

气固循环流化反应器丁烯氧化脱氢制丁二烯*

黄水源 汪展文 金 涌 俞芷青
(清华大学化学工程系, 北京 100084)

摘 要 研究了用B-02催化剂在气固循环流化反应器内进行丁烯氧化脱氢制丁二烯的过程。实验结果表明, 提出的工艺同目前工业中采用的绝热固定床工艺相比, 丁烯的转化率可提高10%~20%, 丁二烯的收率可提高10%~15%, 水烯比可从16降至8。然后, 基于热态实验和一维拟均相模型, 通过质量和能量衡算, 对热态条件下的固气两相质量流量比进行了研究, 并进一步分析了气固循环流化反应器内物流的移热特性。

关键词 循环流化 丁烯氧化脱氢 传热 多功能反应器 固相质量流量

引言

丁烯氧化脱氢是制取丁二烯的重要工艺路线之一。目前我国有两类工艺生产丁二烯, 一类是采用B-02催化剂的绝热固定床反应工艺, 另一类是采用H-198催化剂的流化床反应工艺, 均已长期稳定地用于工业生产^[1,2]。

丁烯氧化脱氢是强放热反应, 因此反应器中要通入大量的水蒸气来移出反应热。B-02催化剂绝热固定床反应工艺, 工业采用的 $C_4H_8:O_2:H_2O$ 为1:0.65:16(摩尔比, 下同), 丁烯转化率为70%, 丁二烯收率为65%, 反应器内的绝热温升高达210℃。如何进行有效移热, 提高丁烯的转化率和丁二烯的收率, 降低水蒸气的用量, 达到节能增收的目的是亟待解决的课题。本文研究的气固循环流化反应器^[3]是将固定床反应与流化床移热有机地结合起来^[4], 用流化的惰性细颗粒与反应气流一起流经催化剂床层, 反应生成热被细颗粒移出。由于固体细颗粒热容比较大、易于同反应气分离, 用来移热可节省水蒸气。本文在对气固循环流化反应器流体力学行为研究^[3,5,6]的基础上, 进行了丁烯氧化脱氢的热态实验研究, 并通过质量和能量衡算, 分析了热态实验的固气两相质量流量比, 并进一步分析了反应器中物流的移热能力。

1 主要设备及工艺流程

本过程的主要设备为气固循环流化反应器, 它是由同轴心安装的固定床和环隙流化床组成。固定床为 $\Phi 45\text{ mm} \times 3.5\text{ mm}$, 上部用250 ml的B-02催化剂(尺寸为 $\Phi 5\text{ mm} \times 5\text{ mm}$, 圆柱体)和200 ml电热丝填料(尺寸为 $\Phi 5\text{ mm} \times 4\text{ mm}$ 的螺旋柱, 螺距为0.5 mm)混合乱堆装填500 mm高构成。热态实验中为了排除固定床通过壁面向流化床散热的影响, 以取得设计大直径固定床工业反应器的可靠数据, 在固定床外焊 $\Phi 57\text{ mm} \times 3.5\text{ mm}$ 的管子, 管壁的缝隙

1997-01-13收到初稿, 1997-04-23收到修改稿。

联系人: 金涌。第一作者: 黄水源, 男, 28岁, 讲师。

* 国家自然科学基金资助项目(No.29376246)。

间形成空气夹套。内管底部开有四个 $10\text{ mm} \times 40\text{ mm}$ 连通孔使流化的细颗粒可从流化床穿流通过固定床。环隙流化床外管尺寸为 $\Phi 159\text{ mm} \times 4.5\text{ mm}$ 。环隙间装填净高为 600 mm 的细颗粒(平均粒径为 $54\text{ }\mu\text{m}$)构成环隙流化床。在环隙流化床外缠绕着电热丝,用可控硅来控制流化床的温度。

工艺流程如图 1 所示。在贮罐(1)中气化的原料丁烯和经空压机(6)后的空气分别经流量计(9)计量并经压力、温度校正流量后与蒸气发生器(10)产生的水蒸气混合进入蛇管加热器(11)加热,控制在反应所需的进料温度。反应物料在进料混合器(12)中进一步混合后沿反应气进料口进入固定床的底部,然后,携带被氮气(4)流化的细颗粒穿过固定床(13)。在流动的过程中,丁烯氧化脱氢生成丁二烯,反应热被蒸气及细颗粒带出。大部分细颗粒沉降到环隙流化床(14)顶部,被生成气携带的少量细颗粒通过旋风分离器(15)分离沉降到环隙流化床(14)中。生成气及过热蒸气进入冷凝器(16)冷凝,关闭阀(V10)打开阀(V11)用计量管(18)通过计量冷凝水的流量来计量稀释反应的水蒸气量。氮气由气瓶(4)经流量计(5),沿流化气进口进入反应器底部通过分布板使环隙流化床(14)流化。

T1 测量反应气进口温度, T2 热偶的外套管从中心穿过固定床,热偶可在套管内移动,以测量固定床轴向的温度分布, T3、T4、T5 分别测量流化床不同位置的温度, T6 测量反应器顶部的温度。

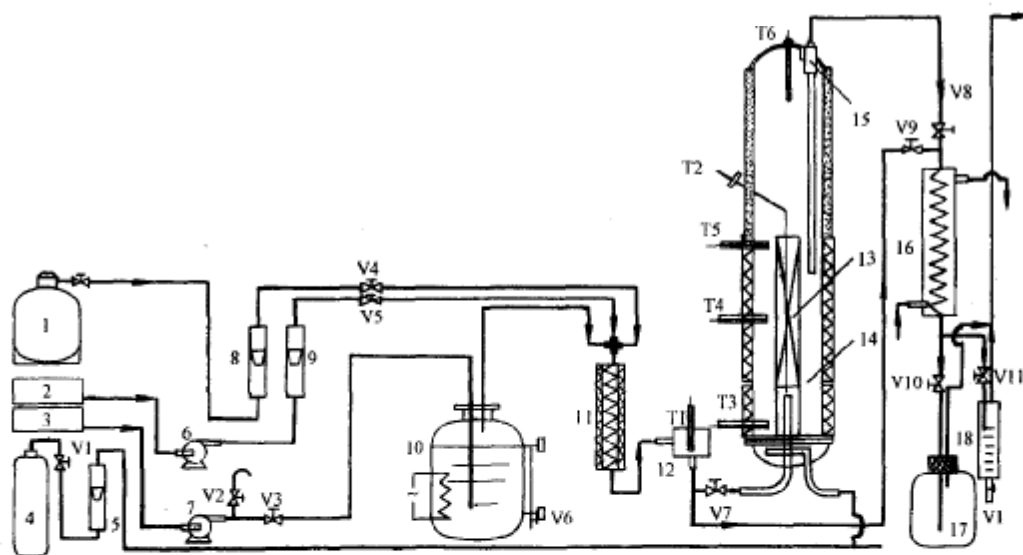


Fig. 1 Flowchart of experimental apparatus

1—butene; 2—air; 3—distilled water; 4—nitrogen; 6—compressor; 7—metric pump; 5, 8, 9—flowmeters;
10—steam producer; 11—heater; 12—mixer; 13—packed-bed; 14—fluidized bed; 15—cyclone;
16—condenser; 17—condensate; 18—metric tube; V1—V12—valves; T1—T6—thermocouples

2 生成气的表观组成的分析

从文献^[7]介绍的方法来看, 烃类化合物的分析均采用固定液浸在载体上作为分配柱, 之后有的采用催化燃烧转化法, 也有的直接进行色谱分析。本研究采用催化燃烧转化法, 反应

生成气中的各组分先经色谱柱分开, 然后进入转化管, 在 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 三氧化二钴的催化作用下, 各组分转化成 CO_2 , 最后进入热导检测器进行检测. 它的优点是组分可不用校正因子, 直接用面积归一法来定量.

3 热态实验结果

目前工业中采用的绝热固定床反应器, 一方面必须采用比较大的水烯比(一般为 16), 另一方面丁烯的转化率又不能太高(一般为 70%), 否则, 反应绝热温升过高, 反应的选择性将大幅度降低. 采用气固固循环流化反应器可以避免绝热固定床这两方面的不足.

3.1 热态实验的一些操作条件

(1) 反应的空速为 300 h^{-1} , 即 $S_v = 300\text{ h}^{-1}$; (2) 流化床内三个热电偶 T3、T4、T5 的温度控制在 $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $450\text{ }^{\circ}\text{C}$; (3) 室温 $22\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时流化气流量为 $0.5\text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$.

3.2 丁烯的转化率、丁二烯的选择性和收率

如图 2、图 3、图 4 所示分别是在气固固循环流化反应器中丁烯的转化率、丁二烯的选择性和收率随水烯比和氧烯比的变化规律. 图 2 表明在同一氧烯比下水烯比的变化对丁烯转化率影响不大. 但在相同水烯比下, 氧烯比从 0.65 提高到 0.7, 丁烯的转化率可提高 12%. 当氧烯比增大到 0.85 时, 转化率为 89%; 当氧烯比为 1.0 时, 转化率可达到 92%. 说明增大氧烯比可提高丁烯的转化率.

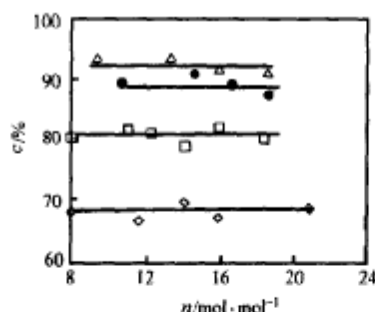


Fig.2 Effects of $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_4\text{H}_8$ and $\text{O}_2/\text{C}_4\text{H}_8$ on the conversion of butene

$\text{O}_2/\text{C}_4\text{H}_8$: $\diamond$ 0.65; $\square$ 0.70; $\bullet$ 0.85; $\triangle$ 1.0

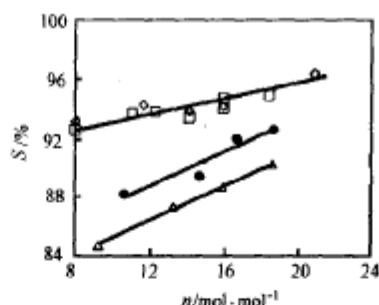


Fig.3 Effects of $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_4\text{H}_8$ and $\text{O}_2/\text{C}_4\text{H}_8$ on the selectivity of butadiene (symbols see Fig.2)

图 3 是水烯比和氧烯比对丁二烯选择性的影响. 由图可知当氧烯比为 0.65、0.7 时, 即使水烯比减小到 8, 丁二烯的选择性仍高于 92%. 同一氧烯比下, 水烯比减小丁二烯的选择性稍有降低. 这是因为水烯比减小时导致丁烯和氧气的分压显著上升, 使反应的选择性减小. 同一水烯比下, 氧烯比为 0.65、0.7 时的选择性相差不大; 当氧烯比继续增大时, 丁二烯的选择性则大幅度降低, 这是由于氧过量而使副反应速度增大. 结合图 4 可知, 在保证选

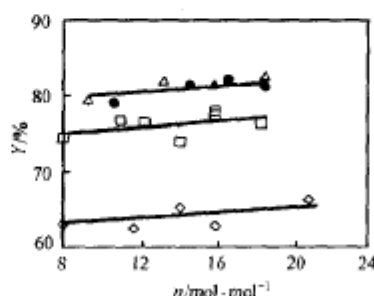


Fig.4 Effects of $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_4\text{H}_8$ and $\text{O}_2/\text{C}_4\text{H}_8$ on the yield of butadiene (symbols see Fig. 2)

择性高于92%的前提下,水烯比可从16降到8(即节省一半水蒸气),而丁二烯收率可从65%提高到75%。采用水烯比为10左右,氧烯比为0.85左右,丁二烯收率可达80%左右,这充分说明气固循环流化反应器的优越性,既节省水蒸气又能提高丁二烯的收率。

3.3 反应器中的温度分布

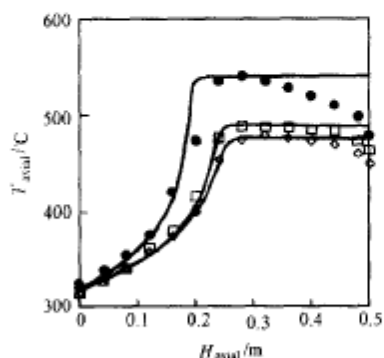


Fig.5 Axial distribution of temperature in the packed-bed (symbols see Table 1)

图5是在三个不同操作条件下,气固循环流化反应器中固定床内的轴向温度分布(各符号代表实验值)。固定床中轴向温度分布是通过测量放置在床中心的 $\Phi 6\text{ mm} \times 1\text{ mm}$ 不锈钢热偶套管壁的温度而得到的。钢管的另一端暴露于反应器外,由于沿钢管有热量传导,致使测量值在出口附近温度呈下降的趋势。

从图中可以看出,当氧烯比为0.65、0.7,水烯比降为8时,固定床中的最大温差分别为165℃和175℃。当水烯比保持16不变,氧烯比为0.85时最大温差为219℃;氧烯比为1.0时最大温差为243℃。从温度分布来看,气固

固循环流化反应器在图5所示的工艺操作参数下也是可行的。

4 反应器中物流移热能力的分析

气固循环流化反应器中细颗粒和水蒸气共同作为热载体参与移热。在分析物流的移热能力之前,必须首先分析细颗粒的质量流率。虽然在冷态设备中已对流体学行为进行了研究^[3,5,6],但由于热态实验是在300℃~600℃高温下进行,气相的密度粘度等物性参数与常温下的数据相比有很大的不同,因此,有必要对热态实验中的固相质量流率进行研究。

热态实验无法直接测量细颗粒的质量流率,因此结合热态实验数据运用一维拟均相数学模型,通过物料和热量衡算研究了细颗粒的质量流率。在计算过程中,首先假定一个固气两相质量流量比 R_{sg} (即 G_s/G_g),然后通过求解数学模型来衡量 R_{sg} 的准确性。合理而准确的 R_{sg} 必须满足以下两点:(1)由于反应的深度和选择性对反应的热状况影响非常大,因此计算时通过调整进料条件来保证计算的转化率和选择性等于热态实验结果;(2)计算的轴向温度分布和实测的温度分布基本一致。当以上两点同时满足时,得到该操作条件下的 R_{sg} ,否则,调整 R_{sg} 重新进行计算。图5曲线为固定床轴向温度数学模型拟合值,表1中列出了图5中的三组热态实验 R_{sg} 的计算值,以及热态实验的转化率、选择性同计算值的比较。

Table 1 Comparing the experimental data with those calculated

No.	Symbol	$\text{O}_2/\text{C}_4\text{H}_6$	n /mol·mol ⁻¹	$R_{sg,exp}$		$R_{sg,cal}$		G_s/G_g
				$c(\%)$	$S(\%)$	$C(\%)$	$S(\%)$	
1	◇	0.65	8	67.6	93.2	68.0	93.0	3.8
2	□	0.70	8	80.2	92.6	80.0	93.0	4.1
3	●	0.85	16	88.9	91.9	89.0	92.0	1.5

图6是冷态和热态条件下固气两相质量流量比同表观气速之间的关系对比。热态实验

固定床轴向温度不是单一值, 固定床中的表观气速在轴向上有一最大值, 因此, 图 6 在对热态实验数据处理时, 采用轴向的最大表观气速与固气两相质量流量比相关联。从图 6 可知, 相同表观气速下冷态的固气两相质量流量比大于热态的固气两相质量流量比。这是由于冷态实验的空气密度与粘度与热态实验有显著区别。

对气固循环流化反应器冷态流体力学行为的研究表明, 细颗粒的流量随反应器中水蒸气流量的减小而增大, 那么, 物流总的移热能力在这种变化中是增强了还是削弱了, 尤其是伴随单位丁烯的反应量, 物流的移热能力是增强了还是削弱了, 是决定气固循环流化反应器反应和移热特性的一个关键因素。因此, 本文定义无量纲焓流比 R_h 为

$$R_h = \frac{\sum (\varphi_i c_{p,i}) + W_s c_{p,s}}{\varphi_{C_4H_6} c_{p,C_4H_6}} \quad (1)$$

并用焓流比对热态实验数据进行处理。图 7 给出了焓流比同水烯比、氧烯比之间的关系。由图可知, 随着水烯比的减小, 焓流比增大。这表明减小水烯比增加细颗粒的循环量有利于反应物流移出反应热。氧烯比的变化对焓流比的影响不大, 这是因为空气同水蒸气、细颗粒等相比, 在整个进料中只占很少一部分。

图 8 是气固循环流化反应器内固定床轴向的最大温升同焓流比之间的关系。由图可知, 同一选择性和转化率下的轴向最大温升随焓流比的增大而减小。这是因为相同选择性和转化率时反应的放热一定, 而焓流比增大表明伴随单位反应热物流移出的热量增大, 因此固定床中的温升减小。

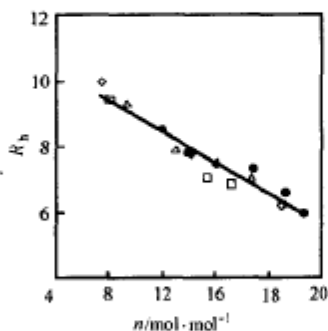


Fig.7 Effects of H_2O/C_4H_6 and O_2/C_4H_6 on R_h
(symbols see Fig.2)

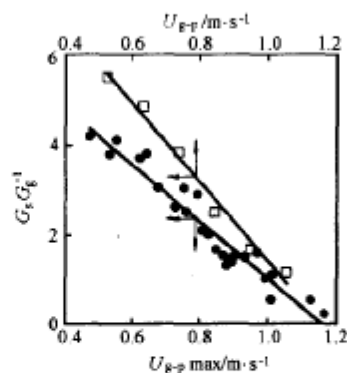


Fig.6 The relation between G_g/G_s and U_{g-p}
($H_{max} = 600 \text{ mm}$)
□ cold model; ● hot model

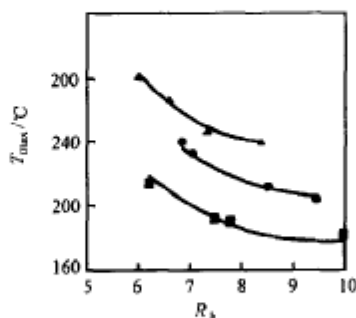


Fig.8 The relation between ΔT_{max} and R_h
 $c/\%$: ▲ 85.0; ● 82.0; ■ 69.5
 $S/\%$: ▲ 93.5; ● 94.5; ■ 95.0

5 结论

在气固循环流化反应器中进行丁烯氧化脱氢的热态实验, 实验结果表明:

(1) 采用绝热固定床反应器的相应操作条件时, 气固循环流化反应器的水烯比可从 16 降为 8 (即节省一半的水蒸气), 而且, 最大温升为 165 °C, 远小于绝热固定床的 210 °C;

(2) 在保持选择性大致保持不变(92.6%), 而氧烯比为 0.7、水烯比为 8 时, 转化率可达 80.2%, 丁二烯收率为 74.2%, 说明气固循环流化反应器既可以节省一半的水蒸气(水烯比从 16 降为 8), 又可以提高丁烯的转化率 10% (转化率从 70% 增加到 80.2%), 丁二烯收率也提高近 10% (从 65% 增加到 74.2%), 而且, 此时固定床内最大温差为 $\Delta T_{\max} = 175$ °C;

(3) 在水烯比保持在 10~16、氧烯比为 0.85~1.0 条件下, 该反应器可以获得最高的丁二烯收率, 如图 4 所示, 丁二烯收率可达到 80% 或更高。

实验结果充分说明气固循环流化反应器用于强放热催化反应有非常显著的优点。

符 号 说 明

c ——丁烯的转化率, %	S ——生成丁二烯的选择性, %
c_{pg} ——气体的比热容, $\text{kJ} \cdot \text{kmol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	S_v ——碳四进料的空速, h^{-1}
c_{ps} ——细颗粒的比热容, $\text{kJ} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	T_{axial} ——固定床轴向温度, °C
G_s ——细颗粒质量流率, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$	$\Delta T_{\max}$ ——固定床轴向最大温差, °C
G_g ——气相的质量流率, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$	V_{cat} ——催化剂装填量, ml
H_{axial} ——固定床轴向位置, m	V_{C_4} ——碳四的体积流量, $\text{ml} \cdot \text{h}^{-1}$
H_{stat} ——流化床中细颗粒的静床高, m	W_s ——细颗粒质量流量, $\text{kg} \cdot \text{h}^{-1}$
n ——水烯比, $\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1}$	Y ——丁二烯的收率, %
R_h ——无量纲焓流比	ε_p ——固定床的空隙率
R_{ng} ——固气两相质量流量比	φ ——组份 i 的摩尔流率, $\text{kmol} \cdot \text{h}^{-1}$

参 考 文 献

- 1 张国栋. 合成橡胶工业, 1988, 11(2): 111
- 2 Wu Xingan, Liu Huiqin. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1996, 35(8): 2570
- 3 黄水源, 汪展文, 金涌等. 化工学报, 1996, 47(3): 357
- 4 黄水源, 韩社教, 梁五更等. 石油炼制与化工, 1995, 26(11): 24
- 5 黄水源, 王长青, 汪展文等. 化学反应工程与工艺, 1996, 12(4): 369
- 6 黄水源, 汪展文, 金涌等. 石油化工, 1997, 26(7): 448
- 7 兰州化学物理研究所. 填充气相色谱法. 北京: 化工出版社, 1973. 196

OXIDATIVE DEHYDROGENATION OF BUTENE TO BUTADIENE IN GAS – SOLID – SOLID CIRCULATING FLUIDIZATION REACTOR

Huang Shuiyuan, Wang Zhanwen, Jin Yong and Yu Zhiqing

(*Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084*)

Abstract The process of oxidative dehydrogenation of butene to butadiene catalyzed by B – O₂ is studied in a Gas – Solid – Solid Circulating Fluidization Reactor (GSSCFR). The experimental results showed that the conversion of butene can be increased by 10% ~ 20%, the yield of butadiene can be increased by 10% ~ 15% in GSSCFR against those in industrial adiabatic packed – bed reactor, and the steam – to – butene mole flux ratio can be reduced from 16 to 8. On the basis of the hot model experiments and one – dimensional pseudo – homogeneous model, the hot model powder – to – gas mass flow ratios are studied with mass and energy balance. Furthermore, the characteristics of removing reaction heat by the heat carriers are analyzed.

Keywords circulating fluidization, oxidative dehydrogenation of butene, heat transfer, multi – functional reactor, powders mass flow rate