

精对苯二甲酸装置氧化反应器 国产化扩容设计与改造

雷玲¹, 钱枝茂²

(1. 南京化工职业技术学院, 江苏 南京 210048; 2. 江阴汉邦石化公司, 江苏 江阴 214432)

摘要:介绍了PTA氧化反应器由225 kt/a扩容至600 kt/a的设计原理。以工业试验数据确定氧化反应器温度,依据温度确定反应器压力,确定了氧化反应器的设计温度280℃和设计压力2.15 MPa;以生产装置得到的反应物料停留时间和传质数据等数据,确定了氧化反应器的设计尺寸 $\Phi 8\ 000\ \text{mm} \times 9\ 500\ \text{mm}$ 。提出了大型氧化反应器须改用新型搅拌机,以增加传质速度。国内自主扩容设计的氧化反应器投入生产后,运行情况良好,产品质量达标,PTA装置产量达到了650 kt/a,超过了设计能力。

关键词:氧化反应器;扩容设计;改造

中图分类号:TQ245.12

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2014)02-0137-03

Domestic capacity expanding design and innovation of PTA plant oxidation reactor

LEI Ling¹, QIAN Zhi-mao²

(1. Nanjing College of Chemical Technology, Nanjing 210048, China;

2. Jiangyin Hanbang Petrochemical Industry Company, Jiangyin 214432, China)

Abstract: The design principle of expanding the capacity of PTA oxidation reactor from 225 kt/a to 600 kt/a is presented. The temperature of oxidation reactor is obtained by theoretical calculation and industrial experimental data, which is used to get the pressure of oxidation reactor. The design temperature and pressure of oxidation reactor are 280℃ and 2.15 MPa, respectively. The design size of oxidation reactor is $\Phi 8\ 000\ \text{mm} \times 9\ 500\ \text{mm}$, which is calculated according to residence time of materials and mass transfer data of process units. Large oxidation reactor is proposed to use a new type mixer to increase the mass transfer rate. The oxidation reactors with independent capacity design in China operate well, and the products are of standard quality. The production of PTA are up to 650 kt/a, which excess the design capacity.

Key words: oxidation reactor; expanding capacity design; innovation

精对苯二甲酸(PTA)是生产聚酯的原料。从1981年北京燕山石化引进第一套年产3.6万t的PTA生产装置,到如今逸盛大化单套PTA装置产能200万t/a,2012年中国PTA产量已突破2000万t。我国PTA生产装置大多数是引进国外的专利技术(如Amoco、Invista等),只有少数PTA装置开始采用国产化技术。主要原因是PTA装置的核心设备,如氧化反应器被国外的专利商所掌握,PTA氧化反应器的国产化才起步。

本文中采用Amoco公司技术的国内PTA装置改造扩建为例,说明PTA氧化反应器国产化设计中如何确定合适的工艺条件和设计参数,如何确定氧化反应器的尺寸、搅拌机转速等,供大家在以后PTA氧化反应器进一步国产化时参考。

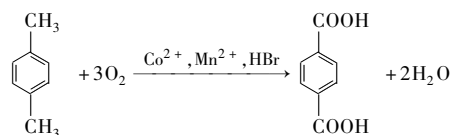
1 Amoco 工艺要点及氧化反应器

1.1 Amoco 工艺要点

Amoco 工艺生产 PTA 分两步,首先是氧化单

元,以对二甲苯(PX)为原料, $\text{Co}^{2+} - \text{Mn}^{2+} - \text{Br}^-$ 为催化剂,醋酸作为溶剂,PX与空气中的氧气反应,氧化生成粗对苯二甲酸(TA),反应温度195~200℃,反应压力1.45~2.0 MPa,氧化副产物是4-CBA,其质量浓度为2000~3000 $\mu\text{g/g}$;另一步是精制单元,除去粗TA中的4-CBA等杂质,将PTA产品中4-CBA的质量含量降到25 $\mu\text{g/g}$ 以下。

主反应如下:



1.2 氧化反应器简介

原氧化反应器尺寸:直径 $d_r = 3.9\ \text{m}$,高为7.32 m,体积为95 m^3 ,材料是碳钢衬钛,复合层尺寸(40 + 2.1) mm。反应器操作温度是195~200℃,操作压力为1.4~1.6 MPa。搅拌机为双速搅拌,其转速为70、50 r/min,搅拌机采用纯钛制作,为三级搅拌,搅

搅拌机直径 $d_s = 2 \text{ m}$ 。

2 反应器扩容的依据

氧化反应是在一个单级、连续搅拌釜反应器内实现的,氧化反应器是理想混合反应器,反应器的设计必须适合在里面发生快速、放热、液相反应。因为反应器内具有复杂的气、液、固三相混合,所以对反应器扩容设计进行论证是必要的。下面从 3 个方面论证。

2.1 反应器的反应控制类型

(1)PX 的反应速度常数 $k^{[1]}$

$$k = k_0 \exp(-E_0/RT) \quad (1)$$

式中, $k_0 = 10^{11} \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$ 为频率因子,经计算得速度常数 $k = 27 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$ 。

(2)PX 的传质速度常数^[2]

$$k_L = 0.42 \sqrt[3]{\mu_L g / \rho_L} \sqrt{D_{AL} \rho_L / \mu_L} \quad (2)$$

式中, k_L 为传质系数; μ_L 为黏度; ρ_L 为密度; D_{AL} 为扩散系数。

经计算得 $k_L = 0.00113 \text{ m/s}$,说明气液传质过程是氧化反应过程的控制步骤,工业上的 PX 氧化反应属于慢反应,氧化反应器的设计开发应当以强化传质为主。

2.2 反应器扩容的放大效应不明显

自 2001 年,浙江大学李希教授领导 PTA 团队就对 PTA 的反应机理进行研究,PTA 氧化反应属于慢反应,装置放大效应不明显^[3],也就是说反应器的基础参数基本不变。

2.3 反应器扩容实验数据

通过装置正常运行和短时间高负荷试验,得到反应器内基础数据见表 1。由表 1 可见,将氧化反应负荷提高 30%,反应器内气含率、相界面面积及

表 1 反应器内基础数据

项目	装置负荷	装置负荷
	100%	130%
空气流量 $F/(\text{kg} \cdot \text{h}^{-1})$	2278	2970
PX 流量 $/(\text{kg} \cdot \text{h}^{-1})$	6250	8125
溶剂流量 $/(\text{kg} \cdot \text{h}^{-1})$	25000	32500
气含率 ε	0.38	0.381
相界面面积 $A_V/(\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-3})$	2231	2265
搅拌机转速(防止液泛) $/(\text{r} \cdot \text{min}^{-1})$	22	25
搅拌机转速(全面分散) $/(\text{r} \cdot \text{min}^{-1})$	55	62.5
搅拌机实际转速 $/(\text{r} \cdot \text{min}^{-1})$	70	70

注:相界面面积 A_V 是指单位体积反应物料内的相界面面积, m^2/m^3 。

搅拌机转速等基础数据基本保持不变,说明保持反应器内基础数据基本不变,对反应器实施扩容是可行的。

3 氧化反应器扩容工艺参数设计

PTA 650 kt/a 改造扩建,要求氧化反应器操作温度为 195°C ,操作压力 1.5 MPa 。年操作时间 8000 h ,单台反应器生产能力 600 kt/a 作为设计基础。其余参数以 2.3 节试验数据为设计基础。

3.1 反应器设计温度的确定

氧化反应器反应温度可以在 $155 \sim 200^\circ\text{C}$ 进行,温度低反应速度慢,催化剂用量增加,能量回收率不高;温度高反应速度快,催化剂用量少,但副产物较多,所以选择反应器操作温度为 195°C ,该温度下能量回收较多,同时副产物较少,但是反应速度太快,放热太多,操作不当容易发生事故。设计温度按操作温度上限 200°C 的 1.4 倍取^[4],即 280°C 。

3.2 反应器设计压力的确定

依据反应器温度,查到醋酸溶剂蒸汽压为 1.55 MPa ,压力设计余量为 $1.4^{[4]}$,设计压力为 2.15 MPa 。

3.3 氧化反应器体积的确定

氧化反应器体积的设计取决于反应物料的停留时间和反应器进料量,在装置上利用原氧化反应器进行短时间的高负荷试验,得到反应副产物 4-CBA 质量分数 $w(10^{-3})$ 与反应物料停留时间 $\tau(\text{min})$ 的关系,见图 1,可见停留时间与转化率呈指数型分布,停留时间为 $\tau = 50 \text{ min}$ 左右,此时氧化反应转化率已达饱和。依据反应器生产能力和反应溶剂比等数据得到反应器进料量 $V_M = 220 \text{ m}^3/\text{h}$,反应体积 $V_P^{[5]}$ 为:

$$V_P = V_M \tau = 183 \text{ m}^3 \quad (3)$$

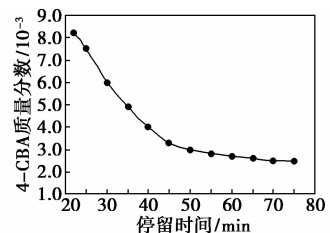


图 1 4-CBA 质量分数与停留时间的关系

由于氧化反应器是理想混合反应器,依据物料平衡得到:

$$\int_{x_K}^{x_H} dx/(x - x_0) = (1/V_a) \int_0^V dV \quad (4)$$

得到:

$$X_k = X_H/e \quad (5)$$

式中, X_H 表示未加新鲜物料前反应器中的物料浓度, mol/dm^3 ; X_k 表示 0.1τ 时物料浓度。

此式表明反应器物料只有 63.21% 被置换, 反应物料需要体积 V_{P2} :

$$V_{P2} = V_p/0.6321 = 290 \text{ m}^3 \quad (6)$$

由于反应器有气泡产生, 其充填系数 $\varphi = 0.65$, 反应器容积 = $290/0.65 = 446 \text{ m}^3$, 反应器的备用系数 25%, 得到反应器的设计体积为 562 m^3 。

3.4 氧化反应器尺寸的确定

由于反应器高径比在 1~3, 取值较小时相界面面积较大, 有利于传质^[4]。由 2.1 节得知氧化反应属于传质控制, 希望有较大的传质面积, 所以高径比选得较小为好。设反应器直径为 R , 高 (H) 等于 $1.18R$ 。

$$\pi(R/2)^2 \cdot (1.18R) + (4/3)\pi(R/2)^2 \cdot (0.275R) = 562 \text{ m}^3 \quad (7)$$

则由反应器的设计体积 562 m^3 得到反应器直径 $R = 8 \text{ m}$, 高 $H = 9.5 \text{ m}$ (椭圆封头的长径比 2:1)。

3.5 氧化反应器搅拌机转速的确定

依据反应器尺寸^[2]和物料特性及装置负荷可以计算出反应器液泛速度、搅拌机最小速度及搅拌机的额定速度。再依据搅拌机的速度计算反应器内的气泡直径、气体持量及相界面面积与高负荷下得到的相界面面积比, 以确定搅拌机转速是否合适。

(1) 气泡吸入特性速度 (即防止液泛的速度)^[2]

$$N^* = 2 \sqrt[4]{\sigma g / \rho_l (d_r / d_s^2)} (H_L - H_S)^{0.5} \quad (8)$$

式中, $H_L - H_S$ 为无气体存留时的液体高度; σ 为表面张力; ρ_l 为密度。

(2) 搅拌机最小速度 (即气体全面扩散速度)

$$N_{\text{最小}} = \{ (F/16) [g(d_r/d_s)^{3.8}/d_s^4] \}^{1/3} \quad (9)$$

(3) 气泡直径: vem diereendrnck^[2] 认为当搅拌速度大于 $2.5N^*$ 时, $E_0 = 0.41$ 。

$$D_b = \sqrt{E_0 \sigma / [g(\rho_l - \rho_g)]} \quad (10)$$

式中, D_b 为气泡直径。

(4) 气含率^[2]

$$\varepsilon = 0.31 (\nu_{0c} / \sqrt[4]{\sigma g / \rho_l})^{2/3} + [1.5(N_{\text{最小}} - N^*)d_s^2] / d_r \sqrt{gd_r} \quad (11)$$

式中, ν_{0c} 为空塔速度。

(5) 相界面面积 A_v ^[2]

$$A_v = 6\varepsilon/d_b \quad (12)$$

依据文献[6]和公式(8)~(12)得到表2。

表2 新反应器基础数据

项目	新反应器
空气流量 $F/(\text{kg}\cdot\text{h}^{-1})$	20700
PX 流量 $(\text{kg}\cdot\text{h}^{-1})$	49000
溶剂流量 $(\text{kg}\cdot\text{h}^{-1})$	148000
气含率	0.38
相界面面积 $A_v/(\text{m}^2\cdot\text{m}^{-3})$	2075
搅拌机转速 (防止液泛) $(\text{r}\cdot\text{min}^{-1})$	26
搅拌机转速 (全面分散) $(\text{r}\cdot\text{min}^{-1})$	63.5
搅拌机实际转速 $(\text{r}\cdot\text{min}^{-1})$	70

从表2可以看出, 新反应器搅拌机的转速 70 r/min 时, 其反应器气含率、相界面面积数据与高负荷下得到的数据一致。

3.6 搅拌机型式和功率的确定

氧化反应器大型化后内部循环流量增大, 反应器内会产生大涡流, 造成气穴, 影响气体的传质系数, 采用新型搅拌机可以分解大涡流^[7]。搅拌机桨叶由桨式改为半圆式, 即由二维改为三维式。搅拌机的功率根据反应器体积按 $2 \text{ kW}/\text{m}^3$ 进行放大^[7]。

4 氧化反应器扩容后的效果及应用

经过扩容过的新氧化反应器运行情况良好, 质量稳定。装置 PX 投入量为 49 t/h , 液位设定值 67%, 温度平均值 196.04°C , 压力设定值为 $1.458 \sim 1.475 \text{ MPa}$, 产品中 4-CBA 质量含量在 $2300 \sim 2800 \text{ mg}/\text{kg}$ 。每 4 h 取一次反应器尾气中的 O_2 、 CO 、 CO_2 体积分数, 其 1 个月平均数值为 4.11%、0.39%、1.39%, 计算出醋酸燃烧值为 $35.02 \text{ kg}/\text{t}$ 。从得到的数值可以看出, 氧体积分数低于 5%, 符合安全要求, 物耗正常。其设计原理可以推广使用, 如大连石化股份有限公司 2010 年投产的氧化反应器完全实现国产化。

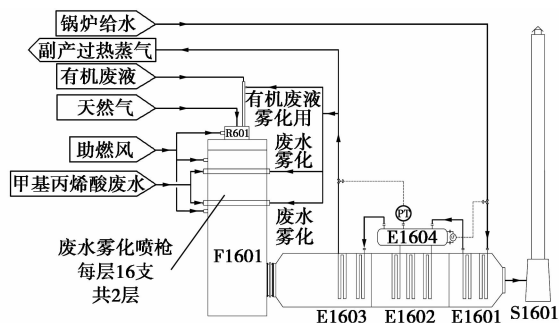
5 结语

(1) 以采用 Amoco 技术氧化反应器扩容设计为例, 确定了 PTA 氧化反应器的工艺参数和反应器尺寸。由国内自主进行扩容设计、制造的氧化反应器投入生产后, 工艺运行情况良好, 能耗、物耗降低, 产品质量符合设计要求, PTA 装置产量达到了 $650 \text{ kt}/\text{a}$ 。

(2) 氧化反应器大型化后内部循环流量增大, 反应器内会产生大涡流, 造成气穴, 影响气体的传质系数, 须改用新型搅拌机, 分解大涡流。

(下转第 141 页)

过天然气与空气配比,焚烧炉内温度维持在 $1\ 000\sim 1\ 100\text{ }^{\circ}\text{C}$,该温度通过增减燃料和助燃空气可实现比例调节。甲基丙烯酸装置废水经管道压力输送至废水喷枪,废水采用介质雾化,雾化后雾滴在焚烧炉的高温区内完成氧化、分解,转变为含 N_2 、 O_2 、 CO_2 、 H_2O 等成分的高温烟气,废水燃烧段温度维持在 $(900\pm 50)\text{ }^{\circ}\text{C}$,在此温度下,保证 2.0 s 以上的停留时间,控制一、二次风的分配,将烟气中的 NO_x 、 SO_2 、 CO 等污染物的含量控制在较低水平,保证烟气达标排放,避免二次污染。甲基丙烯酸焚烧工艺系统如图1所示。



R1601—主燃烧器;F1601—焚烧炉;E1601—省煤器;

E1602—对流管束;E1603—过热器;E1604—汽包;S1601—烟囱

图1 甲基丙烯酸焚烧工艺系统简图

1.2 余热回收工艺流程

该装置的高温烟气除了要达标排放获得明显的社会效益外,还设置了烟气余热回收系统,即吸收烟气中的热量,产生 3.85 MPa 、 $(320\pm 10)\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的过热蒸汽 40 t/h 。另外,烟气的低位热能用来预热锅炉给水,使锅炉出口烟气温度降至 $185\text{ }^{\circ}\text{C}$,经烟囱排入大气。余热回收系统最大限度地吸收了烟气中的余热,既节能,又提高了炉子的热效率。

烟气流程:高温烟气经锅炉前部烟箱进入,依次通过凝渣管束、过热器、光管对流管束、鳍片管对流管束、省煤器、锅炉出口烟箱、出口烟道后经烟囱排

出。烟气进入锅炉温度一般为 $850\sim 950\text{ }^{\circ}\text{C}$,最终排出锅炉的温度在 $180\sim 185\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

汽水流程:锅炉给水先进入省煤器,锅炉给水在省煤器中被加热后从省煤器出口集箱送入汽包中;汽包中的水通过锅炉尾部的下降对流管束和下降管进入下部左右连通集箱,然后由左右连通集箱分配到前部凝渣管束及对流管束,在该处被加热后的汽水混合物由汽水引出管再引入汽包中;经汽水分离后,饱和蒸汽从汽包中蒸汽引出管引至过热器入口集箱,经过热器过热后进入过热器出口集箱,最后引至热用户处供使用。

2 主要设备特点

2.1 燃烧器

焚烧炉的热源由顶部天然气和重油的组合燃烧器提供,共设置6台,2排布置,间距 $3\ 080\text{ mm}$,每排布置3台燃烧器,间距 $1\ 540\text{ mm}$,燃烧器的布置结构如图2所示。燃烧器布置方式为顶烧,火焰向下,为甲基丙烯酸废水焚烧提供热源,在有有机废液充足的工况下,即满足 $1\ 000\text{ kg/h}$ 的供应量时,天然气耗量为 $2\ 600\text{ m}^3/\text{h}$;在无有机废液的工况下,天然气耗量为 $3\ 300\text{ m}^3/\text{h}$ 。

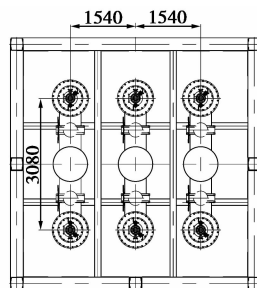


图2 焚烧炉燃烧器布置图

燃烧器采用内混式、强制通风、蒸汽雾化有机废液燃烧器,其结构由有机废液喷枪、天然气喷枪、

(上接第139页)

(3)通过在装置上进行过高负荷试验,得到反应物料停留时间呈指数分布,氧化反应停留时间 $\tau=50\text{ min}$,氧化反应器放大后反应停留时间等基础参数不变,可以推广应用到其他大型化氧化反应器的设计。

参考文献

[1] 唐有琪. 化学动力学与反应器[M]. 北京:科学出版社,1973:

36-39.

[2] 比肖夫. 反应器分析与设计[M]. 北京:化学工业出版社,1985:777-781.

[3] 李希. PTA技术发展的回顾与前瞻[C]. 北京:2012年PTA行业年会论文集,2012:67-70.

[4] 周庆. 反应器设计[M]. 北京:中国纺织出版社,2012:86-89.

[5] 孙静民. 聚酯工艺[M]. 北京:化学工业出版社,1985:268-274.

[6] 王松汉. 石油化工设计手册[M]. 北京:化学工业出版社,2002:236-239.

[7] 冯连芳. 石油化工设备设计选用手册—反应器[M]. 杭州:浙江大学出版社,2011:77-80. ■