

均苯四甲酸二酐装置氧化反应器扩容设计

黄裕娥*, 张东海

(南京科技职业学院, 江苏 南京 210048)

摘要:结合南京紫光精细化工厂生产实际,介绍了由 100 t/a PMDA 氧化反应器扩容至 210 t/a 的设计原理,在氧化反应温度为 435~445℃、高温载体熔盐温度为 380~390℃下,确定了反应器的设计尺寸为 1 170 根直径为 $\Phi 30 \times 2.5$ mm 反应管,通过对氧化系统主要设备的核算,以产出 PMDA 的原料消耗为 1.4、催化剂负荷为 60 g/h、操作空速为 4 000 h⁻¹ 的条件,实现现有设备的潜在能力发挥,达到了设计目的。

关键词:均苯四甲酸二酐; 反应器; 扩容设计; 改造

中图分类号: TQ216

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2018)02-0185-03

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2018.02.044

Expansion design of oxidation reactor in pyromellitic dianhydride plant

HUANG Yu-e*, ZHANG Dong-hai

(Nanjing Polytechnic Institute, Nanjing 210048, China)

Abstract: Combined with the actual production of Nanjing Ziguang Fine Chemical Factory, the design principle for expanding the capacity of a 100 t/a pyromellitic dianhydride (PMDA) oxidation reactor to 210 t/a is introduced. Under the conditions that the oxidation reaction temperature is 435–445℃ and the temperature of molten salt, a high temperature carrier, is 380–390℃, the design size of the oxidation reactor is determined as 1 170 reaction tubes with $\Phi 30 \times 2.5$ mm of root diameter. Through calculating the main equipment of the oxidation system, the potential capacity of existing equipment is fully utilized under the conditions that the unit consumption of raw material per ton of PMDA is 1.4 tons, the load of isotoluene catalyst is 60 g·h⁻¹ and the operating space velocity is 4 000 h⁻¹. The purpose of the expansion design is achieved.

Key words: pyromellitic dianhydride; reactor; capacity expansion design; transformation

均苯四甲酸二酐简称均酐,是由均四甲苯经过氧化、水解、脱水、升华四步工艺制得的一种重要的精细化工产品,具有广泛的用途,主要作为聚酰亚胺的原料和粉末涂料助剂。试验过的均苯四甲酸二酐生产工艺有多种,但目前国内外普遍采用的方法是均四甲苯气相氧化法。本文中主要介绍利用均四甲苯与氧气在 V₂O₅ 催化剂作用下,氧化制得均苯四甲酸二酐的固定床反应器的国产扩容设计,说明 PMDA 反应器的工艺条件和反应尺寸的确定。

1 PMDA 工艺过程及氧化反应器

1.1 PMDA 工艺过程

PMDA 生产过程是以质量分数大于 97% 的均四甲苯与空气中氧气在 V₂O₅ 为活性中心的催化下,

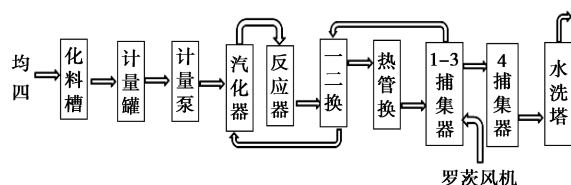
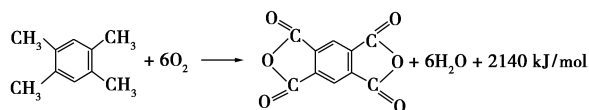


图 1 均苯四甲酸二酐生产过程示意图

反应温度在 435~445℃,系统压力小于 40 kPa,在固定床反应器床层中催化氧化生成均酐及少量副产物,同时还有均四甲苯完全氧化为二氧化碳和水。工艺流程如图 1 所示。

主要反应如下:



1.2 氧化反应器简介

氧化反应器为固定床列管式反应器,共有 709 根反应列管,每根反应管为 $\Phi 30 \times 2.5$ mm,催化剂装填高度 1.6 m,共装填催化剂 470 L,均四甲苯与热空气均匀混合气化后由氧化反应器的上部进入,管外由熔盐加热。控制反应温度在 435~445℃,反应过程中始终保持熔盐循环。

2 PMDA 装置扩容方案

装置的年产量为 100 t PMDA,产品成本偏高,没有市场竞争优势。若将装置年产规模扩大到 210~240 t,从可变成本来来看,产品的吨位成本中的

比例将减少 1/2;另外扩产以后的装置,锅炉、配电、风机等设备的生产潜力完全被利用,生产成本能够有效地降低。

2.1 熔盐系统

熔盐系统主要由熔盐槽、熔盐泵、电加热棒等组成,作用是在冷态开车时,给氧化工序中主要设备反应器、盐冷器预热,在反应达正常时,带出氧化反应的放热量,确保反应热点温度的稳定、平稳。现有熔盐泵流量 $Q=100\text{ m}^3/\text{h}$,扬程 $H=14\text{ m}$,而实际只使用 7 m 左右,因此熔盐泵的实际流量完全可达 $120\text{ m}^3/\text{h}$ 以上。目前熔盐进出反应器的温差不到 1°C ,可见熔盐泵循环量足够大,倘若熔盐温差增加到 2°C ,则熔盐带出的热量会成倍增加。另外反应器扩大以后,总的反应热将相应增加,可以适当降低熔盐进入反应器的温度,增大反应器内和熔盐之间的温差,来达到增大移热的目的。根据国内均四甲苯空气氧化制均酐的生产控制,在热点温度为 440°C 时,熔盐温度为 370°C 左右,两者温差达到 70°C 以上,而熔盐和反应热点温差为 $50\sim 55^\circ\text{C}$,可见熔盐泵的扩产余地较大,能够满足 210 t/a PMDA 的需求。

2.2 氧化反应器

现有氧化反应器共有 709 根反应管,每根反应管为 $\Phi 30\times 2.5\text{ mm}$,催化剂装填高度 1.6 m,共装填催化剂 470 L。欲想提高反应器生产能力,主要有以下几种途径:在原有反应器内适当提高原料纯度。原进料浓度为 $12\sim 15\text{ g}/\text{m}^3$,若提高到 $18\sim 20\text{ g}/\text{m}^3$,则可增加 $20\%\sim 30\%$ 产量;在原料纯度不改变的情况下,可提高空速来提高催化剂的负荷,从而达到提高生产能力的目的。装置现在的操作空速为 $3\ 700\sim 4\ 200\text{ h}^{-1}$,催化剂负荷为 $50\sim 60\text{ g}/\text{h}$ 。若空速提高到 $6\ 000\text{ h}^{-1}$,则催化剂负荷可达到 $70\sim 80\text{ g}/\text{h}$,现有反应器生产能力将提高 1.5 倍。提高空速以后,反应管内流速增加,有利于传质和传热。但是提高空速还必须考虑现有催化剂的承载能力以及由于空速增加引起的床层阻力的增加,还应该考虑风机的排出压力。

由欧根公式^[1]可知流体流动的压降 $\Delta p \propto u_m^2$ (u_m 为床层空速),因此在空速为原来 1.5 倍时, u_m 也为原来的 1.5 倍,则压降为原来的 2.25 倍。目前床层压降为 30 kPa,空速增加 50% 后床层压降将达到 67.5 kPa,而罗茨风机排出压力最大为 40 kPa,因此如提高空速现有的罗茨风机的排出压力不能满足要求,必须换为排出压力高的鼓风机。另外提高空速

后,催化剂的催化能力必须匹配。现有催化剂的负荷只能在 $50\sim 60\text{ g}/\text{h}$,实际操作在 $50\text{ g}/\text{h}$ 。因此采用提高空速来提高反应器生产能力的方案是不可行的。因此只有增加反应管数量来提高产量。由上面计算已经知道,现有的催化剂催化能力和罗茨风机的排出压力不能采用高空速操作,因此较合适的方案是增加反应管数。另外从放大的可靠性考虑^[2],保持催化剂装填高度不变、反应管径不变,通过增加反应管数来扩大生产能力是较可靠的方案,规模放大后一般不会有放大效应。

2.3 罗茨风机

现有的罗茨风机的风量为 $57.3\text{ m}^3/\text{min}$,压力为 39.2 kPa,实际操作压力为 28 kPa。根据风机风量和压头的关系可知风机实际风量应大于 $57.3\text{ m}^3/\text{min}$ 。 100 t/a PMDA 装置催化剂装填量为 470 L,按平均空速 $4\ 000\text{ h}^{-1}$ 计算,实际需风量为 $470\times 4/60=31.3\text{ m}^3/\text{min}$,风机风量富余 75% 以上,即现有风机生产能力可以达到 210 t/a 。

2.4 产品捕集系统

PMDA 装置设计的产品捕集系统由 2 套装置切换使用,生产能力是按 250 t/a PMDA 设计的,有较大扩产空间。此外原设计产物混合气进入第一捕集器的温度应该是 $180\sim 190^\circ\text{C}$,目前操作在 220°C 。因此若适当增加热交换器面积,保证进入第一捕集器温度不超过 180°C ,捕集器的能力就可以充分保证。

2.5 尾气处理系统

PMDA 装置产品捕集后的尾气处理采用湍球塔吸收处理,塔径 $\Phi 600\text{ mm}$ 湍球塔的操作速度一股为 $1.8\sim 2.5\text{ m}/\text{s}$,最大可达 $3\sim 5\text{ m}/\text{s}$ 。装置空气量在 $31.3\text{ m}^3/\text{min}$ 左右,所以实际操作气速 $v=31.3/(60\times 0.785\times 0.62)=1.84\text{ m}/\text{s}$ 。若操作气速按 $3\text{ m}/\text{s}$ 计算,该塔处理能力可以达到 210 t/a 。

3 氧化反应器扩容设计

通过对氧化系统几个主要设备的核算可知:熔盐系统能够满足 210 t/a PMDA 的需求;罗茨风机可满足 210 t/a PMDA 的需求;尾气处理系统可满足 210 t/a PMDA 的需求;捕集系统可达 210 t/a PMDA 捕集能力。因此现有的设备除反应器要扩大外,其余都能够达到 210 t/a PMDA 的产量。因此扩产规模按 210 t/a PMDA 考虑,主要设计的设备为氧化反应器。设计的原则以产出 PMDA 的原料消耗为 1.4 计,催化剂负荷为 $60\text{ g}/\text{h}$,操作空速为 $4\ 000\text{ h}^{-1}$,反应

产物组成与 100 t/a PMDA 装置相同,故均四甲苯的进料量为 50.40 kg/h,催化剂装填量为 0.84 m³。

3.1 氧化反应器热量衡算

如图 2 所示,混合气进口温度为 $T_1 = 220^\circ\text{C}$,热量为 Q_1 ;出口温度为 $T_2 = 380^\circ\text{C}$,带出热量为 Q_2 。熔盐的进口温度为 $t_1 = 380^\circ\text{C}$,出口温度为 t_2 。反应热为 Q_i ,热损失为 $Q_{\text{损}}$ 。

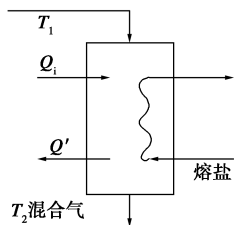


图 2 反应器热量衡算图

$$Q_{\text{移}} = Q_1 + Q_i - Q_2 - Q_{\text{损}} = 306\,726.93 \text{ kJ/h} \quad (1)$$

3.2 氧化反应器结构设计

固定床反应器中为理想置换流反应器^[3],为能完成同样的生产任务所需的催化剂用量和反应器体积都相当小。在操作过程中适当调节流体通入床层的滞留时间,便可以严格控制热点温度的分布,因而有利于提高化学反应的转化率和选择性。固定床床层内的催化剂是不被消耗而且不易磨损的,在较长的时间内可以连续使用。固定床列管式反应器床层换热效果好,催化剂热点温度易控制,这样的设备适用于强放热的复杂反应。又因为反应器内的物料近似于理想置换状态,则副反应限制在较低范围,降低了均四甲的定额消耗。

反应管直径和催化剂装填高度与 100 t/a PMDA 装置相同,即管径为 $\Phi 30 \times 2.5 \text{ mm}$,催化剂装填高度为 $L = 1.6 \text{ m}$ 。则每根反应列管装填体积为 $V_1 = 0.785 \times 0.025^2 \times 1.6 = 0.785 \text{ l}$ 。催化剂装填量为 0.84 m³。

所以反应管数应为:

$$n = 840 / 0.785 = 1\,070 \text{ 根}$$

3.3 氧化反应器直径确定

参考《化工工艺设计手册》^[4],当六角形的层数为 18 层时,其对角线上的管数为 37 根,反应器内的总列管数为 1 170 根,取管心距 $t = 1.3 \text{ do}$,最外端管心与反应器器壁距离 $e = 60 \text{ mm}$ 。

反应器内直径:

$$D = (37 - 1) \times t + 2e =$$

$$36 \times 1.3 \times 0.030 + 2 \times 0.06 = 1.52 \text{ m}$$

反应器内径选定为 1.60 m。

据《化工设备设计基础》^[5-6] 选定拉杆直径为

12 mm,共 14 根,另有 6 根作为安装测量元件热电偶,所以实际确定的列管数为 $1\,070 + 20 = 1\,090$ 根,能够满足要求。

反应管总高度取 2.5 m。

催化剂总装填量:

$$1\,170 \times 0.785 \times 0.025 \times 1.6 = 0.918 \text{ m}^3$$

3.4 反应器传热面积校核

每根管内空气流量为 $0.785 \times 4\,000 = 3.14 \text{ m}^3$,空管速度为:

$$U_0 = 3.14 / (3\,600 \times 0.785 \times 0.025^2) = 1.78 \text{ m/s}$$

根据利瓦关联式,当反应器床层被冷却时:

$$\alpha_i d_i / \lambda_f = 3.5 (d_p G / \mu_f)^{0.7} \exp[-4.6 (d_p / d_i)] \quad (2)$$

式中, λ_f 为气体导热系数, $\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$; μ_f 为气体黏度, $\text{kg}/(\text{m} \cdot \text{h})$; d_p 为催化剂颗粒直径, 5 mm; G 为气体质量流速, $\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。

混合气当作空气来处理。450°C 时,得出 G 为 $2.09 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$, α_i 为 $24.97 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ 。

管程冷却介质为熔盐, NaNO_2 、 KNO_3 、 NaNO_3 的百分比为 43:53:7,密度为 $1\,790 \text{ kg}/\text{m}^3$ 。因熔盐进出口的黏度 μ 与壁温下黏度 μ 变化不大,取 1。热导率为 $1\,142.7 \text{ J}/(\text{m} \cdot \text{h} \cdot ^\circ\text{C})$,黏度为 $1.73 \times 10^{-4} \text{ N} \cdot \text{s}/\text{m}^2$,所以 $\alpha_0 = 225.13 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot ^\circ\text{C})$

较干净壁面气体污垢热阻、熔盐污垢热阻总计为 $R_0 = 0.4 \times 10^{-3} \text{ m}^2 \cdot ^\circ\text{C}/\text{W}$ 。

$$K = 1 / [1/\alpha_i + R_0 + b \times (d_i / \lambda d_m) + (1/\alpha_0) \times (d_i / d_0)] \quad (3)$$

由于熔盐的密度为 $1\,790 \text{ kg}/\text{m}^3$,熔盐的循环量为 $100 \text{ m}^3/\text{h}$ 。则熔盐进出口温差:

$$W_{\text{盐}} = Q_{\text{移}} / C_p \Delta T \quad (4)$$

$$\Delta T = Q_{\text{移}} / (W_{\text{盐}} C_p) = 1.2^\circ\text{C}$$

$$t_2 = 381.2^\circ\text{C}$$

$$\Delta t_m = [(t_2 - T_1) - (t_1 - T_2)] / 2 = 162.2^\circ\text{C}$$

传热面积的校核:

$$Q_{\text{移}} = K \cdot A \cdot \Delta t_m \quad (5)$$

$$A = Q_{\text{移}} / K \cdot \Delta t_m = 84.35 \text{ m}^2$$

该传热面积的计算是按均匀放热和移热考虑的,但反应器内沿床层轴向位置各点反应速率并不相同,一般是在床层入口反应物浓度高,反应速率和放热速率均大,但由于在床层轴向位置的移热速率相差不大(除温差略有差别外),此时的 $Q_{\text{移}}$ 完全小于 $Q_{\text{放}}$,所以会造成床层温度上升,当接近热点处达到 $Q_{\text{移}} = Q_{\text{放}}$,再向下反应速率会越来越小,从而 $Q_{\text{移}} > Q_{\text{放}}$,床层温度从最高点(热点)向下降低。从数学模型方程参数可知,用固定床列管式反应器的数学

(下转第 189 页)

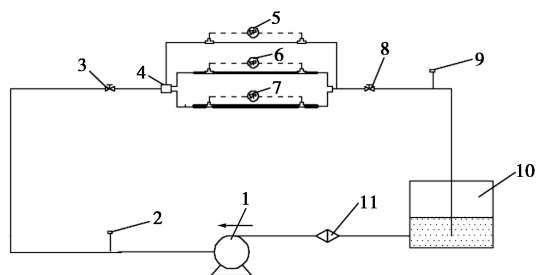


图1 测试装置原理图

金管组成,公称通径分别 DN6、DN8、DN10,每个测试管路都配有压差传感器。在恒温水箱和泵之间放有过滤阀,以保护管路和泵避免被堵塞。

1.2 测试系统的数据采集与控制

本测试系统主控单元采用 S7-200PLC,该系列 PLC 是一种小型的可编程控制器,适合于各行业各种场合的检测、监测以及控制自动化,并且具有极高的性价比。其 CPU 具体型号选用 224XP,扩展模块选用模拟量输入模块 EM231 与模拟量输出模块 EM232。采用 STEP7-Micro 对 PLC 进行编程,与计算机的通讯采用 PC/PPI 协议,使用 PC/PPI 电缆下

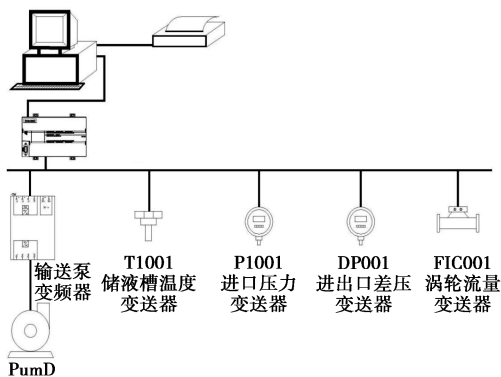


图2 数据采集与控制原理图

载程序, PPI 电缆与计算机相连的接头有 RS-232 和 USB 2 种形式,本系统中计算机的接口为 USB,因此只能选择 USB,波特率设定为 9.6 kbps。数据采集与控制原理如图 2 所示。

如图 2 所示,计算机作为上位机通过编程 PPI 编程电缆与 PLC 相连,把 PLC 采集到的模拟量信号利用 WINCC 软件建立的人机交互界面显示出来,并且转换成物理量显示出来。所选用的西门子 PLC224XP 有 2 个通讯口,其中一个用 PPI 编程电缆与计算机连接,另外一个通讯口通过编程电缆连至变频器的 RS485,通过改变离心泵的频率来调整流量的大小。所选择的变频器为台达变频器,具体型号为 VFD037M43A, VFD-M 系列变频器使用 Modbus network 通讯协议,可以使用 ASCII 和 RTU 2 种资料编码,本文中所选用的是 RTU 编码格式,资料格式为 <8,E,1>。采用以上通讯方式要在变频器上做以下设定。

P00(频率指令来源设定)设定为 03(主频率输入串行通讯控制 RS485);P01(运转指令来源设定)设定为 03(运转指令由通讯控制,键盘 STOP 有效);P88(通讯地址设定);P89(通讯传输速度),设定为 01(Baud rate 9600);P92(通讯资料格式)设为 04(Modbus RTU 模式,资料格式为 <8,E,1>)。对变频器的控制在 STEP7 软件里通过调用 MBUS-CTRL 和 MBUS-MSG 来实现。变频器根据上位机传递的频率信号来改变离心泵电机的转速,控制整个测试系统流量的变化情况。由于电流信号在信号的传输过程中的抗干扰能力强,所以选择变送器的信号均为 4~20 mA 标准的电流信号,PLC 的 AI 模块会把 0~20 mA 的电流按比例信号转换成 0~32 000 的数

(上接第 187 页)

模型来模拟计算。根据实际经验,一般换热面积是按平均换热面积的 1.5~2.0 倍计算的。

实际传热面积:

$$A' = 1170 \times 0.030 \times 3.14 \times 2.5 = 275.53 \text{ m}^2$$

A' 为计算值的 3.26 倍,完全能满足移热的要求,符合设计规范及实际传热要求。

4 结语

随着材料工业和制造工业的迅速发展, PMDA 的应用范围不断扩大,应用规模逐步增大,只要将原有反应器换为直径 1.6 m、1 170 根列管的反应器就可将产量增加到 210 t/a,达到扩产的目的,实现现

有设备的潜在能力的发挥。

参考文献

- [1] 汤金石. 化工原理课程设计 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1992: 114-154.
- [2] 赵增慧, 夏丽. 列管式固定床反应器的设计探讨 [J]. 北京石油化工学院学报, 2000, (2): 56-59.
- [3] 张妍. 固定床反应器设计中若干问题的探讨 [J]. 天津化工, 2001, (1): 32-33.
- [4] 国家医药管理局上海医药设计院. 化工工艺设计手册 [M]. 2 版. 北京: 化学工业出版社, 1996.
- [5] 赵增慧, 夏丽. 列管式固定床反应器催化剂支托结构的设计 [J]. 石油化工设备技术, 2001, (4): 10-13.
- [6] 顾芳珍, 陈国桓. 化工设备设计基础 [M]. 天津: 天津大学出版社, 1994: 39-140. ■