或铺成薄层的银粒为催化剂,甲醇过量,使反应物料超过爆炸上限,反应温度为 $600^{\circ}\text{C}\sim 650^{\circ}\text{C}$ 。其优点是工艺成熟,流程较短,投资少,电耗较低。尾气中含氢,可回收利用,但甲醇转化率低,单耗高,催化剂寿命短,对甲醇纯度要求高,产品甲醛溶液中残留的甲醇较多,由于加入水蒸气作为移热手段,吸收后冷凝为水,只能生产低浓度甲醛。我国甲醛行业仍主要采用银法工艺生产 37% 的稀甲醛,通过将 37% 的稀甲醛浓缩成 50% 以上的浓甲醛后进一步利用 [4]。近年,我国甲醛工业发展迅速,银法甲醛生产装置规模走向大型化,最大单套装置能力达到 200K t/a。

在原有的银法生产工艺上采用尾气循环是较先进的技术,但尾气含氢不能直接循环回系统,通过

除氢后尾气循环将部分反应热量带走,改变传统工艺反应热由配料蒸汽移走的做法。采用尾气循环法 [1],使蒸汽加入量减少,降低冷凝水,可制取高浓度的甲醛,克服银法工艺无法制取高浓度甲醛的不足,达到用银催化剂法生产高浓度甲醛的目的。

2 尾气循环银法高浓度甲醛工艺流程

尾气循环银法高浓度甲醛工艺的流程如图 1 所示。原料甲醇通过进料泵打入蒸发器,经加热蒸发后,甲醇气体进入三元混合器,空气由罗茨风机送入空气预热器,经预热后进入混合器,尾气通过尾气循环系统和适量的水蒸气一起进入三元混合器。混合气体经再次加热和过滤净化后,进入铺装电解银的氧化器(固定床反应器),反应混合气通过急冷逐级冷却,进入吸收塔吸收,控制塔顶加水来调节成品浓度。尾气中含有不少的氢,通过加设一膜分离或变压吸附(PSA)分离单元以分离出氢气,氢气作为副产品采出,除氢后的尾气部分循环,和原料气混合进入氧化器反应。

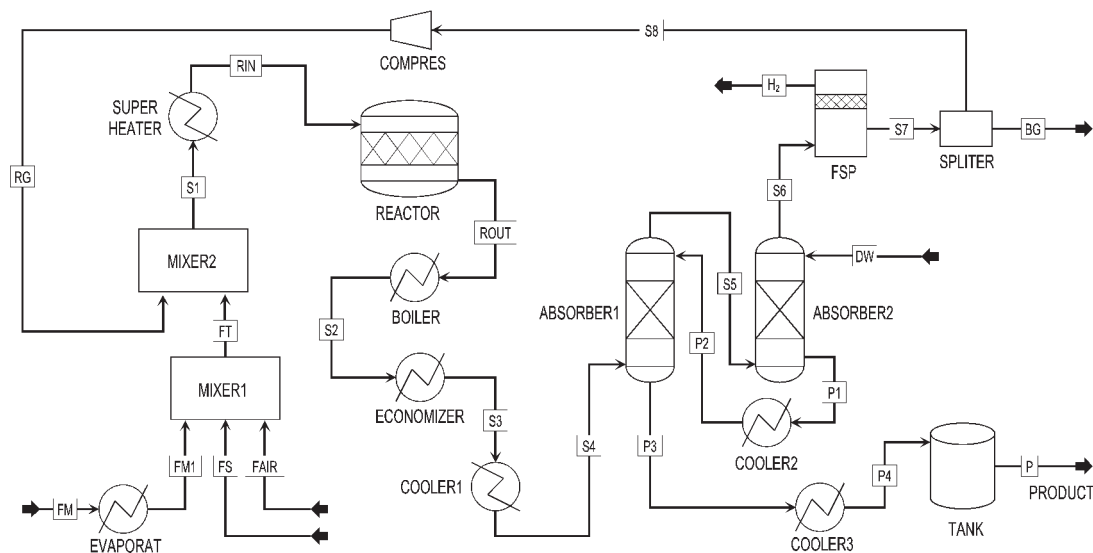


图 1 尾气循环银法高浓度甲醛工艺流程图

Fig.1 Flow diagram of off-gas recycling silver catalyst process for concentrated formaldehyde production

3 尾气循环银法高浓度甲醛工艺的流程模拟

采用绝热带急冷氧化器,使用银催化剂,建立尾气循环银法高浓度甲醛工艺系统模型。采用序贯模块法对该工艺进行了稳态流程模拟研究,得到基本工艺数据。模拟的生产原料工况如表 1。根据文献

资料,氧化器中生成甲醛的氧化脱氢反应及其它各主要反应及转化率见表 2^[4,5]。出二塔顶的尾气用膜分离或变压吸附单元回收高纯氢产品。设定尾气的放空比为 0.43。

在吸收系统中,因为甲醇-水-甲醛三元体系的组分分子间作用显著,甲醛-水的“亲和”作用突出,各组分间存在的化学作用力,使得该体系中的甲醇

表 1 生产原料工况参数

Table 1 Process parameters of feedstocks

进料	流量/kmol/h	温度/K	压强/kPa
甲醇	260	313	135
水蒸气	42	412	400
空气	496	313	135
$n(\text{氧})/n(\text{醇})=104.16/260=0.4, n(\text{水})/n(\text{醇})=42/260=0.1615$			

表 2 甲醛生产过程的主要反应和转化率

Table 2 Methanol conversion rate of the main reactions

反应序号	化学反应式	甲醇转化率
1	$2\text{CH}_3\text{OH}+\text{O}_2=2\text{HCHO}+2\text{H}_2\text{O}+318.5\text{ kJ}$	0.5940
2	$\text{CH}_3\text{OH}=\text{HCHO}+\text{H}_2-82.845\text{ kJ}$	0.2956
3	$2\text{CH}_3\text{OH}+3\text{O}_2=2\text{CO}_2+4\text{H}_2\text{O}+1352.9\text{ kJ}$	0.0603
4	$\text{CH}_3\text{OH}+\text{O}_2=\text{CO}+2\text{H}_2\text{O}+393.45\text{ kJ}$	0.0058
5	$\text{CH}_3\text{OH}+\text{H}_2=\text{CH}_4+\text{H}_2\text{O}+115.7\text{ kJ}$	0.0039
6	$\text{CH}_3\text{OH}+\text{O}_2=\text{HCOOH}+\text{H}_2\text{O}+450.5\text{ kJ}$	0.00015

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,具有特殊和复杂的汽液相平衡(VLE)现象^[6-9]。本研究选择 NRTL 活度系数模型。

通过测算,可得产品中甲醛的质量分数为 52.0%,若一年按 8000h 算,则此流程可年产 52.0%的甲醛 123kt,副产氢气 74 kmol/h (1600m³/h)。以上述工况进行流程模拟,结果见表 3。这里的工艺流程模拟所采用的数据是参考工业化装置工艺和自主设定的数据,尚需对流程进一步优化,以得到适宜的工况数据,使工艺处于最佳状况。

4 结果分析及优化

4.1 尾气放空比对反应的影响

尾气是分离出了大部分的甲醛及氢气后而得的,

表 3 流程模拟结果

Table 3 Results of process simulation

项 目	FT 总 进料	RIN 反应 进气	ROUT 反 应出气	RG 循 环尾气	P 甲醛 产品	S3 反应 混合气	S4 吸收 塔进气	S6 吸收 塔出气	H ₂ 产品	DW 水
流量/kmol.h ⁻¹										
CH ₃ OH	260	260.02	10.47	1.52E-02	10.44	10.47	10.47	3E-02	2.7E-04	0
CH ₂ O	0	0.576	231.89	0.576	230.87	231.89	231.89	1.01	1.01E-03	0
HCOOH	0	5.63E-08	3.9E-02	5.69E-08	3.9E-02	3.9E-02	3.9E-02	1.01E-06	1.0E-09	0
CO ₂	0	16.05	31.73	16.05	3.28	31.73	31.73	31.61	0.2845	0
CH ₄	0	1.17	2.18	1.67	0.11	2.18	2.18	2.18	2.07E-02	0
H ₂	0	0.432	75.85	0.432	0.76	75.85	75.85	75.84	74.323	0
CO	0	1.8644	3.37	1.86	6.86E-06	3.37	3.37	3.37	3.3E-02	0
N ₂	391.84	887.48	887.48	495.64	9.15	887.48	887.48	887.2	8.783	0
H ₂ O	42	62.67	252.55	20.67	375.91	252.55	252.55	73.27	0.366	160
O ₂	104.16	106.58	4.29	2.42	4.45E-02	4.28	4.28	4.29	4.24E-03	0
Σ	798	1336.84	1499.84	538.83	630.68	1499.84	1499.84	1078.81	83.817	0
平均分子量	29.32	28.83	25.68	28.1	22.9	25.68	25.68	26.2	4.94	18.0
温度 /K	324.25	393	903	339.72	283.64	373	313	311.42	323.0	298
压力 /kPa	135.02	132	130	135	115	126	126	115	148	130

所以尾气中的组分大部分为惰性组分,主要包括 N₂ 及少量的 H₂O、CO₂、H₂、CO、O₂、甲醇、甲醛、甲酸、甲烷等。当这些组分被循环,和原料气混合再次进入氧化器反应时,可替代水蒸气,充当载热体的作用,以减少水蒸气加入量。该法水蒸气/甲醇配比—水醇比为 0.1615,比传统银法的 1.64 低得多。

尾气放空比增大,尾气循环量就减少,移走的反应热减少,反应气的温度上升,反应气的热量增加,如图 2、3 所示。尾气循环量的减少将使进氧化

器混合气中的氧气百分比上升,加剧了氧化反应的进行。本工艺中,甲醇氧化是一个强放热反应,产生大量的热量,需要载热体及时移走,以维持反应器中的最佳工况及延长催化剂的使用寿命。循环的尾气充当载热体,但尾气循环量过高,将带走氧化器中过多的热量,使氧化塔达不到反应所需的温度,降低反应效率。若循环量不够,即放空比过高,则氧化器中甲醇的氧化率上升,导致放热过快,此时载热体不足会使氧化器的温度急剧上升,甚至过度氧

化,减少了甲醛的产量。所以尾气的放空比根据模拟应为 0.3847~0.4464, 相应反应温度为 873K~913K, 以放空比为 0.4143~0.4300, 反应温度为 893K~903K 为佳。

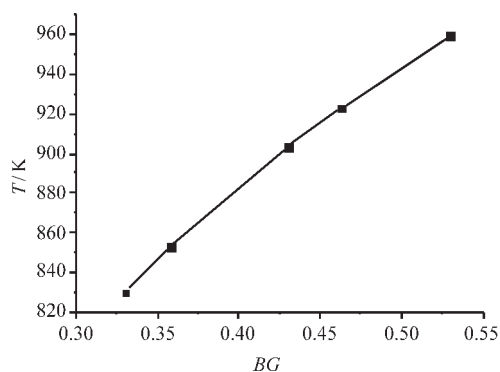


图2 尾气放空比 BG 对反应温度的影响
Fig.2 Effect of off-gas discharge ratio on reaction temperature

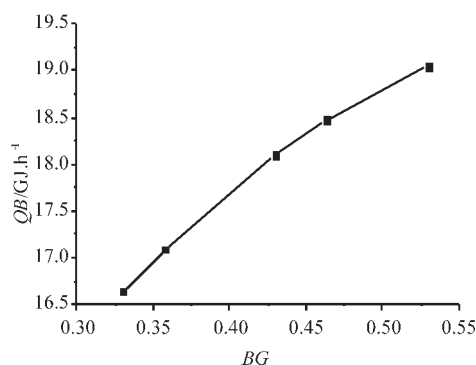


图3 尾气放空比 BG 对反应气热量的影响
Fig.3 Effect of off-gas discharge ratio on heat capacity of process gases

4.2 氧化器的反应温度对甲醛生产的影响

氧化器的反应温度对废热锅炉产热量影响如图 4 所示。

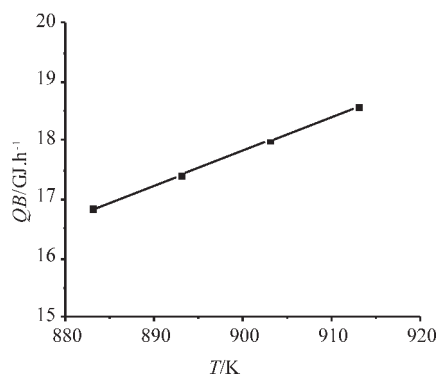


图4 氧化器的反应温度对废热锅炉产热影响
Fig.2 Effect of reaction temperature on heat production by waste heat boiler

从图 4 中可以看出,氧化器的温度越高,反应气的热量多,废热锅炉的产汽(热)就增加。随着反应温度的上升,甲醇氧化反应速率上升。显然高的反应温度对反应是有利的,但是过高的反应温度对催化剂使用寿命是不利的,并加快副反应。所以选择的适宜温度为 893K~903K。

4.3 热量的利用

甲醛生成反应(1)是强放热反应,反应(2)是吸热反应,总反应表现为放热过程,所以本流程是可以采出热量的。流程中各换热器的进、出口温度见表 4。

表 4 各换热器模块进、出口温度和热负荷
Table 4 Duty and inlet/outlet temperature of heat exchangers

项 目	甲醇蒸发器	反应前加热器	废热锅炉	换热器	冷却器
进口温度/K	313	318	903	573	373
出口温度/K	350	393	573	373	313
热负荷/GJ·h ⁻¹	10.00	17.84	18.10	9.88	11.45

从表 4 可以看出,反应气经过废热锅炉,热交换(副产蒸汽)后,经过换热器预热软水。此软水作为锅炉给水,也可用作甲醇蒸发器热源。最后反应气再经过水冷却器冷却,去吸收系统。

5 结论

(1)采用工艺流程短、投资少的银法生产甲醛,结合脱除氢气后的尾气循环技术,将部分尾气循环和原料气混合进入氧化器反应,利用惰性的尾气做载热体,及时移走反应产生的热量。银催化剂法结合尾气循环工艺解决银法工艺无法制取高浓度甲醛的不足,生产高浓度甲醛。尾气循环工艺采用膜法所增加投资并不高,且可生产高浓度甲醛,副产氢气,是一个值得推广应用的生产工艺。

(2)氧醇摩尔比为 0.4,尾气循环银法水醇摩尔比为 0.1615,比传统银法的 1.64 低得多,可节省大量原料蒸汽。尾气的放空比应为 0.3847~0.4464,相应反应温度为 873K~913K,以放空比为 0.4143~0.4300,反应温度为 893K~903K 为佳。

(3)出二塔顶的尾气用膜分离或变压吸附(PSA)技术单元分离,回收尾气中氢,副产氢气产品,对大规模甲醛装置,比设置尾气燃烧炉流程更合理。对部分尾气循环替代部分蒸汽的甲醛生产新流程进行模拟、优化,获得有价值的甲醛生产工艺参数,可

用于指导甲醛实际生产和开发设计。

参考文献

- [1] 薛琪.尾气循环银法甲醛生产工艺[J].精细与专用化学品,2005,(3) 14-16.
- [2] 董子丰.用膜分离从炼厂气中回收氢气[J].低温与特气, 1997, (3):34-42.
- [3] Holstein W L ,Machiels C J.Inhibition of methanol oxidation by water vapor effect on measured kinetics and relevance to mechanism[J]. J Catal, 1996 , 162(1) :118-124.
- [4] 何寿林,刘生鹏,欧阳貽德.甲醇氧化生产甲醛装置的工艺查定及分析() [J]. 湖北化工,2001(6),34-36.
- [5] 唐宏青.甲醛工艺的过程模拟[J].化肥设计,2005,43(4), 12-14.
- [6] 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.
- [7] Maurer G. Vapor liquid equilibrium of formaldehyde and water containing multicomponent mixtures[J]. J AICHE, 1986,32(6) :932-935.
- [8] 邱祖民,骆赞椿,胡 英. 含甲醛多元系汽-液平衡的模型化[J]. 高校化学工程学报,1996,10 (3):225-230.
- [9] 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 [J]. Ind Eng Chem Res,1991(30) :415-417.

Simulation of off-gas recycling silver catalyst process for high concentration formaldehyde production

CUI Guo-xing¹, XIAO Rui-fen², WU Sheng-wang³, LIN Ming-sui¹

(1. Department of Chemical and Biological Engineering, Sanming University, Sanming 365004, China;

2.Minnan Science and Technology Institute, Fujian Normal University, Quanzhou 362332,China;

3. Sanming Chemical Industry Co., Ltd., Sanming 365004, China)

Abstract: Different high concentration formaldehyde production processes were evaluated, and a silver catalyst process with recycling of off-gas after separation of hydrogen from it by membrane or PSA technology was proposed. Using adiabatic reactor with silver catalyst and fast cooler, an off-gas recycling process model for high concentration formaldehyde production was established, and its steady state simulation calculation was executed by sequential modular approach. The basic process parameters were obtained. The results showed that molar ratio of steam to methanol decreased from 1.64 of normal process to 0.1615 of off-gas recycling process. Optimized discharge ratio of off-gas and reaction temperature were from 0.4143 to 0.4300 and 893K to 903K, respectively.

Key words: formaldehyde; high concentration; production process; off-gas recycle; silver catalyst; simulation

(上接第 36 页)

Preparation of methyl 3-hydroxypropanoate from ethylene oxide with a cobalt catalyst

LIU Chun-jie^{1,2}, CHEN Xiao-ping¹, CHANG Yu², LIU Bao-sheng¹, MA Yu-gang¹

(1. Institute of Industrial Catalysis, Guangdong University of Petrochemical Technology, Maoming 525000, China)

2. Department of Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: Methyl 3-hydroxypropanoate was prepared by hydroesterification of ethylene oxide with carbon monoxide in the presence of $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ catalyst and methanol. The effects of ligands, carbon monoxide pressure, reaction temperature and time on the yield and selectivity were investigated. When $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ liganded with 3-hydroxypyridine was used as catalyst, under 7.5MPa of carbon monoxide at 75 °C for 4 hours, the selectivity and yield of methyl 3-hydroxypropanoate were 95.7% and 64.0%, respectively.

Key words: ethylene oxide; methyl 3-hydroxypropanoate; $\text{Co}_2(\text{CO})_8$; hydroesterification