

# 反应蒸馏塔中固体催化剂的装填结构

高步良<sup>1,2</sup> 张 濂<sup>1</sup> 袁渭康<sup>1</sup>

(1. 华东理工大学联合化学反应工程研究所, 上海 200237;

2. 中石化齐鲁石化公司研究院, 山东 淄博 255400)

**摘要:** 反应蒸馏是集化学反应与蒸馏分离两个过程于一体的新化工单元过程, 反应蒸馏塔中固体催化剂的装填结构既要满足汽液两相相对流动的需要, 又要使反应介质与催化剂能够良好接触。简述了对反应蒸馏塔中固体催化剂装填结构的基本要求, 分类介绍了国内外开发的有特色与应用前景的催化剂装填结构的特点、局限性与应用范围, 指出了开发新型催化剂装填结构的必要性。

**关键词:** 反应蒸馏; 催化蒸馏; 装填结构

中图分类号: TQ053.5

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2003)01-0012-04

## Solid catalyst packing structure in reactive distillation column

GAO Bu-liang<sup>1,2</sup>, ZHANG Lian<sup>1</sup>, YUAN Wei-kang<sup>1</sup>

(1. Unilab Research Center of Chemical Reaction Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China; 2. Research Institute of Qilu Petrochemical Corporation, SINOPEC, Zibo 255400, China)

**Abstract:** Reactive distillation is a new unit operation process which combines chemical reaction and distillation separation into one process. The packing structure of solid catalyst in a reactive distillation column must simultaneously meet the requirements of making both the vapor and liquid phases flow countercurrently and the reactants contact with the catalyst closely and directly as well. The basic elements for the packing structure are briefly introduced. Features, limitations and application areas of some packing structures are described in groups which have distinguishing features and good prospects for applications at home and abroad. The necessity of developing new structures is also pointed out.

**Key words:** reactive distillation; catalytic distillation; packing structure

反应蒸馏是将化学反应与蒸馏分离两个工艺过程融合为一体的新化工单元过程。在反应蒸馏塔中, 向下流动的液相物料与向上流动的气相物料必须能够对流通过反应蒸馏段, 并在其中进行反应与分馏。反应蒸馏塔的液相负荷需达到  $50 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ , 气相负荷因子  $F_g$  需达到  $2.5 (\text{m/s})(\text{kg}/\text{m}^3)^{1/2}$ <sup>[1]</sup>。均相反应蒸馏可以采用板式塔或填料塔, 按传统蒸馏塔进行设计; 而且为了达到较高的液体持液量, 最好在泡沫区操作<sup>[2]</sup>。对于采用固体催化剂的非均相催化反应蒸馏过程(也称之为催化蒸馏), 由于催化剂的粒度一般比较小, 将催化剂直接堆放所形成的床层空隙率低, 对流体的阻力大, 使向上流动的气相物料与向下流动的液相物料难以对流通过中部反应

蒸馏段, 反应蒸馏塔无法正常操作, 因此必须开发适宜的催化剂装填结构。

一种好的催化剂装填结构, 首先要有足够的用于汽液两相流动的通道, 或有比较大的床层空隙率(一般要求至少 60% 以上), 以保证汽液两相能够对流通过, 而且不会造成液泛; 其次要有良好的传质性能, 反应物要从流体相传递到催化剂内进行反应, 同时产物要从催化剂中传递出来, 最好反应介质能够与催化剂直接接触; 其次便于制造, 便于装填进塔内, 便于催化剂的更换。催化蒸馏设备或催化剂的装填方法主要包括以下几类。

收稿日期: 2002-09-16

作者简介: 高步良(1964-), 男, 博士生, 教授级高工, 从事催化蒸馏及石油化工工艺开发, 0533-7589584, gaobul@163.net; 袁渭康(1935-), 男, 中国工程院院士, 教授, 博导, 研究领域包括反应工程的基础研究与反应过程放大研究。

## 1 捆包式包装结构

这种结构由美国化学研究与特许公司(Chemical Research & Licensing Company)开发,是最早应用于工业装置的催化剂装填结构。最近许多研究者以该结构为对象进行反应蒸馏过程的基础研究,或采用这种结构进行反应蒸馏的应用研究。其典型结构如图 1 所示<sup>[3-4]</sup>。

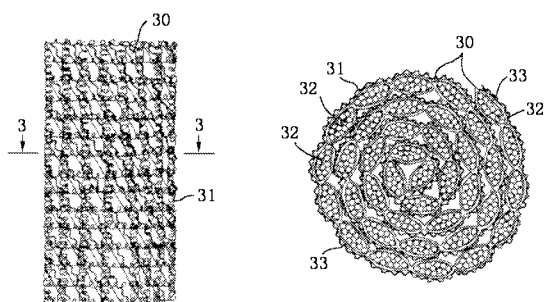


图 1 典型的袋式包装结构

用玻璃丝网制成一排长约 200 mm,宽约 20 mm 的小袋子,把催化剂装入袋内,再将袋口封住,铺在波纹金属丝网上,卷成螺旋状催化剂捆包。高空隙率的钢丝网提供了汽液对流所需要的自由空间,在钢丝网与袋子表面进行质量交换后,物料扩散进袋子中的催化剂中进行反应,反应产物再扩散出来。可以用两种不同直径的捆包填满塔器截面,各层捆束包交错叠置,以防止流体短路。

该公司公开的另一种袋式包装结构<sup>[5]</sup>是把催化剂包装在金属丝网做成的香肠状圆柱内,再对角排放在长方形除雾器丝网上,卷成圆柱体。另一种专利结构与之相同,只不过强调不同的袋子中可以装填不同的催化剂<sup>[6]</sup>。

该公司还公开了一种适用于较大颗粒催化剂的袋式包装结构<sup>[7]</sup>。把用丝网等材料做成的柱状体的一端封死,装填进催化剂,再把另一端封死,两端水平封线呈 90°。该构件的直径和高分别为 1.3 cm 和 30.5 cm,可以随机地堆放在塔内。据称用于蒸汽裂解 C<sub>3</sub> 馏分的催化蒸馏选择加氢时,这种结构比图 1 所示的袋式包装结构效率高,因为采用原结构时氢气须穿过玻璃纤维才能与催化剂接触进行反应。

## 2 仅液相与催化剂接触的结构

从严格意义上来讲,这种结构不能使反应与蒸馏分离同时进行,而是交替进行,适用于反应介质的挥发度相差不大、反应主要发生在液相中的过程,如

醚化、酯化、酯交换等。这种结构具有装填结构简单、操作弹性大等特点,已应用于工业装置,但不适用于反应介质的挥发度相差很大的反应过程,特别是加氢、选择加氢等过程,因为采用这种结构时进入催化剂床层的物流中氢气含量很低,导致反应效率很低。

法国石油科学研究院(Institut Francais Du Petrole, IFP)公开的结构如图 2 所示<sup>[8]</sup>。由上部精馏段向下流动的液相物料如箭头 20 所示进入催化剂床层 2a,向下流动并进行反应,反应后的液相物料由床层下部流至上导向分布板 6,经降液管流至两层分馏塔板 4a,与穿过液相分布板 5 的气相通道或催化剂床层气相通道 30 的气相物料进行热质交换,再经降液管进入下分布板 5,使液相物料均匀地向下流动进入下一个催化剂床层 2b,如此交替进行反应和分馏,直到转化率达到要求为止。

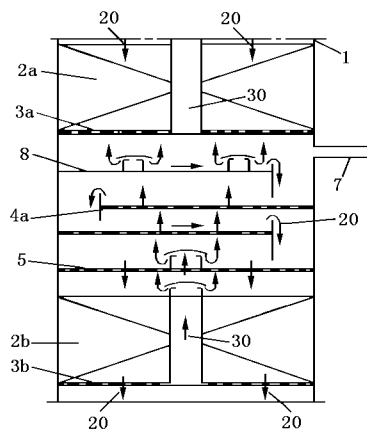


图 2 IFP 开发的装填结构

IFP 公开的另一种结构<sup>[9]</sup>与图 2 的主要区别是把从上一层塔板来的液体引入催化剂床层下部的中心区,经分布器由下至上穿过催化剂床层,再溢流至下层塔板。

为了使这种结构能够应用于加氢等反应介质挥发度相差很大的反应过程,IFP 在每个催化剂床层下部设氢气分布器,氢气与液相并流向上穿过催化剂床层,蒸馏塔内的气相不与催化剂接触<sup>[10]</sup>。

齐鲁石化公司研究院开发了与 IFP 类似的催化剂装填结构,在中国和美国获得了专利权,并在国内多套甲基叔丁基醚装置上应用。UOP 也发明了一种类似的装填结构<sup>[11]</sup>。

加拿大 Governors of The University of Alberta 公开的催化剂装填结构如图 3 所示<sup>[12]</sup>。上层为开孔的 V 型板,在汽液接触传质的同时,使液体通过通道进

入下部催化剂床层的底部,再向上穿过催化剂床层后,溢流进入汽液通道,气相不与催化剂接触,从汽液通道上升至 V 型板进行汽液传质。

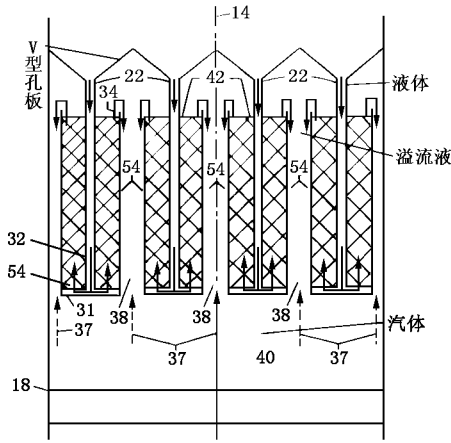


图 3 Governors of the University of Alberta 开发的装填结构

### 3 将催化剂装填在规整填料的夹层中

这种结构的典型特征是把催化剂装填在规整填料之间。最近有关此类结构的流体力学、传质性能及应用报道日渐增多。

美国 Koch 工程公司开发的商品名为 Katamax 的结构,把催化剂持留在填料滤网的封闭单元中,每个单元由两层平行的皱纹滤网组成,滤网的网孔有利于催化剂与反应物流接触,滤网的皱纹提供了汽液流动通道的空间。

Sulzer 公司公开的专利<sup>[13]</sup>,把两块形状相同的波纹状钢丝布如图 4(a)所示连接起来,内部形成可以装填催化剂而且相通的通道,从上口装进催化剂后,再用可拆卸的方式把口封住;把几个图 4(a)所示组件组合成图 4(b)所示结构,可以直接装填在催化蒸馏塔内。

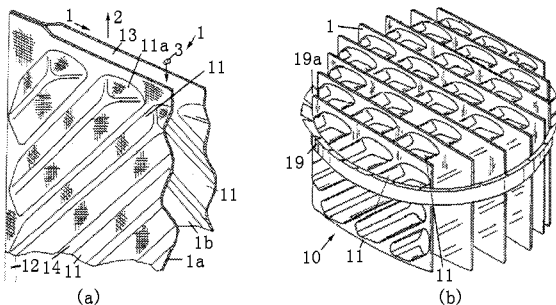


图 4 Sulzer 公司公开的专利结构

### 4 将催化剂装填在塔板上的特定容器内

中石化上海石化研究院将催化剂装填在圆柱形容器内,并以交叉三角形方式垂直排列于蒸馏筛板上<sup>[14]</sup>。中石化北京设计院把催化剂包装在条形袋中,几个小袋放在 1 个小框中,许多小框排放在 2 个塔盘之间形成 1 个床层,从上 1 个塔盘溢流管流下的液相物料与下 1 个塔盘的气相物料一起向上流动穿过催化剂床层进行反应<sup>[15]</sup>。

Chevron Research Company 公开的专利结构为<sup>[16]</sup>:把催化剂装填在由织物和不锈钢丝网做成的可使流体通过但不使催化剂通过的催化剂包中,再把这些包放置在分馏塔盘上,由于所采用的常规催化剂所形成的床层空隙率比较低,塔板上向上流动的气相穿过催化剂床层时使催化剂处于流化状态,以增大床层的空隙率。

Koch 工程公司公开的催化剂装填结构为,把装填催化剂的筐放在塔板上,催化剂筐之间可以堆放填料;催化剂筐的上部有溢流堰,使催化剂上部保持一定高度的液层<sup>[17]</sup>。

意大利埃尼里塞尔什联合股票公司<sup>[18]</sup>提出了一种径向反应器型的催化蒸馏结构,反应物通过外环径向穿过催化剂层向中心流动,或由中心径向穿过催化剂层向外环空间流动,来有效地降低压力降。

此类结构的主要问题是结构复杂,催化剂要装填在一定的容器中,再固定在蒸馏塔板上,现场操作困难,催化剂装卸麻烦。

### 5 催化剂与填料混装的结构

美国化学研究与特许公司将不同形状的空心刚性填料与催化剂混装在反应段中<sup>[19]</sup>,其空心刚性填料的形状可以是带孔圆球或顶部、底部、侧壁带有圆孔、条形孔的圆柱体等。

齐鲁石化公司研究院公开了一种催化剂与分馏元件混装的催化蒸馏设备<sup>[20]</sup>,在反应段催化剂床层的支撑板上混合装填催化剂和分馏元件,催化剂位于各分馏元件之间。分馏元件由侧壁开孔,内装填料,外包钢丝网的元件构成。

此类结构的主要问题是难以确保填料与催化剂在径向上均匀分布,催化剂装填也比较繁杂。

除此之外,还有悬浮床催化剂装填结构<sup>[21-22]</sup>、催化剂的填料化<sup>[23]</sup>等。

### 6 小结

由于一般粒度的固体催化剂所形成床层的空隙

率比较低,汽液两相不能对流通通过催化剂床层,因此必须设计一定的催化剂包装结构。尽管文献中已经公开了各种各样的结构,但每种结构都有一定的局限性,如装填结构复杂,不容易装卸;流体不能很好的与催化剂接触;可能造成流体径向分布不均匀,甚至沟流等,因此进一步开发新型的催化剂装填结构是必要的。

### 参考文献

- [1] De Garmo J I. [J]. Chem Eng Progress, 1992, 88(3): 43 - 50.
- [2] Taylor R, Krishna R. [J]. Chem Eng Sci, 2000, 55: 5189.
- [3] Chemical Research and Licensing Company. Process for separating isobutene from C<sub>4</sub> streams [P]. US 4242530, 1980 - 12 - 30.
- [4] Chemical Research and Licensing Company. Catalyst system for separating isobutene from C<sub>4</sub> streams [P]. US 4215011, 1980 - 07 - 29.
- [5] Chemical Research & Licensing Company. Catalytic distillation structure [P]. US 5431890, 1995 - 07 - 11.
- [6] Catalytic Distillation Technologies. Multi-functional catalytic distillation structure [P]. US 5942456, 1999 - 08 - 24.
- [7] Chemical Research & Licensing Company. Catalytic distillation machine [P]. US 5266546, 1993 - 11 - 30.
- [8] Institut Francais Du Petrole. Process for manufacturing a tertiary alkyl ether by reactive distillation [P]. US 4847430, 1989 - 07 - 11.
- [9] Institut Francais Du Petrole. Process and apparatus for reactive distillation with a particular distribution of liquid and vapor phases [P]. US 5776320, 1998 - 07 - 07.
- [10] Institut Francais Du Petrole. Apparatus comprising a catalytic distillation zone comprising a reaction zone with distribution of hydrogen [P]. US 5888355, 1999 - 03 - 30.
- [11] UOP. Apparatus and process for catalytic distillation [P]. US 5449501, 1995 - 09 - 12.
- [12] Governors of the University of Alberta. Apparatus for catalytic distillation [P]. US 6045762, 2000 - 04 - 04.
- [13] Sulzer Chemtech AG. Catalyzing fixed bed reactor [P]. US 5470542, 1995 - 11 - 28.
- [14] 中国石油化工总公司, 上海石油化工研究所, 北京设计院, etc. 一种催化反应蒸馏塔 [P]. CN 1048987A, 1991 - 02 - 06.
- [15] 中国石油化工总公司, 北京设计院, 北京联合应用化学与化学工程研究所, etc. 一种催化反应蒸馏塔 [P]. CN 1051869, 1991 - 06 - 05.
- [16] Chevron Research Company. Staged, fluidized-bed distillation-reactor and a process for using such reactor [P]. US 4471154, 1984 - 09 - 11.
- [17] Koch Eng Co Inc. Catalytic reaction and mass transfer structure and process employing same [P]. WO 9408681, 1994 - 04 - 28.
- [18] 埃尼里塞尔什联合股票公司. 制备叔烷基醚的工艺和反应蒸馏设备 [P]. CN 1058582A, 1992 - 02 - 12.
- [19] Chemical Research & Licensing Company. Catalytic distillation system [P]. US 5262012, 1993 - 11 - 16.
- [20] 中国石化齐鲁石油化工有限公司. 催化剂与分馏元件混装的催化蒸馏设备 [P]. CN 1208663A, 1999 - 02 - 24.
- [21] Chemical Research & Licensing Company. Catalytic distillation column reactor and tray [P]. EP 0571163, 1993 - 11 - 24.
- [22] 温朋友. [J]. 化工学报, 2000, 51(1): 115 - 119.
- [23] 中国石化齐鲁石油化工有限公司. 多功能填料型催化蒸馏设备及催化剂 [P]. CN 1208664A, 1999 - 02 - 24. ■

## 《全国粉体加工设备购销指南》(第二版)征集 入刊单位启事

粉体工业是一个跨行业的领域,涉及化工、医药、冶金、矿山、建材、精细陶瓷、农业等多个行业,其加工过程涉及到的设备种类很多。为了给粉体加工企业购买设备和设备选型提供便利,2001年中国化工信息中心《现代化工》编辑部和中国粉体工业信息网联合编辑出版了《全国粉体加工设备购销指南》(第一版)。

《全国粉体加工设备购销指南》(第一版)收录了1041家相关企业的产品信息,涉及的粉体加工设备包括粉碎、筛分、研磨、分级、固液分离、混合、选料、过滤、乳化、包覆、干燥、成型、烧结、送料、输送、收尘、包装、环保及其他辅助设备。该手册在2001年10月出版后,在全国范围内发行,同时在相关的展会上大量赠送,收到了很好的宣传效果。目前该手册已大部分发行、销售完毕,《现代化工》编辑部决定在此基础上出版《全国粉体加工设备购销指南》(第二版)。

《全国粉体加工设备购销指南》(第二版)将在第一版的基础上修正、补充,并收录部分国外粉体加工设备生产企业的信息。该手册的入刊企业征集工作目前已开始,所有粉体加工设备生产企业均可免费入刊,有意者请速与《现代化工》编辑部联系。入刊资料一定要注明以下项目:单位名称、单位地址、邮编、法人代表、业务联系人、电话、传真、E-mail、主要产品(名称、规格型号,150字以内)。

联系地址:北京安外小关街53号 邮编:100029 E-mail: mci@mail.cncic.gov.cn

入刊联系人:胡世明(010-64444095/64444090 拨 839,837~841)

广告联系人:张淑兰(010-64444105/64444095 拨 840,837~841)