

催化剂分段装填多孔质膜反应器的 实验研究

张克铮

(辽宁石油化工大学石油化工系, 辽宁 抚顺 113001)

摘要:提出一种新型双重圆管膜反应器结构,其中内管采用 Vycor 玻璃膜。为了增加膜面积,同时减轻扩散阻力,改善氢的透过性,催化剂不是充满环隙而是在膜的两端反应器的环隙中分段填充。以异丙醇脱氢生成丙酮为反应体系,在低温范围(150~200℃)对这种结构进行了实验研究。结果表明,反应转化率不仅较之环隙内充满催化剂的传统膜反应器有了很大提高,而且还大幅度突破了平衡转化率。

关键词:膜反应器;多孔质玻璃膜;异丙醇;脱氢

中图分类号:TQ052

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2003)10-0031-04

Study on a modified porous membrane reactor with catalyst split-packed in the subsections

ZHANG Ke-zheng

(Department of Petroleum Chemical Engineering, Liaoning University of Petroleum Chemical Technology,
Fushun 113001, China)

Abstract: A membrane reactor with double tubular equipped with a porous Vycor glass tube as inner tube and with catalyst packed in the annular part between the inner and outer tubes was put forward. In order to increase the area of membrane and at the same time decrease the diffuse resistance and improve the permeability of hydrogen, the catalysts were packed in the subsections of both ends in the reactor. This reactor was tested with experiment by using dehydrogenation of the isopropanol (IPA) at a low temperature (150-200℃). The conversion of the presented reactor was not only much higher than that in the conventional porous Vycor glass reactors, in which the catalysts were packed fully, but also much higher than the equilibrium conversion.

Key words: membrane reactor; porous Vycor glass; isopropanol; dehydrogenation

目前气相无机膜反应器大致可分为溶解扩散型膜反应器和努森扩散型多孔质膜反应器。以钯膜为代表的溶解扩散型膜反应器因具有高选择性,其中代表性的研究有异丙醇脱氢反应^[1]、环己烷脱氢^[2]、异丁烷脱氢反应^[3]等。但钯膜反应器因透过量小、价格高、耐久性差,应用受到限制。以 Vycor 玻璃膜为代表的努森扩散型多孔质膜反应器虽然选择性不高,但透过量较高、价格低、耐久性高,如 Trianto 等^[4-6]采用改进的膜反应器 MPMR (Modified Porous Membrane Reactor) 对异丙醇脱氢反应进行了研究,取得了一定效果。

普通的膜反应器大都由双重圆管构成,按催化剂的填充方式可以分成内管填充型和环隙填充型两种。环隙填充型膜反应器因外管直径的改变相对容易,可方便地调节催化剂量。利用这一特征可进行优化设计,使脱氢速度和反应速度匹配。但是伴随外管直径的增大,与反应相应的膜面积就减少了,同时由于催化剂床层厚度的增加使得氢的扩散阻力加大,结果导致膜反应器的效率低下。Goto 等^[7]为了减轻沿半径方向传质和传热的阻力,提出了在环隙填充型钯膜反应器的催化剂床层中设置折流板的设想,并以环己烷脱氢为反应体系进行了计算机模拟,

收稿日期:2003-07-21

作者简介:张克铮(1957-),男,硕士,教授,主要从事化工传递方面的研究,0413-6650389,kezhen0081_cn@sina.com。

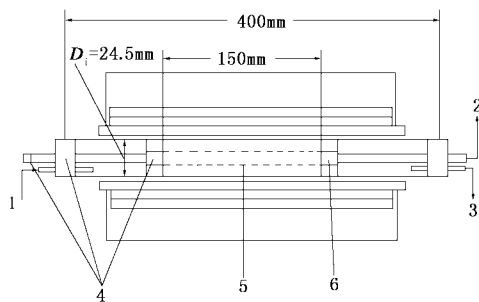
取得了较好的效果。

笔者提出了一种新的膜反应器结构,将催化剂分段填充在膜管两段的环隙中,构成了分段填充型膜反应器。这种结构将反应和分离连续进行的过程改为分级进行的过程,不仅改善了反应和分离的匹配,同时也避免了催化剂和膜表面的直接接触,防止了催化剂对膜的损伤,减轻了膜表面的污染。对于传统的钯膜反应器,为了避开催化剂和膜的接触可以将钯膜镀在膜管的另一侧,但那样会增加氢的扩散阻力。为此采用分段填充的多孔质膜反应器,以异丙醇(IPA)脱氢生成丙酮为反应体系进行了实验研究,用以证明使用这种膜反应器结构的可行性。

1 实验

1.1 实验装置

图 1 为新型膜反应器(NPMR)的结构示意图。这种新型膜反应器与普通的膜反应器(CPMR)相同也是套管结构,外管为 Pyrex 玻璃管(外径 27 mm,内径 24.5 mm,长 400 mm),内管作为透过膜采用多孔质 Vycor 玻璃管(外径 10.25 mm,壁厚 1.125 mm,长 50~150 mm)。所不同的是对于相同的催化剂量, NPMR 的膜管较 CPMR 的要长,催化剂分段填充在膜管的两端。另外,当内管换成普通的玻璃管后 CPMR 就变成了普通的固定床反应器(FBR)。催化剂采用 N.E. Chemcat 公司的 Cu-Cr 催化剂。反应物由微量进料器进入蒸发器气化,然后进入膜反应器外管反应。在外管和内管的出口分别设有冷凝器收集流出物。



1—反应物入口;2—透过物入口;3—生成物入口;
4—Vycor 橡胶;5—Vycor 多孔质玻璃管;6—催化剂

图 1 装置图

1.2 实验条件和分析方法

NPMR 的膜长 L 采用 3 种: 50, 100, 150 mm; 催化剂填充量 W 使用 4 种: 6, 10, 20, 40 g; CPMR 的膜长与催化剂量(10, 20, 40 g)相对应分别为 25, 50, 100 mm; 异丙醇进料速率 F 按以下 3 种改变: 1.0, 1.5,

2.4 mmol/min。温度范围为: 150~200℃。为了强化氢的扩散,在透过侧使用了 20.5 kPa 的真空气度。反应物异丙醇、生成物丙酮以及副生成物用气相色谱进行分析。

2 实验结果

2.1 透过系数

根据 Fick 定律,透过速率可由下式计算:

$$J_i = -\Phi_i \frac{dp_i}{dx_i} = -\Phi_i \frac{\Delta p}{\delta} \quad (1)$$

式中 J_i 为透过速率, Δp 为分压差, δ 为膜的厚度, Φ_i 为透过系数。

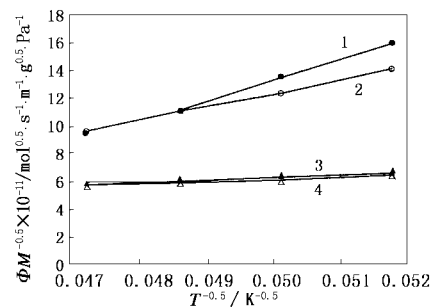
对于本实验来说,可以认为氢的透过主要是基于努森扩散。根据努森扩散的理论,透过速率可由下式计算:

$$J_i = -\frac{4d_p \epsilon}{3\tau \sqrt{2\pi R T M_i}} \frac{dp}{dx} \quad (2)$$

由(1)、(2)两式可得:

$$\Phi_i = -\frac{4d_p \epsilon}{3\tau \sqrt{2\pi R}} \cdot \frac{1}{\sqrt{M_i}} \cdot \frac{1}{\sqrt{T}} \quad (3)$$

由式(3)可知,如满足努森扩散, $\Phi_i M_i^{0.5}$ 和 $T^{-0.5}$ 应是直线关系。图 2 是透过系数的实验结果。由图 2 可知,在本实验的温度范围内氢气和氮气基本上满足努森扩散的规律,但异丙醇和丙酮却偏差较大。随着温度的上升,氢和异丙醇的透过系数比在 2.6~3.4、氢和丙酮的透过系数比在 2.2~3.4,较之努森扩散的理论值 5.5 和 5.4 低。这是因为像异丙醇和丙酮这样的吸附性气体在低温范围受表面扩散的影响较大^[8],所以透过系数比努森扩散理论值高。但随着温度的升高,异丙醇和丙酮的透过系数下降,努森扩散的影响渐渐增大。故从温度的角度来看,多孔质无机膜反应器最好在高温下使用。



1—丙酮;2—IPA;3—N₂;4—H₂

图 2 透过系数实验

2.2 膜长不同时的比较结果

图 3 给出了膜长不同时 3 种膜反应器异丙醇转

化率的比较结果。实验条件如下: 催化剂量 W 为 10 g; 进料速率 F 为 1.0 mmol/min; NPMR 的膜长 150 mm、CPMR 的膜长相应为 25 mm。

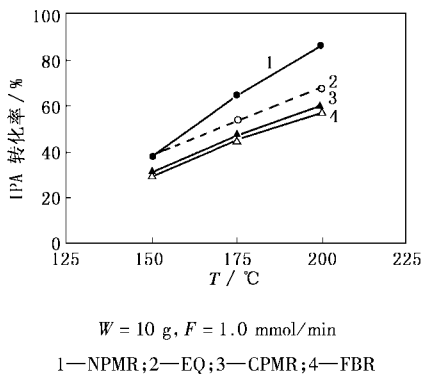


图 3 膜长不同时的对比

对于 CPMR, 因为膜面积很小, 加之催化剂床层的扩散阻力使得氢的透过量很少, 反应转化率只比普通的 FBR 略高, 没能突破平衡转化率。

而对于 NPMR, 由于膜面积增大了 6 倍, 且催化剂装填在膜的两端, 降低了扩散阻力, 使得氢的透过量增大。反应转化率不仅大大超过 CPMR, 而且也超过了平衡 (EQ) 转化率。在 200℃ 时转化率可达 85%, 冷凝产物中丙酮的摩尔分数达到了 81%, 而 200℃ 时的平衡转化率仅为 67%。

2.3 膜长相同时的比较结果

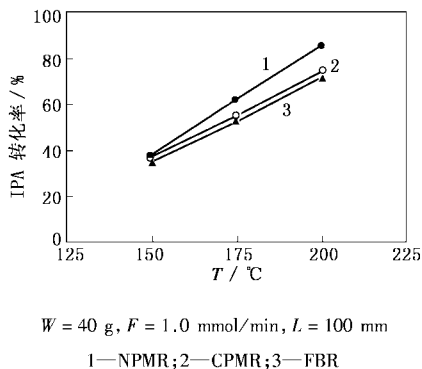


图 4 膜长相同时的对比

为了进一步证明 NPMR 优于 CPMR, 需要完全等同的实验对比, 即消除膜长的影响, 在催化剂量和膜长都相同的情况下进行对比实验。由于膜管过短不便于进行比较, 故采用了 100 mm 的膜长, 对于该膜管长度的 CPMR 正好装填了 40 g 催化剂, 而 NPMR 则在膜的两端各装填 20 g 催化剂, 透过侧真空度仍然是 20.5 kPa。异丙醇转化率的实验结果如图 4 所示, 可见 NPMR 仍然明显优于 CPMR。这是因

为在传统的膜反应器中, 沿半径方向催化剂床层将产生不可小视的传质和传热阻力。在 NPMR 结构中, 由于膜表面没有催化剂, 使得氢向膜表面扩散的阻力下降 (即沿半径方向的传质阻力下降), 改善了氢的透过性, 从而提高了主反应的转化率, 从另一角度说明这种结构的膜反应器是有效的。

2.4 膜长和温度的影响

图 5 所示的是催化剂量为 10 g 的情况下, 针对 NPMR, 膜长分别为 50、100、150 mm 时的实验结果, 显然异丙醇转化率随着膜长的增大而增加。此外, 综合图 3 至图 5 还可以看出转化率随温度变化线的斜率 NPMR 较 CPMR 和平衡线的都要高, 也就是说从转化率角度看温度越高膜反应器 NPMR 的效果越好。其原因正像前面提到的那样, 随着温度的上升, 异丙醇和丙酮的表面扩散影响将减轻, 系统的扩散趋向于努森扩散, 导致氢与二者的透过比上升。

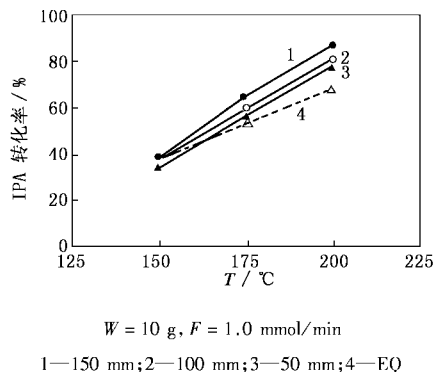


图 5 膜长对异丙醇转化率的影响

2.5 W/F 的影响

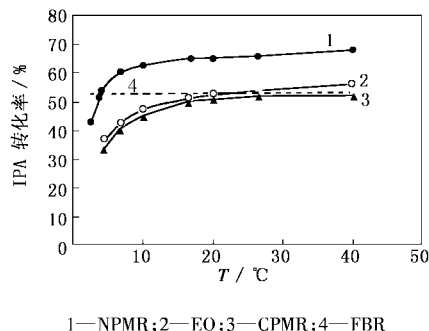


图 6 不同反应器 W/F 对 IPA 转化率的影响

这里以催化剂量 W 与进料速率 F 的比值作为二者的综合影响因子进行了实验考察。其中 NPMR 的膜长 150 mm。图 6 所示的是 3 种反应器在 175℃ 的条件下 W/F 对异丙醇转化率的影响。可见在本实验的全部范围 ($W/F = 3 \sim 40$), NPMR 的转化率都

大大超过了 CPMR 和 FBR, 在其他温度下也得到了相同的结果。

图 7 是在不同的温度条件下 NPMR 的冷凝产物中丙酮的浓度与 W/F 的关系。由图可知在 150℃ 时由于几乎没有副产物, 丙酮的浓度随着 W/F 的上升而增加。但温度升高后由于副产物的出现, 随着 W/F 的上升丙酮浓度先升后降出现极大值, 也就是说可以用 W/F 因子作为膜反应器优化设计的一项重要指标。这一因子本质上主要体现了反应时间的影响, 在极值点附近说明主反应与副反应相比处在一个最合理的区域。对于本实验, 温度在 175℃ 和 200℃ 时 W/F 的最佳值分别在 15 和 10 ($\text{g}\cdot\text{min}/\text{mmol}$) 附近。

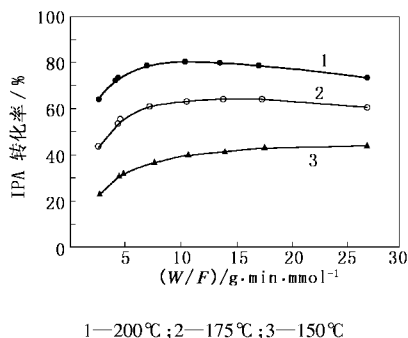


图 7 不同温度 W/F 对产物中丙酮浓度的影响

2.6 关于副产物

实验中主反应为:



副反应为丙酮缩合生成 4-甲基戊酮:

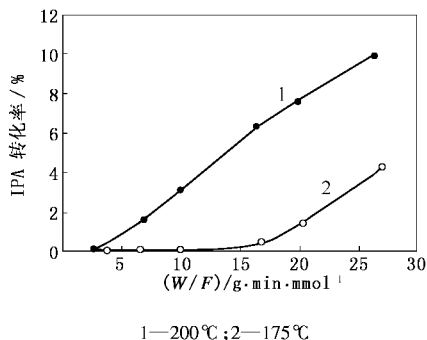
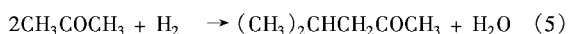


图 8 W/F 对副产物的影响

图 8 为关于副产物的实验结果。由实验结果可知副产物的主要影响因素是温度、催化剂量和供给流速。通过选择适当的操作条件可以控制副产物的生成, 显然 W/F 的最佳值就是这样一个控制条件。

3 结语

从膜反应器的实用化角度考虑, 提出了催化剂分段填充的新型膜反应器 NPMR, 将传统膜反应器中反应和分离连续进行的过程改为分级进行的过程, 并以异丙醇脱氢为反应体系进行了实验研究, 得到以下结论。

(1) 这种新结构的膜反应器不仅可以自由增大膜面积, 提高透过量, 通过同比试验可知即使在膜面积相同的情况下, NPMR 也优于 CPMR, 说明该结构的另一个特点是可以大大减轻了沿半径方向催化剂床层对扩散产生的阻力, 从而使得反应和分离更好地匹配。

(2) 虽然与传统的膜反应器相比, 这种结构会使得膜反应器的体积变大, 但从另一角度来看, 由于这种结构催化剂和膜不直接接触, 带来的好处是可以防止催化剂对膜的损伤和污染, 大大延长了膜的使用寿命, 如果将膜反应器设计成分体结构可以使膜反应器的维护变得十分便利。

(致谢: 本工作为作者于 2001~2002 年作为国家公派访问学者在日本完成的, 东京农工大学的国眼孝雄教授给予了很多帮助, 在此表示衷心感谢!)

符号说明

F —进料速率, mmol/min	J_i —透过速率, $(\text{mol}\cdot\text{m}^2)/\text{s}$
R —气体常数 ($= 8.314$), $\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$	Φ_i —透过系数, $\text{mol}/(\text{s}\cdot\text{m}\cdot\text{Pa})$
T —温度, K	dp_i —分压差, Pa
W —催化剂量, g	dx_i —扩散距离, m
Δp —分压差, Pa	δ —膜厚, m
D_i —反应器内径, mm	ϵ —膜的空隙率
d_m —膜内径, mm	d_p —膜孔直径, m
d_{out} —膜外径, mm	τ —曲折因子
M_i —分子质量, g/mol	

参考文献

- [1] Mikhalenko N N, Khrapova E V, Gryaznov V M. [J]. Kinet and Catal, 1986, 27: 125 - 128.
- [2] Itoh N. [J]. AICHE J, 1987, 33: 1576 - 1578.
- [3] Matsuda T, Koike, Kubo N, et al. [J]. Appl Catal A, 1993, 96: 3 - 13.
- [4] Kokugan T, Trianto A. Catalytic Reactor with Porous Membrane: Apparatus and Procedure for Chemicals Production [P]. H11 - 344378, 1999.
- [5] Trianto A, Wang Linqiao, Takao Kokugan. [J]. J Chem Eng Japan, 2001, 34: 1065 - 1068.
- [6] Trianto A, Kokugan T. [J]. J Chem Eng Japan, 2001, 34: 199 - 206.
- [7] Goto S, Tagawa T, Itoh H. [J]. J Chem Eng Japan, 2000, 26: 637 - 642.
- [8] Yamasaki A, Inoue H. [J]. J Chem Eng Japan, 1989, 15: 998 - 1005. ■