

新型热管反应器在轻烃醚化中的研究及应用

王志亮^{1,2}, 张红¹, 庄骏¹

(1. 南京工业大学机械与动力工程学院, 江苏南京 210009;

2. 中国石化齐鲁石化分公司研究院, 山东淄博 255400)

摘要: 将热管技术与催化反应器结合, 构建了蛇形回路热管反应器。利用该反应器, 进行了轻烃醚化工业侧线试验, 考察了进料温度、液相体积空速、冷却水流量、进料浓度对反应结果的影响; 测定了催化床层的轴向温度分布。利用反应器数学模型并结合试验数据, 采用下山单纯形最优化方法获得了床层对热管的传热膜系数准数关联方程。所开发的新型热管反应器在 2 万 t/a 甲基叔丁基醚 (MTBE) 生产装置的扩能改造中应用成功。

关键词: 热管反应器; 蛇形回路热管; 醚化; 甲基叔丁基醚

中图分类号: TQ052.5

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2006)05-0050-04

Application and study on novel heat pipe chemical reactor in light iso-olefine etherisation process

WANG Zhi-liang^{1,2}, ZHANG Hong¹, ZHUANG Jun¹

(1. Mechanical and Power Engineering Department of Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China;

2. Research Institute of Qilu Branch Company, SINOPEC, Zibo 255400, China)

Abstract: With the combination of heat pipe technology and catalytic reactor, a novel-style ophidian loop heat pipe chemical reactor was established, by which an industrial sidetrack experiment with methyl *tert*-butyl ether (MTBE) synthesis was carried out. The factors which influenced the catalytic reaction results were investigated by changing feed temperature, liquid hour space velocity, cooling water flow rate, and feed concentration of reactants, the axial temperature distribution of the catalytic bed was studied at the same time. According to the experimental data and one-dimensional quasianalog-homogenous model of the reactor, the correlation equation of the heat transfer coefficient outside the ophidian loop heat pipes in the catalytic bed was obtained by means of numerical optimization method. The heat pipe chemical reactor was successfully used into the MTBE production plant with an annual capacity of 20 kt.

Key words: heat pipe chemical reactor; ophidian loop heat pipe; etherisation; methyl *tert*-butyl ether (MTBE)

热管化学反应器的研究工作一直受到国内外化工科技工作者的关注。热管化学反应器的主要特点是: 利用热管的等温性使催化床层轴向和径向温度分布均匀, 使化学反应始终能保持在最佳的温度范围进行, 一方面使转化率提高、副反应减少, 触媒利用率提高、寿命延长; 另一方面由于热管能及时补充化学反应热(吸热反应)或导出化学反应热(放热反应), 因而其生产能力也可得到提高。

叔烷基醚由 C₄、C₅ 混合轻烃中的叔烷基烯烃和甲醇醚化生成, 是提高汽油辛烷值的理想含氧化合物。对此类可逆放热反应, 目前, 工业应用的反应器绝大部分选用外冷列管式反应器或固定床外循环式反应器。笔者采用蛇形回路热管固定床反应器, 对异丁烯和甲醇 (MeOH) 反应合成甲基叔丁基醚 (MTBE) 过程进行了工业侧线试验研究。

1 试验部分

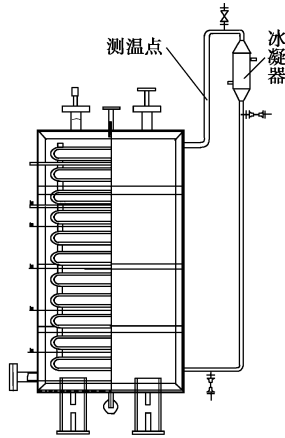
1.1 反应原理

异丁烯和甲醇在磺酸基树脂催化剂作用下发生醚化反应生成 MTBE, 该反应在液相中进行, 为可逆放热反应。除了主反应外还会发生副反应, 主要副反应包括: 甲醇脱水生成二甲醚 (DME)、异丁烯二聚及混合 C₄ 烃中的正丁烯或/和 2-丁烯与甲醇反应生成甲基正丁基醚或/和甲基仲丁基醚。

1.2 试验设备

工业侧线试验所采用的蛇形回路热管反应器结构如图 1 所示。蛇形回路热管 (Φ25 mm × 2.5 mm 翅片管, 翅片高 12 mm) 埋于催化床层中, 反应产生的热量通过热管内部介质的相变传递到蛇形回路热管的冷端, 从而实现对反应器温度的控制。反应器

形状为立方体(80 mm × 770 mm × 2 100 mm),内部装填 110 L 树脂催化剂,催化床层内分布了 18 个测温点,反应器外表面用岩棉隔热。在回路热管蒸汽上升管路上设置了蒸汽温度测量点。



1—热管;2—热管翅片;3—催化床层

图1 热管反应器结构简图

1.3 试验方法

反应物料经过计量、预热到一定的温度,从反应器顶部进入催化剂床层进行反应。反应产生的热量通过热管内部介质的相变传递到蛇形回路热管的冷凝器,从而实现对反应器温度的控制。

试验通过改变进料浓度、液相体积空速(LHSV)、进料温度(T_{in})、冷却水流量,观测床层的温度变化;用气相色谱仪分析反应器出口物料的组成,进而获得反应转化率、产物的选择性。

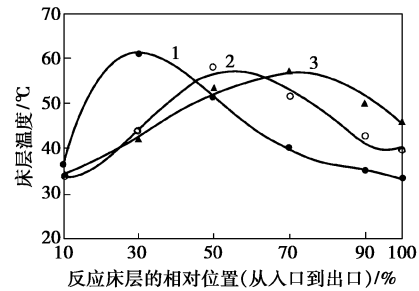
2 试验结果与分析

2.1 工艺条件变化对床层温度分布的影响

2.1.1 液相体积空速变化对床层温度分布的影响

试验结果如图 2 所示。从图中可以看出,在其

他工艺条件基本不变的情况下,随着液空速的增大,床层热点向出口方向移动;液空速低时,由于反应物料流动线速度小,床层对热管的传热膜系数降低,导致主反应区相对集中在入口段,随着反应的进行,反应物浓度降低,反应速率减慢,形成床层温度逐渐降低的温度序列,有利于反应平衡转化率的提高。

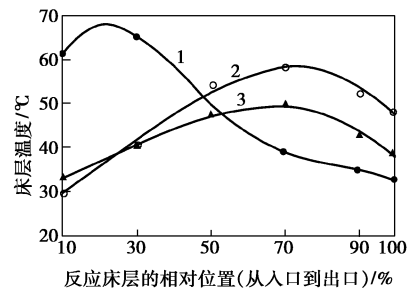


液相体积空速(LHSV)/h⁻¹:1—0.94;2—1.38;3—1.88

图2 液空速对床层温度分布的影响

2.1.2 进料温度变化对床层温度分布的影响

如图 3 所示,进料温度太低,达不到反应激活温度,反应速率一直处于缓慢状态;进料温度过高,反应器入口段反应剧烈,反应放热较快,局部床层温升大,容易造成催化剂失活和副产物的生成。



进料温度(T_{in})/°C:1—42.62;2—25.20;3—30.60

图3 进料温度对床层温度分布的影响

(上接第 49 页)

3.5 过渡馏分的再分离

将收集的过渡馏分进行甲酸乙酯、乙酸乙酯的再分离,结果如表 8 所示。

表 8 过渡馏分再分离结果

进料量/kg			出料			
甲酸乙酯	乙酸乙酯	杂质	甲酸乙酯		乙酸乙酯	
			纯度/%	质量/kg	纯度/%	质量/kg
0.28	4.25	0.47	97.3	0.28	98.3	3.10

由试验结果可知:过渡馏分中的甲酸乙酯、乙酸乙酯可以回收,纯度可达到合格品的要求。

4 结论

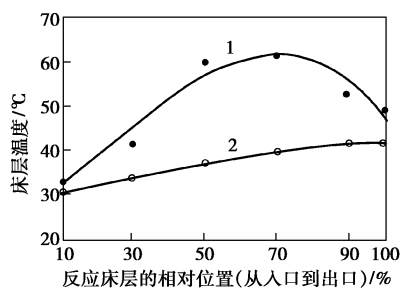
以中国石化扬子石化公司化工厂混酸和乙醇为原料,在催化剂作用下,利用精馏设备,经过酯化分离得甲酸乙酯成品及乙酸乙酯成品,通过试验得出以下结论:

(1)混酸酯化后进行甲酸乙酯、乙酸乙酯分离,分离后甲酸乙酯的纯度大于 97%,单程收率为 89.5%;乙酸乙酯的纯度大于 97%,单程收率为 80.1%。

(2)分离所产生的过渡馏分,经处理后可进一步进行甲酸乙酯、乙酸乙酯分离,所得成品甲酸乙酯和成品乙酸乙酯符合工业品的规格。■

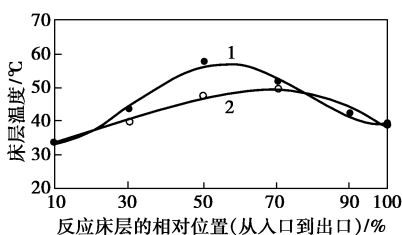
2.1.3 热管介质温度对床层温度分布的影响

在其他工艺条件一定的情况下,热管内部的介质温度与冷却水流量及温度有关。冷却水流量大、温度低,则热管的工作温度降低,反之则增大。从图 4、图 5 中可以看出,冷却水流量变大,热管工作温度低,传热推动力相对增大,催化床层温度达不到催化剂激活温度,反应速率一直处于缓慢状态;当热管工作温度增大后,反应速率明显上升;此外,图 5 表明控制适当的热管介质工作温度,可使得床层较佳反应区域拓宽,提高催化剂的利用率。



热管介质温度(T_c)/°C: 1—34.83; 2—26.71

图 4 床层的温度分布图

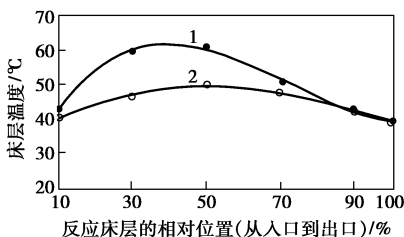


热管介质温度(T_c)/°C: 1—29.35; 2—27.02

图 5 床层的温度分布图

2.1.4 进料浓度变化对床层温度分布的影响

试验结果如图 6 所示。在其他条件基本相同的情况下,反应原料的入口浓度高时,在入口段反应推动力较大,反应速率较快,床层温升较大。



反应原料入口质量分数/%: 1—30.43; 2—24.36

图 6 床层的温度分布图

2.2 工艺条件变化对反应结果的影响

2.2.1 液相体积空速变化对反应的影响

由表 1 所示的结果可知,随着液空速的增大,反

应物料的停留时间减小,转化率降低。同时,由于传热膜系数增大,床层的热点温度有所降低。结合图 2 可知,热点温度之后的床层高度所占的比例越大,则反应的转化率相对越大,符合可逆放热反应的规律。

表 1 液空速变化对反应的影响

液空速/ h ⁻¹	反应压力/ MPa	异丁烯质量分 数/%	进料温度/ °C	热点温度/ °C	出口温度/ °C	冷却水流量/ L·h ⁻¹	异丁烯转化 率/%	产品选择 性/%
0.94	8.95	30.43	30.71	61.29	33.46	78.3	97.11	98.05
1.38	8.95	30.43	30.42	58.01	39.50	136.5	95.52	98.35
1.88	8.94	30.43	31.70	57.16	46.18	178.2	93.43	98.30

注: $n(\text{MeOH})/n(\text{异丁烯}) = 1.12$ 。

2.2.2 进料温度变化对反应的影响

从表 2 所示的第 1、2 行数据可知,进料温度对反应的影响很明显,进料温度高,反应的转化率提高。进料温度高,则反应器入口段的反应速率明显提高,热管的传热速率低于反应放热速率,床层温升较大,主反应区位于反应器入口 1/4 ~ 1/3 处,占整个反应过程的 90% 以上。随着反应的进行,反应速率降低,热管的传热速率高于反应放热速率,床层温度逐渐降低,对提高平衡转化率有利。表 2 中第 3 行的数据表明,进料温度低而热管工作温度高时,则床层热点向下游移动,主反应区在反应器中下部,出口温度较高。

表 2 进料温度对反应的影响

液空速/ h ⁻¹	反应压力/ MPa	异丁烯质量分 数/%	进料温度/ °C	热点温度/ °C	出口温度/ °C	冷却水流量/ L·h ⁻¹	异丁烯转化 率/%	产品选择 性/%
1.35	8.96	30.43	42.62	65.72	33.79	138.3	96.97	98.25
1.37	8.95	30.43	30.62	50.16	40.84	139.5	91.93	98.35
1.61	8.95	24.36	25.20	58.67	49.00	76.5	95.07	97.89

注: 前 2 组数据中 $n(\text{MeOH})/n(\text{异丁烯}) = 1.12$, 后一组 $n(\text{MeOH})/n(\text{异丁烯}) = 1.23$ 。

2.2.3 冷却水流量对反应的影响

反应结果如表 3 所示,在其他工艺条件基本相同的情况下,热管冷端冷却水流量降低,相应的热管工作温度上升,床层传热推动力减小,热流率降低,床层热点温度上升并且热点温度集中在入口段,反应转化率提高;相反,由于床层温度降低,反应速率减慢,转化率下降。反应器进料流量增大,热管的传热速率提高,床层热点下移,主反应区范围变宽。

表3 冷却水流量对反应的影响

液空 速/ h ⁻¹	反应 压力/ MPa	异丁烯 质量分 数/%	进料 温度/ ℃	热点 温度/ ℃	出口 温度/ ℃	冷却水 流量/ L·h ⁻¹	异丁烯 转化 率/%	产品 选择 性/%
1.38	8.96	30.43	30.60	50.12	39.21	140.1	91.93	98.20
1.37	8.95	30.43	30.42	58.00	39.50	118.5	95.51	98.31

注: $n(\text{MeOH})/n(\text{异丁烯}) = 1.12$ 。

2.2.4 进料浓度变化对反应的影响

从表4所示的结果可知,进料浓度低,反应速率慢,热管传热速率高于反应放热速率,床层热点温度明显低于高浓度进料时的温度,其结果表现为转化率偏低。

表4 进料浓度对反应的影响

液空 速/ h ⁻¹	反应 压力/ MPa	异丁烯 质量分 数/%	进料 温度/ ℃	热点 温度/ ℃	出口 温度/ ℃	冷却水 流量/ L·h ⁻¹	异丁烯 转化 率/%	产品 选择 性/%
1.36	8.96	24.36	31.05	46.42	40.32	132.1	89.51	98.43
1.37	8.95	30.43	30.42	58.00	39.50	118.5	95.51	98.31
1.35	8.96	24.36	39.55	60.50	35.25	132.3	96.34	98.34

比较表4中第1列和第3列的试验结果可知,当提高进料温度时,出口转化率明显提高。此时,反应器入口段反应剧烈,热管传热速率低于反应放热速率,床层温度升高。随着反应的进行,原料浓度降低、反应速率减慢、床层温度呈现逐步降低,有利于平衡转化率的提高。

3 床层对热管给热系数的研究

利用试验数据和拟均相一维数学模型,采用下山单纯形最优化方法,对催化床层中的热管管外换热系数准数方程的参数进行了估值,用10组试验数据进行参数估值,获得了换热系数准数关联方程:

$$N_{ud} = 1.386 P_{ed}^{0.5} R_{ep}^{-0.1}$$

其中: N_{ud} 表示以热管外总面积为基准的努塞尔特准数; $P_{ed} = P_r R_{ed}$, R_{ed} 表示以热管为特性尺寸的流体表观流动雷诺数, P_r 为流体物性准数; R_{ep} 表示以催化剂颗粒为特性尺寸的流体流动雷诺数。

分别选取不同工艺条件时的2组试验数据进行验证,计算结果与试验结果对比如表5所示。

表5 计算结果与试验结果对比

液空 速/ h ⁻¹	反应 压力/ MPa	异丁烯 质量分 数/%	进料 温度/ ℃	出口温度/℃		异丁烯转化 率/%	
				试验值	计算值	试验值	计算值
1.28	8.96	24.36	37.00	36.86	37.57	96.10	96.79
1.61	8.94	24.36	40.20	35.98	36.89	95.21	95.86

注: $n(\text{MeOH})/n(\text{异丁烯}) = 1.23$ 。

由表5的比较结果可知,反应器出口温度、转化率的试验值与计算值比较吻合,说明热管管外流体换热系数准数方程符合实际情况,可以作为反应器设计依据。由于反应器表面热损失偏大,计算结果较试验结果略大。

4 热管化学反应器的工业应用

工业化装置使用的反应器大部分是固定床外循环取热反应器。此类反应器的不足之处是:①由于反应物料的大量返混,催化剂的利用率降低;②消耗大量的动能;③由于反应压力较高,物料输送泵容易产生泄漏。为了克服以往反应器的缺点和不足,笔者构思研制了蛇形回路分离式热管反应器,分离热管的热端埋藏在催化剂床层中,其冷端采用列管式换热器,用循环冷却水带走热量。根据反应过程的特点,选择与热管材质相容的低沸点有机物。目前,这种热管反应器已经成功地应用于江苏泰州石化厂2万t/a MTBE装置的扩能改造中(设计建造了2台热管反应器,热管参数分别为: $\Phi 1\ 000\ \text{mm} \times 15\ 000\ \text{mm}$, $\Phi 1\ 400\ \text{mm} \times 15\ 000\ \text{mm}$)。工业装置反应器的运行结果表明:

(1)同等规模的生产装置,热管反应器与外循环取热固定床反应器相比,由于反应物料一次通过催化剂床层,取消了反应物料的大量返混,所以催化剂的利用率提高了40%;同时节省动力消耗62 kW。

(2)反应结果表明,热管反应器床层温度调节灵活,从反应器入口至出口床层轴向温度分布合理,床层平均温度下降5~8℃,反应的转化率提高2%~3%;副产物的摩尔分数由原来的0.43%~0.60%下降到0.20%~0.35%,确保了后续产品的质量指标。

此外,蛇形回路热管反应器能够满足轻烃醚化反应过程快速移出反应热的需要,操作平稳、温度控制灵活,值得在工业应用中推广。■