



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107999016 A

(43)申请公布日 2018.05.08

(21)申请号 201610965579.4

(22)申请日 2016.10.28

(71)申请人 中国石油化工股份有限公司

地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街
22号

申请人 中国石油化工股份有限公司石油化
工科学研究院

(72)发明人 徐润 牛传峰 胡志海 夏国富
侯朝鹏 田鹏程 孙霞

(51)Int.Cl.

B01J 19/24(2006.01)

C10G 2/00(2006.01)

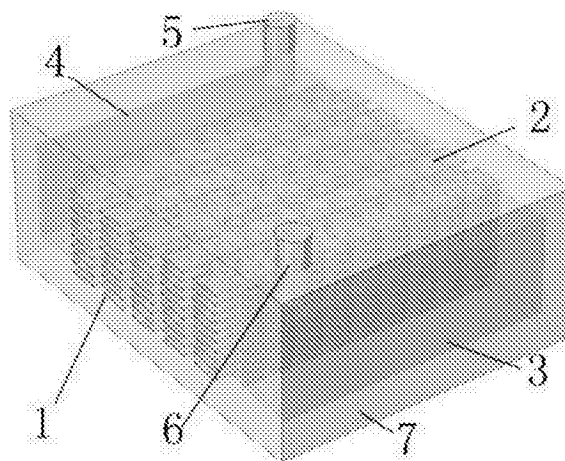
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54)发明名称

一种具有三维通道结构的反应器及其应用

(57)摘要

本发明公开一种具有三维通道结构的反应器及其应用,该反应器由立体交错的反应通道和流体通道组成,反应通道为直线型通道,流体通道为具有更好的流体分布和强化传热形状,流体通道通过内部的流体对反应通道进行加热或冷却。本发明的反应器可以用于过程强化的催化反应过程,例如加氢反应、氧化反应、硝化反应等。本发明的反应器结构形式具有设计简单,加工容易、模块化结构的特点,可以解决现有技术中流体分布均匀度差、反应器温度梯度大的缺点。



1. 一种具有三维通道结构的反应器,其特征在于,该反应器包括反应通道、流体通道、流体入口分布腔和流体出口收集腔,所述反应通道为直线型通道,所述流体通道为非直线型通道, n 个平行反应通道构成单个反应通道层, m 个平行流体通道构成单个流体通道层, x 个反应通道层和 y 个流体通道层组成交错的三维通道结构,其中 n 为5-10000, m 为5-10000,其中 x 为1-10000, y 为2-10000,流体通道的入口与流体入口分布腔相连,流体通道的出口与流体出口收集腔相连,所述的三维通道结构的反应器中,单位体积内的所有通道面积之和为 $500\text{m}^2/\text{m}^3$ - $10000\text{m}^2/\text{m}^3$ 。

2. 按照权利要求1所述的反应器,其特征在于,所述的三维通道结构的反应器中,单位体积内的所有通道面积之和为 $500\text{m}^2/\text{m}^3$ - $5000\text{m}^2/\text{m}^3$ 。

3. 按照权利要求1所述的反应器,其特征在于,所述的反应通道的最小边长为10-1000微米,优选为100-800微米。

4. 按照权利要求1所述的反应器,其特征在于,所述的流体通道是强化传热的非直线型形状设计。

5. 按照权利要求1或4所述的反应器,其特征在于,所述的流体通道的最小边长为10-1000微米,优选为100-800微米。

6. 按照权利要求1所述的反应器,其特征在于,所述相邻的反应通道和流体通道的中心轴间的垂直距离为10-10000微米,优选为100-8000微米。

7. 按照权利要求1所述的反应器,其特征在于,所述的三维通道结构的反应器内,总流体通道面积与总反应通道面积之比为0.5-3.0。

8. 按照权利要求1所述的反应器,其特征在于,所述的三维通道结构的反应器内,总流体通道面积与总反应通道面积之比为1.0-2.0。

9. 按照权利要求1所述的反应器,其特征在于,所述反应通道内装填催化剂,催化剂粒径为反应通道最小边长的 $1/10$ - $1/2$ 。

10. 按照权利要求1所述的反应器,其特征在于,所述反应通道内涂覆催化剂,涂覆的催化剂层厚度为反应通道最小边长的 $1/10$ - $1/2$ 。

11. 按照权利要求1所述的反应器,其特征在于,所述的三维通道结构的反应器由钢、钛、合金、铜或玻璃制成。

12. 按照权利要求1所述的反应器,其特征在于,所述的三维通道结构的由平面结构堆造;或者采用3D制造技术进行浇筑。

13. 一种权利要求1-12反应器的应用方法,其特征在于,在反应器内使用铁基、钴基、钨基费托合成催化剂,将氢气和一氧化碳转化为烃类,反应条件为:操作压力1.0-5.0MPa,反应温度150-300℃,合成气原料与催化剂的体积比为1000-60000, H_2/CO 进料摩尔比0.5-3.0。

14. 按照权利要求13所述的方法,其特征在于,反应条件为:操作压力2.0-4.0MPa,反应温度190-250℃,合成气原料与催化剂的体积比10000-30000, H_2/CO 进料摩尔比1.0-2.5。

15. 按照权利要求13所述的方法,其特征在于,所述的流体通道内流动有用于热交换的介质,选自导热油、水、蒸汽、氢气、氮气中的一种或几种。

一种具有三维通道结构的反应器及其应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种反应器,更具体地说,是一种具有三维通道结构的反应器,适用于需要改善传质、传热限制的反应过程。

背景技术

[0002] 微米通道反应器是一种单元反应界面在微米级别的反应器结构,与常规反应器相比,微米通道反应器有以下特点:(1)比表面积大,可以缩短反应所需停留时间;(2)强化传热过程,使得化学或化工反应可以几乎在等温的条件下反应,避免了反应过程中的飞温;(3)强化传质过程,在微通道内流体以微米级厚度的薄层相互接触,传质过程主要是分子间扩散,传质速率得到强化;(4)良好的安全性和可控性;(5)易于放大,由于微反应器结构的模块化,可由数量叠加实现直接放大,推进实验室成果的实用化进程。随着近些年精密加工技术的进步,微米通道反应器已经成为化学工程的一个新方向和研究热点。

[0003] 在现有技术中,有关微米通道反应器设计有很多,基本结构为上下密封板和微通道板以及连接件。例如CN103418321B公开一种层叠型微通道反应器,反应器由上盖板、第一反应板、第二反应板、下盖板组成,两块反应板交替叠置可根据需要设置多组,并采用一个进口两个出口的设计,具有较高的反应均匀性,反应效率高,流体压力损失小的特点。其缺点是流体的分布特别是多层反应板之间的流体分布没有考虑,容易产生流体偏流。

[0004] CN101733056B提出一种撞击流微通道反应器,在微通道平板上刻制有条形用于物料对撞的纵向通道或微孔式通道,在纵向通道的两侧刻制有一条或者多条横向微通道,通道与流体入口和出口相连,解决了微通道反应器流场分布不均的问题,实现了反应的高度均匀性。但不足之处是通道设计复杂,微孔会造成流体压力损失。

[0005] CN100529020C公开了一种用于费托合成的微通道反应器,该反应器采用高度或宽度为10mm的处理微通道和热交换通道组成,在含有催化剂的处理微通道中发生费托合成反应,将 H_2 和CO转化为烃类,其中处理微通道和热交换通道形成热交换区,反应产生的热量由在热交换区由热交换通道内的介质吸收,处理微通道中催化剂负载于鳍状结构上。

发明内容

[0006] 本发明的目的是提供一种具有三维通道结构的反应器,解决了现有技术中微米通道反应器采用固体催化剂时,使用困难的问题,以及解决了流体分布不均匀的问题。

[0007] 本发明所提供的具有三维通道结构的反应器,包括反应通道、流体通道、流体入口分布腔和流体出口收集腔,所述反应通道为直线型通道,所述流体通道为非直线型通道, n 个平行反应通道构成单个反应通道层, m 个平行流体通道构成单个流体通道层, x 个反应通道层和 y 个流体通道层组成交错的三维通道结构,其中 n 为5-10000, m 为5-10000,其中 x 为1-10000, y 为2-10000,流体通道的入口与流体入口分布腔相连,流体通道的出口与流体出口收集腔相连,所述的三维通道结构的反应器中,单位体积内的所有通道面积之和为 $500m^2/m^3-10000m^2/m^3$ 。

[0008] 所述的三维通道结构的反应器中,优选单位体积内的所有通道面积之和为 $500\text{m}^2/\text{m}^3$ - $5000\text{m}^2/\text{m}^3$ 。

[0009] 所述的反应通道的最小边长为10-1000微米,优选为100-800微米。在本发明中,所述最小边长是指单一通道横截面上的最小的高度或宽度。

[0010] 在本发明中,所述直线型通道是指沿着反应介质的流动方向,通道的边线为直线型,该直线型通道便于反应物料的进出和催化剂的填充。

[0011] 所述的流体通道是强化传热的非直线型形状设计。本发明中,所述的强化传热是指通过改变流体通道的流通截面形状或流通方向而提高了传热效率的情况。非直线型形状是指沿着流体流动方向,流体通道的走向为折线型、波浪型、轴对称曲面型等形状。本发明中,通过流体通道流通面积和走向的变化,加强流体的扰动,从而加强换热。不同流体通道内流体可以并流或者逆流方向流动。

[0012] 所述流体通道与反应通道相邻,以实现与反应通道的热量交换。所述相邻的反应通道和流体通道的中心轴间的垂直距离为10-10000微米,优选为100-8000微米。

[0013] 所述的流体通道的最小边长为10-1000微米,优选为100-800微米。

[0014] 为达到良好的传热效果,本发明所述的三维通道结构的反应器内,总流体通道面积与总反应通道面积之比为0.5-3.0,优选为1.0-2.0。

[0015] 在本发明中,反应通道层和流体通道层组成交错的三维通道结构,其中一种优选的实施方式为,在投影面上,反应通道的中心轴与流体通道的中心轴成十字交叉排列。

[0016] 在本发明其中一种实施方式中,所述反应通道内装填催化剂,催化剂粒径为反应通道最小边长的 $1/10$ - $1/2$ 。

[0017] 本发明中,催化剂粒径是指催化剂横截面上任意两点间距离的最大值。

[0018] 在本发明其中一种实施方式中,所述反应通道内涂覆催化剂,涂覆的催化剂层厚度为反应通道最小边长的 $1/10$ - $1/2$ 。

[0019] 所述的三维通道结构的反应器由钢、钛、合金、铜或玻璃制成。

[0020] 所述的三维通道结构的由平面结构堆造例,如采用扩散焊接或者钎焊将板式结构封装在一起;或者采用3D制造技术进行浇筑。

[0021] 所述的反应器可以采用公知的任何技术进行加工,例如通过机械加工、激光加工、电化学加工、蚀刻等技术在基材板上的形式通道和孔,再通过扩散焊接、激光焊接、钎焊以及类似方法将基材板片进行组装而得到。

[0022] 本发明中,反应通道为直线型,可以方便地加载和去除催化剂。流体通道可以通过内部的流体对催化剂通道进行加热或冷却。流体通道具有更好的流体分布和强化传热设计。本发明的反应器可以用于过程强化的催化反应过程,例如加氢反应、氧化反应、硝化反应等。本发明的反应器结构形式具有设计简单,加工容易、模块化结构的特点。

[0023] 本发明提供一种上述反应器的应用方法,其特征在于,在反应器内使用铁基、钴基、钨基费托合成催化剂,将氢气和一氧化碳转化为烃类,反应条件为:操作压力1.0-5.0MPa,反应温度150-300℃,合成气原料与催化剂的体积比为1000-60000, H_2/CO 进料摩尔比0.5-3.0。

[0024] 优选的反应条件为:操作压力2.0-4.0MPa,反应温度190-250℃,合成气原料与催化剂的体积比10000-30000, H_2/CO 进料摩尔比1.0-2.5。

[0025] 所述的流体通道内流动有用于热交换的介质,选自导热油、水、蒸汽、氢气、氮气中的一种或几种。

[0026] 本发明与现有技术相比,具有以下优点:本发明的反应器由立体交错的反应通道和流体通道组成,反应通道为直线型通道,流体通道为具有更好的流体分布和强化传热形状,流体通道通过内部的流体对反应通道进行加热或冷却。本发明的反应器具有设计简单、加工容易、模块化结构的特点。采用本发明后可以解决现有微米通道反应器固体催化剂使用困难、流体分布均匀度差、反应器温度梯度大的缺点,在本发明提出的反应器中进行费托合成反应,可避免局部过热导致的催化剂失活和结焦,明显提高反应活性和选择性。

附图说明

[0027] 图1是本发明反应器的其中一种实施方式示意图。

[0028] 图2是本发明反应器采用的流体通道示意图。

[0029] 图3是本发明反应器的其中一种实施方式示意图。

[0030] 图4是现有技术的反应器示意图。

具体实施方式

[0031] 下面结合附图对本发明所提供的方法予以进一步的说明,但本发明并不因此受到任何限制,图中省略了反应器具有的连接管、阀门、法兰、密封圈或密封条等用于维持反应器压力的附属设施,以及催化剂支撑件等,但这对本领域普通技术人员是公知的。

[0032] 图1为本发明其中一种实施方案的反应器系统三维立体图,反应器包括反应通道1、流体通道2、流体入口分布腔3、流体出口收集腔4、流体入口5、流体出口6、反应通道层板片和流体通道层板片组合体7。反应通道1为直线型通道,通道个数、通道尺寸、通道间距可以根据反应规模和放热量来计算,催化剂填充或者涂覆在反应通道1中,反应通道的出口和入口会安装支撑件,以防止催化剂掉出或者杂物进入通道内。流体通道2是强化传热的非直线型形状设计,沿着流体流动方向,流体通道2的流通截面呈周期性缩放变化。多个均匀分布的平行反应通道1构成单个反应通道层,多个均匀分布的平行流体通道2构成单个流体通道层,反应通道层和流体通道层组成交错的三维通道结构。流体介质由流体入口5进入流体入口分布腔3,然后进入各个流体通道内,在流体出口收集腔4进行汇集,再由流体出口6导出反应器。流体的输送和温度控制需要有相应的设施实现,例如泵、换热器、过滤器等,对本领域普通技术人员是公知的,因此不再详述。

[0033] 图2是本发明反应器采用的流体通道示意图,给出了3种形式的流体通道俯视结构示意图,分别为缩放型、波浪型、折线型。

[0034] 图3为本发明另一种实施方案的反应器系统三维立体图,与图1不同之处沿着流体流动方向,流体通道2的走向为折线型形状。

[0035] 图4为现有技术的反应器系统三维立体图,该反应器包括反应通道1、流体通道2、流体入口分布腔3、流体出口收集腔4、流体入口5、流体出口6、反应通道层板片和流体通道层板片组合体7。反应通道1为多个平行的直线型通道,催化剂填充或者涂覆在反应通道1中。流体通道2为多个平行的直线型通道,流体介质由流体入口5进入流体入口分布腔3,然后进入各个流体通道内,在流体出口收集腔4进行汇集,再由流体出口6导出反应器。

[0036] 下面结合实施例对本发明的方法予以进一步地说明,但并不因此而限制本发明。

[0037] 实施例1

[0038] 在本发明所述的反应器内进行费托合成反应。反应器如图1所示。反应器采用板片钎焊方法加工。分别加工反应通道层板、流体通道层板、上盖板、下盖板。反应通道为直线型通道,其长100mm、宽10mm、深1mm,左右间隔5mm。流体通道长60mm、深1mm,采用缩放型形状,如图2所示,最大宽度为8mm,最小宽度5mm。1片上盖板、10片反应通道层板、11片流体通道层板、1片下盖板采用高温钎焊焊接接到一起,钎料采用合金Al-20Cu-10Si-2Ni。反应器单位内比表面积 $1100\text{m}^2/\text{m}^3$,流体通道面积与反应通道面积比为1.4。反应通道涂覆Co/Al₂O₃催化剂。所用的催化剂的制备过程如下:取氧化铝粉,滴加蒸馏水至初润湿,记下消耗水的体积,然后按钴含量(氧化物计)27重量%计算,配制出硝酸钴浸渍液。接着以此溶液浸渍氧化铝至初润湿,静置8小时,然后于120℃干燥4小时,在马福炉内450℃焙烧4小时,所得催化剂的粒度范围5~50微米。7.5g催化剂粉末与50ml含1.2%的氧化铝溶胶和1.2%聚乙烯醇溶液混合形成悬浮液,将悬浮液加入到反应通道中,反应器在85℃干燥1小时后,在于120℃干燥4小时,催化剂在通道内形成约100微米厚的催化剂层。催化剂在反应前需要在400℃用氢气预处理。流体通道内采用水作为液体介质,表面流速为0.7~1.0m/s。

[0039] 反应器在2.5MPa,GHSV为20000ml/g_{催化剂}/h,原料气H₂/CO为2.0,温度220℃下,催化剂的性能为CO转化率达到66.5%,甲烷选择性为7.9%,C₅⁺选择性为86.7%,C₅⁺烃类收率达到1.85g/g_{催化剂}/h。反应器最大温差2℃。

[0040] 实施例2

[0041] 在本发明所述的反应器内进行费托合成反应。反应器如图3所示。反应器采用板片高温扩散焊方法加工。分别加工反应通道层板、流体通道层板、上盖板、下盖板。反应通道为直线型通道,其长400mm、宽10mm、深1mm,左右间隔5mm。流体通道长400mm、宽5mm、深1mm,采用折线形形状,如图2所示,折线角度105°,折线单元长度20mm,两端直型通道长度10mm,通道间隔5mm。1片上盖板、10片反应通道层板、11片流体通道层板、1片下盖板采用高温扩散焊焊接接到一起。反应器单位内比表面积 $1250\text{m}^2/\text{m}^3$,流体通道面积与反应通道面积比为1.4。反应通道内填充Co/Al₂O₃催化剂。所用的催化剂的制备过程如下:取氧化铝粉,滴加蒸馏水至初润湿,记下消耗水的体积,然后按钴含量(氧化物计)35重量%计算,配制出硝酸钴浸渍液。接着以此溶液浸渍氧化铝至初润湿,静置8小时,然后于120℃干燥4小时,在马福炉内450℃焙烧4小时,所得催化剂的粒度范围80~150微米。25g催化剂粉末加入到反应通道中。催化剂在反应前需要在400℃用氢气预处理。流体通道内采用水作为液体介质,表面流速为0.7~1.0m/s。

[0042] 反应器在2.5MPa,GHSV为20000ml/g_{催化剂}/h,原料气H₂/CO为2.0,温度220℃下,催化剂的性能为CO转化率达到71.5%,甲烷选择性为6.6%,C₅⁺选择性为89.5%,C₅⁺烃类收率达到2.15g/g_{催化剂}/h。反应器最大温差3℃。

[0043] 对比例1

[0044] 在现有技术的微米通道反应器内进行费托合成反应。反应器如图4所示。反应器采用板片钎焊方法加工。分别加工反应通道层板、流体通道层板、上盖板、下盖板。反应通道为直线型通道,其长100mm、宽10mm、深1mm,左右间隔5mm。流体通道为直线型通道,其长60mm、宽5mm、深1mm,左右间隔5mm。1片上盖板、10片反应通道层板、11片流体通道层板、1片下盖板

采用高温钎焊焊接到一起。反应器单位内比表面积 $950\text{m}^2/\text{m}^3$ ，流体通道面积与反应通道面积比为1.0。反应通道涂覆Co/Al₂O₃催化剂。所用的催化剂的制备过程如下：取氧化铝粉，滴加蒸馏水至初润湿，记下消耗水的体积，然后按钴含量(氧化物计) 27重量%计算，配制出硝酸钴浸渍液。接着以此溶液浸渍氧化铝至初润湿，静置8小时，然后于120℃干燥4小时，在马福炉内450℃焙烧4小时，所得催化剂的粒度范围5~50微米。7.5g催化剂粉末与50ml含1.2%的氧化铝溶胶和1.2%聚乙烯醇溶液混合形成悬浮液，将悬浮液加入到反应通道中，反应器在85℃干燥1小时后，在于120℃干燥4小时，催化剂在通道内形成约100微米厚的催化剂层。催化剂在反应前需要在400℃用氢气预处理。流体通道内采用水作为液体介质，表面流速为0.7~1.0m/s。

[0045] 反应器在2.5MPa, GHSV为20000ml/g_{催化剂}/h, 原料气H₂/CO为2.0, 温度220℃下, 催化剂的性能为CO转化率达到50.5%, 甲烷选择性为9.9%, C₅⁺选择性为86.2%, C₅⁺烃类收率达到1.45g/g_{催化剂}/h。反应器最大温差6℃。

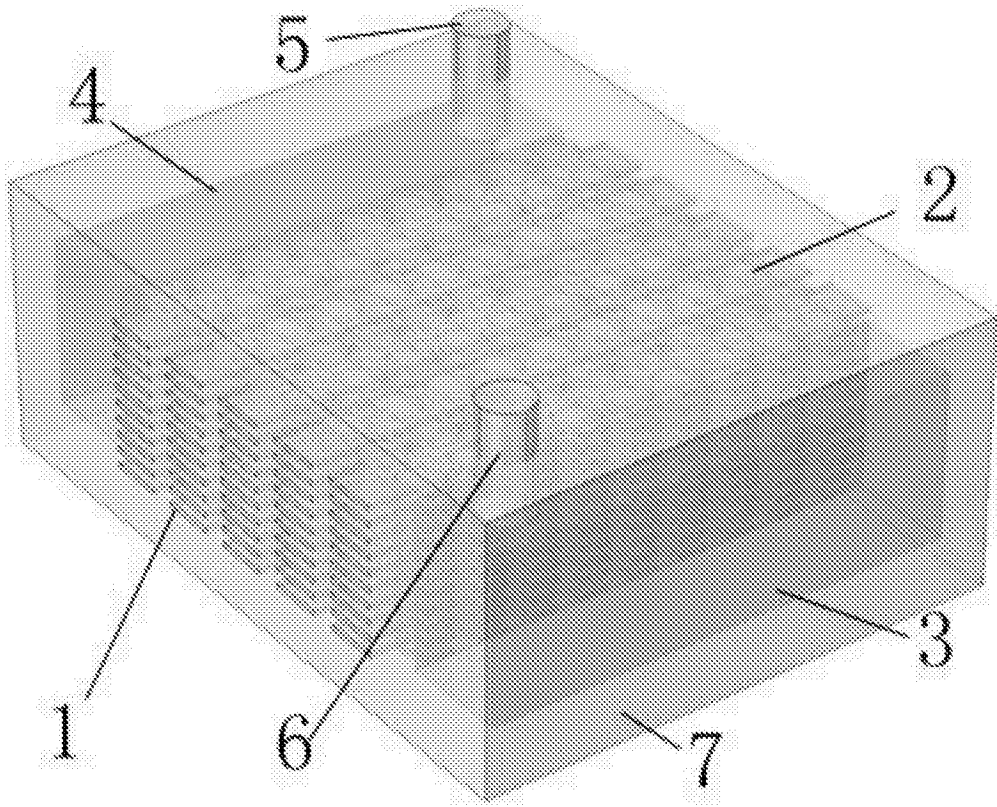
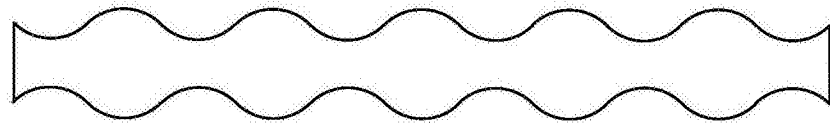
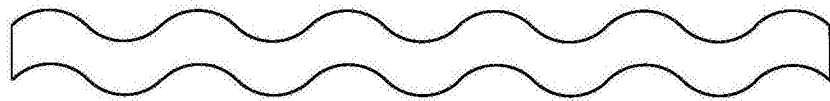


图1



缩放型流体通道



波浪型流体通道



折线型流体通道

图2

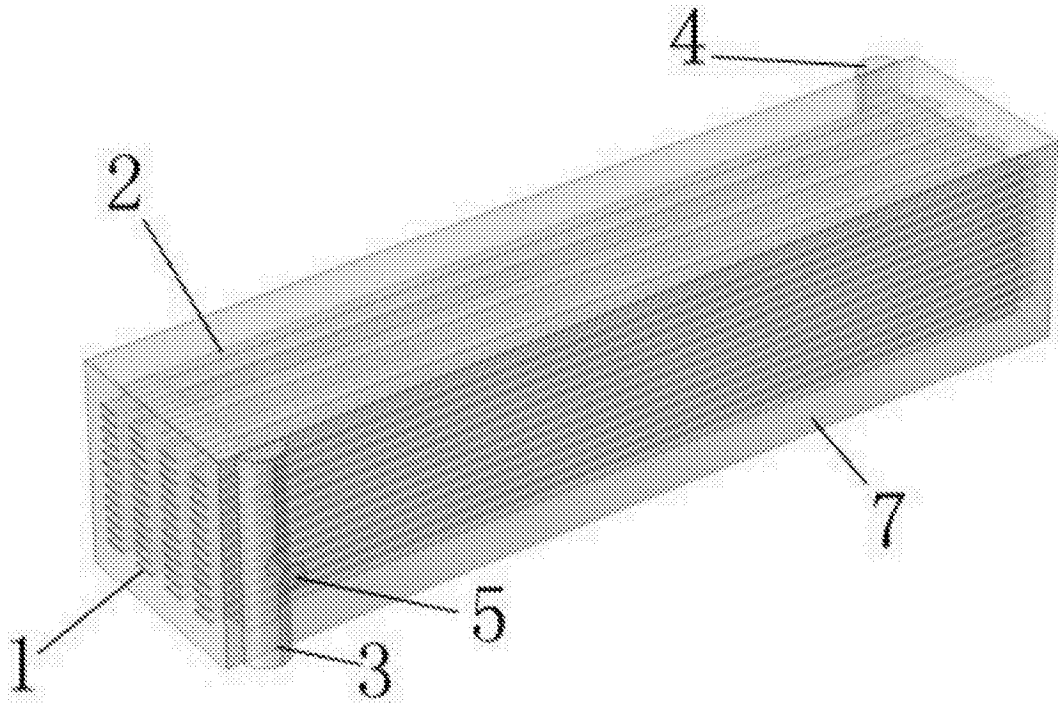


图3

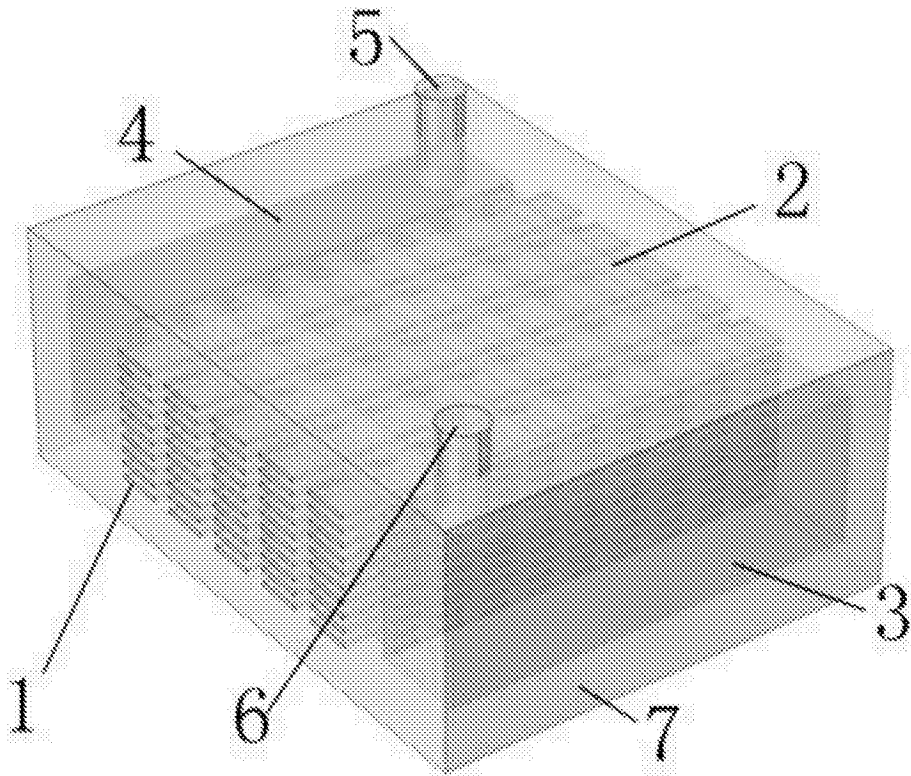


图4