



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 97197261.3

[43] 授权公告日 2003 年 7 月 30 日

[11] 授权公告号 CN 1116103C

[22] 申请日 1997.8.22 [21] 申请号 97197261.3

[30] 优先权

[32] 1996. 8. 23 [33] EP [31] 96202348.7

[86] 国际申请 PCT/EP97/04757 1997. 8. 22

[87] 国际公布 WO98/07511 英 1998. 2. 26

[85] 进入国家阶段日期 1999. 2. 12

[71] 专利权人 国际壳牌研究有限公司

地址 荷兰海牙

[72] 发明人 海特·范德·霍宁

劳伦特·B·G·佩尔塞

威利布罗德·P·M·范斯瓦艾

[56] 参考文献

US4707340 1987.11.17 B01J8/18

审查员 赵 明

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

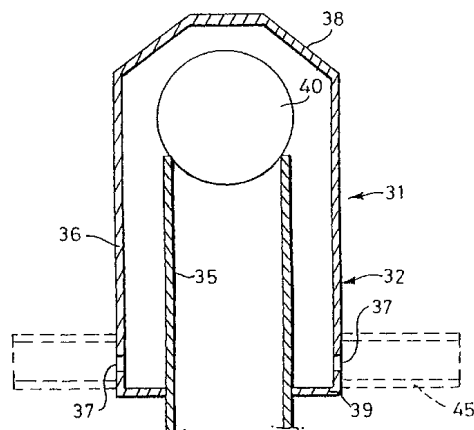
代理人 郑修哲

权利要求书 2 页 说明书 10 页 附图 3 页

[54] 发明名称 悬浮反应器的喷气器及其应用

[57] 摘要

一种用于将气体供入悬浮反应器的悬浮区的喷气器(31)，该喷气器(31)含有一个带有一个进气道(35)和一个或多个出气口(37)的空心体(32)，和一个可在由进气道(35)供入的气体的作用下从关闭位置至打开位置相对于空心体(32)而移动的进气阀体(40)。本发明还涉及至少装有一个上述喷气器(31)的悬浮反应器，以及该悬浮反应器在进行含有一种或多种气体反应剂的放热反应的工艺过程中的应用。此外，本发明还涉及一种在上述悬浮反应器中用合成气体制备有机化合物的工艺。



1. 一种用来将气体供入悬浮反应器的悬浮区的喷气器, 该喷气器含有一个带有进气道, 并带有两个或多个径向设置的出气口的空心体, 各出气口设有一个向外伸出的喷嘴, 其特征在于所述的外伸出的喷嘴的轴线与垂直线成 $45^{\circ} - 135^{\circ}$ 的角, 各向外伸出的喷嘴具有一个以流体相通方式与出气口相连通的上游孔口和一个内部横截面积大于出气口面积的下游孔口, 所述的出气口的尺寸设成使得当喷气器使用时, 其出气口处的压力降至少为悬浮区上部与下部之间的平均压力降的 10%, 和设有一个进气阀体, 该进气阀体可在通过气体进口供应的气体的作用下相对于空心体从一个关闭位置移动到一个打开位置。

2. 按照权利要求 1 的喷气器, 其特征在于上述的进气道是一种伸入上述空心体内的、垂直的、端部开口的内管体。

3. 按照权利要求 2 的喷气器, 其特征在于上述的进气阀体是可移动地安装在端部开口的内管体上。

4. 根据权利要求 2 或 3 的喷气器, 其特征在于, 上述的端部开口的管体的上端位于比出气口高的垂直位置上。

5. 根据权利要求 1-3 中任一项的喷气器, 其特征在于, 上述的空心体为圆筒形, 该圆筒形空心体最好含有一个圆筒形壁和一个顶盖, 而上述的端部开口的内管体与上述空心体同轴地安装。

6. 根据权利要求 1-3 中任一项的喷气器, 其特征在于, 上述出气口的面积为 $0.04 \sim 1600\text{mm}^2$ 。

7. 根据权利要求 1-3 中任一项的喷气器, 其特征在于, 上述的空心体具有 3~18 个沿径向排列的出气口。

8. 一种带有悬浮区的悬浮反应器, 在悬浮区中设有进气装置, 其特征在于, 上述进气装置至少含有一个按照权利要求 1-3 中的任一项的喷气器。

9. 根据权利要求 8 的悬浮反应器, 其特征在于所述的喷气器安装在悬浮区的底部或靠近底部的位置上。

10. 按权利要求 8 或 9 的悬浮反应器应用在进行含有一种或多种气体反应剂的放热反应的工艺过程中。

11. 在一种悬浮反应器中制备有机化合物的工艺，该工艺包含如下步骤：通过至少一个按权利要求 1~8 的喷气器，将合成气体供入含有悬浮在悬浮液中的固体催化剂粒子的悬浮区内；使合成气体在悬浮区内的合成条件下反应成有机化合物；和从悬浮区引出有机化合物。

悬浮反应器的喷气器及其应用

本发明涉及一种用于将气体供入悬浮反应器的悬浮区内的喷气器，本发明还涉及一种悬浮反应器及该悬浮反应器在进行放热反应的过程中的应用。此外，本发明还涉及一种将合成气体转换成有机化合物的工艺。

悬浮反应器的悬浮区是固体粒子在液体中保持悬浮状的区域。上述固体粒子通常是催化剂粒子，这种粒子一般通过向上的液流和/或由喷气器引入悬浮区的上升的气泡保持在悬浮状态下，因此，一般说来，在悬浮反应器中，液体和固体粒子的悬浮物与原料气体相接触。

由于良好的热传导性能，悬浮反应器十分适用于进行含有一种或多种气体反应剂（原料气体）的高放热反应，例如将合成气体（氢和一氧化碳的混合物）转换成有机化合物（如链烷醇和/或烃）的反应。

通常设在悬浮区的底部或底部附近的一个或多个喷气器可保证整个悬浮区中的原料气体分布良好。公知的喷气器的实例是一种多孔的板件和一种多孔的管构件。板件或管件中的孔的大小足以保证气体顺利通过，但又足以阻止固体粒子进入孔内。但是，孔被严重堵塞的情况还有可能发生，例如，由于粒子的摩擦，或供气出现故障，都可能堵孔。另外，由于孔的尺寸较小，会使沿孔的压力降增大。

其他已知的喷气器有动态气体喷嘴例如喷射器喷嘴和切割喷嘴，这类喷气器带来的问题是，在供气发生故障时，会出现液体/固体悬浮物从悬浮区排入供气系统的危险。而且，这种喷气器的高的局部气流速度可导致固体粒子严重摩擦以及悬浮区内部的磨蚀。

M.D. Deckwer John Wiley & Sons 的《泡罩塔反应器(Bubble Column Reactors)》一书(1992) P9~13 已对现有的喷气器作了综述。

本发明的喷气器旨在解决现有技术的喷气器中存在的问题特别是上面所述的问题。

因此，本发明提出了一种用于将气体供入悬浮反应器的悬浮区内的

喷气器，该喷气器含有一个带有一个进气道并具有两个或多个出气口的空心体和一个可在由进气道供入的气体的作用下从关闭位置到打开位置相对于空心体而移动的进气阀体，但是，所述的喷气器不包括由连接装置或支承装置断开的环形出气口。

上述的进气阀体在气体的作用不足时会由于其自重而回到关闭位置，从而防止液体/固体悬浮物排入供气系统中。

通常，出气口的尺寸大于固体粒子的平均尺寸，因此，原则上悬浮物会漏泄入供气系统特别是进气道中。但是，进气阀体可以挡住这种粒子。出气口的尺寸最好至少大于悬浮物中所含的 99 % 的固体粒子的尺寸。

按照本发明的一个更佳的实施例，出气口的尺寸是这样确定的：工作时，也就是进气阀体处于打开位置时，出气口处的压力降至少为悬浮区底部与顶部之间平均压力降的 10 %，尤其是至少为其 15 %。业已发现，这样就可保证流过各出气口的气流均匀分布。

显然，出气口的面积可以（尤其是）随悬浮反应器面对的工作条件以及悬浮反应器的大小和类型而广泛变化。一般来说，出气口的面积应为 $0.04\sim 1600\text{mm}^2$ 。

按照一个最佳实施例，上述进气道是一种伸入空心体内的大致为垂直的端部开口的管件，进气阀体最好可移动地安装在端部开口的内管件的上端，因此，在本实施例中，进气阀体位于空心体的内部。喷气器通常设计为：当进气阀体从打开位置回到关闭位置时，它不与来自悬浮区的悬浮物相接触。

端部开口的管件的上端最好位于比出气口高的垂直位置上。这就保证在工作时如果进气阀体从打开位置回到关闭位置时可以至少在端部开口的管件的上端和进气阀体周围形成一种气罩，这又可保证处于关闭位置的进气阀体（至少在开始时）不与来自悬浮区的悬浮物相接触。

空心体最好大致为圆筒形的，具体说来，这种圆筒形空心体具有一个圆筒形壁和一个顶盖。上述的端部开口的内管件最好与空心体同轴地

安装。

下面参看图 1 ~ 3 结合实例更详细地说明本发明，附图中，

图 1 简单示出本发明的喷气器的一个实施例的剖视图，其中进气阀体至少包围着空心体的一部分；

图 2 简单示出本发明的喷气器的最佳实施例的剖视图，其中进气道是一种伸入空心体内的大致垂直的端部开口的内管件，而进气阀体则可移动地安装在上述端部开口的管件的上端；

图 3 简单地示出本发明的喷气器的又一个最佳实施例的剖视图，其中进气道是伸入空心体内的大致垂直的端部开口的内管件，而进气阀体则可移动地安装在上述端部开口的管件的上端。

下面参看图 1，图中简单示出本发明的喷气器 1 的剖视图，该喷气器 1 含有一个具有圆筒形壁 3 的空心体 2 和一个顶盖 4，空心体 2 带有进气道 5 和位于圆筒形壁 3 上的出气口 6。顶盖 4 设有一个孔 7。空心体 2 穿过底板 8 并与之相连接。

喷气器 1 还含有一个圆筒形罩子状的进气阀体 9，该阀体 9 可在由进气道 5 供入的气体的作用下从关闭位置（已示出）至打开位置（未示出）相对于空心体 2 而移动。

当圆筒形罩子 9 处于关闭位置时它落在底板 8 上。该圆筒形罩子 9 安装成可沿与底板 8 相连接的导棒（未示出）相对于空心体 2 而滑动。

在工作时，圆筒形罩子 9 在由进气道 5 和顶盖 4 中的孔 7 供入的气体的作用下而升高到打开位置，从而可让气体从圆筒壁 3 上的出气口 6 向外流动。

显然，按照一个最佳实施例，出气口 6 的尺寸应保持在上面讨论的范围内。

顶盖 4 中的孔 7 的面积大于圆筒壁 3 中的出气口 6 的面积，从而保证了通过孔 7 的压力降小于通过出气口 6 的压力降。如果由于某种原因使空心体 2 内的气体压力不足，圆筒形罩子 9 便不再保持在打开位置，而且将由于其自重作用而返回到关闭位置。

图 2 简单示出本发明的喷气器 11 的一个最佳实施例，该喷气器 11 含有一个带进气道的空心体 12。上述进气道是一种大致垂直的端部开口

的内管件，即伸入空心体 12 内的圆筒形管 15。在本实施例中，空心体 12 具有一个锥形顶盖 25、一个与底板 27 相连接的截头锥形空心底件 26、和一个环件 28，上述的锥形顶盖 25 通过环件 28 与截头锥形空心底件 26 垂直地、具体地说是同轴地隔开。

喷气器 11 还具有一个空心活塞状的进气阀体 29，该阀体 29 之顶部的封闭的，它被可移动地安装在端部开口的管件（圆筒形管 15）的上端。空心活塞 29 的圆筒形侧壁上设有孔 30。

空心活塞 29 可在由圆筒形管 15 供入的气体的作用下在关闭位置（未示出）与打开位置（已示出）之间作相对于空心体 12 的垂直移动。

工作时，空心活塞状的进气阀体 29 在由圆筒形管 15 供入的气体的作用下升高到打开位置。气体通过孔 30 离开空心活塞 29 进入空心体 12 内的由锥形顶盖 25、环件 28 和截头锥形底件 26 之间形成的空间内，然后通过出气口 16 离开空心体 12。

显然，按照最佳实施例，上述出气口 16 的尺寸应保持在上面讨论的范围内。

空心活塞 29 上的孔 30 的面积大于出气口 16 的面积，从而保证了通过孔 30 的压力降低于通过出气口 16 的压力降，如果由于某种原因使空心体 12 内的气压不足，空心活塞 29 便不再保持在打开位置，而会由于其自重作用而返回至关闭位置。

带有出气口 16 的环件 28 通常大致安装在锥形顶盖 25 的边缘上。如前所述，为了保证气体均匀分布，出气口 16 的尺寸最好选择为使出气口 16 处保持明显的压力降。但是，这有一个缺点，即在工作时气体会以较高的速度从出气口 16 排出，这又可能导致在悬浮区内出现严重的固体粒子摩擦，并使喷气器 11 和包围悬浮物的反应器零件很快磨损。

按照本发明的另一个最佳实施例，至少有一个出气口 16 装有一个向外伸出的喷嘴（未示出），该喷嘴具有一个与出气口 16 连通的上游孔口和一个横截面积大于出气口 16 的下游孔口。最好是每个出气口都装有一个向外伸出的喷嘴。

由于上述的下游孔口具有较大的横截面积，故可明显降低喷气器 11 排出气体的速度，从而使零件的磨损及悬浮区内固体粒子的摩擦小些。

在图 2 所示的实施例中，最好将环件 28 安装在离开锥形顶盖 25 的

边缘一定距离处（见图2中虚线所示）。在该实施例中，锥形顶盖25与截头锥形底件26和环件28之下游之间的空间被径向隔板（未示出）分隔成若干部分，形成每个出气口16的独立的向外伸出的喷嘴。

图3简单示出喷气器31的又一个最佳实施例，该喷气器31含有一个带进气道的圆筒形空心体32，上述进气道是一种大体上垂直的伸入圆筒形空心体32内的端部开口的管状件35。

在本实施例中，圆筒形空心体32含有一个设有出气口37的圆筒壁36、一个顶盖38和一个底板39。管件35穿过底板39伸入空心体32内，该管件35轴向地（最好是同轴地）安装在空心体32内。

上述喷气器31还具有一个球状的进气阀体40，该球状阀体40的直径大于管件35的内径，并且安装在管件35的上部与顶盖38之间的空间内但带有一定的间隙。

上述球状阀体40可在由进气道（管件35）供入的气体的作用下在关闭位置（已示出）与打开位置（未示出）之间作垂直地移动。

在正常工作过程中，球状阀体40在由管件35供入的气体的作用下从管件35上升而形成开口。在打开位置时，气体通过球体40与管件35之间的空隙进入空心体32内，并通过出气口37离开空心体32。

球体40从管件35上升形成的开口的横截面积通常大于出气口37的面积，以保证其压力降低于出气口37的压力降，如果气体压力不足，球体40会由于其自重而返回关闭位置。

显然，按照最佳实施例，出气口37的尺寸应保持在上述讨论的范围内。

正如上面参看图2所述的，按照本发明的更好的实施例，每个出气口37都装上一个向外伸出的喷嘴45，以便降低气体离开喷气器31的速度，并避免气体分布不规则。最适用的向外伸出的喷嘴是管状喷嘴45（如图3的虚线所示）。

具有两个或多个装有向外伸出的喷嘴的出气口的喷气器，其向外伸出的喷嘴的轴线与垂直线的夹角最好为 45° ~ 135° 。更好是，向外伸出的喷嘴的轴线大致为水平线。在悬浮反应器中，喷气器通常大体上垂直地安装。

为了保证气体沿径向均匀分布，喷气器的空心体最好具有 3 ~ 18 个沿径向排列的出气口。

按照本发明的另一方面，提出一种带有一个设有进气装置的悬浮区的悬浮反应器，所述的进气装置至少含有一个上面所述的喷气器。

熟悉本专业的人们都知道悬浮反应器，它包括通常称之为沸腾反应器和淤浆反应器的那些反应器。悬浮反应器具有一个悬浮区，工作时，悬浮区内的固体粒子（具体说是催化剂粒子）保持悬浮在悬浮液中。

具体地说，含平均粒子尺寸较大（至少为 200 μm ）的固体粒子（通常是催化剂粒子）悬浮物的悬浮区称为沸腾区，而含有较小固体粒子（即平均粒子尺寸小于 200 μm 的粒子）悬浮物的悬浮区通常则称为淤浆区。

沸腾区的催化剂最佳平均粒子尺寸范围为 400 ~ 4000 μm 。

淤浆区的催化剂最佳平均粒子尺寸范围为 1 ~ 100 μm ，最好是 10 ~ 75 μm 。

在本说明书中，所用术语“悬浮区”既指淤浆区又指沸腾区。

悬浮区最好主要含作为固体粒子的催化剂粒子，但是也可含有其他的固体粒子。例如在欧洲专利申请 No. 0450859 中已公开过各种方案。最好是至少 90 % 的固体粒子是催化剂粒子，具体地说，几乎全部固体粒子都是催化剂粒子。

固体（催化剂）粒子在悬浮液中保持悬浮状态。上述悬浮液用作一种传热介质。在欧洲专利申请 No. 0450860 中已列出适用的悬浮液的实例。通常，悬浮液是一种烃类混合物。该悬浮液最好是由费-托 (Fischer-Tropsch) 合成法获得的烃类混合物。显然，如果在悬浮反应器中要进行的过程是一种费-托合成，那么，悬浮液最好是上述合成的产物。

可以通过机械装置的搅拌和/或通过由上升的气泡和/或向上的液流所造成的向上的力使固体（催化剂）粒子保持悬浮状态。最好是通过由上升的气泡和/或向上的液流所形成的向上的力使固体（催化剂）粒子保持悬浮状态。

通入悬浮反应器的原料气体通常会有一种或多种反应剂，适用的原料气体的实例有：氢、一氧化碳、氢/氮混合物和氢/一氧化碳混合物。上述的氢/一氧化碳混合物常称之为合成气体。

悬浮区通常装有热交换装置。而且悬浮区通常含有产物排出装置和进气装置。按照本发明，上述的进气装置至少含有一个上面所述的喷气器。

悬浮区最好含有3 ~ 3000个上面所述的喷气器。

上述喷气器最好安装在悬浮区的底部或接近于底部处，以保证通过悬浮区的气体的良好分布并防止在悬浮区内出现滞流部分。

喷气器也可以大体上安装在悬浮区的中部，而不是安装在悬浮区的底部或底部附近，或者，除了安装在底部或底部附近外再安装在悬浮区的中部。

喷气器的进气道通常以液体连通的方式与供气管相连接。该供气管一般带有供气阀，如果供气阀入口处的气体压力下降（例如关闭反应器或供气系统失效时），最好关闭供气阀，以保证供气阀的入口处保持较高的气体压力，这又可保证处于关闭状态的进气阀体处具有较低的压力差，这样，对进气阀体密封的要求就可不那么严格。

按照本发明的一个特别优选的实施例，悬浮反应器还装有一个备用的供气系统。因此，悬浮反应器最好具有连接备用供气源与喷气器进气道的供气装置。用于从备用供气源（即备用供气系统）供气的装置一般含有一个位于供气阀出口处的供气管内的支管，该支管装有一个支管气阀，该支管气阀在其入口处通常通过一个压气机以流体连通的方式与备用供气源相连接。

工作时，在由供气管和进气道供入的气体的作用下使喷气器的进气阀体升高到其打开位置，如果气体压力下降（例如由于供气系统发生故障），进气阀体将返回其关闭位置，如上面详述的一样。可以关闭供气管中的供气阀，而手动或自动地打开支管气阀，从而保证来自备用供气源的气体流入喷气器的进气道。

按照一个实施例，来自备用供气源的气流足以使进气阀体回到打开位置。

也可以是来自备用供气源的气流不足以使进气阀回到打开位置，但足以使进气阀体处的气体保持一个小的正压差，从而允许一些气体泄漏至进气阀体的出口侧。

显然，虽然上面已提到用多个喷气器和一个供气管，但是，也可以（虽然不是最好）用一个单一喷气器和/或多个供气管。

从备用供气源供给的气体在悬浮反应器工作时通常可用作原料气体中的一种或多种。因此，如果在悬浮反应器工作过程中，采用例如合成气体作为原料气体时，从备用供气源供给的气体最好是氢、一氧化碳或它们的混合物。另外，在悬浮区的一般工作条件下从备用供气源供给的气体也可以是基本上不活泼的气体，适用的不活泼气体有例如氮、甲烷和惰性气体。

在悬浮反应器中可进行各种各样的反应过程，由于有良好的热交换性能，在悬浮区进行高放热的反应过程尤其是包含一种或多种气体反应剂的反应过程是特别有利的。

合适的放热反应过程的实例有：含有氢化反应、加氢甲酰化、链烷醇合成、用一氧化碳制备尿烷和聚酯、Kölbel-Engelhardt 合成、聚烯烃合成、其他的聚合反应及费-托合成的放热过程。

因此，本发明的另一方面是至少装有一个上面所述的喷气器的悬浮反应器在进行含有一种或多种气体反应剂的放热反应中的应用。

最好用合成气体作为悬浮反应器的原料气体。因此，按照本发明的又一方面，提出一种在悬浮反应器中制备有机化合物的工艺，该工艺包含下列步骤：通过至少一个上面所述的喷气器将合成气体供入含有悬浮在悬浮液中的固体催化剂粒子的悬浮区内；在该悬浮区内的合成条件下使合成气体反应生成有机化合物；和从悬浮区引出有机化合物。

按照本发明的一个特别优选的实施例，制备有机化合物的工艺是费-托合成工艺。

熟悉本技术的人们都知道费-托合成法，它是通过在反应条件下使氢和一氧化碳的气体混合物与费-托催化剂接触而从上述的气体混合物合成碳氢化合物。

费-托合成的产物可包括从甲烷至重烷烃蜡。最好使甲烷产物减至

最小量，而所生产的大部分碳氢化合物的碳链长度至少含有 5 个碳原子。最好是使 C5 + 碳氢化合物的量至少占反应产物总量的 60 % (wt)，再好是至少占 70 % (wt)，更好是至少占 80 % (wt)。

熟悉本技术的人都知道费-托催化剂，它们通常包括 VIII 族金属元素，最好用钴、铁和/或钨，其中钴最好。催化剂一般含有一种催化剂载体，该载体最好是疏松的物质，例如多孔无机耐火氧化物，尤以氧化铝、氧化硅、二氧化钛、氧化锆或它们的混合物最佳。

载体中所含的催化活性金属的最佳量尤其取决于具体催化活性金属的种类。一般说来，催化剂中钴的含量可以占载体材料的 1 ~ 100 % (wt)，最好是占载体材料的 10 ~ 50 % (wt)。

催化活性金属可以与一种或多种金属助催化剂或者说共催化剂一起存在于催化剂中。上述的助催化剂可以以金属或金属氧化物使用，这取决于所用的具体助催化剂的种类。合适的助催化剂包括周期表中 IIA、IIIB、IVB、VB、VIB 和/或 VIIB 族的金属的氧化物和镧系元素和/或铈系元素的氧化物。最好催化剂中至少含有一种周期表中的 IVB、VB 和/或 VIIB 族元素、特别是钛、锆、锰和/或钒的氧化物。作为一种替代方案，或者说除了金属氧化物助催化剂以外，催化剂中还可含有选自周期表的 VIIB 和/或 VIII 族元素中的金属助催化剂。最佳的金属助催化剂是铈、铂和钯。

一种很好的催化剂含有作为催化活性金属的钴和作为助催化剂的锆。另一种很好的催化剂含有作为催化活性金属的钴和作为助催化剂的锰和/或钒。

如果在催化剂中含有助催化剂，其含量一般是占载体材料的 0.1 ~ 60 % (wt)，最好是占载体材料的 0.5~40%(wt)。但是，很显然，助催化剂的最佳用量可随用作助催化剂的各元素而变化的。如果催化剂中含有作为催化活性金属的钴和作为助催化剂的锰和/或钒，那么，钴与（锰+钒）的原子比最好至少为 12:1。

费-托合成最好在 125 ~ 350 °C（更好是 175 ~ 275 °C）的温度下进行，绝对压力最好为 5 ~ 150 巴，更好是 10 ~ 80 巴。

供入悬浮区的氢和一氧化碳（合成气体）的摩尔比率一般为 0.4 ~

3.5, 最好是 1.0 ~ 2.5 .

每小时间隔的气体速度可以在宽的范围内变化, 一般为 500 ~ 10000NI/1/h .

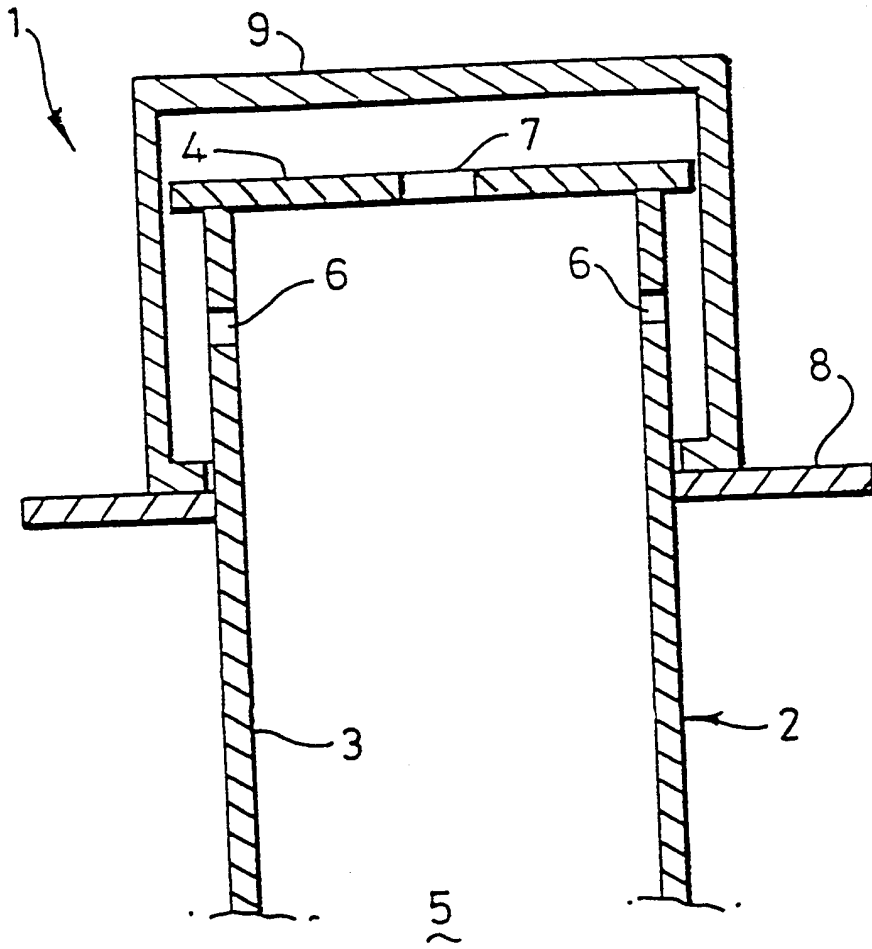


图 1

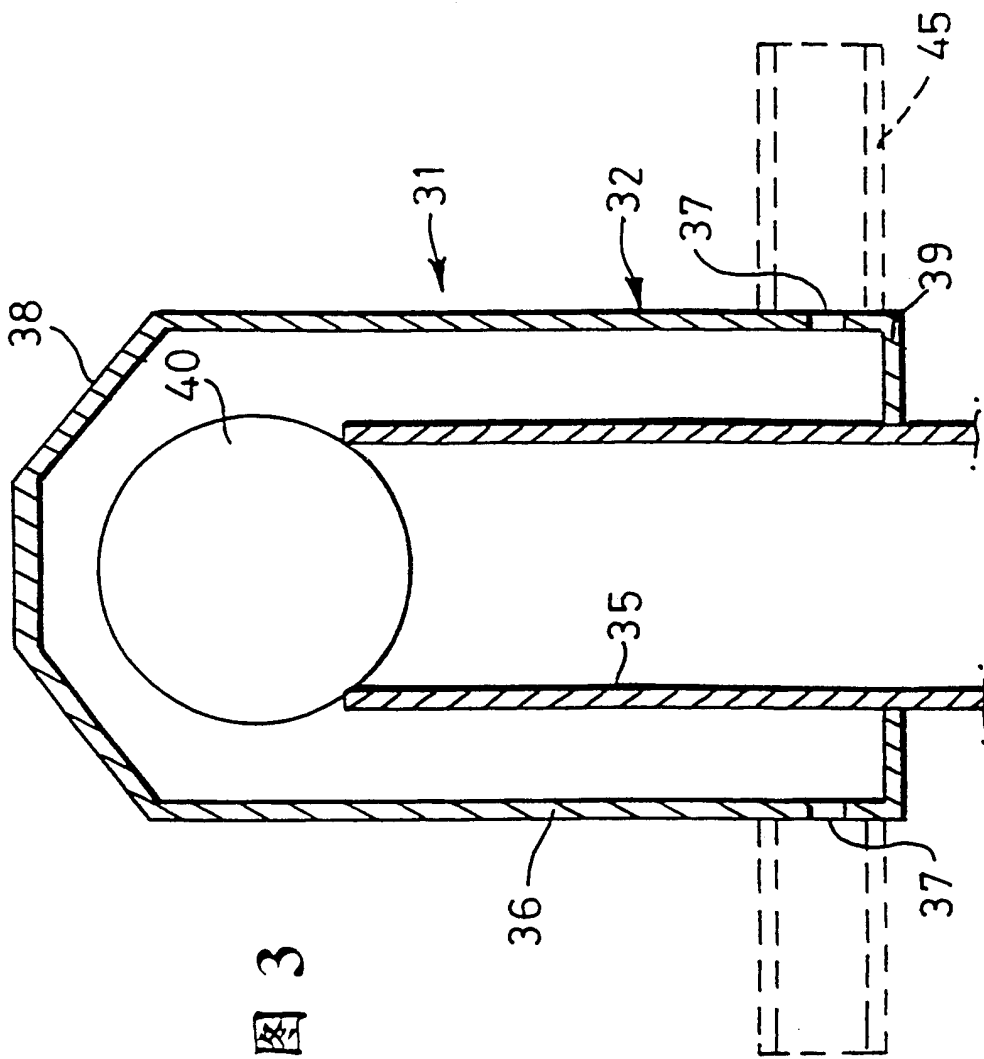


图 3