

PTA 装置母液余热回收工艺研究

史少君*, 王霞, 郭冬琴

(中国船舶重工集团公司第七一一研究所, 上海 201108)

摘要:对苯二甲酸是一种重要的化工原料,对苯二甲酸生产工艺中精制单元会产生 150℃、0.5 MPa 的母液,具备一定的利用潜力。目前多采用溴化锂吸收式热泵或是有机朗肯循环回收该部分余热,但是存在投资周期长、热利用率低的问题。针对该问题探讨了新的高效余热回收利用方式,并与其他方式对比得到了较优的方案。结果显示,采用螺杆水蒸汽热泵将常压蒸汽直接压缩至 0.5 MPa 后利用的方案能够减少高压蒸汽或燃料油的消耗,具有投资少、收益高、余热利用效率高等优点。

关键词:对苯二甲酸;母液;余热回收;有机朗肯循环;溴化锂热泵;螺杆水蒸汽热泵

中图分类号:TQ021

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2021)06-0224-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2021.06.046

Study on technology for recovering heat from mother liquor in PTA plant

SHI Shao-jun*, WANG Xia, GUO Dong-qin

(Shanghai Marine Diesel Engine Research Institute, Shanghai 201108, China)

Abstract: Pure terephthalic acid (PTA) is an important chemical raw material. A mother liquor at 150℃ and 0.5 MPa can be generated in the refining unit of PTA production process, which has a certain potential for heat recovery. At present, LiBr Absorption Heat Pump or Organic Rankine Cycles methods are often employed to recover heat from this mother liquor, but they both face problems of long investment period and low heat utilization rate. In the light of these problems, a new high-efficiency heat recovery method is proposed, and compared with other methods to get a better solution. The results show that Screw Steam Heat Pump is directly employed to compress atmospheric steam to 0.5 MPa steam, which can reduce the consumption of high-pressure steam or fuel oil, showing the advantages of low investment, high profit, and high heat utilization efficiency.

Key words: terephthalic acid; mother liquor; heat recovery; organic Rankine cycles; LiBr heat pump; screw steam heat pump

精对苯二甲酸 (pure terephthalic acid, PTA) 是一种重要的化工中间体,被广泛应用于化学纤维、轻工、电子、建筑等各个行业。其中,90%以上的 PTA 用于生产聚对苯二甲酸乙二酯 (PET)^[1]。我国自 20 世纪 80 年代开始生产 PTA,由于下游旺盛的需求,国内 PTA 产能逐年扩大,目前我国已成为全球最大的 PTA 生产地,2019 年 PTA 产量更是达到 4 898 万 t。然而近年来 PTA 需求的削弱、装置的大型化、原料价格的不断上涨导致利润空间被挤压,不少老旧小的装置都在优化工艺,降低能耗,如邱永宁等^[2]采用真空闪蒸的方法,将产生的低压蒸汽作为溴化锂热泵的驱动热源,产生 0.2~0.3 MPa 饱和蒸汽。杨军等^[3]对比分析了有机朗肯循环 (ORC) 与溴化锂热泵 2 种母液余热回收方式,ORC 发电产出电能,品位较高,但是回收周期长,溴化锂热泵回收周期短,产出低压蒸汽使用灵活。但是目前的余热利用方式都存在热利用效率较低的缺点,大部分余热都被循环水吸收。本文将针对该缺点探讨新的余热回收方式。

1 PTA 工艺介绍

PTA 工艺可分为 3 类:高温氧化法,以 BP-Amoco、英国 ICI (后独立成 INVISTA) 和三井油化 MPC 为代表的中温氧化法,以 Eastman-Lurgi 为代表的低温氧化法。目前大多数装置采用的是改进后的中温氧化法。PTA 工艺主要流程可分为氧化与精制 2 个单元。

1.1 氧化单元

在氧化单元中,原料对二甲苯 (PX) 与催化剂 Co、Mn、助催化剂 Br 以及溶剂醋酸混合,进入氧化反应器中,与空气氧化反应生成粗对苯二甲酸 (CTA) 以及主要的副产物对甲基苯甲醛 (4-CBA),经过过滤洗涤后的 CTA 浆料进入精制单元。

1.2 精制单元

在精制单元中,原料经过升温升压后进入加氢反应器,反应后的物料进入五级闪蒸结晶系统,在结晶器中降压闪蒸出大量溶剂水,同时 PTA 晶体逐渐析出。产生的闪蒸蒸汽作为预热原料的热源,各级

结晶器的压力分别为 4.5、2.6、1.3、0.75、0.5 MPa, 闪蒸蒸汽能够将原料预热至 230~240℃, 然后依靠 9 MPa 的超高压蒸汽或者导热油将原料加热至 285~290℃ 进入加氢反应器中。结晶器中的浆料经过离心过滤与旋转真空过滤洗涤后, 产品经过干燥由氮气或净化尾气运输至储罐, 母液进入余热回收系统。母液中含有 4-CBA、PT 酸、催化剂颗粒以及 PTA 产品等物质, 具有较高的回收价值。目前采用的方法为用溴冷机组对母液降温, 回收析出的 PTA 产品, 然后用离子交换树脂回收催化剂 Co、Mn。精制单元的流程简图如图 1。

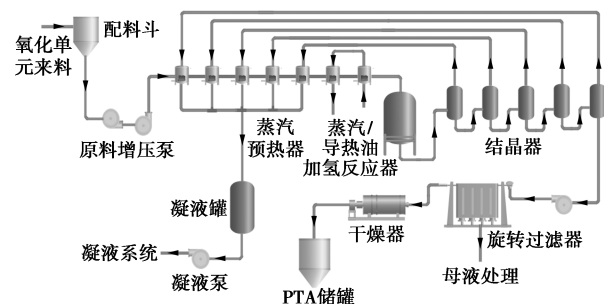


图 1 PTA 装置精制单元流程简图

2 母液余热利用方案

为了实现回收母液中的高价值物质, 需要对母液进行降温。而母液中含有较多的固体颗粒以及易结晶物质, 若直接换热则容易造成换热器管壁结垢, 影响换热效果。因此采用多级闪蒸的方法, 将闪蒸出的蒸汽进行分级利用是提高余热利用的有效措施。以 PTA 装置母液产生的蒸汽为例, 利用螺杆蒸汽热泵回收该部分余热。常压蒸汽参数如表 1。

表 1 40 万 t/a PTA 装置精制单元蒸汽参数

名称	温度/ ℃	压力/ MPa	流量/ (t·h ⁻¹)	水/ (t·h ⁻¹)	氢气/ (t·h ⁻¹)
数值	100	0	17.021	17	0.021

螺杆水蒸汽热泵属于机械压缩式热泵, 是最近几年发展与成熟的热泵产品。与 MVR 所使用的离心式热泵或者罗茨式不同的是, 螺杆水蒸汽热泵具有单级压比高、温升高、可承受流量波动范围大、可承受带液蒸汽、含尘蒸汽、结构简单可靠等优异特点, 是未来几年的新一代高效环保产品, 结构如图 2。

螺杆水蒸汽热泵主要由 2 根粗壮的转子以及壳体组成, 转子之间有微小的缝隙, 所以能够承受含液以及含尘蒸汽。PTA 母液闪蒸产生的常压蒸汽中

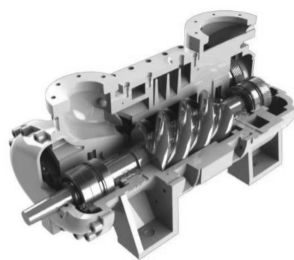


图 2 螺杆水蒸汽热泵结构

含有微量的 PTA 晶体, 若使用离心式热泵, 则容易对叶片造成磨损, 而对螺杆热泵则无影响。

2.1 方案一蒸汽直接压缩使用

母液闪蒸产生的常压蒸汽经过螺杆水蒸汽热泵加压升温至 0.5 MPa、158℃, 流量 19.971 t/h (含 2.95 t/h 的喷液量), 与第五级结晶器混合后进入第一原料预热器中加热原料, 提高原料的出口温度, 相当于降低了超高压蒸汽热负荷 11.58 MW。性能系数 COP 值高达 4.7。表 2 是方案一的设计参数。

表 2 方案一设计参数

名称	数值	名称	数值
入口温度/℃	100	出口流量/(t·h ⁻¹)	19.971
入口压力/MPa	0	耗电量/kW	2460
入口流量/(t·h ⁻¹)	17.021	补水量/(t·h ⁻¹)	2.95
出口温度/℃	158	COP	4.7
出口压力/MPa	0.5		

方案一的流程如图 3。

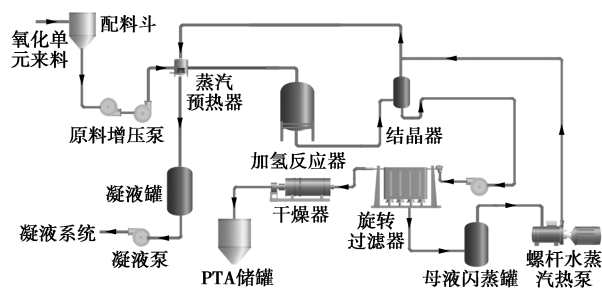


图 3 方案一流程简图

采用方案一后的收益如表 3。

表 3 方案一年收益及投资回收周期

名称	单价	数量	收益/元
回收蒸汽	150 元/t	17 t/h	2550
副产蒸汽	150 元/t	2.95 t/h	442.5
补充软水	15 元/t	2.95 t/h	-44.25
电	0.6 元/kWh	2460 kW	-1476
循环水	0.1 元/t	40 t/h	-4
收益总计			1175 万元
设备总价			868 万元
投资回收周期			0.74 年
每年以 8000 h 计			

采用方案一的优势在于,将母液产生的闪蒸蒸汽直接加压利用,与第五级产生的少量闪蒸蒸汽混合后预热原料,可以显著提高第一级预热器的出口温度,减少超高压蒸汽的使用量,蒸汽的收益将高于上述计算。存在的问题如下:原有的第一、二级预热器换热面积将无法使用,需要更换新的预热器。而后续几级换热器面积余量能够满足方案一带来的变化。

2.2 方案二蒸汽压缩后间接换热

将常压蒸汽加压升温至 0.5 MPa、158℃,与热媒水换热,热媒水从 133℃ 升温至 153℃,然后进入闪蒸罐闪蒸产生 0.2~0.3 MPa 的饱和蒸汽,该蒸汽不含杂质,可就近使用或是并入低压蒸汽管网中,与方案一相比使用方式灵活多变。表 4 是方案二的设计参数。

表 4 方案二设计参数

名称	数值	名称	数值
入口温度/℃	100	出口流量/(t·h ⁻¹)	19.921
入口压力/MPa	0	耗电量/kW	2520
入口流量/(t·h ⁻¹)	17.021	补水量/(t·h ⁻¹)	2.9
出口温度/℃	158	COP	4.3
出口压力/MPa	0.5		

方案二的流程示意图如图 4。

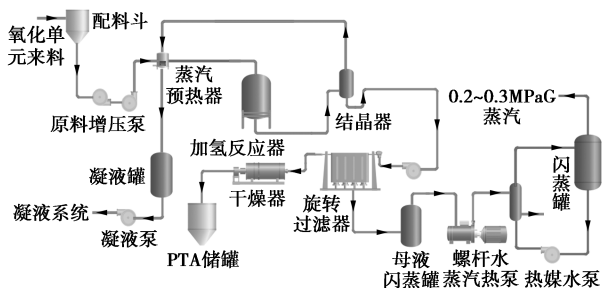


图 4 方案二流程简图

采用方案二的优势在于,产生的蒸汽压力可以调节,同时蒸汽内不含杂质,可直接并入蒸汽管网也可就近装置使用,用途较为灵活,同时无需改变前端工艺的设备,节省项目投资。缺点是产生蒸汽的品位降低,流量减少,同时消耗的电能也增加,年收益降低,投资回收周期延长至 1.13 a。采用方案二的收益如表 5。

表 5 方案二年收益及投资回收周期

项目	单价	数量	收益/元
副产蒸汽	130 元/t	18.8 t/h	2444
补充水	15 元/t	2.9 t/h	-43.5
电	0.6 元/kWh	2520 kW	-1512
循环水	0.1 元/t	40 t/h	-4

收益总计	708 万元
设备总价	800 万元
投资回收周期	1.13 a
每年以 8000 h 计	

3 与其他余热回收方式的对比

ORC 方案中,常压蒸汽作为热源在蒸发器中加热有机工质,蒸汽冷凝到 90℃,产生的有机工质蒸汽推动汽轮机发电做功,然后冷凝后加压泵送到蒸发器中,吸收常压蒸汽的热量。流程示意图如图 5。

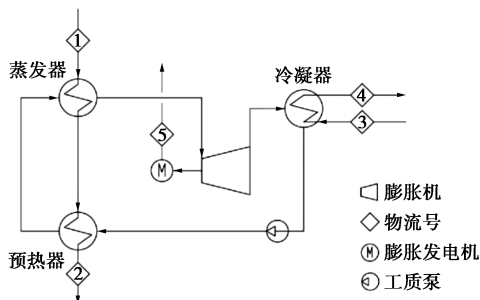


图 5 ORC 发电方案流程示意图

ORC 发电方案的优点在于可以利用的低温余热品味广泛,可以利用 60~100℃ 的低温余热,但是缺点也很明显,余热的热利用率低,大部分余热都被循环水吸收,平均的热效率为 7% 左右。

溴化锂热泵产蒸汽方案中,常压蒸汽作为溴化锂系统中蒸发器和再生器的热源,加热浓缩溴化锂溶液,将溶剂水蒸发后,在加热器中由浓溴化锂吸收水蒸汽并放出大量热量,将该部分热量传递给热媒水后在闪蒸罐(未画出)中产生低压蒸汽。流程示意图如图 6。

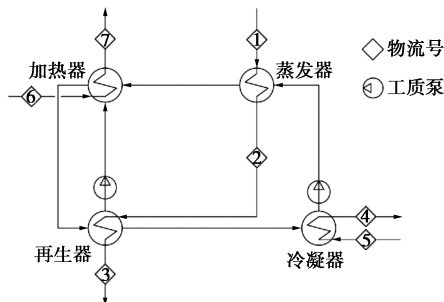


图 6 溴化锂热泵方案流程示意图

溴化锂热泵制蒸汽方案的优点在于耗电量少,整个系统由余热驱动,主要耗电为溶液泵与抽真空系统。能够提高余热品味在 40~60℃。缺点在于系统复杂,溴化锂溶液容易泄露,热效率较低,单级溴

化锂热泵的性能系数 COP 在 0.4~0.6, 串联多级溴化锂热泵的 COP 在 1 左右。对于蒸汽流量波动较为剧烈的工况难以适应。

对比 ORC 发电方案与第二类溴化锂热泵制蒸汽方案, 螺杆水蒸汽热泵直接压缩使用方案的优点如下。

(1) 系统简单, 主要设备为螺杆水蒸汽热泵及辅助系统, 无泄露风险, 易损件少。

(2) 与同为机械压缩式热泵的离心式热泵相比, 螺杆水蒸汽热泵的双转子结构能够适应蒸汽中含液含尘含小颗粒的工况, 而离心式热泵无法适应该工况。

(3) 螺杆水蒸汽热泵对入口蒸汽流量调节范围广泛, 可以实现 25%~100% 流量范围调节, 且易操作维护。

(4) 螺杆水蒸汽热泵属于容积式机械, 出口压力稳定, 能够适应不同的使用场合。

3 种方案的经济性如表 6。

表 6 PTA 精制单元常压蒸汽不同利用方案经济性对比

项目	ORC	溴化锂	螺杆
收益			
电/kW	760	0	0
蒸汽/(t·h ⁻¹)	0	7.5	19.95
消耗			
电/kW	0	130	2460
蒸汽/(t·h ⁻¹)	17	0	0
软水/(t·h ⁻¹)	0	0	2.95
循环水/(t·h ⁻¹)	761	500	40
净收益/万元	200	526	1175
热利用效率/%	6.1	45.1	99

(上接第 223 页)

除效果发现, 水解酸化池对 SS 的平均去除率为 50.3%, 比普通沉淀池高出 21.4%。说明水解酸化池的 SS 去除效果更加显著。

BOD₅/COD 是衡量污水可生化降解性的重要指标, 通过对普通沉淀池和水解酸化池中 B/C 比值变化的分析, 发现前者的 B/C 值平均提高 0.03, 后者为 0.15。说明水解酸化池能够更大程度上提高废水的可生化性。

作为系统的废水预处理单元, 普通沉淀池对 TN 的去除率为 40.4%, 水解酸化池达到 70.8%, 比前者高出 30% 以上。说明水解酸化池的预处理效果

设备投资/万元	980	780	850
安装费用/万元	29.4	23.4	18
总投资/万元	1009.4	803.4	868
静态回收周期/a	5.05	1.53	0.74

从表 6 中可以看出, 螺杆水蒸汽热泵直接压缩方案能够完全利用精制单元母液闪蒸产生的常压蒸汽, 热利用效率达到 99%, 能够节省大量超高压蒸汽或导热油加热燃料的使用, 相比另外 2 种方案循环水使用量更少。同时设备投资与溴化锂热泵相近, 静态回收周期小于其他 2 种方案, 经济效益良好。

4 小结

对于炼厂及化工企业中广泛存在的低温余热利用问题, 多数企业选择使用 ORC 发电工艺, 或是溴化锂热泵工艺, 两者的热效率较低造成大量低温余热无法得到有效利用。而螺杆水蒸汽热泵能够对低压常压蒸汽进行加压升温, 使用灵活, 而且凭借本身结构上的优势, 能够适应含尘含液蒸汽等恶劣工况; 对于该类含有杂质的蒸汽, 螺杆水蒸汽热泵具有独一无二的优势。目前螺杆水蒸汽热泵在芳烃、煤制乙二醇等主要工艺中已逐渐应用, 未来在化工领域的应用将会十分广泛。

参考文献

- [1] 王海滨. 国内 PTA 产业市场分析及预测[J]. 聚酯工业, 2014, 7(3): 21-23.
- [2] 邱永宁, 赵旭, 王天宝, 等. PTA 精制母液余热回收技术研究[J]. 现代化工, 2018, 38(1): 174-177.
- [3] 杨军, 王东, 何勤伟. PTA 装置精制单元常压余热蒸汽能量回收利用的讨论与分析[J]. 化工与医药工程, 2018, 39(1): 56-60. ■

十分显著。

参考文献

- [1] 邢福俊. 中国水环境的改善与城市经济发展[D]. 大连: 东北财经大学, 2002: 31-33.
- [2] 陈元. 我国水资源开发利用研究[M]. 北京: 研究出版社, 2008: 13-15.
- [3] 李壮. 工业废水生化处理工艺[J]. 今日农药, 2016, (2): 18-22.
- [4] 水和废水检测分析方法[S]. 4 版. 北京: 中国环境出版社, 2002.
- [5] 李贵敏. 生物絮凝-前置反硝化曝气生物滤池组合工艺处理城市污水效能研究[D]. 合肥: 安徽建筑大学, 2016: 20.
- [6] 胡琼琼. 水质指标评价法评价水质的可生化性探讨[J]. 绿色科技, 2011, 9(9): 123-126. ■