

二甲苯氧化塔的研制

林 美 和

(化学化工系)

摘 要

为提高产品的纯度与产量,本文在小试基础上,根据二甲苯氧化的反应历程,对中试用的氧化塔的合理结构进行初步的分析与探讨。

煤焦经油分离后制得混合二甲苯,其中间位二甲苯约占 60% 左右。若将该混合二甲苯氧化,则可制得以间位为主的混合二甲酸,且可直接作为合成菲尼龙等工程塑料的原料。这为煤的综合利用开辟一条新的途径,这对煤资源丰富而石油资源缺乏的省分而言,开展这项研究工作是有意义的。

氧化小试是采用醋酸钴作催化剂、醋酸作溶剂、乙醛作促进剂的低温液相氧化法,其流程如图 1。

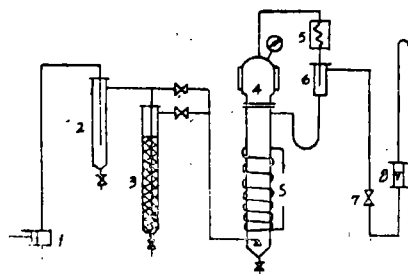


图 1

- 1—空压机 2—油捕集器 3—乙醛汽化乙器
4—氧化塔 5—冷却器 6—气液分离器
7—减压调节阀 8—流量器

试验的结果表明^[3],二甲苯氧化在许多方面(例如反应温度与反应时间的关系、吸氧量与反应时间的关系),存在着较强的规律性。若将反应温度与尾气中氧含量对反应时间标绘,则可用图 2 表示。从图中可看出整个氧化过程能划分为诱导期、反应期和反应完成期三个阶段,现将这些过程简述如下:



图 2

—— 反应温度曲线
 - - - - 尾气中氧含量曲线

一、诱导期 它的特点是外加热不变的情况下，塔内温度由高变低，然后自动回升。这阶段主要是催化剂的活化，基本上不进行氧的吸收。这段时间大约持续了 100 分钟。

二、反应期 它的特点是吸氧量大为增加，反应温度陡升，并出现峰值。即使停止加热，其反应热也足能使塔内温度维持在正常操作温度的范围内。在此阶段，主要是单酸的形成，其生成的速度是较快的。

三、反应完成期 它的特点是吸氧量下降，直至氧基本上不再被吸收，而尾气中二氧化碳含量则基本上保持不变。在此阶段，主要是单酸进一步氧化成二酸，这阶段的速度慢，大约要有 140 分钟左右才能完成。

由此可见，从二甲苯到二酸是一个连串的复合反应，而且二酸在反应条件下是稳定的，不致于引起热分解。因此，我们有理由认为：对液相氧化法而言，采取措施来缩短诱导期、加强单酸转化为二酸的速度和深度，对提高二酸的产量与纯度是有帮助的。

鉴于二甲苯的氧化属扩散控制^[4]，因而在小试中曾使用过 $\phi 12$ 、 $\phi 10$ 、 $\phi 8$ 、 $\phi 6$ 与 $\phi 4$ 毫米几种不同口径的喷嘴做试验，并试图通过试验优选出合理的喷嘴口径。试验的结果表明：随着口径的减小，有利于提高氧的吸收速度，但当反应转入反应完成期时，这种效果就不很明显了。然而作为共同存在的问题是所有使用过的喷嘴都容易受堵，严重的时候还会因喷嘴堵塞而提早结束实验，直接影响了二酸的收率和纯度。

根据以上的分析，我们对合理的氧化塔结构提出如下的几点看法，并在这基础上进行设计与加工。

一、由于二甲苯的氧化是连串的复合反应，且二酸又是稳定的，为此，我们考虑采用半连续法生产纯度较高的二酸。对中小厂，采用这种方法更为适宜。

二、也正因为二甲苯氧化是连串的复合反应，平行的付反应少，因而允许塔中溶液返混，返混现象有利于缩短氧化的诱导期，在采用母液循环时更是如此。为此，我们认为氧化塔可选用鼓泡型反应器，这种反应器可保证液相在轴向上的完全混合，而气相则呈活塞流流动^[5]。

三、为使氧化塔中相间的接触更均匀，气体的再分布也是必要的。我们认为采用浅型的波纹多孔板作为空气的再分布器是合理的。波纹板作为一种传质设备曾被使用过，但作为气体分布板来处理气—液—固（沉淀）的反应体系，则是新的设想。其理由如下：

1、波纹板不同于一般的多孔板，对于一般的多孔板（假如筛板），沉淀易在塔板上积

聚,但由于波纹板上的气流方向具有多向性,且互相交错,因而沉淀不易在塔板上积聚,可以有效地防止沉淀堵塞。象这种具有“自洁”性能的塔板,无疑是适用于处理气-液-固一类的反应体系,并使之能稳定操作。

也正因为波纹板不存在死角区,且气流是多向性的,因而单酸在塔内可处于良好的悬浮状态,这样,气-液-固相接触均匀,有利于单酸继续氧化成二酸,加深氧化的深度,提高二酸的纯度与收率。

2、波纹板不同于喷嘴。喷嘴分散气流,气泡汇集现象比较严重,特别是高度分散的气流。采用多块波纹板,可以有效地防止气泡流的汇集,还有利于减小夹带现象而带来的物料损失。

3、鉴于二甲苯氧化是传质控制,氧化塔的放大可以按相等的传质速率的原则来进行放大^[6],所以就消减放大效应而言,采用波纹板也优于采用喷嘴的鼓泡反应器。

此外,在设计氧化塔时我们还考虑到为使得溶液能平稳地进入扩大的分离空间,另设一块波纹板作疏流用。再者,由于气泡流不规则的运动和床层内液体的湍动,因而温度沿高度分布得比较均匀^[7]。为此,采用夹套间接换热,也能达到均匀换热目的。升温时,采用饱和蒸汽加热,反应开始后,用冷却水降温。夹套分三节,可进行串联亦可进行并联操作,以便根据反应情况,在塔的不同高度上控温。

这氧化塔经设计、加工后,已投入试车,操作稳定,效果良好。

参 考 文 献

- [1] 邹仁筠,基本有机化工反应工程,化学工业出版社,(1981)。
- [2] 上海染化七厂,对二甲苯氧化试验总结,(1970)。
- [3] 昆明工学院化工系,混合二甲苯氧化小试总结,(1973)。
- [4] Masatoshi Yamamoto, J. Appl. Chem., 17(1976)。
- [5] Starnes W. H., J. Org. Chem., 31, (1966), 1436。
- [6] Howard F. Rase, Chemical Reactor Design for Process Plants, (1977)。
- [7] Hughmark G. A., I & E C Process Design Dev., 13, 85(1974)。