



南京乐贝尔化学工程技术有限公司

Nanjing Nobel chemicals engineering & technology Co.,Ltd

列管式环流反应器

动态混合列管式大通量环流硝化反应装置

南京乐贝尔化学工程技术有限公司

盱眙润业化学工程技术有限公司

电话: 15380608008 13952356680
微信号: : nobekchem8008; 或 17388066680
网址: <http://www.nobel-chem.cn;>

欢迎来电来函交流

版次: A

date: 2021-8-18

列管式环流反应器

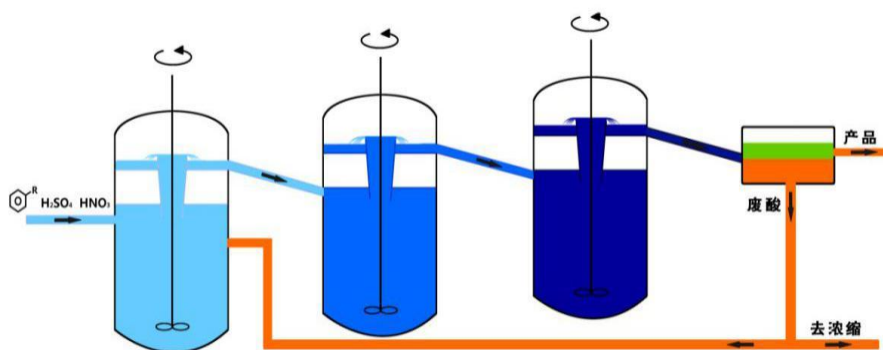
动态混合列管式大流量环流连续硝化反应装置

一、公司介绍：

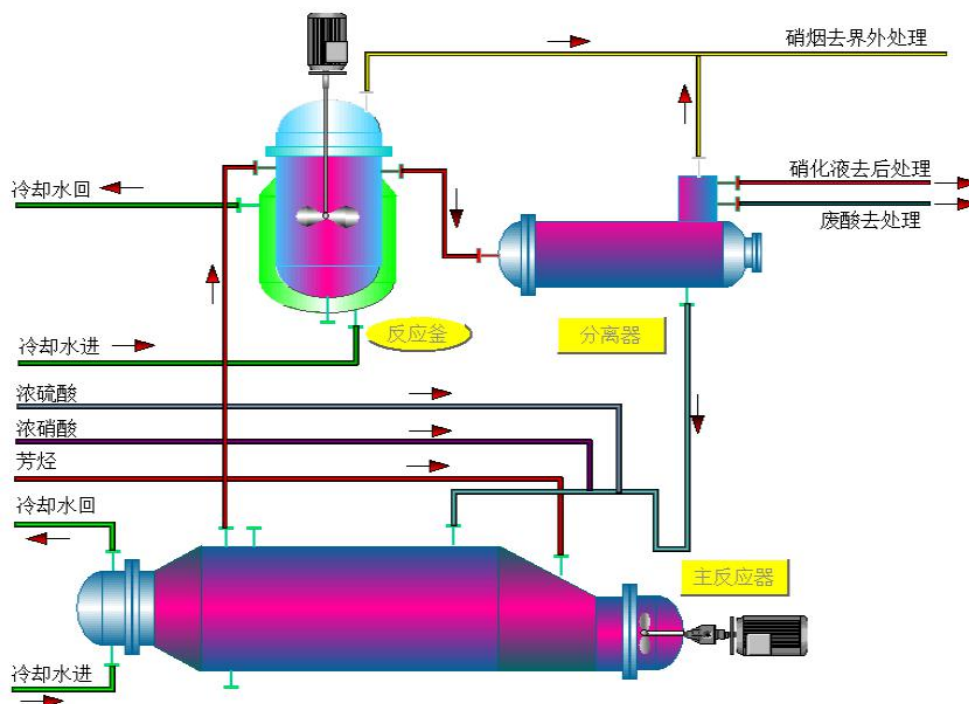
南京乐贝尔化学工程技术有限公司致力于化工行业的安全环保、节能降耗以及清洁生产技术的开发与推广，集实验技术验证研究、工艺计算、流体计算、工程放大、间歇装置连续化改造、工艺系统优化、设备定制、现场技术服务于一体的技术服务型公司，主要针对化工生产过程进行问题诊断、并为客户提供完整的技术解决方案的专一化公司。擅长进行**间歇生产连续化改造**工程化设计工作；拥有成套的**芳烃硝化技术**、（液相、气相）**催化加氢技术**、**高效精密精馏分离技术**、**连续氯化**、**连续氧化**、**连续缩合**、**连续烷基化**及**逆流液液萃取（中和洗涤）**技术等，特别在化工流程连续化改造方面有独特的思路和措施，采用独特的设备结构形式为企业制定完整的技术解决方案，并协助实施。属中国化学品协会硝化分会中少数几家专业技术服务商。

南京乐贝尔化学拥有国家发明专利二十多项，其中获中国化工优秀发明奖一项、淮安市发明优秀奖二项；实施的项目工程中，获中国化工科技进步一等奖一项、二等奖二项，获江苏省科技进步奖一项，获淮安市科技进步奖三项。目前已有多个（套）项目技术在如炸药、农药、医药、染料、颜料、中间体等多个行业中的苯、甲苯、二甲苯、乙苯、氯苯、二氯苯、三氟甲苯、对甲砒基甲苯、苯甲酸、蒽醌、萘系、芳胺、咪唑、酚类等硝化单元都有成功应用。

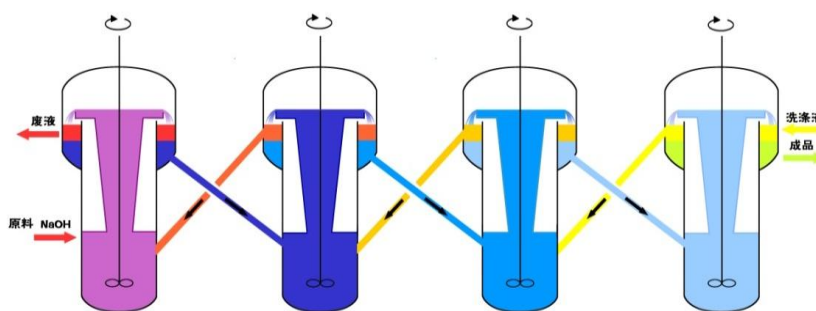
我对芳烃的连续硝化（图一：高效全混连续硝化装置），从工艺流程、到设备结构都有成熟的技术（专利号：202122699094.4 及 201310346335.4）和工程化经验，已完成多套工程化装置的设计与建设，并运行至今；另外，管式和泵式连续硝化是近年来特别推荐的技术（专利号：ZL201320442936.0 及 ZL201310313427.2）。



图一：高效全混连续硝化装置



图二：卧式混合动态环流式连续反应装置



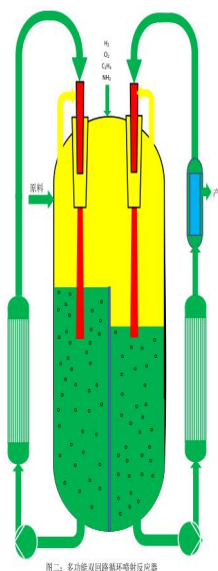
图三：智能型连续中和洗涤装置

此外的中和、洗涤、分离（图三：智能型连续中和洗涤装置）方法获国家专利授权（ZL201010614608.5），特别是同分异构体产品的分离上有独特的方式和安全保证。

我公司对自吸式连续加氢反应釜（图四）和双回路循环喷射反应器系统（图五）这种高效气液反应装置在设计和工业化应用方面具有相当的水平 and 工业化经验。



图四：自吸式反应釜



图五：双回路循环喷射反应器

主要应用于氧化、氢化、氯化、烷基化、胺化、甲氧基化等化

工过程，目前我们独立开发了更优化的工艺实施方案，目前已有工业化装置在应用。利用该系统来完成气液反应，不仅效率高、且安全环保。自吸式加氢反应釜（专利号：ZL201120309579.1）是目前常用的连续化加氢设备，我们主要从提高釜内的传热、传质角度出发作进一步的优化，自吸式搅拌系统、板片式换热系统的合理运用，使混合效果更好、反应速度更快、有效反应体积更大、移热更及时快捷，从而满足产量、质量、消耗等工艺指标的要求。

双回路循环反应器（专利号：ZL201320421853.3），由反应釜、循环泵、热交换器、和喷射装置组成。主反应釜中不配搅拌系统和换热系统，所以，它比正常搅拌釜有更大的高径比，只需更小的容积，因此制造成本更低，特别是高压反应。

不同于普通搅拌反应器中的换热盘管或其它内置式热交换器，本反应装置的系统外热交换器可以根据需要提供足够的换热面积而不受到反应器容量的限制。

循环泵和喷射器替代了搅拌混合系统，不但可以获得较高的搅拌和混合强度，还可以有效提高气液混合的效果。关键是双回路循环喷射混合器是一种特别高效率的补气装置和气体分散装置，它可以将气体多次吸入并迅速将微气泡均匀分散在液相中，种釜内气体循环将极大地提高气体的利用率。

二、硝化反应

向有机分子的碳原子上引入硝基的反应称作硝化反应。硝化反应在化学工业中应用广泛、发展迅速，尤其是炸药及含能材料领域的大

规模生产中，科学家们对硝化反应的研究不断深入，硝化理论体系不断趋于完善。在芳环和杂环上引入硝基的目的主要有三个方面：1) 将引入的硝基转化为其他的取代基，例如硝基还原，是制备芳伯胺的一条重要的合成路径。2) 利用硝基的强吸电性使芳环上的其他取代基（特别是氯基）活化，易于发生亲核置换反应。3) 利用硝基的特性，赋予精细化工产品的某种特性，例如染料的颜色加深，作为药物、炸药或温和的氧化剂等。

三、硝化连续化

硝化工艺主要分为间歇硝化和连续硝化工艺。间歇硝化工艺，采用滴加混酸或原料的方式至反应釜中，保证硝化反应在合适温度进行，避免滴加速度过快导致换热不及时反应釜飞温。由于反应的不同，很多反应结束后会有未反应完的原料进入分离器中，如果在高温状态下继续反应，导致反应器升温，给整个生产过程带来危险。连续硝化工艺，可以通过远程自动控制，连续加料、反应、分离，反应过程贯穿了整个生产工艺，避免重复投料、出料过程，反应物料配比准确、工艺指标稳定，生产效率大幅提高，且工人劳动强度大幅降低。

国家早在“十二五”期间就已经开始在行业内推广连续硝化工艺，但直到现在，连续硝化工艺在行业内的应用比例仍不高。有专家指出：企业坚持采用间歇式硝化工艺的很大原因是可以根据市场行情随意更改工艺路线，生产销量更大的其他产品。同时，很多化工企业

对硝化工艺的危險性认识不足，存有侥幸心理，缺乏进行工艺升级改造的动力。

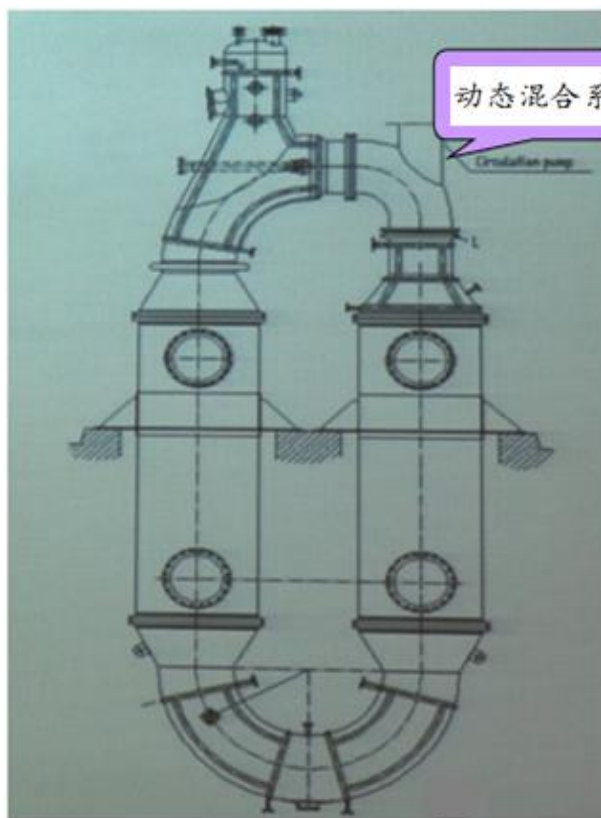
硝化反应在小试或者中试时，反应器较小、物料均匀、反应温度好控制。一旦工业化，反应釜体积增大，放大效应明显，风险会大大增加。但目前外界对硝化工艺误解很深，一提到硝化，就认为是非常危險的过程。硝化工艺的确是一个典型的放热反应，具有一定的危險性，但是也绝对不应该被一刀切，需要根据具体的工艺情况进行区分。对具体工艺进行风险评估是非常有必要的。



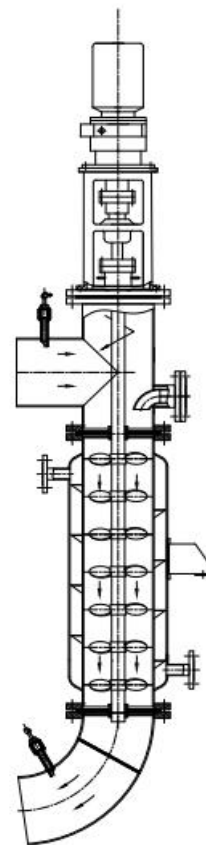
图六：苯连续硝化用动态列管式环流硝化器装置

以动态混合列管式环流反应器（图六、图七）为代表的连续硝化技术是一项成熟、安全的大通量连续硝化生产技术，与目前推广的微

通道反应器的工业化技术相比，能够实现瞬间混合、快速移热、大流量连续化生产，目前工业化生产最大流量达几十万吨。



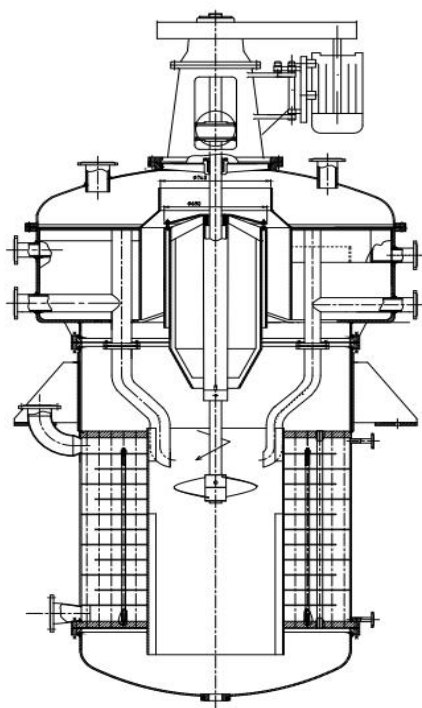
图七 动态混合列管式环流硝化器



图八 动态混合系统

动态列管式环流反应器是动态混合系统、列管式反应器（列管式环流硝化器）、换热器、物料环型流道及静态混合元件，再辅以相关物料和仪表接管的组成；利用其特殊的搅拌混合装置（图八）与移热反应装置集成于一体的连续反应器，其内部特殊的混合结构与列管式换热结构可以大幅强化传质效果，为硝化反应的精确、稳定、安全进行提供切实可行的解决方案（图九）。特别是大流量连续流列管式环流反应器可以实现根据不同原料、不同工艺进行定制化设计，精确控

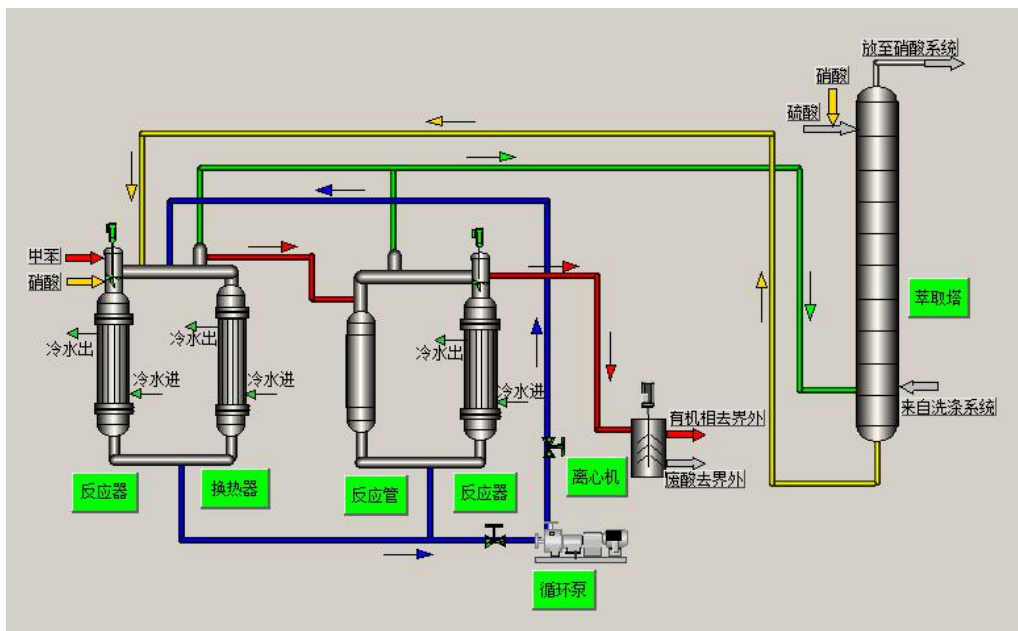
制反应器内温度、原料及硝化剂流量、不同反应器的转化率、冷媒流量等参数，做到反应系统温度、流量的报警和联锁、自动进料控制和联锁等，还设有泄爆管和紧急排放系统。



图九 用于苯和甲苯硝化的列管式内环流反应器

四、动态混合列管式环流连续硝化反应装置及工艺流程：

动态混合列管式环流连续硝化反应装置可以由1~3组环流反应器串联组成；也可以由一组环流反应器与1~2台釜式反应器串联组成。大概50-90%的原料在第一级完成反应，后面串联的反应器主要是为了增加停留时间，称之“熟化或成熟”过程，保证反应的完成。具体流程配置要根据不同的生产条件来确定。图十是列管式环流反应器连续硝化装置的概念示意简图。



图十：列管式环流反应器串联硝化的流程示意简图

五、列管式环流硝化反应系统的工艺特点：

- 1、该类型的反应器与普通釜式反应相比，其环型壳体较严格地约束了物料总体流动的流型，使之在一段时间内接近于“平推流”，可减少物料的“返混”，提高了转化率，抑制了副反应。
- 2、环流反应器的换热器可设置在环型壳体的一侧，因而不受影响可以设置充裕的换热面积。为了使进入换热器的物料均匀分流，还可在换热器的进口设置匀流板，使换热效率更高。
- 3、反应迅速。硝化环路上的混合装置，可以使反应物料在很短的时间内被很好的混合，容易实现以小巧的设备来实现大量的生产；甲苯硝化生产 MNT 的目前成熟运行规模为年产五万吨装置；苯硝化生产 MNB 的目前成熟运行规模为年产达十万吨；而氯苯硝化生产硝基氯苯的目前成熟运行规模多为年产三万、五万吨、十万吨装置。
- 4、强化了多相反应的传质效果。硝化反应是发生在非均相的两相界

面，属于界面反应，相界面的面积对于反应速度尤为重要。特殊的混合设备起到了至关重要的作用。芳烃的硝化速度取决于芳烃及硝酸的浓度，而芳烃硝化是在酸油两相界面进行的，因此，反应速度很大程度上取决于两相的传质速率，即被硝化物从有机相扩散到酸相的质量传递速率，从根本上说，硝化反应是界面反应，如果能增大相界面的面积，也就增大了反应速度。在动态列管式环流硝化工艺中，由于多叶轮的高速旋转而增加了搅拌速度与强度，相应的使两相界面面积扩大，加快了反应速度。

5、各工艺参数的控制更为稳定、更为安全。在动态列管式环流硝化反应系统中，大量反应酸的循环，使反应热迅速被释放，也使环路中的反应参数更均匀、稳定，反应中绝热温升一般不会超过 15°C 。硝化反应是一个强放热反应，如果温度过高，则局部反应过快，容易形成副反应；但适当提高硝化温度可以加快反应速度，缩短物料停留时间，有利于目标产物的生成。使用环流硝化系统时，硝化回路中循环着大量的硝化酸，使回路中的温度及酸的浓度趋向均衡，从而避免温度或物料浓度局部过高的，抑制了副反应，工艺安全也得到了保障。

6、有效地抑制氧化副反应的发生。因为的大量的硝化酸循环、以及反应系统中的酸油比值很大（有大量硫酸存在下，而与酸相相比，只有体积很小的有机相）、还有较平衡的反应温度、高效的反应速率，使得氧化副反应的发生减少到最低程度。

7、硝酸得到充分的利用。在第一环路中，通过动态强烈搅拌混合对物料进行剧烈的瞬间混合，超强的传质效果，使系统中的硝酸基本上

全部参与了反应。假如有大于化学计量的硝酸被加入到这一硝化反应系统中，由于硝化的迅速而产生水，使硫酸浓度降低（ ϕ 降低）而中止或减缓硝酸继续参与反应，故产生极少量的多硝化物。即使有部分硝酸随废酸流出硝化体系，后续还有一段萃取工序，采用原料芳烃把废酸中的硝酸及夹带的硝化物“萃取”回来，再返回硝化系统。

8、硫酸的消耗低。本设计采用多级逆流硝化的形式，由于有些芳烃的硝化速度慢，要求的硫酸脱水值（ ϕ 值）高，如果顺流设计，随着反应的进行，硫酸的浓度、原料的浓度都在降低，因而反应速度也会随之在幅度降低，要达到工艺目标，将耗用更多的硫酸。而逆流设计是原料浓度从高向低流动，而硫酸的流动方向是逆向流动。

9、硝化反应主要集中在列管中进行，且管外壁是冷却介质，可及时移出反应热；而管道中的存料量很少（且大部分为废硫酸），因此，具备本质安全的特性；整个系统全部采用DCS集散控制系统，并配备完善的SIS系统，确保现场无人值守。

10、投资省，技术成熟。该技术已在很多硝化品种上成功应用很多年，就投资而言，相同规模的工业化装置与微通道反应器相比，投资只有后者的三分之一至十分之一之间（参照硝酸异辛酯装置）。当然，该装置可能并不太适合小通量（小规模产品）生产线的建设，如果年通量在1000吨以内的微量产品，有很多装备可供选择。

六、动态混合列管式环流反应器在硝化行业的应用情况：

目前国内使用环流硝化反应系统主要集中在中间体行业，特别是大通量（生产规模比较大的产品）的苯、甲苯、氯苯等芳烃行业应用

较多，也有比如 H 酸的萘磺酸硝化企业采用该连续化工艺的。另外，泵式环路硝化系统的产品主要集中在 DNT（TDI 行业），该技术多是从国外引进，费用比较昂贵。正在使用的有烟台万华、山东巨力、沧州大化、东南电化等的 TDI 装置上。

近年，我公司对该装备技术进行了优化改进，特别是对流程与装备结构进行集成改造，成功应用于如二氯苯、对甲砒基甲苯、对羟基联苯、对甲苯酚、间苯二酚、萘及蒽醌系等行业的硝化装置连续化改造设计中。

六、公司部分硝化项目案例

项目地点	建设规模	主原料	涉及的单元操作	目标产品	备注
江苏	20000t	甲苯	环形硝化、中和、洗涤；真空精馏	邻（间、对）硝基甲苯	混酸硝化
江苏	50000t	甲苯	釜式硝化、中和、洗涤；真空精馏、汽提、结晶	对（邻、间）硝基甲苯	混酸硝化
江苏	10000t	对硝基甲苯	多釜硝化、中和、洗涤	2, 4-DNT	混酸硝化
江苏	1000t	甲苯	多釜硝化、中和、洗涤	硝基甲苯	硝酸硝化
河北	10000t	间二甲苯	多釜硝化、中和、洗涤	硝基二甲苯	混酸硝化
浙江	10000t	对甲砒基甲苯	泵式循环+多釜硝化	邻硝基对甲砒基甲苯	混酸硝化
山东	20000t	苯、氢气	多釜硝化、中和、洗涤；加氢还原；真空精馏、	间（邻、对）苯二胺	混酸硝化 加氢还原
江苏	20000t	三氟甲苯	多釜串联硝化、逆流中和、洗涤	间硝基三氟甲苯	混酸硝化
江苏	5000t	对氯三氟甲苯	多釜串联硝化、中和、洗涤	3, 5-二硝基-4-氯三氟甲苯	混酸硝化
江苏	5000t	对二氯苯	环形硝化、中和、洗涤	2, 5-二氯硝基苯	混酸硝化
浙江	30000t	氯苯、对硝基氯苯	多釜串联硝化、中和、洗涤、萃取	2, 4-二硝基氯苯	混酸硝化
山东	10000t	N-(3-戊基)-3, 4-二甲苯胺	多釜硝化、中和、洗涤	二甲戊乐灵	硝酸硝化

浙江	30000t	氯苯、对硝基氯苯	多釜硝化、中和、洗涤、萃取	2,4-二硝基氯苯	混酸硝化
宁夏	200t	间苯二酚	磺化、环形连续硝化	2,6-二羟基-3,5-二硝基苯磺酸	混酸硝化
江西	1500t	苯甲酸	泵式环形硝化	3,5-二硝基苯甲酸	方案评估
山西	3000t	茴醌	环形连续硝化	1-硝基茴醌	方案评估
江苏	2000t	2,4-二氯三氟甲苯	多釜串联连续硝化	2,4-二氯-3,5-二硝基三氟甲苯	混酸硝化
宁夏	10000t	萘	萘磺酸, 泵式环形连续硝化	H酸	混酸硝化
宁夏	1500t	对甲苯酚	环形连续硝化	邻硝基对甲苯酚	硝酸硝化

七、实施过的部分硝化装置及图片：



图十一 江苏某公司年产8万吨甲苯连续硝化装置



图十二 江苏某公司硝化的连续中和洗涤装置



图十三 某公司5万吨二硝基苯连续硝化生产装置



图十四 某公司5万吨苯连续硝化生产装置



图十五：山东某公司二甲戊胺连续硝化装置现场图



图十六：宁夏某公司三氟甲苯连续硝化装置现场图



图十七：浙江某公司二硝基氯苯连续硝化装置现场图



图十八 年产8万吨硝化装置获科学技术二等奖



图十九 连续加氢装置获科学技术一等奖



图二十 精馏与结晶耦合装置获科学技术二等奖



图二十一 中国化学品协会硝化分会会员

我们的合作伙伴:

