

水-甲醛-三聚甲醛三元系精馏过程的模拟计算⁺

胡 鸣* 宋恭华 史贤林 钮 超 朱中南

(华东理工大学联合化学反应工程研究所, 上海 200237)

摘要: 采用弛豫法对文题所述系统进行了模拟计算。结果表明, 尽管三聚甲醛 (TO) 在该系统中相对挥发度较高, 但受到甲醛、水浓度变化的制约, TO 增浓缓慢, 当理论塔板多于 8 块后, 其增浓效果更不明显。

关键词: 三聚甲醛; 甲醛; 精馏; 模拟; 弛豫法

中图分类号: TQ028.31

三聚甲醛 (TO) 是工程塑料共聚甲醛的主要单体, 通常由浓甲醛水溶液经酸催化生成。利用 TO 在水溶液中形成最低共沸物而且相对挥发度较高的特点, 工业上将反应液加热蒸发进行产物提浓。研究表明, 水-甲醛-三聚甲醛三元系为强非理想体系^[1]。由于过程及物系的特殊性, 迄今未见可用于工业开发的模拟计算结果。本文通过分析与简化, 采用弛豫法对该三元系精馏过程进行模拟计算, 所得结果与实验数据吻合良好。

1 三聚甲醛合成反应及分离过程

TO 合成及分离过程如图 1 所示。反应器亦作为精馏塔的再沸器, 反应物料为质量分数 60% 的浓甲醛水溶液, 经硫酸催化生成 TO, 反应产物中含 TO、甲醛和水。汽相 V_1 进入塔内, 液相 L_N 返回反应器。塔顶蒸出的汽相 V_1 进入冷凝器冷凝后, 与加入的有机溶剂混合, 进入萃取分层器, 产物 TO 以 2:1 分配于有机相与水相。分层后的有机相作为产品采出, 水相则部分回流, 部分引出。

反应动力学试验表明, 在硫酸催化下发生的三聚化反应为快速可逆反应, 在连续釜式

反应器中, 当反应物料平均停留时间 $\geq 40\text{min}$ 时, 各组分浓度已基本达到平衡浓度^[2]。由于工业反应器中反应物料的平均停留时间达数小时, 所以反应器蒸出的汽相组成可以认为是达到反应平衡及汽液平衡的产物。在精馏塔中无催化剂存在, 为纯粹的分离过程。各股物料组成,

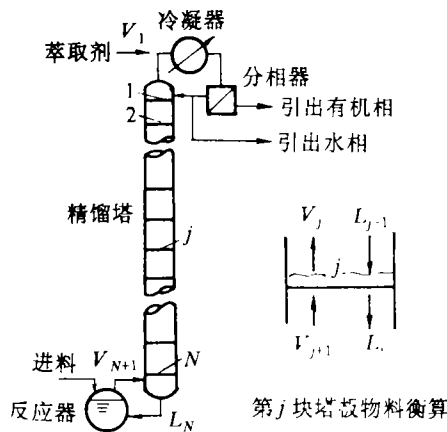


图 1 三聚甲醛生产中反应器、精馏塔简图

⁺ 国家“八五”科技攻关资助项目
收稿日期: 1993-11-04

流量及进料状况见表 1。

表 1 三聚甲醛 (TO) 生产中各股物流流量及进料组成、状态 ($P=0.1\text{MPa}$)

名称	流量/ $\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$	进料状态		质量分数(%)		
		液化率	温度/ $^{\circ}\text{C}$	水	TO	甲醛
进料(F)	1.0	1.0	70	40	0	60
反应器出料(V_{y+1})	2.5	0.0	100	40	20	40
塔底出料(L_v)	1.5	1.0	100	39	2.5	58.5
回流(R)	1.3	1.0	30	50	15	35
塔顶蒸汽(V_1)	2.3	0.0	96	46	26	28

假设稳定操作时进料物料量及组成无变化, 反应器蒸出量亦无变化, 因此进入精馏塔的蒸汽量及组成恒定; 不考虑塔顶萃取分层器而仅考虑精馏塔的计算, 其中回流和进入精馏塔的蒸汽分别作为两股进料处理。模拟计算是求取达到上述工况时精馏塔的理论板数。

2 三聚甲醛精馏过程的数学模型及求解

2.1 模型的建立

假设该精馏塔为 N 块理论板, 组分数 $m=3$, 对第 J 块塔板, 可建立如下模型方程

1) 物料衡算方程 (M 方程)

$$F_j + V_{j+1} - L_{j-1} - V_j - L_i = 0 \quad (1 \leq i \leq n) \quad (1)$$

2) 相平衡方程 (E 方程)

$$V_{j,i} = K_{j,i} X_{j,i} \quad (1 \leq i \leq m) \quad (1 \leq j \leq N) \quad (2)$$

3) 摩尔分率归一方程 (S 方程)

$$\sum_{i=1}^m Y_{j,i} = 1 \quad \sum_{i=1}^m X_{j,i} = 1 \quad (1 \leq j \leq N) \quad (3)$$

4) 热焓衡算方程 (H 方程)

$$F_{j-1} h_{j-1} - V_j H_j - L_j h_j + V_{j+1} H_{j+1} \quad (1 \leq j \leq N) \quad (4)$$

此外还有一些描述物性和热力学性质的附加关联式, 即相平衡系数关联式^[3]、饱和蒸汽压关联式^[4]、热焓关联式等^[4]。

2.2 模型方程的求解

设第 j 块塔板上滞液量为 U_j (汽相滞留量忽略), 则瞬间物料衡算式为:

$$U_j \frac{dx_{j,i}}{dt} = L_{j-1} X_{j-1,i} - V_j Y_{j-1,i} - L_j X_{j,i} + V_{j+1} Y_{j+1,i} + F_j Z_{j,i} \quad (1 \leq i \leq m, 1 \leq j \leq N) \quad (5)$$

令 $\mu_j = \Delta t / U_j$ 为弛豫因子。由变量分析可知, 需要指定的唯一变量为理论板数 N , 规定了 N 的数值后, 塔顶和塔底的流出量及组成就唯一地确定。将方程组整理后, 给定初值并选取合适的松弛因子, 按计算程序^[5]进行迭代计算。计算中同时采用两个收敛判据, 即摩尔分率

总和偏差 e_1 和组分物料衡算偏差 e_2 。计算框图从略。

3 模拟计算结果

3.1 精馏塔模拟计算结果与实验结果的比较

计算中主要考察了塔板数变化对塔顶、塔底流出物浓度的影响。模拟结果与实验结果比较见表2。可知，在给定的工况下，理论塔板数为8块时，模拟结果与实验值有相当好的吻合。随塔板数增高，水在塔顶，甲醛在塔底有一定程度增浓，而三聚甲醛的浓度变化很小 ($N > 8$ 时)。

表2 不同理论板的计算结果

N	塔 底				塔 顶			
	流量 kg·h ⁻¹	质量分数(%)			流量 kg·h ⁻¹	质量分数(%)		
		水	TO	甲醛		水	TO	甲醛
4	1.499	40.99	2.43	56.65	2.30	45.40	25.64	28.96
6	1.499	39.83	2.43	57.74	2.30	46.13	26.27	27.60
8	1.499	38.91	2.43	58.55	2.30	46.35	27.48	26.17
10	1.500	36.63	2.22	61.15	2.30	46.62	28.73	24.65
12	1.500	36.31	2.19	61.50	2.30	46.73	29.01	24.26
实验结果	1.500	38.54	2.33	59.13	2.30	46.00	27.50	26.50

3.2 精馏塔内各组分相平衡常数、浓度和温度的分布

当理论塔板数 $N=8$ 时，模拟结果与实验结果较吻合，因此仅考察 $N=8$ 时全塔各组分相平衡常数的变化 (见表3)。 $N=8$ 时精馏塔汽液相组成分布见图2。

表3 各组分相平衡常数 ($N=8$)

N	相平衡常数 K_j			温度/K
	水	TO	甲醛	
1	0.946	4.77	0.715	367.9
2	0.962	4.98	0.717	368.4
3	0.980	5.22	0.792	369.4
4	0.988	5.31	0.725	370.1
5	0.998	5.39	0.714	370.8
6	1.01	5.54	0.697	371.5
7	1.04	5.82	0.672	372.4
8	1.11	6.46	0.641	373.6

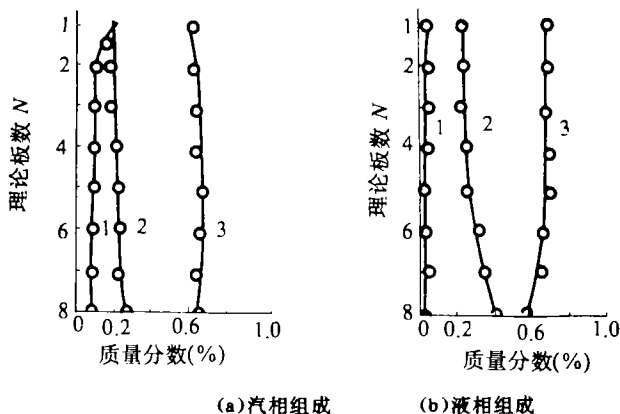


图2 TO精馏塔汽液相组成分布图
1-(CH₂O)₃; 2-CH₂O; 3-H₂O

4 讨论

(1) 从表2可见,各塔板上TO的相平衡常数均大于4,因此汽相TO浓度明显高于液相TO浓度。但逐板组成变化很小(见图2),该结果与文献[6]亦相符。这表明图1所示的TO合成及精馏过程与一般精馏行为有差别。合成反应器兼作精馏塔再沸器,正常操作时,釜底不出料,所有组分均向塔顶排出,因此整个分离过程受到相平衡常数较低组分的制约。TO的汽相浓度仅在塔顶一块板时才有明显变化。

(2) 对这一特殊形式的精馏塔,联立求解MESH方程组时迭代过程极易发散,曾采用了逐板法和矩阵法等算法,均发生某些迭代变量会超越物理意义而发散。最终采用了弛豫法,由于该法稳定性好,保证了计算的稳定收敛。

(3) 计算结果表明,该精馏塔对产物TO的分离效率不高。增加塔板数对提高回釜液体中甲醛浓度及塔顶汽相中TO浓度效果均不明显,因此工业生产中若需提高塔顶TO浓度应考虑增加回流比等措施。

参 考 文 献

- 1 Brandani, Brandani V, G D Giacomo. Vapor-liquid equilibrium of water-trioxane-formaldehyde mixture. *Fluid Phase Equilibria*, 1991, 63 (1): 27~41
- 2 吉林应化所编. 聚甲醛. 北京: 燃料工业出版社, 1973. 37~40
- 3 邱祖民. 水-甲醛-三聚甲醛三元系汽液相平衡研究: [硕士学位论文]. 上海: 华东理工大学, 1993
- 4 戴自庚. 甲醛生产. 成都: 电子科技大学出版社, 1993. 5~18
- 5 高为辉. 精馏计算的现状与发展. 北京: 高等教育出版社, 1990. 130~135
- 6 Langecker G. Distillation and recovery of trioxane from aqueous formaldehyde-acidic catalyst solutions. Germany, USP, 3378468. 1968

Simulation Calculation of a Distillation Process for Separating Water-Formaldehyde-Trioxane Mixture

Hu Ming, Song Gonghau, Shi Xianlin, Niu Chao and Zhu Zhongnan

(UNILAB Research Center of Chemical Reaction Engineering ECUST, Shanghai 200237)

Abstract: A distillation column is used for preparing trioxane from the concentrated formaldehyde aqueous solution with a reboiler performing as a reactor. Using a relaxation method this article simulates the process for separating the mixture of water-formaldehyde-trioxane. Calculation results show that the concentration of trioxane varies rather slowly along the column even having high relative volatility in the mixture.

Keywords: trioxane; formaldehyde; simulation; multicomponent distillation; relaxation method