

泡沫碳化硅规整精馏填料及其在 PTA 生产中的应用

田冲¹, 杨振明¹, 高鑫², 张劲松^{1*}

(1. 中国科学院金属研究所, 辽宁 沈阳 110016; 2. 天津大学, 天津 300072)

摘要:介绍了一种基于多孔陶瓷材料的泡沫碳化硅规整填料, 该种填料具有高比表面、低压降、高效的优点。以泡沫碳化硅规整填料 SCFSP-500X 替代金属丝网规整填料 BX-500, 用于 PTA 生产过程甲醇回收塔中, 用于甲醇精馏回收, 并进行了连续运行。结果表明, 更换泡沫碳化硅规整填料后, 处理量基本相同时塔压明显降低, 产品质量分数提高 2.7%, 并可较为明显地降低单产能耗。

关键词:规整填料; 泡沫碳化硅; 传质效率; 精馏

中图分类号: TB32; TQ028.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2018)03-0192-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2018.03.042

Properties of silicon carbide foam structured packing and its application in production of PTA

TIAN Chong¹, YANG Zhen-ming¹, GAO Xin², ZHANG Jin-song^{1*}

(1. Institute of Metal Research, Chinese Academy of Science, Shenyang 110016, China;

2. Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: This paper introduces a new kind of silicon carbide foam structured packing (SCFSP) which is based on porous ceramic materials. SCFSP has advantages of higher surface area, lower pressure drop, and high mass transfer efficiency. The SCFSP-500X instead of BX-500 is used to distillate and recover methanol in methanol recovery tower in the production of pure terephthalic acid (PTA), in which the continuous operation is performed. The result indicates that under the same loading, SCFSP can decrease lower pressure drop for the tower, help to increase the product concentration by 2.7% and reduce unit energy consumption.

Key words: structured packing; silicon carbide foam; mass transfer efficiency; distillation

20 世纪 70 年代以来, 瑞士 Sulzer 公司的 Mellapak 规整填料奠定了现代规整填料技术的基础。规整填料的出现可以视为塔内件领域的一场革命, 在处理能力、传质效率和压降方面的优势使其对塔板和散堆填料产生了巨大的冲击。规整填料成为塔内件的研究热点, 但多数研究工作都是针对填料表面进行改进, 最有代表性的就是美国 Glitsch Inter 公司的 Gempak 规整填料, 这些填料由于基本结构和 Mellapak 相同, 性能也基本相同^[1-2]。

国内对规整填料的研究和国外几乎是同步的, 但因为规整填料的结构简单明了, 传质机理明确, 既容易理解又容易模仿, 在结构和性能上又很难有大的突破, 技术同质化现象明显。主要产品有天津大学与英国 Aston 大学联合开发的 Unpak 脉冲规整填料、天津大学的 Zupak 填料、天津博隆科技开发公司

的 CHINAPAK 填料、天津市天进新技术开发公司开发的板花规整填料、清华大学开发的新型复合填料、分层填料等。因此, 目前工业装置大量采用的规整填料, 其结构和性能并没有明显区别^[3-4]。

鉴于目前国内外规整填料研制方面思路上没有重大突破, 材质限于金属材料、塑料及致密陶瓷波纹板等, 存在着填料有效表面积小、效率提升空间有限等问题, 中国科学院金属研究所研发了一种泡沫碳化硅规整填料, 创新性地具有三维网络联通结构的泡沫多孔陶瓷材料用于波纹规整填料的研制, 填料比表面大大提高, 不仅具有高于常规波纹填料综合性能, 还具有陶瓷的耐酸、碱腐蚀性和良好的表面润湿性能, 又耐高温, 在较强腐蚀性物系及需要较大理论板数的物料分离过程中具有广阔的应用前景。

收稿日期: 2017-08-23

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863 计划)(2015AA03A602)

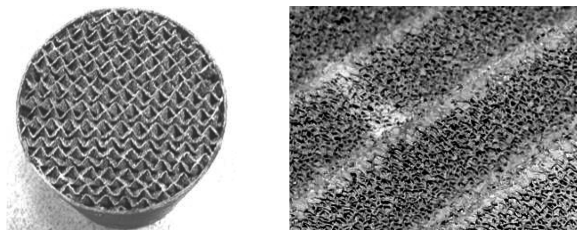
作者简介: 田冲(1976-), 男, 副研究员, 研究方向为多孔陶瓷及其复合材料、超声雾化及喷射沉积, chtian@imr.ac.cn; 张劲松(1963-), 男, 研究员, 研究方向为多孔陶瓷及其复合材料, 通讯联系人, 024-23971896, jshzhang@imr.ac.cn。

1 实验材料和方法

1.1 泡沫碳化硅规整填料

泡沫碳化硅以独特的三维网络联通结构,在两相流体通过其内部时,将发生传质、传热的过程,由于材料本身具有大的比表面($1\ 000\sim 3\ 000\ \text{m}^2/\text{m}^3$),十分利于两相交互作用,将极大地强化传质、传热过程的进行,同时兼具高导热、耐介质腐蚀的特点,十分适用于精馏填料制备^[5]。

一般说来,规整填料设计中,要求内部结构具有交叉的波纹、瓦楞等结构,Stemmet等^[7-8]、Léveque等^[9]将泡沫碳化硅用于填料研究表明,当将泡沫碳化硅仅制备为圆柱形结构时,其压降高、通量小,较难以工业应用,填料压降高、通量小的原因是填料的几何结构而不是泡沫陶瓷材料本身,其流体力学性能可以通过改进填料的几何构型进行优化。因此将泡沫碳化硅用于规整填料研制的关键是能否将多孔碳化硅制备成波纹板等复杂结构,中国科学院金属研究所在前期泡沫碳化硅制备技术的研究基础上,通过泡沫碳化硅波纹板模具设计及成型工艺的优化,得到完整的泡沫碳化硅波纹板成型技术,并开发了多种类型的波纹规整填料^[10-12],图1所示为泡沫碳化硅波纹板及SCFSP规整填料。



(a) SCFSP-500X

(b) SCFSP Sheet

图1 SCFSP-500X 规整填料及泡沫碳化硅波纹板

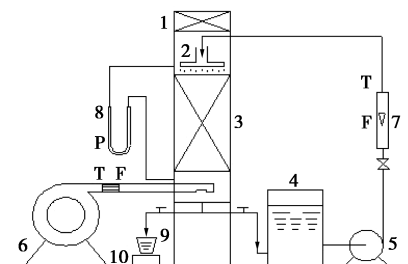
为研究泡沫碳化硅规整填料的应用性能,本文中特制备了适应PTA生产过程中甲醇回收塔用SCFSP-500X型填料,用于替换原塔器应用的BX-500型金属丝网填料,2种填料特征结构参数如表1所示。

表1 SCFSP-500X及BX-500 填料特征结构参数

填料型号	SCFSP-500X	BX-50
波峰宽/mm	10.2	10.2
波峰高/mm	6.3	6.3
倾斜角度/(°)	30	30
填料片厚度/mm	1	0.15
比表面积/($\text{m}^2\cdot\text{m}^{-3}$)	~533	~2000
孔隙率/%	~90	~92.5
密度/($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	152	543

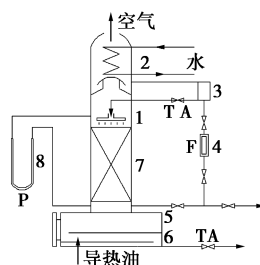
1.2 泡沫碳化硅与BX规整填料基本性能测试

流体力学实验在直径为100 mm的有机玻璃塔中进行,填料段装填高度800 mm,以水-空气为测试物系,如图2所示。传质实验在直径100 mm玻璃精馏塔中进行,填料段装填高度为800 mm。使用环己烷-正庚烷(分析纯)物系在全回流条件下进行精馏实验,如图3所示。



1—填料塔;2—液体分布器;3—填料段;4—水槽;5—泵;
6—风机;7—流量计;8—U型管压差计(内装水);9—量杯;
10—电子秤;T—测温;F—测流量;P—测压

图2 流体力学性能测试实验装置图



1—填料塔;2—液体分布器;3—填料段;4—计量器;5—电热棒;
6—塔釜;7—填料段;8—U型管压差计(内装水);T—测温;
F—测流量;P—测压;A—取样

图3 传质性能测试实验装置图

1.3 泡沫碳化硅规整填料应用性能研究

中国石化扬子石化有限公司是我国最大的PTA生产基地,其第三生产线装置采用Invista公司的专利技术,工艺过程中醋酸甲酯水解生成醋酸和甲醇是综合利用醋酸甲酯的最主要途径,醋酸可以返回氧化反应器作溶剂,甲醇是Invista工艺生产PTA的重要燃料。

现用甲醇回收塔为填料塔,材质为316L,内径×高×壁厚为 $\phi 1\ 000\ \text{mm}\times 14\ 000\ \text{mm}\times 10\ \text{mm}$,填料体积为 $6.5\ \text{m}^3$,采用的BX-500型(316不锈钢)填料性能略低,甲醇采出质量分数不能持续稳定达到95%以上,并且介质中醋酸对于丝网填料的腐蚀作用较强。为提高甲醇质量分数,采用SCFSP-500X型填料替换原设计BX-500型填料。该塔主要控制参数为塔底再沸器低压蒸汽流量、塔底温度、塔中部

侧线采出温度,通过调节上述参数,控制甲醇采出质量分数。

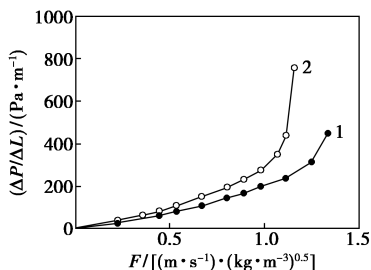
更换填料后,在回流比为 4:1 的条件下进行连续精馏,塔顶间隔取样分析,记录更换填料后塔器运行情况,选取稳定运行期间 15 d 的运行数据,并与更换填料前稳定运行 15 d 运行情况进行对比。

2 实验结果、应用情况及讨论

2.1 流体力学性质

2.1.1 湿床压降

图 4 为喷淋密度为 $30 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 时,SCFSP-500X 与 BX-500 丝网波纹填料的湿填料压降对比图。从图 4 中可以看出,二者均随 F 因子的增加而升高,在相同 F 因子下,SCFSP-500X 压降略低于 BX-500 填料。这是因为当有液体流过填料时,BX-500 填料内液体只能在丝网波纹片板面流动,而 SCFSP-500X 由泡沫碳化硅组成,泡沫材料内部具有三维联通孔结构可以使得液体在泡沫波纹片内部流动,且由于泡沫材料大的比表面积,液体在泡沫陶瓷筋表面可铺展成膜,使得液体在波纹板片表面流动程度大大降低,因而 SCFSP-500X 的波纹片板面液膜厚度一定比 BX-500 填料小,对于气体的阻塞作用弱,因而压降较低。



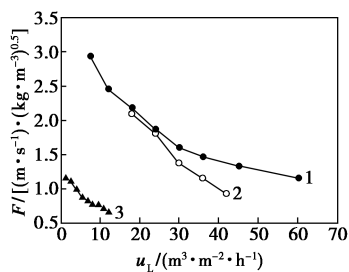
1—SCFSP-500X;2—BX-500

图 4 SCFSP-500X、BX-500 型填料喷淋密度为 $30 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 时湿填料压降对比

2.1.2 液泛线

泛点 F 因子是填料塔设计的一个重要参数,填料塔在泛点气速以下才可能稳定操作,填料塔在泛点 F 因子以下才能稳定操作。因此填料泛点气速的测定非常重要。图 5 为 SCFSP-500X、BX-500 及与 SCFSP-500X 具有相同孔径的泡沫碳化硅柱状结构填料在不同喷淋密度下的泛点曲线图,从图中可以看出,泡沫碳化硅柱状结构填料在相同喷淋密度下泛点 F 因子最小,即最易液泛。SCFSP-500X 泛点 F 因子最大,BX-500 填料泛点 F 因子最介于二者之间,略小于 SCFSP-500X,远远大于泡沫碳化硅

柱状结构填料。



1—SCFSP-500X;2—BX-500;3—Foam

图 5 SCFSP-500X、BX-500 填料与泡沫碳化硅柱状结构填料的液泛线

这是由于,柱状泡沫结构填料气液流动道曲折,气相在其中通过时极易产生湍流,流动方向复杂多变,这样气液两相不易分流,气液分布性能差,因而极易液泛,这也验证了 Stemmet 等^[6]、Li 等^[10]的研究结论,简单结构的泡沫陶瓷作为填料应用的可操作性很差。SCFSP-500X 与 BX-500 都具有整齐的几何结构并有规则的排列,气体基本沿着波纹内部流动,液体沿着波纹板流动,故此二者泛点因子曲线近似,但由于碳化硅材料与液体润湿性强于不锈钢材料,并且改善了沟流、壁流现象,因而在 F 因子达到 2.5 时才开始液泛,其泛点 F 因子是结构填料的 3.5 倍。

SCFSP-500X 与 BX-500 填料倾斜角均为 30° ,SCFSP-500X 宏观波纹片表面积略小于 BX-500 填料,因而两者泛点 F 因子曲线相近。而泡沫碳化硅陶瓷材料润湿性能优于金属丝网,泡沫材料内部具有三维联通孔结构可以使得液体在泡沫波纹片内部流动,且由于泡沫材料大的比表面积,可以判定 SCFSP-500X 波纹片板面的液膜厚度一定小于 BX-500 填料,因而 SCFSP-500X 最不易液泛,这也说明 SCFSP-500X 用于实际生产中的可操作更强。

2.1.3 传质效率

等板高度(HETP)是表达填料传质效率的一种方法,表示与一块理论板所相当的填料层高度。图 6 为不同 F 因子时 SCFSP-500X 与 BX-500 填料的等板高度。如图所示,BX-500 填料等板高度稳定,随着 F 因子的增加,其值在 0.26 至 0.265 之间变化。而 SCFSP-500X 等板高度随着 F 因子的增大而增大。当气体 F 因子为 0.5 时,SCFSP-500X 填料等板高度为 0.16(理论板数 6.3),BX-500 填料等板高度为 0.26(理论板数 3.8),SCFSP-500X 传质效率比 BX-500 填料高 66%;当气体 F 因子为 1.0 时,SCFSP-500X 等板高度为 0.2(理论板数 5),而 BX-500 填料等板高度为 0.265(理论板数

3.8), SCFSP-500X 传质效率比 BX-500 填料高 32%。因此,在相同 F 因子下, SCFSP-500X 等板高度小于 BX-500 填料,即 SCFSP-500X 理论板数高,传质效率高。

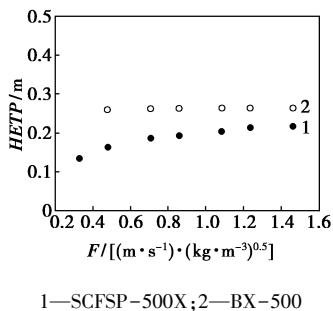


图6 SCFSP-500X、BX-500 填料的等板高度

这是由于在传质过程中, SCFSP-500X 的大比表面和三维网络连通结构,使得液体更容易在泡沫骨架表面铺展成薄层液膜,同时气体还可以在泡沫孔隙内部流动,这样气/液接触面积要远远大于 BX-500 填料,泡沫陶瓷内部的液体能够不断更新,使传质效率提高,因此 SCFSP-500X 传质效率更高^[13]。

2.2 SCFSP-500X 的应用情况

扬子石化公司的甲醇回收塔设计处理量 9 000 t/a, 组成为水、醋酸、甲醇、醋酸甲酯等。要求处理后的甲醇产品达到可以回用的质量分数不小于 95% 以上。更换 SCFSP-500X 填料后, 进料量按照原塔设计为 1.0 t/h, 与更换前保持一致, 开车 5 h 左右系统趋于稳定, 6 h 后完全稳定运行。

压差是精馏塔的一个重要参数, 压差大, 易造成传质效果差、分离效率降低、能耗增加等问题。从稳定运行 15 d 的数据可以看出, 更换 SCFSP-500X 后塔器压差降低, 如图 7 所示。同时新型填料提高了该塔的精馏分离效率, 甲醇回收塔采出的产品甲醇质量分数平均值达到了 96% 左右, 较未更换时提高近 2.7%, 如图 8 所示, 同时塔底部再沸器低压蒸汽流量得到降低, 如表 2 所示。

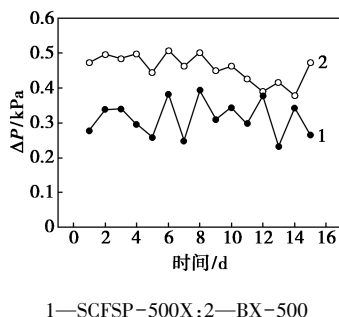


图7 甲醇回收塔更换填料前后塔压差对比

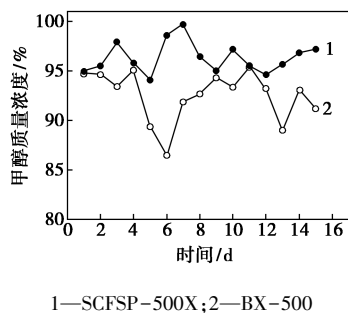


图8 甲醇回收塔更换填料前后产品质量分数对比

表2 塔填料更换前后运行参数对比

填料型号	进料流量/ (t·h ⁻¹)	蒸汽流量/ (kg·h ⁻¹)	全塔压降/ kPa	甲醇质量 分数/%
BX-500	1.080	2310.10	0.46	93.3
SCFSP-500X	1.075	1840.15	0.31	96.0

从以上得到的数据再结合前面泡沫碳化硅波纹规整填料基本性能分析, 泡沫碳化硅波纹规整填料因具有三维空间网孔结构, 在液体流动特性和液体传递特性上比传统填料更具优势, 这也是泡沫碳化硅波纹规整填料实现高效传质的根本原因, 如果应用的甲醇回收塔工艺进一步优化, 装置处理负荷应可以进一步提升, 新型填料的优势将能更加明显体现出来, 更换填料的作用将更加明显。

3 结论

对泡沫碳化硅波纹规整填料 (SCFSP-500X) 流体力学性质、传质进行了研究, 与 BX-500 型填料进行了对比, 并在 PTA 生产过程中的甲醇回收塔中进行了应用, 从研究结果可以得到如下结论。

(1) 具有基本相同的特征结构参数的泡沫碳化硅波纹规整填料较金属丝网填料具有湿床压降低、泛点气速高的优点, 并且传质效率高, 等板高度低, 在相同喷淋密度下理论板数较金属丝网填料提高 30%~60%。

(2) 应用研究表明, 泡沫碳化硅波纹规整填料可明显降低塔压, 提高产品纯度, 明显降低单产能耗, 是一种很有应用前景的新型填料。

参考文献

- [1] 刘乃鸿. 工业塔新型规整填料应用手册 [M]. 天津: 天津大学出版社, 1993.
- [2] 王树楹. 现代填料塔技术指南 (Vol.5) [M]. 北京: 中国石化出版社, 1998.

2 防护措施

根据湿硫化氢腐蚀的机理,针对影响湿硫化氢腐蚀的环境因素,结合工程实际,可采取以下防腐措施。

2.1 工艺防腐

控制原料中硫的含量有利于减轻湿硫化氢对设备的腐蚀。特别是加强常减压装置原油电脱盐的管理。

2.2 用非金属涂层对管外壁进行防腐

如采用 7910 涂料在解决管束内壁(循环水侧)腐蚀效果很好,但是对管束外壁的油气、溶剂效果不理想。采用钛纳米聚合物涂层可以解决管束内外壁的腐蚀,特别是解决外壁的油气腐蚀是目前国内较好的方法^[2]。

2.3 检验与检测

对易造成腐蚀管线的弯头、大小头、低温部位、盲端等易造成冲刷和腐蚀的位置定期测厚^[3]。应用在线腐蚀监测手段,加强装置防腐剂的管理,有针对性地采样分析腐蚀情况,及时制定防腐措施,减少腐蚀泄漏的发生。

3 缓蚀剂的应用

3.1 缓蚀剂的作用

分馏塔顶部使用的缓蚀剂,作用是在金属表面形成一层稳定、致密的动态化学保护膜,所形成的保护膜能阻止腐蚀介质对金属的侵蚀,从而达到减缓腐蚀的作用。

LWH-106D 缓蚀剂为一种高分子有机物,正常

使用过程中,不与装置系统组分发生化学反应,不会产生结晶析出堵塞泵体、管线的现象,不含任何金属成分,对装置的环保排污无影响。

3.2 缓蚀剂物化指标

缓蚀剂指标要求及检测结果见表 1。

表 1 LWH-106D 缓蚀剂指标要求及检测结果

分析项目	协议指标	分析结果	检测方法
性状	黄色至棕红色液体	棕黄色液体	目测
密度(20℃)/ (g·cm ⁻³)	0.92~1.02	0.9884	GB 4472
pH	≥5.5	10	GB 9724
运动黏度(40℃)/ (mm·s ⁻¹)	≤20	0.9188	GB/T 265
凝固点/℃	(11月至3月)≤-25	—	GB/T 510
溶解性	易溶于水	易溶于水	目测

3.3 缓蚀剂加入情况

LWH-106D 缓蚀剂试用共分为 2 个阶段。

第一阶段为预成膜期,预成膜期采用连续加入,加入时间为 10 d, LWH-106D 缓蚀剂加入量为 60 μg/g(相对催化原料)。

第二阶段为正常加入期,正常加入期采用连续加入, LWH-106D 缓蚀剂加入量为 22 μg/g(相对催化原料),并每天监控酸性水的铁离子含量,如果铁离子浓度大于 3 mg/L,加大注入量,并根据分析结果对加注量进行合理调整。装置从 2013 年 10 月 25 日 8:00 至 11 月 3 日 8:00 进行了为期 240 h 的连续标定。

(上接第 195 页)

[3] 上海工程技术大学.塔填料产品及技术手册[M].北京:化学工业出版社,1995.

[4] 贾绍义,高工.金属丝网波纹填料表面处理对其性能的影响[J].化学工程,2001,29(1):8-10.

[5] Gibson L J, Ashby, M F. Cellular solids[M]. Cambridge: Cambridge University Press, 1997.

[6] Stemmet C, Jongmans J, Van Der Schaaf J, et al. Hydrodynamics of gas-liquid counter-current flow in solid foam packings[J]. Chemical Engineering Science, 2005, 60(22): 6422-6429.

[7] Stemmet C, Meeuwse M, Van der Schaaf J, et al. Gas-liquid mass transfer and axial dispersion in solid foam packings[J]. Chemical Engineering Science, 2007, 62(18/19/20): 5444-5450.

[8] Stemmet C, Van Der Schaaf J, Kuster B, et al. Solid foam packings for multiphase reactors: Modelling of liquid holdup and mass transfer[J]. Chemical Engineering Research and Design, 2006,

84(12):1134-1141.

[9] Lèveque J, Rouzineau D, Prévost M, et al. Hydrodynamic and mass transfer efficiency of ceramic foam packing applied to distillation[J]. Chemical Engineering Science, 2009, 64(11): 2607-2616.

[10] Li X, Gao G, Zhang L, et al. Multi-scale simulation and experimental study of novel SiC structured packings[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012, 51(2): 915-924.

[11] Li X, Gao G, Zhang L, et al. Multiscale simulation and experimental study of novel SiC structured packings[J]. Ind Eng Chem Res, 2011, 51(2): 915-924.

[12] Li H, Wang F, Wang C, et al. Liquid flow behavior study in SiC foam corrugated sheet using a novel ultraviolet fluorescence technique coupled with CFD simulation[J]. Chemical Engineering and Science, 2015, 123: 341-349.

[13] 刘巧钰,李洪,高鑫,等.泡沫碳化硅波纹规整填料内的液体流动特性[J].化工学报,2016,67(8):3340-3346. ■