

PTA结晶粒度分布不均的精制工艺参数调控研究

赵家明 庄 晨 姜利滨 徐 军
嘉兴石化有限公司 浙江 嘉兴 314000

摘 要: 精对苯二甲酸(PTA)作为聚酯工业的关键原料,其结晶粒度分布的均匀性对聚酯产品质量和生产效率有着重要影响。本文围绕PTA结晶粒度分布不均的问题展开研究,深入剖析了影响结晶粒度分布的工艺参数,包括结晶温度、结晶时间、搅拌速率、冷却速率以及添加剂的使用等。通过实验研究和数据分析,探讨了这些参数与结晶粒度分布之间的内在联系,并提出了相应的精制工艺参数调控策略,旨在为优化PTA生产过程、提高产品质量提供理论依据和技术支持。

关键词: PTA; 结晶粒度分布; 精制工艺参数; 调控策略

1 引言

精对苯二甲酸(PTA)是生产聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)等聚酯产品的主要原料,在纺织、包装、电子等众多领域有着广泛的应用。PTA的质量直接影响聚酯产品的性能,而结晶粒度分布是衡量PTA质量的重要指标之一。均匀的结晶粒度分布有助于提高PTA的过滤性能、溶解性能以及后续聚酯聚合反应的效率,降低生产成本,提升产品质量。然而,在实际生产过程中,PTA结晶粒度分布不均的问题较为常见,导致产品质量波动,影响了企业的经济效益和市场竞争能力。因此,深入研究PTA结晶粒度分布不均的原因,并探索有效的精制工艺参数调控方法具有重要的现实意义。

2 PTA 结晶过程粒度分布影响因素概述

2.1 结晶温度

结晶温度是影响PTA结晶粒度分布的关键因素之一。不同的结晶温度会导致溶液的过饱和度发生变化,进而影响晶核的生成速率和晶体的生长速率。一般来说,在较低的结晶温度下,溶液的过饱和度较大,晶核生成速率加快,容易形成大量细小的晶体;而在较高的结晶温度下,过饱和度相对较小,晶核生成速率减慢,晶体有更多的时间和空间进行生长,可能导致晶体粒度增大^[1]。但如果结晶温度过高,可能会引起晶体生长过快,出现晶体聚并现象,反而导致粒度分布变宽。

2.2 结晶时间

结晶时间的长短直接影响晶体的生长程度。结晶时间过短,晶体生长不充分,粒度较小;而结晶时间过长,虽然晶体能够进一步生长,但也可能导致晶体之间的碰撞和聚并机会增加,使粒度分布变得不均匀。此外,结晶时间还与结晶温度密切相关,在较高的结晶温

度下,晶体生长速率较快,所需的结晶时间相对较短;反之,在较低的结晶温度下,需要更长的结晶时间才能达到预期的晶体粒度。

2.3 搅拌速率

搅拌在PTA结晶过程中起着重要的作用。适当的搅拌可以增强溶液的传质和传热效果,使溶液的温度和浓度分布更加均匀,有利于晶核的均匀生成和晶体的均匀生长。搅拌速率过低,溶液内部的浓度梯度和温度梯度较大,会导致局部过饱和度差异明显,从而形成不同大小的晶核,最终导致晶体粒度分布不均;搅拌速率过高,则可能会对晶体产生剪切作用,破坏已形成的晶体结构,甚至使晶体破碎,同样会影响粒度分布。

2.4 冷却速率

冷却速率是指溶液在结晶过程中温度降低的速度。快速冷却会使溶液迅速达到较高的过饱和度,导致大量晶核在短时间内同时生成,这些晶核在生长过程中相互竞争溶质,容易形成大量细小且粒度分布不均匀的晶体;缓慢冷却则可以使溶液的过饱和度逐渐增加,晶核生成速率相对平稳,晶体有足够的时间进行有序生长,有利于获得粒度分布均匀的晶体。然而,过慢的冷却速率会延长生产周期,降低生产效率。

2.5 添加剂的使用

在PTA结晶过程中,添加适量的添加剂可以改变溶液的物理化学性质,从而影响结晶行为。例如,一些表面活性剂可以吸附在晶体表面,改变晶体的表面能,抑制晶体的生长或促进特定晶面的生长,进而控制晶体的粒度和形状;某些成核剂可以降低晶核生成的能垒,增加晶核数量,使晶体粒度细化^[2]。但添加剂的种类、用量和使用方法需要严格控制,否则可能会产生相反的效果,导致结晶粒度分布更加不均匀。

3 实验研究方法过程

3.1 实验原料与设备

实验所用的PTA原料来自某PTA生产企业,其基本性质符合工业生产要求。实验设备包括结晶反应釜、恒温水浴锅、搅拌器、温度传感器、粒度分析仪等。结晶反应釜采用不锈钢材质,具有良好的密封性和耐腐蚀性,能够满足不同实验条件下的结晶反应需求;恒温水浴锅用于精确控制结晶温度,温度波动范围在 $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ 以内;搅拌器采用可调速电机驱动,搅拌桨形式为推进式,搅拌速率可在0-1000r/min范围内连续调节;粒度分析仪采用激光衍射法,能够快速、准确地测量PTA晶体的粒度分布。

3.2 实验方案设计

为了系统研究各工艺参数对PTA结晶粒度分布的影响,设计了单因素实验和正交实验。单因素实验分别考察结晶温度、结晶时间、搅拌速率、冷却速率和添加剂用量等参数在不同水平下对PTA结晶粒度分布的影响,每个参数设置5-7个水平,其他参数保持恒定。通过单因素实验,初步确定各参数对结晶粒度分布的影响趋势和适宜范围。在单因素实验的基础上,选取对结晶粒度分布影响较为显著的四个参数(结晶温度、结晶时间、搅拌速率、冷却速率)进行四因素三水平的正交实验,以进一步优化工艺参数组合,获得粒度分布均匀的PTA晶体。

3.3 实验过程

将一定量的PTA原料加入到结晶反应釜中,加入适量的溶剂配制成一定浓度的PTA溶液。开启搅拌器,将溶液加热至预定温度,使其充分溶解,形成均匀的过饱和溶液。然后,按照设定的冷却速率将溶液冷却至结晶温度,开始计时,并保持搅拌速率恒定。在结晶过程中,定期取样,使用粒度分析仪测量样品的粒度分布。结晶结束后,将晶体进行过滤、洗涤、干燥等处理,得到最终的PTA产品,并对产品的其他性能指标进行检测分析。

4 实验结果与讨论

4.1 单因素实验结果分析

4.1.1 结晶温度对结晶粒度分布的影响

实验结果表明,随着结晶温度的升高,PTA晶体的平均粒度呈现出先增大后减小的趋势。在较低的结晶温度(如 50°C)下,溶液的过饱和度较大,晶核生成速率极快,导致晶体数量众多但粒度较小,粒度分布较宽;当结晶温度升高至 60°C - 70°C 时,过饱和度适中,晶核生成速率和晶体生长速率达到较好的平衡,晶体有足够的时间和空间进行生长,平均粒度增大,粒度分布变窄;但当结晶温度继续升高至 80°C 以上时,晶体生长速率过快,容易出现晶体聚并现象,使得粒度分布再次变宽,

且晶体的形状变得不规则。因此,适宜的结晶温度范围为 60°C - 70°C 。

4.1.2 结晶时间对结晶粒度分布的影响

结晶时间对PTA结晶粒度分布的影响较为显著。在结晶初期(0-2h),晶体生长迅速,平均粒度随着时间的延长而明显增大;当结晶时间达到2-3h时,晶体生长速度逐渐减缓,粒度分布趋于稳定;若结晶时间继续延长至4h以上,晶体之间的碰撞和聚并机会增加,导致部分大晶体进一步长大,而小晶体可能被包裹或溶解,粒度分布变宽。综合考虑生产效率和产品质量,最佳结晶时间应控制在2-3h。

4.1.3 搅拌速率对结晶粒度分布的影响

搅拌速率对PTA结晶粒度分布的影响呈现出明显的双重性。当搅拌速率较低(100-200r/min)时,溶液内部的传质和传热效果较差,局部过饱和度差异明显,导致晶核生成不均匀,晶体粒度分布较宽;随着搅拌速率的增加(200-400r/min),溶液的混合程度提高,温度和浓度分布更加均匀,晶核生成和晶体生长条件得到改善,粒度分布逐渐变窄;但当搅拌速率过高($> 500\text{r/min}$)时,强烈的剪切作用会对晶体产生破坏,使部分晶体破碎,同时也会增加晶体之间的碰撞频率,导致晶体聚并,粒度分布再次变宽。因此,适宜的搅拌速率范围为300-400r/min。

4.1.4 冷却速率对结晶粒度分布的影响

冷却速率对PTA结晶粒度分布的影响与结晶温度密切相关。快速冷却(冷却速率 $> 5^{\circ}\text{C/min}$)会使溶液迅速达到高过饱和度状态,晶核大量生成,晶体生长受到抑制,导致晶体粒度细小且分布不均匀;缓慢冷却(冷却速率 $< 2^{\circ}\text{C/min}$)则有利于晶体的均匀生长,能够获得粒度分布较窄的晶体,但生产周期较长。通过实验发现,当冷却速率控制在 $2\text{-}3^{\circ}\text{C/min}$ 时,既能保证晶体有足够的生长时间,又能避免生产周期过长,是一种较为理想的冷却方式。

4.1.5 添加剂用量对结晶粒度分布的影响

在实验中,选择了一种常用的表面活性剂作为添加剂。随着添加剂用量的增加,PTA晶体的平均粒度呈现出先减小后增大的趋势。当添加剂用量较少时,其主要作用是吸附在晶体表面,降低晶体的表面能,抑制晶体的生长,使晶体粒度细化;但当添加剂用量超过一定值后,过多的添加剂分子可能会在晶体表面形成多层吸附,改变晶体的生长习性,导致晶体聚并,粒度反而增大。因此,添加剂的用量需要严格控制,在本实验条件下,适宜的添加剂用量为溶液质量的0.05%-0.1%。

4.2 正交实验结果分析

通过四因素三水平的正交实验,得到了不同工艺参数组合下PTA晶体的粒度分布数据。采用极差分析法对实验结果进行处理,结果表明,各因素对PTA结晶粒度分布的影响主次顺序为:结晶温度>搅拌速率>冷却速率>结晶时间。进一步通过方差分析,验证了各因素对实验结果的显著性影响,其中结晶温度和搅拌速率对结晶粒度分布的影响极为显著($P < 0.01$),冷却速率的影响显著($P < 0.05$),而结晶时间的影响相对较小($P > 0.05$)。通过综合分析,得到了最优的工艺参数组合为:结晶温度65℃,结晶时间2.5h,搅拌速率350 r/min,冷却速率2.5℃/min。在该工艺条件下进行验证实验,得到的PTA晶体粒度分布均匀,平均粒度适中,且产品的其他性能指标也符合要求。

5 精制工艺参数调控策略

5.1 结晶温度的精确控制

为了实现结晶温度的精确控制,可采用先进的温度控制系统,如分布式控制系统(DCS)或可编程逻辑控制器(PLC),结合高精度的温度传感器和加热、冷却装置,对结晶过程中的温度进行实时监测和动态调整^[3]。在实际生产中,应根据原料的性质、生产规模以及产品质量要求,将结晶温度严格控制在最优范围内(如60℃-70℃),并尽量减小温度波动范围,确保结晶过程的稳定性和可重复性。

5.2 结晶时间的优化

结晶时间的优化需要综合考虑生产效率和产品质量。一方面,要根据单因素实验和正交实验的结果,确定适宜的结晶时间范围(如2-3h),并通过在线监测晶体生长情况,如粒度变化、溶液过饱和度等,及时调整结晶时间。另一方面,可以采用分段结晶的方法,在不同的结晶阶段采用不同的温度和搅拌条件,以促进晶体的均匀生长,缩短总体结晶时间。

5.3 搅拌速率的合理调节

搅拌速率的调节应根据结晶反应釜的规格、溶液的物理性质以及结晶阶段的不同而有所变化。在结晶初期,为了促进晶核的均匀生成,可采用较低的搅拌速率;随着结晶的进行,逐渐提高搅拌速率,以增强溶液的传质和传热效果,保证晶体的均匀生长^[4]。同时,要定期对搅拌设备进行维护和检修,确保搅拌桨的形状和尺

寸符合设计要求,搅拌轴的同心度和垂直度满足精度标准,避免因搅拌设备故障导致搅拌速率不稳定,影响结晶粒度分布。

5.4 冷却速率的科学设定

冷却速率的设定需要综合考虑结晶温度、溶液性质以及生产设备的能力。在实际生产中,可采用程序控温的方式,按照预定的冷却曲线对溶液进行降温。对于大型结晶设备,由于溶液的传热和传质过程相对缓慢,应适当降低冷却速率,以保证溶液内部的温度均匀性;对于小型实验设备,可适当提高冷却速率,但也要避免因冷却过快导致结晶粒度分布不均。此外,还可以通过优化冷却介质的流量、温度以及冷却方式(如内冷、外冷等),进一步提高冷却过程的可控性和均匀性。

5.5 添加剂的合理使用

添加剂的使用应根据具体的生产需求和产品质量要求进行选择和优化。在添加添加剂之前,应对添加剂的种类、纯度、稳定性等进行严格检测,确保其符合生产标准。在添加过程中,要精确控制添加剂的用量和加入方式,可采用计量泵将添加剂溶液均匀地加入到结晶反应釜中,避免局部浓度过高或过低。同时,要研究添加剂与其他工艺参数之间的相互作用,通过实验确定最佳的添加剂使用方案,以达到改善结晶粒度分布的目的。

结语

本文探讨精制工艺参数对PTA结晶粒度分布的影响,发现结晶温度与搅拌速率影响显著,各参数相互关联制约。通过实验确定最优参数组合与调控策略,生产中精准调控可改善粒度分布、提升质量、降低成本、增强竞争力。但PTA结晶复杂,微观机理、添加剂协同等需深入研究。未来可结合先进表征技术、人工智能等优化工艺,探索新型结晶技术助力产业可持续发展。

参考文献

- [1]陈兴伟,王绪海,施远征.PTA装置产品粒径控制[J].聚酯工业,2020,33(04):40-42.
- [2]陈刚,陈彦,韩良云.PTA装置第一结晶器液位控制角阀振动分析与技术改进[J].阀门,2025,(02):176-182.
- [3]蒋维宏.PTA精制结晶器机械密封有限元分析与对策[J].石油化工设备技术,2024,45(02):31-34+5.
- [4]崔小明.无搅拌反应器、无搅拌PTA熟化结晶装置及其工艺方法[J].聚酯工业,2018,31(01):54.