

基于自吸式搅拌的液相催化加氢 模拟试验系统设计

崔觉剑, 赵建明, 邵洪根, 张文峰

(杭州原正化学工程技术装备有限公司, 浙江 杭州 310012)

摘要:建立了一套液相催化加氢模试系统,为工业化装置的设计提供实验数据,模试装置主反应器设计容积 20 L,压力 6.4 MPa,温度 300℃。系统主要由反应器、进料系统、采样系统、催化剂回收系统、加热系统、冷却系统、控制系统组成。该系统具有以下特点:主反应器采用杭州原正化学工程技术装备有限公司专利自吸式搅拌器,可提供较大的气液接触面积和反应速率;在线采样系统可以取得不含催化剂的样品;催化剂回收系统可进行催化剂的回收利用;PLC 控制系统可对反应温度、压力、氢气流量、冷却水流量、冷却上下水温度进行控制和记录。本模试系统能为液相催化加氢技术的工业化提供重要的动力学和热力学数据。

关键词:液相催化加氢;自吸式搅拌器;动力学;热力学;模试系统

中图分类号:TE624.43;TQ027.2

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2008)10-0061-03

Design of simulative system for liquid catalytic hydrogenation based on gas-inducing impeller

CUI Jue-jian, ZHAO Jian-ming, SHAO Hong-gen, ZHANG Wen-feng

(HangzhouYuanZheng Chemical Engineering Technologyand Equipment Co., Ltd., Hangzhou 310012, China)

Abstract: A simulative system for liquid catalytic hydrogenation is established and which provides data for industrial unit design. The volume of the reactor is 20 L, which can be used at pressure up to 6.4 MPa and temperature up to 300℃. The system is composed of a set of reactor, feeding system, sampling system, catalyst recovery system, heating system, cooling system and control system. The apparatus makes a feature of gas-liquid interfacial area and reaction rate which are effectively increased by using gas-inducing impeller, the sample obtained without catalyst; recycling catalyst by the catalyst recovery system; controlling and recording the reaction temperature, reaction pressure, hydrogen flow rate, cooling water flow rate, cooling water and cooling water return temperature by the PLC control system. The simulative system can provide important kinetic and thermodynamic data for the industrial application of liquid catalytic hydrogenation technology.

Key words: liquid catalytic hydrogenation; gas-inducing impeller; kinetics; thermodynamics; simulation system

近年来,我国催化加氢技术在开发、推广与使用上都有了重大突破,催化加氢一般生成产物和水,不会生成其他副产物(副反应除外),具有很好的原子经济性,使其在工业生产上具有较好的应用前景,是目前实验研究和技术开发的重要领域^[1]。

液相催化加氢是在液相介质中进行的加氢反应,一般采用固体催化剂,实质上为气-液-固三相反应。液相催化加氢不受被还原化合物沸点的限制,适用范围广,通过不回收气体来节能,并在反应器内产生较高的时空产率,经济上也较为合理^[2]。此外,液相催化加氢的设备具有较强的通用性,只要略加调整,便可用于生产不同的产品。

液相催化加氢中试规模实验数据的缺乏,已成

为液相催化加氢技术工业化的主要障碍之一,本文详细介绍了由杭州原正化学工程技术装备有限公司所设计、制造的近中试规模的液相催化加氢模拟试验(以下简称模试)系统,并对其取得的初步应用成果进行了肯定。

1 液相催化加氢模试系统设计

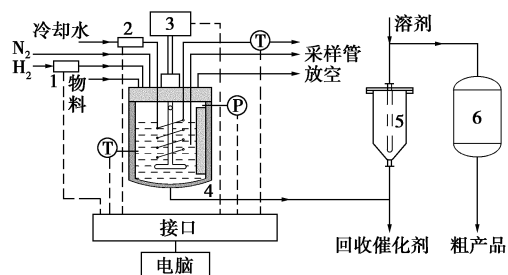
对液相催化加氢来说,在小试阶段,实验的重点是催化剂选择、催化剂制备、工艺条件优化等,可如何进行工程放大以实现工业化的问题困扰了许多研究者,因为工业上很难达到实验室尺度的动量传递、质量传递和热量传递。也许研究者经常碰到这样的问题:工业放大后反应时间到底是多少?瞬间反应

收稿日期:2008-06-23

作者简介:崔觉剑(1981-),男,硕士;赵建明(1969-),男,大学,高级工程师,主要从事液相催化加氢等气液搅拌反应设备及工艺研究,通讯联系人,0571-85022699,tech@mix.com.cn。

热和传热能力如何计算? 催化剂用量需要按小试比例投加吗? 采用哪种过滤设备更有效? 为解决这些问题, 笔者建立了模试装置, 旨在验证小试工艺, 并解决上述问题。

图 1 为所研制的液相催化加氢模试系统结构示意图。该模试系统设计压力 6.4 MPa、温度 300℃, 主要由 20 L 的反应器系统、催化剂过滤回收系统、PLC 控制系统等组成。其工艺流程为: 开启真空泵对釜内抽真空, 分别用氮气和氢气置换 2~3 次, 然后将预先配好的原料、溶剂及催化剂加入釜内完成投料; 加热导热油槽中的油到设定温度, 启动反应釜搅拌电机并开启导热油槽循环泵对釜内物料进行预热; 当釜温上升到设定温度后停止导热油加热和导热油循环泵, 打开氢气管路阀门, 氢气经质量流量计计量后进入反应器内, 釜压由氢气管路上的气动调节阀来控制; 当反应温度上升到设定值时, 启动冷却水调节系统, 向反应釜冷却盘管内通入经流量计计量的冷却水, 通过控制冷却水管路上的气动调节阀来控制冷却水流量, 从而使釜内温度稳定地维持在某一设定值, 冷却水进、出水温度由安装在进水管路上的温度计进行在线测量; 反应过程中, 取样管路可在带压条件下取得不含催化剂的液相样品。反应结束后, 利用釜内余压使釜内料液经过催化剂过滤器, 过滤下来的催化剂用溶剂反冲洗后回收利用, 反应产物和溶剂则进入产品储罐进行后续处理。



1,2—流量计;3—搅拌电机;4—反应釜;5—过滤器;6—滤罐

图 1 液相催化加氢模试系统

1.1 主反应器系统

反应是液相催化加氢的核心, 催化剂以固态存在于反应体系, 这类反应是复杂的气、液、固三相反应体系(甚至有些反应液相本身就互不相溶), 其难点是要求反应器中同时实现三相均匀分散, 对反应器的改进也主要是基于如何提高三相均匀分散这一点。反应器系统主要有组合浆、循环式反应器和自吸式搅拌器等几种。组合浆已被广泛应用于液相催化加氢中^[3], 一般上层为径流浆, 用于气体分散; 下

层为轴流浆, 用于固体悬浮。但是, 这种反应器中大量未反应的氢气聚积在反应器内的上部空间, 严重影响了反应速率和效率。为改善这些缺点, 研究者又开发了一种循环式反应器^[4], 这种反应器通过泵使气、液、固三相在釜内不断循环接触, 从而提高相接触面积, 加快反应速率, 但这类反应器对催化剂的强度、耐磨损性能要求比较严格, 且需额外的循环设备, 能耗也显著上升^[5]。

自吸式搅拌器则可以避免上述缺点。其结构见图 2, 自吸式叶轮由一根空心轴和带 2 个圆盘的涡轮搅拌器组成, 空心轴上端开有小孔。当自吸式搅拌器以一定速度旋转时, 高速运行的叶轮使 2 圆盘间形成负压, 反应器内液面上方的气体由空心轴上端小孔处吸入, 并由下端圆盘间小孔喷出。这样, 不用额外增加设备, 通过对搅拌器本身进行特殊设计就能将反应器内液面上的氢气重新吸入液相并分散, 提高了气、液接触面积^[6]。同时, 搅拌轴下端的轴流浆能将固体催化剂均匀地分散在反应器内, 从而在整个反应器内实现相际间的均匀接触, 获得高的反应速率, 本模试系统搅拌器的设计正是采用了这一思想。

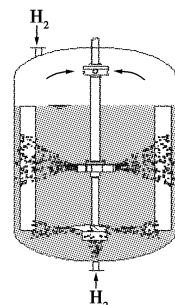


图 2 自吸式反应器

1.2 采样系统

在加氢实验中为了跟踪反应物、产物的浓度随时间变化规律, 需要在反应过程中在线采样, 加氢反应通常在高温、高压下进行, 物料又含有粉末状固体催化剂, 这给在线采样带来一定的困难^[7]。经过研究, 笔者在反应釜上安装了一套在线采样装置, 可方便、安全地在反应过程中采集到不含固体催化剂的液相样品。采样管路上依次装有高压球阀、催化剂过滤器、氢气反吹管路、减压阀和低压球阀。采样方法: 先打开高压球阀, 开氢气反吹管路中的氢气反吹采样管路, 以消除混合死区中的物料对样品的影响, 接着料液在釜内氢压的作用下被压入采样管路, 经过滤器后, 不含催化剂的液相样品经减压阀减压后流入采样器中, 采样完成后, 关低高压球阀, 开氢气

反吹管路使被过滤器截留下来的少量固体催化剂返回到釜内进行反应,最后关紧高压球阀完成一次采样。

1.3 冷却系统

许多加氢反应放热量都很大,因此换热能力成为评价反应釜生产能力的一个重要影响因素,特别是当装置大型化后这一问题变得更加突出,反应热数据的缺乏使得工厂中往往只能采用多个小釜的叠加来提高生产能力,增加了装置和操作成本。

采用自吸式搅拌器的加氢反应器,由于反应速率的提高,使单位时间放热量也急剧增加,因此,解决反应釜的传热问题也是这种设备的难点^[8]。该模试系统冷却水管路上的冷却水流量和温度测量装置可测定瞬间反应热和总反应热,并结合氢气的瞬间流量计算瞬间反应速率,为工业装置放大后换热系统的设计提供可靠的原始数据。通过传热计算确定充足的换热能力,确保反应温度可控。

1.4 控制系统

压力和温度控制在液相催化加氢过程中起着十分重要的作用,由于过去对压力和温度控制常采用手工操作,当氢气压力下降到一定范围后,补充氢气压力至设定值,如此反复来进行压力控制,造成反应压力的波动。通过手动调节冷却水流量控制釜内反应温度在设定值,由于反应过程放热量随时间的变化而不同,这种操作很难保证釜内温度精度,实验的科学性难以保证。

该模试系统采用 PLC 控制系统对釜内的压力、温度进行自动控制,在减少实验操作人员劳动强度的同时,真正做到了实验在恒压、恒温条件下进行,保证了实验的科学性和准确性。进气管路上安装氢气质量流量计可给出整个反应过程的耗氢情况,当加氢反应开始后,反应釜内的气体压力减少,氢气会经过流量计不断补充到釜中以保持恒定反应压力。借助质量流量计实现了整个过程中反应耗氢速率的在线观测,每一时刻的加氢速率和最终的耗氢量都可以通过流量计直观的反应出来,通过流量计显示的瞬时加氢速率数值,也可以判断反应的开始和结束,从而在整个过程中能很好的观测到加氢反应情况。冷却水管路的水流量计和冷却水进出水管路的温度计可对总反应热进行准确计量,得到催化加氢的反应热数据,为冷却系统设计计算提供了重要的基础数据,确保反应温度可控。电脑数据采集系统可对氢气质量流量计、水流量计和温度计上的数据进行实时动态采集,可方便、快捷地进行数据整理、分析。

1.5 催化剂回收系统

液相催化加氢一般都采用固体催化剂,有些还是贵金属催化剂,催化剂成本较高,反应结束后必须对催化剂进行分离回收,以保证产品中不含催化剂,降低生产成本。工业装置中有多种分离方法,该模试装置因催化剂用量少,且无需多次重复试验,故采用了微孔烧结管过滤器,设计的过滤元件可方便进行更换与清洗,以满足不同催化剂的回收要求。

2 液相催化加氢的安全问题

对于液相催化加氢来说,安全问题显得尤为重要,其安全风险来源于反应及装置本身,主要包括:反应介质为易燃、易爆的氢气和溶剂;高活性催化剂在加料和过滤中遇空气容易自燃;反应条件一般为中、高压操作;强大的反应热导致温度的可控性降低;某些反应器设计采用底部进气,使含催化剂的物料从进气管返回氢气管道和系统,埋下安全隐患;带压取样的安全性。

该模试系统可验证小试工艺,并计算反应速率、总反应热和瞬间最大反应热,为工业装置的设计提供计算依据,例如,通过计算瞬间最大反应热,可用于确定反应器所需要最小传热面积,使反应变得可控;由过滤器和减压阀等组成的取样装置,保证了在线取样工作的安全性;采用顶部进气消除了含催化剂的液体物料倒流引起的危险;催化剂一般为一次加入,在某些特殊工艺中,催化剂需要分批加入,如何使高活性催化剂在高温、高压下安全的补加到釜内是个难题,工业上可采用增设催化剂高位槽,并与反应器气相平衡后便可实现催化剂的安全补加;催化剂的回收也是加氢工艺的一个重要部分,由于加氢催化剂活性高,在空气中容易自燃,在部分过滤回收系统中还需配置安全过滤器和催化剂失活系统。

3 模试系统的应用

利用该模试系统,该公司已成功为一些客户进行了试验,证明了该模试系统的可操作性。例如某客户进行由双键催化加氢合成植物酮的实验研究,原工业化生产时间为 14 h,1 L 釜内的小试反应时间为 8 h,实验目标为在保证反应物 2 在产物中质量分数小于 0.5% 的前提下尽量缩短反应时间,在某个工艺条件下,在线跟踪反应物、产物的浓度随时间变化的关系如图 3 所示。

(下转第 65 页)

物快速生长期。因此,反应系统至少有2个反应釜:诱导反应釜和主反应釜,实现将诱导反应和快速结晶反应分离控制,便于有效制备天然气水合物。

NGH的原始组分是水和天然气,通常含有质量分数15%的气体和85%的水,即天然气、水质量比为1:6。净化后的气体通过压缩后,进入反应容器中,以维持反应所需要的工作压力,但是考虑到压力越高越有利于水合物的生成,故适当提高反应器内的压力,然而,压力又不能太高,这一方面是考虑到安全生产问题,二是考虑到增压要增加成本^[5],综合考虑将反应容器的工作压力定为5 MPa。由于表面活性剂能有效降低水-气界面的界面张力,而且不含电负性很强的氧原子^[6],所以水中表面活性剂各离子的存在可以增强水分子之间的氢键力,增快气体分子进入水气界面层的速率,因此原始水中需加入一定量活化剂。

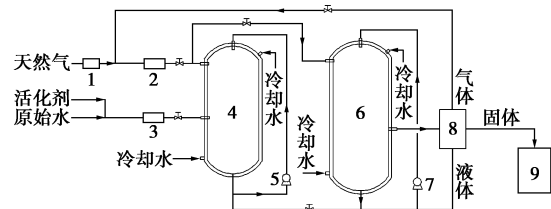
NGH水合反应是放热过程,快速传导热量是反应顺利进行的重要保证,必须设置恒温系统。冷却水通过诱导反应釜和主反应釜的内外壁通道,可实现将水合反应放出热量的有效移除。根据现场应用情况,选用夹套式壁外冷却结构的反应釜,冷却介质为制冷系统提供的水。因为冷却系统提供的水温一般低于室温(25℃),所以釜体夹套外应用绝热材料进行包装。

诱导反应釜中雾化水滴与气体充分接触,形成含有大量晶核的历史水;历史水进入主反应釜中,通

过雾化,水合物会大量、快速形成。从主反应釜出来的含有水合物、气体、水的混合物料进入三相分离器,分离出的少量纯水由分离器下部引出,由于这部分水有一种保持晶体结构的趋势,重新循环后进入反应釜;对分离出的气体进行回收,重新循环利用;分离后得到的大量水合物进入冷冻储罐。试验结果表明:储存在冷冻条件下的样品能够保持稳定,一般设置冷冻罐的储存温度为-15℃。

1.2 工艺流程确定

多反应釜喷雾强化天然气水合物连续制备装置,由供应系统、雾化系统、冷却系统、分离系统、控制系统组成(见图2)。

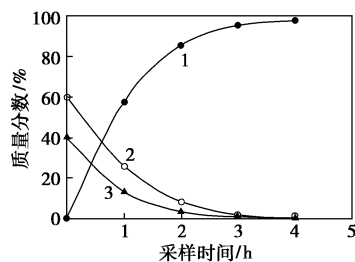


1—净化设备;2—稳压缓冲罐;3—换热器;4—诱导反应釜;
5,7—柱塞泵;6—主反应釜;8—分离器;9—冷冻储罐

图2 喷雾强化连续制备天然气水合物工艺流程图

天然气通过净化设备,吸收少量的 H_2S 、 CO_2 、 N_2 、He等有害物质,再经压缩机增压到设定的水合物形成压力条件后,通入到诱导反应釜和主反应釜中;将水合反应所需的原始水和活化剂通入诱导反应釜中;开启冷却水循环系统,将两反应釜中的天然气

(上接第63页)



1—产物;2—反应物2;3—反应物1

图3 产物及反应物含量随时间变化的关系

由图3可见,该模试系统可以很好对反应进程进行监测。实验结果表明:采用自吸式搅拌器后,反应在4 h后反应物2的质量分数仅为0.2%,达到了客户的要求,和原工艺相比,大大缩短了反应时间,提高了时空产率。该模试系统除用于液相催化加氢试验研究外,还可用于其他各种气、液反应条件下的试验研究。

参考文献

- [1] 徐善利,陈宏博,李树德.催化加氢还原芳香硝基化合物制备芳胺的技术进展[J].精细石油化工,2006,23(4):58-61.
- [2] 童孟良.骨架镍液相催化加氢制甲基丁基甲醇[J].石油化工,2006,35(7):661-664.
- [3] 沈春银,陈剑佩,张家庭,等.气液两相机械搅拌釜中翼型组合桨持气特性[J].化学工程,2004,32(1):23-27.
- [4] Van Dierendonck L L, Zahradnik J, Linek V. Loop venturi reactor: A feasible alternative to stirred tank reactors? [J]. Ind Eng Chem Res, 1998, 37(3):734-738.
- [5] 刘国庆.精细化工中的气-液-固加氢反应器[J].浙江化工,2004,35(3):20-21.
- [6] 赵建明,黄宣东,冯连芳,等.高效自吸式气液搅拌装置:中国,2649170Y[P].2004-10-20.
- [7] 陈小鹏,王琳琳,韦小杰,等.松香催化加氢实验装置的研究[J].广西大学学报:自然科学版,2004,29(2):161-164.
- [8] Fierz G, Forschner P, Landert J P, et al. Apparatus for gas-liquid reactions: US, 5478535[P]. 1995-12-26. ■