

醋酸蒸发器通入乙炔汽化醋酸的温度计算

林 新 波

(化学化工系)

提 要

将乙炔通入醋酸蒸发器使醋酸分压减少, 汽化温度降低, 设备腐蚀减缓, 延长了蒸发器列管的使用寿命, 并使醋酸乙烯合成生产更容易控制, 效果好。本文将进一步讨论其温度降低的原因, 气液相温度的计算。

聚乙烯醇生产中醋酸乙烯的合成是将醋酸加入醋酸蒸发器(简称蒸发器), 用 $6\text{kg}/\text{cm}^2$ 水蒸汽加热在系统 $0.8\text{kg}/\text{cm}^2$ (表压) 温度 $\sim 138^\circ\text{C}$ 下蒸发, 其蒸汽至气体混合槽与鼓风机来的乙炔混合进入合成反应系统, 沸腾床反应器内装醋酸锌活性炭触媒, 在 $175\sim 200^\circ\text{C}$ 温度下反应生成醋酸乙烯。福建维尼纶厂试车时醋酸蒸发器的列管只用 120 天左右就腐蚀穿不能用, 需停车检修更换。采用新的工艺流程将乙炔气改为直接通入蒸发器与汽化的醋酸混合, 至气体混合槽进入合成反应系统。其作用原理与水蒸汽蒸馏类似, 在总压一定的情况下乙炔气通入蒸发器与醋酸蒸汽混合, 使醋酸的分压降低其沸腾汽化温度从原来 $\sim 138^\circ\text{C}$ 降至气相温度 83°C 左右、液相温度 92°C 左右, 其优点有三:

(1) 醋酸的液相温度降低 40 多度, 温度低设备的腐蚀速度减缓很多。原来蒸发器列管只用 120 天左右就腐蚀穿, 改革后延长寿命用了四、五年仍在继续使用, 效果很好。每台蒸发器有 $\phi 38 \times 2.5$ 的铝二钛不锈钢管 500 根重 2.2 吨, 单管子一项一年就可为国家节约不少不锈钢材和十几万元。

(2) 液相温度低、焦化物生成少排出的釜液呈红黄色透明, 列管不易堵塞也不用清洗。釜液排出量从原来 $600\text{l}/\text{hr}$ 减少一半以上, 减轻精馏工段残渣处理的负荷, 降低醋酸的单耗。

(3) 原来的沸腾温度 $\sim 138^\circ\text{C}$, 需 $6\text{kg}/\text{cm}^2$ 的加热蒸汽, 锅炉房的压力波动会影响合成生产不稳定。改革后蒸发器管间压力降至 $0.6\sim 1\text{kg}/\text{cm}^2$ 用低压蒸汽就可, 生产稳定。同时蒸发器表面温度降低, 减少热损失节约热能。

设计时考虑到为使乙炔气更均匀分布, 在蒸发器扩大体乙炔分配夹套内 $\phi 57 \times 3.5$ 的 35 根分配短管上作了调整, 如图 1 所示。在乙炔入口处没设分配短管, 而远离入口处则排列较密。第一区 45° 角范围内排 1.5 根, 第二、三区各排 4 根, 第四区排 8 根。在扩大体上部设一双孔径多孔板, 板上堆瓷环以捕集液滴。

各区通入气量的大小与分配短管排列的根数成正比。由第二、三区进入的气量各约占总

量的11%，接近各区的平均气量；进入第四区的为第一区的5.3倍。除了乙炔气从分配短管以10m/s的平均速度吹入，气流正从醋酸液面掠过，在扩大体内还存在从第四区到第一区方向的环流，使乙炔气与上升的醋酸蒸汽更均匀更充分地混合，不致乙炔气从第一区大量进入就走短路从蒸发器出口流出。所以上述分配短管的排列较各区管数相等的排列和各区为2.5、4、5、5根的排列来得好。福建厂的液相温度92℃左右，蒸发器无震动。

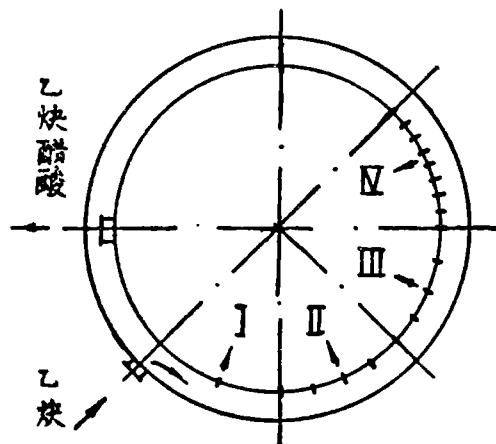


图1 蒸发器扩大体乙炔分配夹套内分配短管的排列。

关于蒸发器气液相温度降低的原因及计算

(1) 气相温度

气相中醋酸缔合的现象首先是1936年 Macdougall^[1] 假设醋酸生成双分子、三分子缔合 A_2 、 A_3 。1945年 Ritter^[2] 认为主要是以双分子缔合 A_2 ，还存在四分子缔合 A_4 。提出其平衡常数与温度的关系式^[3]：

$$\begin{aligned} \log k_2 &= \frac{3164}{T} - 10.4184 \\ \log k_4 &= \frac{5884}{T} - 23.4824 \end{aligned} \quad (1)$$

醋酸缔合反应式为



纯醋酸的蒸汽压 P_A 等于单分子、双分子、四分子缔合醋酸分压 P_1 、 P_2 、 P_4 之和

$$P_A = P_1 + P_2 + P_4 \quad (3)$$

式中 k_2 、 k_4 是双分子、四分子缔合醋酸的平衡常数，各以 $[mm^{-1}]$ 、 $[mm^{-3}]$ 表示。

1955年 *Pott*, 改正 *Ritter* 的实验装置及实验结果认为还是按双分子、三分子缔合处理为宜, 并提出下列关系式^[4]:

$$\begin{aligned}\log k_2 &= -10.332 + \frac{3083}{T} \\ \log k_3 &= -18.934 + \frac{5080}{T}\end{aligned}\quad (4)$$

醋酸缔合反应如下



式中 k_2 、 k_3 是双分子、三分子缔合醋酸的平衡常数。 p 是总压。 η_1 、 η_2 、 η_3 是单分子、双分子、三分子缔合醋酸的摩尔分率, η_w 是水的摩尔分率。

气相中醋酸的理论组成 Y_A 与实际组成间的关系为

$$\begin{aligned}Y_A &= \frac{\eta_1 + 2\eta_2 + 3\eta_3}{\eta_1 + 2\eta_2 + 3\eta_3 + \eta_w} \\ \eta_w &= 1 - (\eta_1 + \eta_2 + \eta_3)\end{aligned}\quad (6)$$

将式(5)代入上式解得

$$(3 - 2Y_A)k_3 p^2 \eta_1^3 + (2 - Y_A)k_2 p \eta_1^2 + \eta_1 - Y_A = 0 \quad (7)$$

考虑醋酸分子缔合其分子数减少 ϕ_v

$$\phi_v = \frac{\eta_1 + \eta_2 + \eta_3}{\eta_1 + 2\eta_2 + 3\eta_3} \quad (8)$$

醋酸的总压力 p_A 等于单分子、双分子、三分子缔合醋酸的分压 p_1 、 p_2 、 p_3 之和

$$p_A = p_1 + p_2 + p_3 \quad (9)$$

气液平衡时气液相间的组成存在下列关系

$$\phi_A p_A = r_A x_A p_A^0 \quad (10)$$

醋酸的蒸汽压 p_A^0 按下式计算

$$\log p_A^0 = 14.39756 - \frac{9399.86}{T + 424.9} \quad (11)$$

醋酸的气相逸度系数 ϕ_A , 可从简单的维里方程 $pV = RT + Bp$ 求得

$$\ln \phi_A = \int_{p \rightarrow 0}^p (Z - 1) \frac{dp}{p} = \frac{Bp}{RT} \quad (12)$$

第二维里系数 B 可用下列 *Pitzer* 关系式^[5]算出

$$\begin{aligned}\frac{Bp_c}{RT_c} &= (0.1445 + 0.073\omega) - (0.330 - 0.46\omega)T_r^{-1} - (0.1385 + 0.50\omega)T_r^{-2} \\ &\quad - (0.0121 + 0.097\omega)T_r^{-3} - 0.0073\omega T_r^{-8}\end{aligned}\quad (13)$$

式中 ω 是偏心因子, p_c 、 T_c 是临界压力、温度, T_r 是对比温度。

醋酸的活度系数 r_A 可用 *Redlich* 和 *Kister* 方程^[3]算出

$$\log r_A^0 = x_A^2 [A^0 + B^0 (4x_w - 1) + C^0 (x_w - x_A) (4x_w - 1)^2] \quad (14)$$

式中常数 $A^0 = 0.338$, $B^0 = 0.0283$, $C^0 = 0.1081$.

$$\log r_A = \log r_A^0 - \frac{L_A}{4.576} \left[\frac{1}{298} - \frac{1}{T} \right] \quad (15)$$

醋酸的微分混合热 L_A 可用下式计算

$$L_A = 3925x_w^2 - 16440x_w^3 + 26124x_w^4 - 13952x_w^5 \quad (16)$$

如蒸发器加入醋酸浓度为 98.5 % (重量) 即 $x_A = 0.95$, 系统压力 $P = 7.8 \text{ m H}_2\text{O} = 1333.22 \text{ mmHg}$, 气相温度设为 $T = 356.15 \text{ K}$. 醋酸的物性数据 ω 、 P_c 、 T_c 查流体的热力学性质^[6]. 用式(11)~(16)算得 $P_A^0 = 230.49 \text{ mmHg}$, $\phi_A = 0.93$, $r_A = 0.995$.

如直接通入蒸发的乙炔气量为 $3600 \text{ Nm}^3/\text{hr}$, 其组成为乙炔 $y_c = 0.93$, 氮 0.07. 乙炔和醋酸的克分子比 $M_R = 2.75$.

由式(4)算出 $k_2 = 0.0211$, $k_3 = 0.000019$. 由式(6)、(8)、(9)解得

$$Y_A = \frac{p_A}{\phi_v} \left/ \left[\frac{p_A}{\phi_v} + p - p_A \right] \right. \quad (17)$$

设 $p_A = p_A^0$, $\phi_v = 0.59$, 代入得到 $Y_A = 0.262$.

由式(8) $(3 - 2Y_A) k_3 p^2 \eta_1^3 + (2 - Y_A) k_2 p \eta_1^2 + \eta_1 - Y_A = 0$ 列出

$$F = 83.7546\eta_1^3 + 48.9478\eta_1^2 + \eta_1 - 0.262$$

$$D = F' = 251.2639\eta_1^2 + 97.9957\eta_1 + 1$$

用牛顿迭代法在 CASIO FX-702p 计算得

$$\eta_1 = 0.0631, \eta_2 = 0.1120, \eta_3 = 0.00848,$$

$$\phi_v = \frac{\eta_1 + \eta_2 + \eta_3}{\eta_1 + 2\eta_2 + 3\eta_3} = 0.587, f_A = \phi_A (\eta_1 + \eta_2 + \eta_3) p = 227.6 \text{ mmHg}$$

蒸发器的总压等于各分压之和, 考虑醋酸的分压用逸度 f_A 表示 $f_A = \phi_A p_A$, 按下式

$$P = \left(1 + \frac{M_R}{\phi_v} + \frac{M_R}{\phi_v} \frac{(1 - Y_c)}{Y_c} + \frac{1 - X_A}{X_A} \frac{1}{\phi_v} \right) \phi_A p_A \quad (18)$$

与 $\phi_A p_A = r_A x_A p_A^0$ 联立解得

$$P_A^0 = \frac{1333.22}{\left(1 + \frac{2.75}{0.587} + \frac{2.75 \times 0.07}{0.587 \times 0.93} + \frac{0.05 \times 1}{0.95 \times 0.587} \right) 0.995 \times 0.95} = 230.2$$

其对应的气相温度由式(11)算得 356.12 K (82.97°C). 如不考虑醋酸缔合, 在其他条件相同同时算得 $T = 366.62 \text{ K}$.

(2) 液相温度

考虑蒸发器内液体静压的影响, 蒸发器列管长为 2 m , 其液面控制在分配短管下缘即花板上 200 mm 处, 引起液体静压升高 Δp 为

$$\Delta p = \frac{H r_c}{2} = \frac{2 + 0.2}{2} \times 970 = 0.1067 \text{ kg/m}^2 = 78.48 \text{ mmHg} \quad (19)$$

式中 r_c 取 $t = 95^\circ\text{C}$ 时醋酸的重度 970 kg/m^3 . 此时压力 $P_A' = 230.2 + 78.48 = 308.68 \text{ mmHg}$, 由式(11)算得液相温度为 364.47 (91.32°C), 液体静压引起的温升 $\Delta T = 91.32 - 82.97 = 8.4^\circ\text{C}$, 与实际生产测得数据非常接近 (见表 1). 所以蒸发器气液相温度降低的计算要考虑气相中醋酸的缔合和通入乙炔气, 使分压降低, 以及液体静压对温度升高的影响。

表1 醋酸蒸发器合成生产的情况

日期	原料乙炔	回收乙炔	精乙炔		混合乙炔	加入醋酸			醋酸蒸发量	风量	风机出口压力	醋酸蒸发器			
	乙炔 %	乙炔 %	m ³ /hr	乙炔 %	乙炔 %	醋酸 %	丁烯醛 %	比活性	吨/时	m ³ /hr	mm H ₂ O	液面 %	气相 t℃	液相 t℃	管间压力
7.25	98.4	98	417	98.4		97.76	0.0325	23.1"	3.3	3600	7800				
7.26	98	98.1	438	98.5	92.6	98.4		42"	3.3	3600	7800	57.5	83	92	0.6

合成触媒					粉末	送出反应液						日 产			
克分比子	中温	内存 m ³	加入 m ³	卸出 m ³		m ³ /hr	比重	醋酸乙酯 %	乙醛 %	丁烯醛 %	比活性	吨/日	STY	SV	α
2.76	176	34.96	0.36	0.1	$\frac{0.065}{0.0117}$	3.02	0.984	37	$\frac{1.03}{1.19}$	0.0817	$\frac{25"1}{33"2}$	27.6	0.793	129	24.4
2.73	176	34.73	0.36	0.36	$\frac{0.06}{0.17}$	2.82	0.983	39.3	$\frac{0.97}{1.59}$		$\frac{38"1}{53"7}$	28.04	0.82	131	24.8

参 考 文 献

- [1] Macdougall F. H., J. Am. chem. soc, 58(1936), 2585.
- [2] RITTER H. L. and Simons J. H., J. Am Chem. Soc, 67(1945), 757.
- [3] E. SEBATHIANI Acetic acid-water system thermodynamical correlation of vapor liquid equilibrium data, Chem. Eng. Sc, 22, (1967) 1155.
- [4] 鈴木, 酢酸を含む2成分系気液平衡関係のWilson定数の決定法, 工業化学杂志, 72(10号)(1969).
- [5] ALAN L. MYERS and WARREN D. SEIDER Introduction to Chemical Engineering and Computer Calculations Prentice-Hall, INC., (1976).
- [6] 章思规, 流体的热力学性质, 武汉化工专辑, (1980).