精对苯二甲酸（PTA）装置工艺危险性分析

闫一伟
江苏虹港石化有限公司　江苏 连云港　222065

摘　要　作为聚酯产业链的重要基础原料，精对苯二甲酸的生产规模越来越大，其生产工艺流程长，操作条件苛刻。其中空气氧化和催化加氢工序存在着很大的安全隐患。本文以一套采用INVISTA8技术、年产能为220万t的PTA生产装置为具体的分析对象，对其全流程进行系统的工艺危险性辨识。物料层面的对二甲苯、醋酸、氢气等基础原料大多具有易燃、易爆、有毒的特性；溴甲烷、一氧化碳等中间产物毒性很大；醋酸、溴离子等物质对设备有腐蚀作用。从工艺上来讲，氧化反应很容易因为温度、催化剂浓度、进料配比等参数的波动而引起反应失控，甚至超压爆炸；加氢反应也存在着压力失控、催化剂床层偏流、氢损伤的风险。另外，粉状物料输送过程存在粉尘爆炸和静电积聚的危险。本文根据上述分析，从工艺过程自动控制、设备设施安全设计两方面提出缓解风险的措施，为PTA装置的长期安全稳定运行提供技术支持。

关键词　精对苯二甲酸（PTA）；生产装置；工艺危险性分析

Process Hazard Analysis of Purified Terephthalic Acid (PTA) Units

Yan Yi-wei
Jiangsu Honggang Petrochemical Co., Ltd., Lianyungang 222065, Jiangsu Province, China

Abstract　As an essential basic raw material in the polyester industry chain, the production scale of Purified Terephthalic Acid (PTA) is continuously expanding. Its production process is characterized by long technological flows and stringent operating conditions, with significant safety hazards present in the air oxidation and catalytic hydrogenation stages. This paper takes a PTA production unit utilizing INVISTA 8 technology with an annual capacity of 2.2 million tons as a specific object of analysis, conducting a systematic identification of process hazards throughout its entire process flow. At the material level, basic raw materials such as p-xylene, acetic acid, and hydrogen are predominantly flammable, explosive, and toxic; intermediate products like methyl bromide and carbon monoxide are highly toxic; and substances including acetic acid and bromide ions exert corrosive effects on equipment. From a process perspective, the oxidation reaction is prone to runaway due to fluctuations in parameters such as temperature, catalyst concentration, and feed ratio, potentially leading to overpressure and even explosions. The hydrogenation reaction also entails risks including pressure runaway, catalyst bed maldistribution, and hydrogen damage. Additionally, the conveying of powdery materials presents hazards of dust explosions and electrostatic accumulation. Based on the foregoing analysis, this paper proposes risk mitigation measures from two aspects—automatic control of process operations and safety design of equipment and facilities—aiming to provide technical support for the long-term, safe, and stable operation of PTA units.

Key words　Purified Terephthalic Acid (PTA); Production Unit; Process Hazard Analysis

PTA是石油化工和化纤纺织行业的中间产品。目前，其生产装置正朝着单线规模大型化、工艺技术复杂化的方向发展。PTA的生产工艺中，高温高压下液相氧化、催化加氢等危险工艺过程十分常见，生产工艺中使用的物料种类繁多且具有很高的危险性，历史上多次出现过火灾、爆炸、中毒事故。因此，对PTA装置做深入的工艺危险性分析，并据此制定有效的安全防控对策，对保障人员安全和生产连续性有重要的现实意义[1]。本文以INVISTA8工艺技术为背景，对装置运行中主要的危险因素进行分析，并提出相应的安全技术建议，为同类装置的安全管理提供借鉴。

1　PTA工艺简介

以采用INVISTA8技术的一套220万t/年PTA装置为例进行分析，该装置由氧化单元和精制单元两部分组成。

1.氧化单元工艺的核心是液相空气催化氧化法。以对二甲苯（PX）为主原料，醋酸（HAc）为溶剂，氢溴酸（HBr）为促进剂。在催化剂醋酸钴[$Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$]和醋酸锰

[$Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$]的共同作用下，在约0.9 ~ 1.1 MPa、180 ~ 200℃的条件下，PX被空气氧化生成粗对苯二甲酸（CTA）。产物再经过二次氧化、结晶、分离等多道工序进行初步提纯。

2.精制单元的主要任务是对CTA进行深度净化。该单元在高温高压下，将CTA溶解在水中形成浆料。然后在7.9 ~ 8.2 MPa的压力和280 ~ 290 ℃的温度范围内，用选择性加氢反应把CTA中的主要杂质对羧基苯甲醛（4-CBA）转化为更易溶于水的对甲基苯甲酸（也叫Pt酸）。最后产物经过结晶、分离、干燥等过程，得到符合质量要求的精对苯二甲酸产品。

2 工艺主要危险性分析

2.1 主要物料危险性

生产过程中使用和产生的多种物料具有显著的危害性，主要体现在以下几个方面。

1.PX、HAc和氢气（H_2）这三种主要的原料都具有易燃易爆、有毒有害两种特性。PX的闪点25 ℃，沸点138.4 ℃，自燃点528 ℃，燃烧热值为4 559.8 kJ/mol。HAc的闪点为39 ℃，沸点为118.1 ℃，自燃点为426 ℃。氢气的理论爆炸极限范围很宽（4.1% ~ 75%），而且最小点火能量只有0.02 mJ。由于氧化反应的操作温度已经超过了PX和HAc的闪点，而且精制单元存在临氢环境，一旦物料泄漏并与空气混合，很容易引发严重的火灾、爆炸或者中毒事故。据不完全统计，近三十年以来全球范围内由于物料泄漏而造成的PTA装置事故已经超过百起。

2.氧化反应器中大量的HAc由于操作温度远超闪点，在生产环境里应按甲B类物质来管理。

3.工艺过程中产生的部分中间产物毒性极大。溴甲烷（CH_3Br）、一氧化碳（CO）、硫化氢（H_2S）均属于高毒类化学品。这些物质微量泄漏，也会对现场人员的健康造成严重危害[2]。

4.强腐蚀性存在于整个工艺过程里。HAc、溴化氢（HBr）、催化剂醋酸钴、醋酸锰等都具有腐蚀性。尤其是醋酸环境中的溴离子（Br^-），其腐蚀问题在氧化单元（以含溴醋酸的形式存在）和精制单元（存在于浆料中并且伴随着氢腐蚀）中都非常严重，对设备材料的耐蚀性提出了严峻的挑战。

2.2 工艺过程主要危险性

PTA工艺过程的主要危险来自氧化反应和加氢反应。

1.氧化反应。PX的氧化反应是一个复杂的自由基链式反应，其安全稳定运行受多种因素影响，一旦失控，后果严重。

（1）反应温度是主要的控制参数。PX氧化反应的活化能较高，为90 ~ 117 kJ/mol，必须达到一定的起始温度，才能引发自由基链反应。如果反应器内温度长时间过低或者原料配比不合适，就会使反应的诱导期过长。在此期间不断通入的空气会使系统内氧气浓度累积。一旦反应突然发生，积聚的氧气就会使反应器上部空间的可燃蒸气发生快速燃烧，使反应温度急剧升高，即所谓的“飞温”现象，从而引起系统超压爆炸。另外，该反应本身就是一个放热反应，每摩尔反应热约为133.4 kJ。反应所放出的热量必须被及时、有效地移出系统。否则热量积累会加快反应速率、加深反应程度、增加副反应，使体系温度和压力连锁上升。温度控制系统一旦失效，反应器的冷却能力就会不足，而安全泄压设施未能及时动作，就可能引发超压爆炸事故[3]。

（2）催化体系对于反应起决定性的作用。在没有催化剂的情况下，PX和氧气即使在300℃、2.74 MPa的条件下也很难发生反应。钴离子（Co^{3+}）、锰离子（Mn^{3+}）对该反应有很好的催化作用。研究表明，当催化剂中钴离子浓度大于锰离子时，钴锰比越大，氧化反应越剧烈。在钴、锰、溴三元催化体系中氢溴酸（HBr）的作用尤为重要，它可以有效引发自由基，其引发速度甚至比钴离子还快，并且有助于降低整体反应的活化能，从而提高催化剂活性。

（3）HAc可以提高催化剂的活性，也可以改善PX在体系中的分散状态。但是当HAc进料浓度过高时，就会加速氧化反应，产生更多的反应热，使更多的HAc汽化。这种双重效应会增大反应器内HAc蒸气相发生燃烧或者爆炸的危险。

（4）反应尾气中的氧气含量是重要的安全监控指标。如果尾气中氧气浓度上升并进入爆炸极限范围，尾气系统就存在爆炸的危险。造成尾氧含量升高的原因有工艺操作规程执行不严、进料不稳定导致空气和物料比例失调、空速过大，或者设备及管道发生泄漏，使额外的空气进入系统等。

（5）进料的稳定性非常重要。如果进入反应器的物料流量波动大、流速快或者总量过多，都会造成氧化反应过快，引发反应状态异常，严重时甚至会发生爆炸。

（6）原料中的杂质会对反应起到抑制作用。水分、硫化物、醛类等物质会使催化剂中毒而失活。铜、铁等金属离子会对PX的氧化反应起到明显的抑制作用。杂质的存在还会增加副反应，改变系统的放热效应，给温度控制带来额外困难。

2.加氢反应。CTA液相加氢反应为放热反应，安全风险大，与氧化反应类似。反应放热会提高体系的温度和压力，较高氢分压会增加氢气的溶解度，进而加快反应速率，形成放热

的正反馈循环；如果温度控制失效或者冷却系统故障，再加上泄压系统失灵，就容易发生冲料或者超压爆炸。反应器堵塞、偏流风险高，进料配比不当、催化剂装填不均等容易造成CTA溶解不完全，造成物料分布不均，产生局部热点，导致设备损坏或者爆炸。涉氢环境容易形成爆炸性混合气，反应器空气置换不彻底、氢气管路泄漏等情况都会引发爆炸。氢气压缩机如果冷却水断供或者积炭没有清除，容易出现超压、自燃等问题。设备长期接触含HAc和Br^-的浆料，容易发生点蚀、冲刷腐蚀，在临氢环境里还存在氢腐蚀、氢脆的风险。另外，粉体物料有粉尘爆炸的风险，物料高速输送容易积聚静电，若接地不良则会引发点火[4]。

3 安全技术措施研究

3.1 工艺及自控安全措施

1.氧化、加氢反应属于重点监管的危险化工工艺，相关装置大多属于重大危险源，需要加强全流程安全控制。工艺装置必须装设高可靠性的分布式控制系统（DCS）、独立安全仪表系统（SIS）、紧急停车系统（ESD）、紧急冷却和安全泄放系统，关键部位应装设气体检测系统（GDS）、安全阀等泄压设施，其选型设置应合理。

2.反应器温压液位、氧化反应器搅拌速率、气体流量、物料配比、尾气氧含量等均需在线监测，设超限报警及自动联锁和现场手动触发按钮，泄放物料引至安全处处理。SIS要遵循故障安全原则，其控制器独立于DCS，回路设计要经过安全完整性系统（SIL）评估。

3.安全泄放系统的能力要经过严格计算，保证事故工况下有效泄压。严格控制原料纯度及系统氧浓度，气相氧含量分析仪表的响应时间不大于60 s。关键设备管道应设置防倒流装置，氢气压缩机、PX输送泵出口需安装止回阀[5]。

4.氢气压缩机应设独立的控制系统，进出口压力报警及停机装置，润滑油和冷却水系统设报警联锁。操作时必须严格按规程操作，按升温曲线升温进料；原料切换时调温，负荷调整按“先提料后升温、先降温后减料”的原则进行，防止系统波动。

3.2 设备设施安全措施

1.氧化及加氢反应器应优化内件布置和物料入口分布，保证反应物均匀接触，防止局部过热；加氢反应器催化剂要采用科学方法装填，保证床层分布均匀，避免沟流、架桥。

2.氧化反应器等关键设备的进出口阀门及可燃介质切断阀，应选用具备防火认证类型；处理氢气、PX等物料的设备与管道，应设氮气置换接口并做好静电接地，定期检测接地电阻。

3.公用工程管道在装置边界处应设断路阀，以便于紧急隔离；临氢设备材料要抗氢腐蚀，接触含溴醋酸的设备应选用匹配耐蚀材料，避免钛材与异种金属直接接触产生电偶腐蚀。

4.钛钢复合板设备的焊接接头要设置密封隔断和检漏孔，钛材或不锈钢设备投用前应做铁离子污染检验；氢气压缩机管道应设置防负压装置、装安全阀、预留置换吹扫接口；反应器及关键辅助设备应配备双路电源或应急供电装置，保证突发断电时安全运行[6]。

4 结束语

精对苯二甲酸生产工艺装置有典型的复杂性高风险特点。其处理的物料种类多，且大部分具有易燃易爆、有毒、强腐蚀等特性，现场存量巨大；工艺流程长，操作条件苛刻，涉及危险化工工艺；生产过程中还存在高温浆料易堵塞、临氢操作易氢脆等问题。这些因素使得PTA装置成为石油化工行业中危险性较高的一个大型装置。本文对采用INVISTA8技术的PTA装置的工艺机理、影响因素和潜在危险进行了系统性的分析，从工艺控制和设备安全两个方面提出相应的安全对策。经过这些措施，可降低装置发生火灾、爆炸等重大事故的危险，给人员安全、生产稳定、企业可持续发展提供有力的技术支撑。

参考文献

[1]汪英枝.精对苯二甲酸装置能耗计算及分析[J].合成纤维工业,2017,40(1):64-67.

[2]孙中田.国产压滤机在精对苯二甲酸装置中的应用研究[D].西安:西安石油大学,2014.

[3]王铭松.富氧氧化技术在精对苯二甲酸装置上的应用[J].石油化工技术与经济,2013,29(1):45-48.

[4]周华堂,罗文德,姚瑞奎,等.生产精对苯二甲酸的成套装备[J].石油科技论坛,2013,32(1):60-62,65-69.

[5]华东理工大学.精对苯二甲酸(PTA)装置节能降耗的优化运行技术[R].上海:华东理工大学,2012.

[6]王海滨.精对苯二甲酸装置运行负荷偏离设计值时的消耗控制[J].化学工业,2011,29(Z1):29-30,38.

（本文编辑 曹 阳）

