

浆态床反应器在国内合成气转化领域的研究进展

段明哲*, 许明杰

(陕西煤业化工技术研究院有限责任公司, 陕西 西安 716000)

摘要: 简述了浆态床反应器的结构、优点及存在问题, 并介绍了国内对 F-T 浆态床反应器结构改进、模拟研究、合成气转化领域应用拓展等方面的研究成果, 最后对其发展进行了展望。

关键词: 浆态床; F-T 合成; 合成气

中图分类号: TQ51

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2015)08-0028-03

Research progress of slurry bed reactor for syngas conversion in China

DUAN Ming-zhe*, XU Ming-jie

(Shaanxi Coal and Chemical Technology Institute Co., Ltd., Xi'an 716000, China)

Abstract: The structure and superiority of slurry reactor, as well as its existing problems have been introduced in this paper. Furthermore, research achievement of F-T slurry bed reactor in China in aspects of structure improvement, simulation and expansion of syngas conversion have been presented. In the end, the future of slurry bed has been forecasted.

Key words: slurry bed; F-T synthesis; syngas

由于能源赋存条件限制, 煤炭一直是我国最主要的能源, 虽然近年来其占比略有下降, 但其消费依然占我国一次能源消费的 65% 左右^[1]。近年来, 随着社会的不断发展, 节能减排压力逐步增大, 对煤炭资源的清洁高效利用显得愈发重要, 通过煤气化生产合成气, 并将净化后的合成气转化为各类化工产品, 是煤炭清洁利用的有效途径之一。

合成气可转化为众多产品, 包括合成氨、甲醇、二甲醚、烯烃、汽柴油等^[2]。由于合成气转化为甲醇、二甲醚以及通过 F-T 合成生产汽柴油、烯烃均为放热反应过程, 尤其是 F-T 合成为强放热过程, 对反应热的控制成为影响转化工艺的重要因素^[3]。而由于浆态床反应器在反应热移出方面的优势, 一直是 F-T 合成反应器研究开发的热点^[4-6]。

1 浆态床反应器的结构及特点

浆态床反应器是一种气-液-固三相反应器, 其结构相对简单。以南非 Sasol 公司工业化应用的鼓泡浆态床反应器为例, 对其结构进行简要介绍(如图 1 所示)。

反应器的主体结构由反应器壳体、气体分布板、取热盘管等组成。正常生产时内部充满鼓泡浆液, 原料气经反应器下部的分布板后, 以鼓泡形式进入充满了浆液的反应器内, 并在悬浮的催化剂颗粒表面发生反应, 反应生成的热量可以经取热盘管取出,

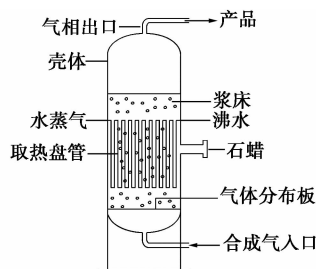


图 1 Sasol 浆态床反应器结构简图

产物一部分随浆液排出, 一部分和未反应的原料一起从反应器顶部出口排出^[7]。

浆态床反应器有以下优点: ①浆液具有良好的传质、传热以及混合性能, 使反应器内温度均一, 应用在合成气转化反应中不容易出现超温、热点等现象; ②反应器直径较大、内部构造简单、床层压降小、控制简单、操作成本不高; ③可以采用颗粒较细的催化剂, 一方面增加了原料与催化剂表面的接触, 提高了反应效率, 另一方面还可以通过浆液在线更换催化剂, 有效地提高生产强度。当然, 浆态床也存在一定的问题, 例如催化剂与浆体及产物的分离困难、反应器的工程放大、与工艺的结合等, 这些都有待通过进一步的深入研究去解决^[8]。

2 浆态床反应器的结构改进研究

浆态床反应器的研究及开发有一定的历史, 早

在 20 世纪 30 年代,德国就将浆态床反应器应用在 F-T 合成装置生产油品,以供军事、工业需要。20 世纪 50 年代后,由于天然气和原油廉价易得,F-T 合成重要性下降,德国在该方面的装置不得不中止^[9]。

南非的 Sasol 公司从 20 世纪 80 年代开始,在借鉴德国浆态床反应器的基础上,对浆态床 F-T 合成技术进行了深入研究,于 1990 年建成了中试装置,并于 1993 年实现了浆态床 F-T 合成的工业化运行^[10]。

从 20 世纪 80 年代中国科学院山西煤炭化学研究所对浆态床反应器进行研究开始^[11],浆态床反应器一直是国内 F-T 合成领域的研究热点,众多研究单位针对催化剂与产物的分离对反应器结构改进开展了许多有益的探索。

专利 201210180047.1^[12]公开了一种浆态床反应器,该反应器的结构如图 2 所示。其中,反应器下部为气体导入装置,反应器中部为催化剂与产品费托蜡的分离装置,反应器外部为分离装置设置的连续抽出与反吹系统,反应器上部为气液分离装置。

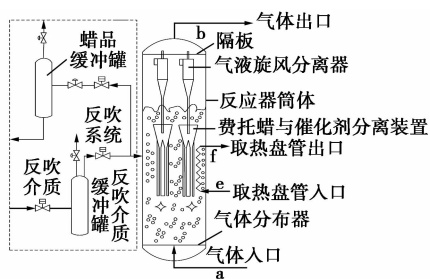


图 2 专利 201210180047.1 公布的浆态床反应器

装置运行时,合成气经预热后,由入口经气体分布器喷入浆态床反应器的浆液中,在催化剂作用下反应后,生成的轻质组分经气液旋风分离器净化后从出口 b 排出;费托蜡与催化剂的浆液在分离装置的下行通道中利用错流过滤的方式,在 0.3 ~ 0.4 MPa 的过滤压差推动下,经过滤后的产物进入蜡产物缓冲罐。蜡产物缓冲罐压力由控制阀进行调节,由此稳定过滤压差。当压差达到上限需要反冲洗时,引入反吹介质,反吹结束后补压。通过合理安排清液抽出与自动反冲时间,可以有效控制反应器液位,同时连续将产物抽出,并使反应器长周期稳定运行。

专利 201010522544.6^[13]公开了一种浆态床环流反应器及其应用方法,如图 3 所示。该浆态床反

应器本身为上升管,内部放置至少 1 根下降管,且下降管内增加过滤组件,在下降管上端设置有管径扩大的气泡脱除区,下降管与底部挡板之间有一定空隙,从而实现下部与整个浆态床的空间连通。

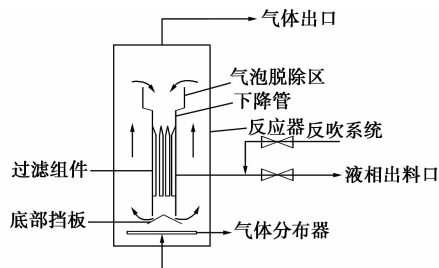


图 3 专利 201010522544.6 公布的浆态床环流反应器

合成气由进料口进入浆态床后,在上升管内与浆液中的催化剂接触并发生反应,随浆液上升后流入下降管的气泡脱除区,未反应的气体从顶部排出,浆液下降经过滤组件过滤后经出口排出,另一部分含催化剂浆液继续通过下降管与底部挡板的空隙返回到上升管中。系统结构简单,而且通过增加反吹系统,可以在连续运行过程中实现浆态床的气液固三相分离,效率较高。

专利 201310039758.1^[14]公开了一种浆态床反应器,该反应器由壳体、导流管等组成,具体结构如图 4 所示。反应器内部装入浆料,从下部入口通入气态反应物。

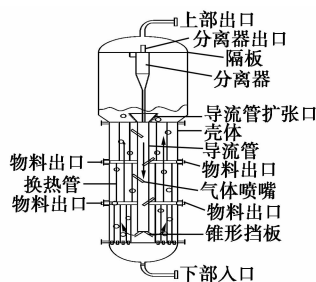


图 4 专利 201310039758.1 公布的浆态床反应器

反应气体经分布器向上流动,并带动导流管外部浆液上升,当液体到达扩张口高度时,气体脱离液面,而液体翻流入扩张口内,从导流管向下流动并从下部流出。为了给导流管内下行流体较好的推动力,该装置在导流管内部设置了多个向斜下方喷气的气体喷嘴,从而使反应器内产生更好的循环效果。同时,该装置在扩张口外表面的多层平行的环状凸起结构能更好地促进气-液分离,导流管出口下方设置的一个锥形挡板可有效地防止原料气体从导流管底部开口直接进入导流管。

3 浆态床反应器的模拟研究

模拟研究通过对不同模型的分析、对比、实验验证,从而合理地预测反应物和产物分布、温度变化,并为反应器的工程放大提供参考。

石战胜等^[15]则以双流体方法为模型,采用 AN-SYS12.1 软件,通过 CFD 模拟,预测了浆态床反应器内的速度场、浓度场、压力场的分布及放大效应等流体力学特征。二维模拟的结果显示,反应器内形成了环流。模拟结果很好地展示了反应器内的流动规律,同时表明增加集液杯可以增加内部湍动,并起到很好的脱气作用。这些结果为其进一步合理设计反应器提供了理论依据。

王钰等^[16]基于双泡理论,建立了鼓泡浆态床反应器,并通过对多个反应器模型、双泡模型、全混模型、多级串联模型的适用性进行了对比分析。模拟结果显示,多级串联模型在一定的级数下能够近似模拟鼓泡浆态床中的反应结果,适用于探讨返混对反应的影响;双泡模型适合描述鼓泡浆态床中流体力学对反应的影响;全混模型适用于费托合成动力学行为的考察模拟。

纪仕飞^[17]结合 F-T 反应动力学,建立了鼓泡三相浆态床反应过程浓度场和温度场的数学模型。同时,通过模拟不同参数对反应的影响,为浆态床 F-T 反应器的工业放大设计、优化等提供了参考。

4 浆态床反应器在合成气转化领域的研究拓展

近年来,随着研究领域的拓展,除了 F-T 合成油外,浆态床反应器与合成气制二甲醚、合成气甲烷化、甲醇合成工艺过程的应用研究增多。

张俊峰等^[18]采用浆态床反应器,以 Zr 改性的 Ni/ γ -Al₂O₃ 催化剂,在 300 ~ 330℃ 的低温下进行了合成气的甲烷化反应。结果表明,在此温度下,CO 的转化率可达到 86.41%,甲烷选择性为 90.53%。

胡智力等^[19]建立了 10 万 t/a 二甲醚浆态床反应器模型,在 H₂:CO 为 1 ~ 2,反应压力 4 ~ 6 MPa,温度 230 ~ 300℃ 的条件下,模拟研究了这些反应条件对反应的影响,结果表明,在工业反应器设计中,应该适当提高反应温度、压力来改善反应性能,同时还要严格控制原料气中二氧化碳的含量。

陈振^[20]基于对二甲醚合成宏观反应动力学和颗粒沉降模型研究的基础上,建立了二甲醚浆态床反应器的数学模型,对反应器结构参数、温度、压力

等条件对转化率、选择性等系列指标的影响进行了模拟计算,结果表明,反应器直径 2.5 m、反应压力 5.0 MPa、反应温度 240℃ 为较优的条件。

专利 201010524311.X^[21]公开了一种焦炉煤气经浆态床反应器甲烷化合成天然气的工艺,其工艺流程如图 5 所示。焦炉煤气进入浆态床反应器中,与甲烷化催化剂反应,生成的混合气体经过气液分离器分离出气相产物,液相组分补充催化剂后返回到反应器中。优化的反应温度为 300 ~ 450℃,反应压力 1 ~ 6 MPa。该工艺流程合理,能耗低,且操作方便。

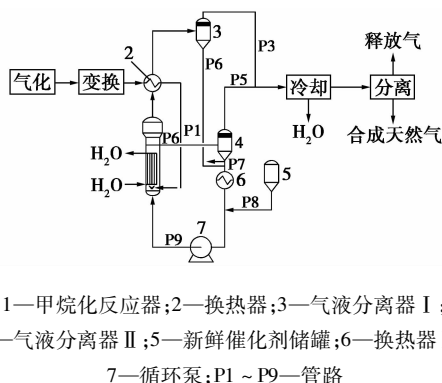


图5 浆态床煤制天然气甲烷化工艺流程图

王存文等^[22]在实验研究的基础上,建立了一套反应器直径 0.203 m,高 8.2 m 的浆态床甲醇合成的工业侧线,可以实现 1 000 h 的连续稳定运行,同时考察了温度、压力等条件对甲醇产率的影响,最后,还对催化剂失活、系统压降等工程问题进行了分析。

5 浆态床反应器在合成气转化领域的研究展望

浆态床反应器由于其自身的特点,在 F-T 合成、合成气制二甲醚、合成气甲烷化、甲醇合成等合成气转化领域都有一定的应用。

对浆态床反应器的改进研究有助于解决浆态床反应器存在的固液分离等方面的问题,而模拟研究则了解浆态床反应器的内部流体行为、影响反应的因素和反应器的放大效应提供了手段。相关领域的深入研究,将进一步促进浆态床反应器的改进和规模化。

参考文献

- [1] 王新华,王晨,白丽. 煤炭消费结构趋势分析与调控机制研究[J]. 煤炭经济研究,2014,34(11):53-57.

散相与连续相比、稳定剂的种类与浓度等。

Yasuda 等^[4]在悬浮聚合之前加入一个乳化的步骤,通过控制水相和油相黏度和用于乳化的玻璃珠的尺寸,可以得到粒径在 20 ~ 200 μm 较均一分散的聚甲基丙烯酸缩水甘油酯-乙二醇二甲基丙烯酸酯(PGMA-EDMA)微球。Trakulsujaritchok 等^[5]以 MgCl_2 、 NaCl 为稳定剂,正庚烷为致孔剂得到了粒径在 500 ~ 710 μm 的聚甲基丙烯酸缩水甘油酯-甲基丙烯酸羟乙酯-二乙烯苯(PGMA-HEMA-DVB)微球,实验中考察了搅拌速度、交联剂比例、致孔剂的种类及用量对粒径及微球形态的影响。Rahman 等^[6]以聚乙烯醇(PVA)为稳定剂,甲苯和正庚烷为致孔剂,考察了搅拌速度、交联剂及致孔剂比例对微球形态及孔特征的影响。在搅拌速度为 400 r/min,交联剂比例为 30% ~ 40%,致孔剂比例为 75% ~ 100% 时能得到粒径在 100 ~ 250 μm 、孔径达 400 nm 的聚甲基丙烯酸缩水甘油酯-三烯丙基异三聚氰酸酯-乙二醇二甲基丙烯酸酯(PGMA-TAIC-EDMA)微球。

1.2 种子溶胀法

种子溶胀法是由 J. Ugelstad 在 20 世纪 70 年代开发的一种制备单分散交联多孔微球的方法。该方法以乳液聚合法或分散聚合法得到单分散的微球为种球,用不溶于水的化合物如邻苯二甲酸二丁酯

(DBP)或氯代癸烷对种球进行活化,再加入单体、交联剂、致孔剂等进行溶胀聚合。这种方法所制备的微球除了具有单分散性好、交联度高、孔径大等优点外,还可以使用不同的功能单体并加以修饰得到不同用途的填料,因此,种子溶胀聚合法是目前制备 HPLC 聚合物微球最重要的方法。影响微球形态及粒径的因素主要包括种球的粒径、交联剂浓度、致孔剂种类及比例等。

Smigol 等^[7]首次以多步溶胀聚合制备了 PGMA-EDMA 微球,并就溶胀及聚合过程中的各个参数进行了详细考察,包括溶胀剂、致孔剂、交联剂的种类及比例。结果显示,以 DBP 为溶胀剂效果最好;随着交联剂 EDMA 浓度的增加,微球比表面积增大,在 60% 左右能达到平衡;随着致孔剂浓度的增加,孔径增大。Melany 等^[8]用一步溶胀制备了粒径为 5 μm 、比表面积为 107.3 m^2/g 的 PS-GMA、PS-GMA-EDMA 微球,并对影响微球形态的因素进行了考察,包括单体的浓度及 DBP 的用量。实验证明,随着单体浓度的增大,微球粒径增大,分布也变宽;不同有机相的溶胀能力为,EDMA $\geq$ GMA > DBP,其中 DBP 不仅具有溶胀能力,也是一种致孔剂。Horák 等^[9]以 0.7 μm PS 微球为种球,用多步溶胀制备了粒径为 4 μm 、孔体积为 3.23 mL/g 、比表面积为 104 m^2/g 的磁性大孔 PGMA 微球。Grama 等^[10]

(上接第 30 页)

- [2] 王辅臣,于广锁,龚欣,等.大型煤气化技术的研究与发展[J].化工进展,2009,28(2):173-180.
- [3] 立进,王磊,黄慧慧,等.费托合成工艺研究进展[J].石油化工,2012,41(12):1429-1436.
- [4] 吴昊,胡志海,聂红.低温 F-T 合成进展及技术对比[J].石油炼制与化工,2010,41(4):1-5.
- [5] 赵玉龙.浆态床 F-T 合成反应器的工程放大[J].化学反应工程与工艺,2008,24(5):461-467.
- [6] 杨涛,唐晓津,张占柱.费托合成浆态床反应器模型研究进展[J].过程工程学报,2012,12(6):1073-1080.
- [7] 许世峰,王斯民,李彩霞.F-T 合成浆态床反应器的研究进展[J].化工进展,2013,32(s1):1-5.
- [8] 孙启文.煤炭间接液化[M].北京:化学工业出版社,2012:156-164.
- [9] 姜少华.半水煤气一步法浆态床合成二甲醚中型实验装置的工程研究[D].太原:太原理工大学,2005.
- [10] 侯朝鹏,夏国富,李明丰,等.F-T 合成反应器的研究进展[J].化工进展,2011,30(2):251-257.
- [11] 钱炜鑫.钴基催化剂费托合成反应动力学及浆态床反应器数学模拟[D].上海:华东理工大学,2011.
- [12] 王洪学,石玉林,吕毅军,等.浆态床反应器:CN,201210180047.1

[P].2012-10-11.

- [13] 胡立峰,李大东,唐晓津,等.一种浆态床环流反应器及其应用:CN,201010522544.6[P].2010-10-28.
- [14] 孙予罕,廖波,刘小浩,等.一种浆态床反应器:CN,201310039758.1[P].2014-08-06.
- [15] 石战胜,翁力,门卓武,等.费托合成浆态床反应器的 CFD 模拟[J].化学工程,2014,42(2):55-60.
- [16] 王钰,樊伟,刘颖,等.费托合成鼓泡浆态床反应器模型化研究[J].燃料化学学报,2011,39(12):961-966.
- [17] 纪仕飞.浆态床费托合成反应器的数学模拟[D].上海:华东理工大学,2011.
- [18] 张俊峰,白云星,张清德,等.Zr 改性 Ni/ γ - Al_2O_3 催化剂用于浆态相合成气的低温甲烷化[J].燃料化学学报,2013,41(8):966-971.
- [19] 胡智力,刘殿华,房鼎业,等.浆态床合成气制二甲醚反应器数学模拟[J].化学反应工程与工艺,2010,26(3):193-197.
- [20] 陈振.浆态床合成气一步法制二甲醚反应宏观动力学及反应器数学模拟[D].上海:华东理工大学,2011.
- [21] 崔晓曦,李忠,张庆庚,等.一种焦炉煤气进行甲烷化合成天然气的工艺:CN,201010524311.X[P].2011-02-03.
- [22] 王存文,朱炳辰,百全,等.三相床甲醇合成新工艺工程开发研究[J].化学工程,2001,29(4):51-54. ■