

带有水富集段的PX鼓泡塔式氧化反应器的模拟

李岳, 马海洪*

(天津大学石油化工技术开发中心, 天津 300072)

摘要:结合实际生产数据,对带有水富集段PX鼓泡塔式氧化反应器进行了模拟,计算结果和实际操作数据吻合较好。在此基础上,考察了水富集段的分离级数对反应器排出流股中水含量的影响,为反应器的开发设计和优化操作提供了基础数据。

关键词: 化学工艺; 对二甲苯; 对苯二甲酸; 氧化反应器; 模拟

中图分类号: TQ241.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2014)04-0158-03

Simulation of PX bubble column oxidation reactor with water enrichment section

LI Yue, MA Hai-hong*

(R&D Center for petrochemical Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: Combining with the production data, the PX bubble column oxidation reactor is simulated. Calculation results are in good agreement with actual operation and analysis data. On this basis, the influence of theoretical stages of water enrichment section on the content of water in outflow of reactor is studied. This work provides basic data for the development of oxidation reactor and for the optimization of operating condition.

Key words: chemical engineering; *p*-xylene; terephthalic acid; oxidation reactor; simulation

近年来,随着我国精对苯二甲酸(PTA)产能的快速增加,单套PTA装置的生产能力大幅提高^[1]。其中,核心设备对二甲苯(PX)氧化反应器的生产能力越来越大,单套反应器的生产能力已达到75万t/a。PX氧化反应涉及了气、液、固三相,在反应器内,氧化反应、传质、传热同时进行^[2],在反应器生产能力逐步增加的过程中,带有水富集段的鼓泡塔式反应器得到了很好的放大和应用。因此,结合反应器的设计开发,对其过程进行模拟和分析非常重要。

PX氧化为强放热反应,反应过程中利用溶剂醋酸的蒸发移出反应热^[3]。在反应器的顶部设置水富集段,可利用此能量提高稀醋酸中水的浓度,降低稀醋酸的处理量。但由于反应液中需要保持一定的水含量,以利于催化剂的完全溶解,同时减少燃烧副反应的发生,因此,水富集段的分离级数应有一合适值^[4-6]。

结合国内生产装置的操作和分析数据,对带有水富集段的鼓泡塔式反应器进行了模拟,通过数据比较和分析,验证了模拟计算的准确性,在此基础上,考察了水富集段的分离级数对反应器排出流股中水含量的影响,提出了适宜的水富集段工艺参数,为反应器的放大设计和优化操作提供了基础数据。

1 PX氧化反应器的模拟

1.1 氧化反应过程

带有水富集段的PX鼓泡塔式反应器的氧化工艺是以醋酸钴、醋酸锰为催化剂,用四溴乙烷作促进剂,在1.0~1.2 MPa和180~190℃的操作条件下,用空气中的氧在醋酸溶剂中把PX氧化成对苯二甲酸(TA),该工艺具有反应条件相对温和,节省能量等优点。

反应过程中同时考虑了燃烧副反应及中间产物的生成,中间产物中的主要杂质为对羧基苯甲醛(4-CBA)和对甲基苯甲酸(*p*-TA),其会影响聚酯的产品质量,因此,反应过程中其含量应加以控制。

工厂的实际生产操作数据显示,反应尾气中含有一定量的CO和CO₂,说明反应物或中间产物发生了深度氧化,已有文献对醋酸发生的燃烧副反应进行了研究^[3],证明存在醋酸燃烧反应和中间产物的脱羧反应,少量原料PX也会发生燃烧反应,造成原料损失。

当反应温度较高,氧气含量过多,浓度过高时,燃烧副反应会加剧,溶剂及原料消耗会有所增大,且氧气在尾气中的含量不能超过一定的浓度范围规定

值。当氧气不足时,氧化反应可能进行不充分,生成的中间产物较多,因此,尾气中氧气含量应该保持在一个合适的范围内。

模拟过程中,除考虑氧化反应放热外,同时考虑了TA结晶放热,不过结晶放热量相对较少,对热平衡过程的影响较小。

1.2 反应器模型的建立

氧化反应过程的简化工艺流程见图1。鼓泡塔式反应工艺采用一台塔式反应器,下部为反应区,上部为水富集区(蒸馏段,内装规整填料)。在下部反应区,空气(流股1)从反应器底部通入,PX、溶剂及催化剂混合物料(流股2)进入反应区。来自水富集段塔顶的气相经冷凝后进入气液分离罐(回流罐)。尾气(流股5)直接排出。冷凝液(稀醋酸)一部分作为产品(流股6)采出,一部分作为回流(流股7)返回蒸馏段的顶部。反应产物TA浆液(流股3)通过静压排出反应器。

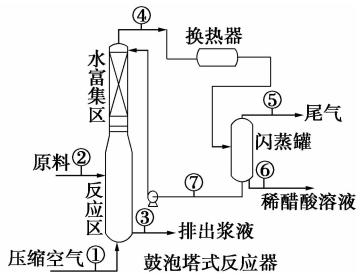


图1 氧化反应单元简化流程图

反应器顶部设置水富集段,利用反应热将蒸出醋酸中的水进行富集,同时还可以将蒸发溶剂中未反应的PX拦截,使采出的稀醋酸中基本不含PX,避免了稀醋酸精馏浓缩过程中对PX的分离。

反应过程中,由于TA晶体悬浮于反应器中,晶体粒子对气泡具有很好的破碎作用,有效提高了气、

液的混合,提高了气、液传质,故鼓泡塔式反应器不需要大功率的搅拌器,操作的稳定性、可靠性大为提高。

根据反应器的特征,氧化段采用全混流反应器模块进行模拟,脱水段采用严格精馏模块进行模拟,塔顶冷凝系统简化为一台冷凝器,回流罐具有气、液分离的作用,采用气液闪蒸模块进行模拟。

1.3 氧化反应器的模拟计算结果

利用化工流程模拟软件 Aspen Plus 完成了对工艺过程的模拟计算。PX氧化反应涉及了多组分,其中,醋酸、水体系具有很强的非理想性,气液平衡计算采用NRTL-HOC热力学模型,惰性气体组分氮气定义为亨利组分。

对年产30万t PTA装置的氧化反应器进行了模拟计算,计算结果见表1、表2。将模拟计算结果和现场操作数据、分析数据进行了比较,两者吻合较好,验证了模拟计算的准确性。

进料流股数据如表1所示。反应温度189℃,反应压力1.05 MPa。

表1 进料流股数据表

组分	kg/h	
	压缩空气	原料
醋酸(HAC)	0	106011
水(H ₂ O)	415	8590
对二甲苯(PX)	0	22810
对苯二甲酸(TA)	0	526
对羧基苯甲醛(4-CBA)&对甲基苯甲酸(p-TA)	0	2043
空气	115929	0
乙酸甲酯等	0	80
合计	116344	140060

通过模拟计算获得的反应器排出流股数据及对应现场操作数据如表2所示。

表2 计算反应器排出物料流股数据与操作数据的对比

组分	kg/h							
	排出浆料		尾气流股		稀醋酸排出流股		稀醋酸回流	
	模拟值	操作数据	模拟值	操作数据	模拟值	操作数据	模拟值	操作数据
醋酸(HAC)	95563	98120	3535	3245	5839	5357	81323	81274
水(H ₂ O)	7095	7634	4872	4901	5448	5131	75864	77221
对二甲苯(PX)	23	0	152	0	3	0	28	0
对苯二甲酸(TA)	38095	35737	0	0	0	0	0	0
4-CBA&p-TA	1553	2160	0	0	0	0	0	0
空气(或废气)	75	49	95415	96048	20	0	282	0
乙酸甲酯等	23	87	140	227	11	29	163	436
合计	142427	143787	104114	104421	11321	10517	157660	158931

2 分离级数对反应器排出物流中水质量分数的影响

由于氧化反应有水生成,如不及时排出,会抑制反应的进行,但反应液中水含量也不能太低,否则,燃烧副反应会加剧,醋酸消耗会增加。

氧化反应器设置水富集段后,可利用氧化反应热将生成的水富集后脱除。由于反应温度、压力确定后,反应放热量变化不大,而水与醋酸的蒸发潜热差异较大,因此,水富集段的分离级数会对溶剂蒸发量、回流量及稀醋酸采出量影响很大。

下面通过模拟计算,考察改变水富集段的分离级数对氧化反应产物和稀醋酸中水含量的影响,进而在维持反应产物中适宜水含量的前提下,获得水富集段适宜的分离级数。

水富集段的理论板数分别取 2、3、4、5、6 块进行模拟计算,由此获得排出的稀醋酸中水含量(质量分数)、反应产物(浆料)中的水含量,以及回流量、稀醋酸的采出量的对应变化值,通过比较和分析,从中找出变化规律,获得水富集段适宜的工艺条件。

分离级数对稀醋酸及反应产物中水含量的影响如图 2、图 3 所示;对回流量、采出稀醋酸量的影响如图 4、图 5 所示。

从计算结果可知,增加水富集段的理论板数,排出的稀醋酸中水浓度增大,但是排出浆料液中水含量会降低,当塔板数从 2 块增加到 6 块时,稀醋酸中水的质量分数由 40% 增加到 70%,浆料中水的质量分数由 5.7% 下降到 4.0%,而浆料中水的含量不能

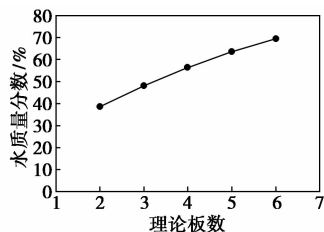


图 2 分离级数对排出稀醋酸中水含量的影响曲线

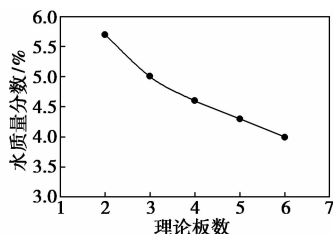


图 3 分离级数对氧化产物中水含量的影响曲线

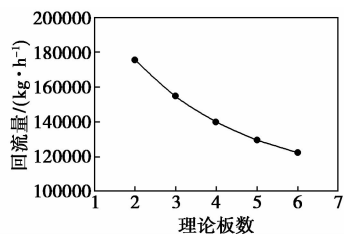


图 4 分离级数对回流量的影响

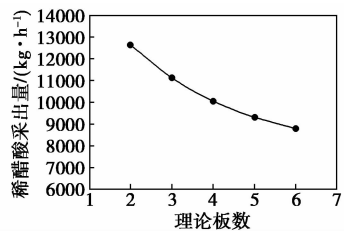


图 5 分离级数对稀醋酸采出量的影响

太低,参照操作数据,反应液中水质量分数一般控制在 5%~6%。理论板数对回流量、稀醋酸的采出量亦影响较大。

反应放出的热量正是靠蒸发溶剂及水来带走,因此,塔板数与反应器内的气液平衡及热平衡也是密切相关的,综合考虑,适宜的理论级数应为 2~3 块。此时,稀醋酸采出量为 11 114~12 614 kg/h。回流量为 154 784~175 655 kg/h。稀醋酸中的水质量分数为 38.6%~48.0%。

3 结论

(1)通过对 PX 氧化反应工艺过程的分析,完成了带水富集段 PX 鼓泡塔式反应器的模拟,经与实际操作数据的比较,验证了模拟计算的准确性,为反应器的优化操作和放大设计提供了有力计算工具。

(2)通过模拟计算,考察了水富集段分离级数对回流量、稀醋酸采出量以及反应器排出物流中水含量的影响,获得了水富集段适宜的工艺参数。

参考文献

- [1] 迟洪涛. 2008 年我国 PTA 市场供需分析[J]. 当代石油化工, 2009, 17(8): 38-39.
- [2] 王丽军, 张宏健. PX 氧化反应器动态模型和 4-CBA 浓度的软测量[J]. 化工自动化及仪表, 2005, 32(4): 22-25.
- [3] 李达仁, 靳海波, 史高峰. 醋酸液相氧化燃烧反应动力学[J]. 过程工程学报, 2006, 16(4): 539-542.
- [4] 谢刚, 王丽军, 王勤波, 等. 对二甲苯氧化反应器连续全混流模型[J]. 化学反应工程与工艺, 2003, 19(4): 323-328.
- [5] 朱培玉, 顾道斌. 对二甲苯液相氧化技术的研究进展[J]. 石油化工, 2001, 30(12): 947-951.
- [6] 王勤波, 李希, 王丽军, 等. PX 氧化反应段工艺条件的优化研究[J]. 聚酯工业, 2003, 16(4): 12-16. ■