

文章编号: 1006-5539(2004)01-0042-04

石蜡氧化制蜂蜡管式反应器设计

杨基和¹, 赵世勇², 季建银¹

(1. 江苏石油化工学院, 江苏 常州 213016; 2. 张家港市国泰华荣化工新材料有限公司, 江苏 张家港 215631)

摘要: 根据石蜡氧化制蜂蜡实验测定了反应动力学基础数据, 推导了反应时间和转化率的关系, 在此基础上由最小二乘法则算出动力学方程速率常数和反应级数, 并建立了反应器计算模型; 根据 Mandhane 气液流型确定了反应管内两相流动情况, 计算出年产 800 t 蜂蜡的反应停留时间、反应器总管长、管径、体积。最后进行了管式反应器压降计算。

关键词: 石蜡; 氧化; 动力学; 管式反应器; 设计

中图分类号: TE626 88 文献标识码: A

0 前言

我国是拥有石蜡资源的大国, 随着科学技术的发展及人民物质生活水平的不断提高, 对蜡的使用提出了新要求。通过对石油蜡进行物理改性和化学改性使其各项指标达到了性能优良、用途广泛的天然蜂蜡标准。该项目已通过江苏省科技厅组织的鉴定, 填补了国内空白。本文拟对人造蜂蜡工业反应器设计进行一定的探讨。

石蜡改性制蜂蜡属典型的气液非均相催化氧化反应, 氧化产品属中间产物, 是一个不完全氧化过程, 因此要求有较高的选择性, 控制一定程度的转化率; 要使产品的酸值、皂化值等指标符合规定要求, 还必须有足够的停留时间; 此外, 以往的实验^[3]证明该反应是一个微放热过程, 要使反应顺利进行, 必须不断移出反应热。因此, 有局部微返混、物流接近活塞流、管间通循环冷却水的管壳式反应器能满足上述要求^[3]。

1 动力学基础数据测定

1.1 氧化反应实验装置示意图(见图 1)^[1]

1.2 实验过程

每次称取石蜡 118.5 g、微晶蜡 40.29 g、助剂 7.5 g、催化剂 0.3 g 放入反应器, 加热熔融, 温度达到 130℃时, 通入 40 L/h 氧气, 反应约 4 h, 经处理得到人造蜂蜡产品。实验每隔 20 min 取一次样, 分析酸值和皂化值, 直至符合产品要求。表 1 数据是多次实验结果的平均值, 具备一定的代表性。

1.3 酸值和转化率随时间变化的关系(见表 1)

表 1 实验数据及结果

序号	反应时间/min	酸值	转化率/%
0	0	0.25	1
1	20	7.55	30
2	40	10.07	40
3	60	12.59	50
4	80	14.60	58
5	100	15.61	62
6	120	17.12	68
7	140	18.88	70
8	160	20.14	75
9	180	20.64	82
10	200	20.90	83
11	220	21.15	84
12	240	21.40	85

注: 产品酸值指标为 17~23; 转化率要求大于 80%。

收稿日期: 2003-03-11; 修回日期: 2003-05-12

作者简介: 杨基和(1955-), 女, 江苏泰州市人, 大学, 副教授, 长期从事石油加工及石油化工的教学与科研工作。电话: (0519)3290169。

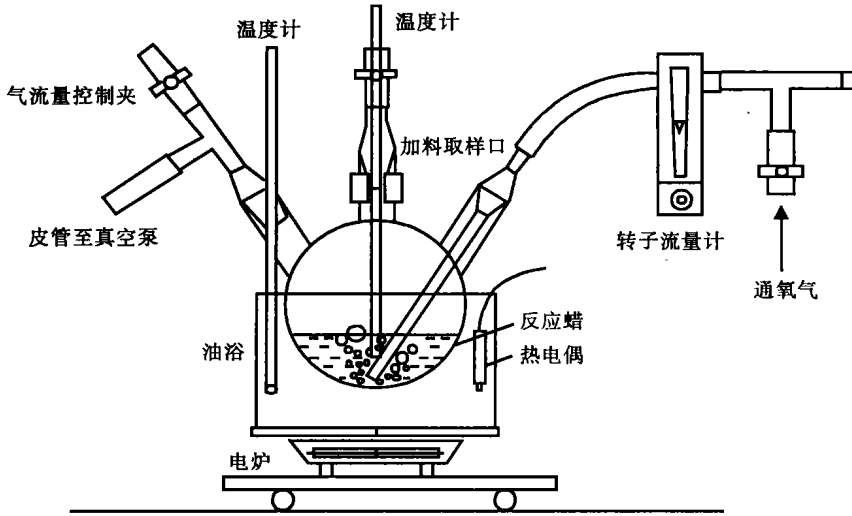
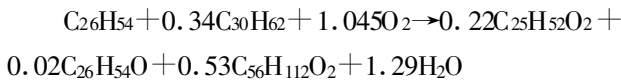


图 1 氧化反应实验图

2 建立动力学模型

2.1 反应方程式(mol 比由实验确定)



注: a) 石蜡和微晶蜡分别由其 主要成分 $C_{26}H_{54}$, $C_{30}H_{62}$ 代表; b) 由于 O_2 足量, 忽略氧气浓度对反应速率的影响。

2.2 确定动力学方程

设动力学方程为:

$$(-r_A) = -\frac{dC_{26}H_{54}}{dt} = kC_{26}H_{54} \cdot C_{30}H_{62}$$

由于 $\frac{C_{26}H_{54}}{1} = \frac{C_{30}H_{62}}{0.34}$

所以

$$(-r_A) = kC_A^n$$

C_A 为反应中烃的浓度

取对数: $\lg(-r_A) = \lg k + n \lg C_A$

令 $Y = a_0 + a_1 X$

根据最小二乘法则^[3] 推出:

$$a_0 = \lg k = \frac{\sum Y_i \cdot \sum X_i^2 - \sum X_i \cdot \sum X_i Y_i}{m \sum X_i^2 - (\sum X_i)^2}$$

$$a_1 = n = \frac{m \sum X_i Y_i - \sum Y_i \cdot \sum X_i}{m \sum X_i^2 - (\sum X_i)^2}$$

m = 实验次数

计算出: $k = 1.720$, $n = 0.009$

即动力学模型为: $(-r_A) = 0.009 C^{1.720} \text{ mol/l} \cdot (\text{l} \cdot \text{min})$

min)

由动力学方程计算出的反应物浓度随时间变化关系及实验测出的反应物浓度随时间变化关系对比如图 2。

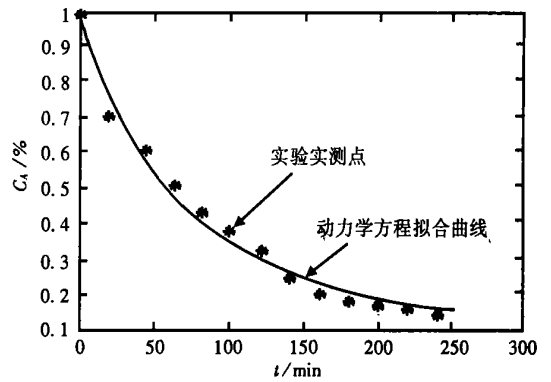


图 2 计算及实测反应物浓度随时间变化关系的对比

由图 2 可以看出, 两方面结果基本一致, 说明动力学方程正确。

3 反应器设计

规模: 年产量 800 t 蜂蜡。

基础数据: 蜡液重度 γ_l 900 kg/m^3 , 氧气重度 γ_g 0.944 kg/m^3 , 气体体积流量 V_{g0} $4.187 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{s}$; 蜡液粘度 μ_l 7.1 m^2/s , 氧气粘度 μ_g $2.07 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$, 液体体积流量 V_{l1} $4.31888 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$ 。

3.1 反应器内两相流动情况

3.1.1 流动型态确定^[3]

首先假设管式反应器直径 D 为 50 mm, 若雷诺数、压降、流速等在设计范围内, 则假设正确。

$$\text{表观气速 } U_{sg} = \frac{4V_{sg}}{\pi D^2} = \frac{4 \times 4.7198 \times 10^{-3}}{\pi \times (0.05)^2} =$$

2.40 m/s

$$\text{表观液速 } U_{sl} = \frac{4V_{sl}}{\pi D^2} = \frac{4 \times 3.1888 \times 10^{-5}}{\pi \times (0.05)^2} =$$

0.0162 m/s

由文献^[3]可知, 此属于混合流动。

3.1.2 持液量及持气量的计算

由文献^[3]知, 现有持料量关联式和压降关联式可分为两类。一类是适用于某一流动态的专用关联式, 另一类是适用于各种流动态的通用关联式, 但到目前为止, 前者的关联情况一直不令人满意, 故本文采用通用关联式^[3]。按 Hughmark 持料量关联计算:

$$R_{em} = \frac{DG_m}{H_g \mu_{gg} (1 - H_g) \mu_{lg}}$$

$$G_m = \gamma_g \mu_{gg} + \gamma_l \mu_{sl}$$

假设持气量为 H_g , 根据以下公式迭代计算, 直到假设值 H_g 和计算值 \bar{H}_g 相近为止。

$$C_l^{-1/4} = \left(\frac{U_{sg} + U_{sl}}{gD} \right)^{-1/4},$$

$$(F_m)^{1/8} = \left(\frac{(U_{sg} + U_{sl})^2}{gD} \right)^{1/8},$$

$$Z = (R_{em})^{1/6} (F_m)^{1/8} (C_l)^{-1/4}$$

如果 $Z < 10$

$$\text{则 } K = -0.16367 + 0.31037Z - 0.03525Z^2 +$$

0.001366Z³

如果 $Z > 10$

$$\text{则 } K = -0.75545 + 0.003585Z - 0.1436Z^2$$

$$H_g = KC_g, \text{ 持液量 } H_l = 1 - H_g。$$

结果得: 持液量 $H_l = 0.642$, 持气量 $H_g = 0.358$

3.1.3 气液两相在水平管内流动压力降

按 Dukler^[4] 方法计算

$$\gamma_m = \gamma_l C_l + \gamma_g (1 - C_l)$$

$$\mu_m = \mu_l C_l + \mu_g (1 - C_l)$$

$$R_{em} = \frac{DG_m}{\mu_m g}$$

$$f_1 = 0.00140 + 0.125 \times R_{em}^{-0.32}$$

$$\alpha = 1 + \{ (-\ln C_l) / [1.281 - 0.478(-\ln C_l)]$$

$$+ 0.444(-\ln C_l)^2 - 0.094(-\ln C_l)^3$$

$$+ 0.00843(-\ln C_l)^4 \} = 2.43$$

$$\beta = \frac{\gamma_l C_l^2}{\gamma_m H_l} + \frac{\gamma_g (1 - C_l^2)}{\gamma_m H_g} = 0.3878$$

$$f_{TP} = \alpha \beta f_1 = 2.43 \times 0.3878 \times 5.557 \times 10^{-3} \\ = 5.24 \times 10^{-3}$$

$$(\Delta P_f / L)_{TP} = \frac{2f_{TP} G_m^2}{Dg \gamma_m} = 8.577 \text{ Pa/m}$$

即每米管长压降为 8.577 Pa。

式中 α, β —— Dukler 校正系数;

f_1 —— 摩擦阻力系数;

f_{TP} —— 两相流动摩擦系数。

3.2 管式反应器的计算

根据处理量, 反应液初始浓度: $C_{A0} = 2.367$ kmol/m³

反应液进口时体积流量: $V_{ol} = 0.122$ m³/h

3.2.1 液体流速

$$U_l = \frac{V_{ol}}{\frac{\pi}{4} \times D^2 H_l} = 0.027 \text{ m/s}$$

反应气体进口气体流量: $V_{og} = 16.99$ m³/h

3.2.2 气体流速

$$U_g = \frac{16.05 \text{ kg/h}}{1.429 \times \frac{273}{273+140} \text{ kg/m}^3} = 6.714 \text{ m/s}$$

3.2.3 停留时间

$$\tau = \frac{V_R}{V_o} = C_{A0} \int_0^{x_A} \frac{dX_A}{-r_A} \\ = -\frac{1}{k(1-n)} C_{A0}^{1-n} [(1-X_A)^{1-n} - 1] \\ = 252 \text{ min}$$

3.2.4 反应器总管长

$$l = \tau \times u = 409 \text{ m}$$

式中 V_R —— 催化剂体积;

V_o —— 反应物标准状态下体积流量;

u —— 液体流速。

3.2.5 管径

由以上结果知, 雷诺数、流速、压降等均在范围内, 故管径假设值 50 mm 正确。取 $\Phi 57 \times 3.5$ 的无缝钢管, 单管长度 3 m, 管排按正三角形排列^[4], 管心距: 160 mm, 所需管子根数 $n = 126$ 根。

3.2.6 反应器总压降

由文献^[4]得回头弯当量长度 4 m/根, 则弯头总

当量长度为 504 m, 反应器总压降为 7 830 Pa。

3.3 反应器壳体的计算

由文献^[2]知, 该反应是微放热过程, 故选管壳式反应器, 管间走循环冷却水。

反应器外壳的直径: 根据以上管间距及管子根数实际排布得 $D=2$ m。

圆筒部分的体积:

$$V_1 = \frac{\pi}{4} D^2 \times l = \frac{\pi}{4} \times 2^2 \times 3 = 9.42 \text{ m}^3$$

封头部分的体积: $V_2 = 1.13 \text{ m}^3$

反应器外壳的体积: $V = V_1 + 2 \times V_2 = 9.42 + 2$

$\times 1.13 \text{ m}^3 = 11.68 \text{ m}^3$ 。

3.4 反应器示意图(图 3)

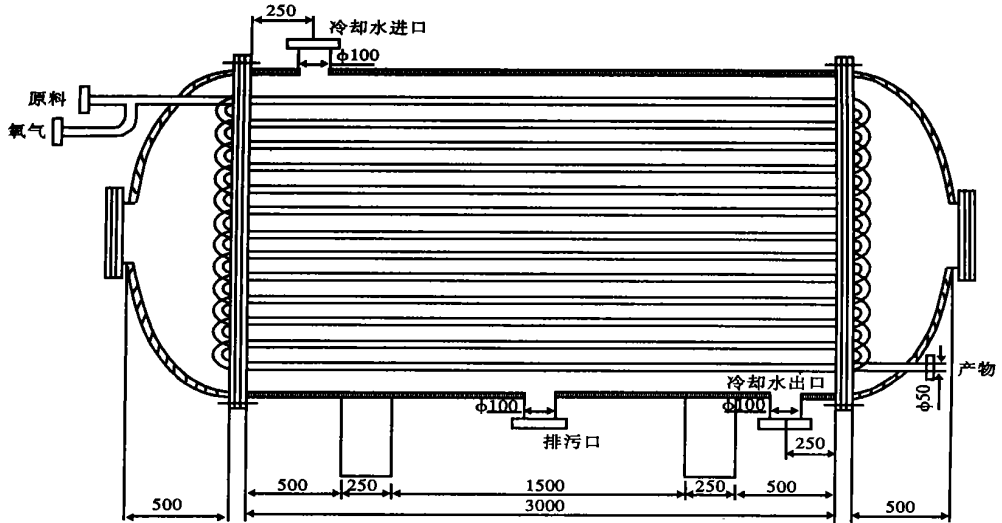


图 3 反应器示意图(单位: mm)

4 结论

通过以上分析计算得到如下几点结论:

a) 该条件下的动力学方程为: $(-r_A) = 0.009$

$C_A^{1.720} \text{ mol}/(\text{l} \cdot \text{min})$ 。

b) 石蜡改性为蜂蜡的管式反应器尺寸为: 管长 = 409 m, 管内径 = 50 mm, 管排按正三角形排列, 126 根管子, 反应器总压降为 7 830 Pa。

c) 管壳式反应器外壳直径为 2 m, 外壳体积为

11.68 m^3 。

参考文献:

- [1] 杨基和, 李肖, 陈敏. 石蜡改性制人造蜂蜡[J]. 石油化工, 2002, 15(4): 283-285.
- [2] 尹芳华, 李为民. 化学反应工程基础[M]. 北京: 中国石化出版社, 2000. 20-23.
- [3] 《化学工程手册》编辑委员会. 化学工程手册 2[M]. 北京: 化学工业出版社, 1989. 181-218.
- [4] 姚玉英. 化工原理 上册[M]. 天津: 天津科学技术出版社, 1998. 334-356.