



## 半连续碳纳米管反应器中试开发及流态化模拟

朱 丽, 汤培平, 刘宏宇, 林国栋, 王文宾, 金燕红

(厦门大学化学化工学院醇醚酯化工清洁生产国家工程实验室, 福建 厦门 300651)

**摘 要:** 在间歇过程的碳纳米管制备实验基础上结合经验公式, 开发设计了制备碳纳米管的半连续中试流化床反应器, 结果表明: 催化剂 100 g、反应温度 650 °C 时, 甲烷平均转化率 23.2%, 碳纳米管产率为 177.5 g/h, 操作周期为间歇反应器的 1/3, 反应器可较好地实现碳纳米管制备功能。用计算流体力学方法对此反应器内的气固两相流化行为进行数值模拟, 得到在工况条件下, 最佳的催化剂用量为 100 g、操作气速为 0.15 m/s 等工艺参数。

**关键词:** 碳纳米管; 半连续反应器; 计算流体力学; 模拟; 开发设计

中图分类号: TQ 052.6 文献标志码: A 文章编号: 1000 - 6613 (2012) 02 - 0287 - 05

## Development and fluidized simulation of semi-continuous pilot reactor for carbon nanotubes preparation

ZHU Li, TANG Peiping, LIU Hongyu, LIN Guodong, WANG Wenbing, JIN Yanhong

(National Engineering Laboratory for Green Chemical Productions of Alcohols-Ethers-Esters, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China)

**Abstract:** Semi-continuous pilot test fluidized bed reactor for carbon nanotubes preparation was designed and fabricated, base on experiments of batch fluidized bed reactor and repeated calculations. When reaction temperature is 650 °C, reaction time is 4 h, velocity of CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> are 0.1m/s, 0.008 m/s, 0.016 m/s, the yield of carbon nanotubes is 177.5 g/h, conversion of CH<sub>4</sub> is 23.2%, production cycle is shortened by 2/3. The fluidization behavior of gas-solid fluidization process was calculated by using the computational fluid dynamics (CFD) package Fluent6.1. And the optimal condition for carbon nanotubes is that the velocity of CH<sub>4</sub> is 0.1m/s, and catalyst is 100g.

**Key words:** carbon nanotubes; semi-continuous reactor; computational fluid dynamics; simulations; development and design

目前, 碳纳米管 (carbon nanotubes, CNTs) 的特性和制备方法<sup>[1-5]</sup>的研究已取得很大的进展, 重点正在转向其规模化生产和应用领域研究。反应器的开发是 CNTs 规模生产必须解决的主要工程技术问题。

CNTs 众多制备方法中, 流化床工艺是高质量、批量生产 CNTs 最有前景的工艺之一<sup>[6]</sup>。作为 CNTs 制备的核心设备, 流化床反应器具有气固接触好、温度梯度及传质阻力小等优点, 受到广泛关注, 魏飞<sup>[7]</sup>和瞿美臻<sup>[8]</sup>等分别开发了实验室级别的多级逆流反应器、塔式反应器, 可实现 CNTs 连续生

产。Qian 等<sup>[9]</sup>开发了两段变温流化床, 高温段催化裂解甲烷生成碳, 低温段催化剂活性恢复, 甲烷转化率最高可达 40%, 有望实现 CNTs 批量制备。Philippe<sup>[6]</sup>和 Pinilla<sup>[10-11]</sup>等开发出了中试规模的流化床反应器, CNTs 每天产量可达到数百克, 但其为间歇操作, CNTs 难以及时排出。本文作者根据固定流化床实验<sup>[12]</sup>结果和相关经验公式<sup>[13-15]</sup>, 开发

收稿日期: 2011-07-27; 修改稿日期: 2011-09-04。

第一作者: 朱丽 (1980—), 女, 硕士研究生, 从事化工过程开发与设计研究。E-mail bolixiaowu4@163.com。联系人: 汤培平, 教授。E-mail pp\_tang@xmu.edu.cn。

设计了半连续中试 CNTs 制备流化床反应器。

计算流体力学 (computational fluid dynamics, 简称 CFD) 是通过计算机数值计算和图像显示, 对包含有流体流动和热传导等相关物理现象的系统所作的分析, 广泛运用于航空航天、能源及水利等领域, 而 CFD 辅助 CNTs 反应器设计及优化的文章却鲜见。用 CFD 对本文作者课题组自主开发的半连续中试 CNTs 制备流化床反应器内的气固流进行了数值模拟, 为实验初值输入、工艺参数范围确定、催化剂用量和操作气速优化提供理论计算依据。

## 1 半连续流化床反应器开发设计

### 1.1 反应器设计参数

由实验确定反应器的设计参数如表 1 和表 2 所示。催化剂的种类为 Ni-Mg-O, 催化剂用量 100 g, 生产能力为 1000 g/周期。反应温度为 650 °C, 最高床层阻力为 100 kPa。

表 1 催化剂物性参数

粒径/mm	平均粒径/mm	堆积密度/kg·m <sup>-3</sup>	颗粒密度/kg·m <sup>-3</sup>
0.098~1	0.3	740	1230

表 2 气体操作气速表

CH <sub>4</sub> 气速/m·s <sup>-1</sup>	H <sub>2</sub> 气速/m·s <sup>-1</sup>	N <sub>2</sub> 气速/m·s <sup>-1</sup>
0.1	0.008	0.016

### 1.2 半连续反应器系统设计

由中试间歇反应器制备 CNTs 的实验<sup>[12]</sup>得出, 反应器内设加热构件, CNTs 产量下降 13%, 床层阻力上升 67%; 内部预热层设置不利于产品产量的提高。故本半连续反应器内部不设加热器和预热层 (图 1)。

为了降低反应器开发的复杂性, 此半连续反应器的直径与间歇反应器相同为 106 mm。反应器的高由流化床层高度  $H_f$  和分离高度 TDH 组成。 $H_f$  由式 (1) 决定。

$$H_f = RH_{mf} \quad (1)$$

式中,  $R$  为床层膨胀比;  $H_{mf}$  为起始流化床层高度。

对于粗颗粒床 ( $d_p > 100 \mu\text{m}$ ),  $R = 1.1 \sim 1.2$ <sup>[14]</sup>。本实验所用的催化剂平均直径为 0.30 mm, 粒径范

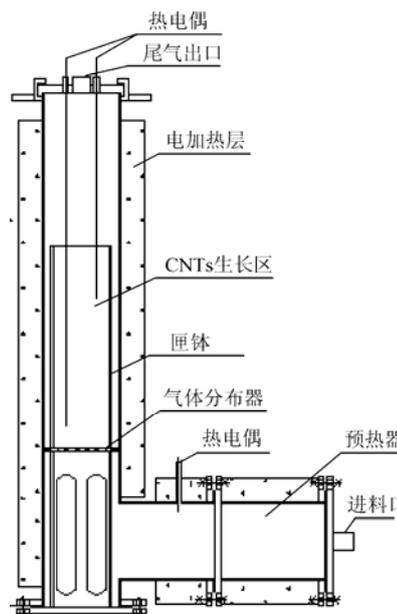


图 1 半连续流化床反应器

围为 10~160 目, 所以  $R$  取 1.15,  $H_{mf}$  约为 330 mm, 故得出流化床层高度  $H_f$  为 380 mm。计算流化床自由空间的分离高度 (TDH) 的方程虽然多, 但相互误差较大, 可通过文献中提供的图<sup>[14]</sup>估算得到 TDH 为 500 mm。故半连续流化床反应器高 1180 mm, 圆整后为 1200 mm。

反应器内设匣钵, 匣钵为原料和产品载体及可在工况条件下从反应器中顺利转移固相物料的装置。匣钵高需稍大于  $H_f$ , 取 400 mm。

反应器系统包含冷却设备。反应完成时, 匣钵及内置产物进入冷却系统进行冷却。同时可将新的装有催化剂的匣钵放入反应器内, 以进行下一周期反应。为使反应器内匣钵在工况条件下顺利装入和取出, 反应器主体设计成 L 形, 利用流体易改变流动方向的特性, 气体流呈 L 形流动, 固体物料进出保持直线运动。在工况条件下使承载固体物料的匣钵能方便地装填和取出, 避免了固定床反应器须在反应完成并冷却后才能进行装卸物料的不足。在反应操作相似条件下, 大大缩短了操作周期 (为原周期 1/3), 同时避免了间歇系统反应初期升温、末期降温的操作步骤, 降低能耗, 提高了反应系统时空效率。

### 1.3 实验结果对比

当甲烷的流量 0.1 m/s、反应温度 650 °C、反应时间 4 h、催化剂 100 g 时, 得到间歇固定流化床反应器和此半连续反应器在不同反应时间的甲烷转化

率。利用反应前后体积变化特征, 通过测量尾气体积量, 可估算甲烷转化率。如表3所示, 反应时间在2.5 h时, 使用半连续反应器的转化率高于间歇反应器, 后1.5h前者的转化率则下降较快, 低于后者。而半连续反应器的甲烷平均转化率为23.2%, 间歇反应器的甲烷平均转化率为21.7%, 增加6.9%。4 h反应操作周期获得粗产品710 g, 比间歇流化床反应器高6.3%。

用JEM-2100 (HR) 型透射电子显微镜观察用半连续CNTs制备中试流化床反应器生产的CNTs产品(图2)。从图中看出, CNTs外径在30~60nm, 壁厚约为10 nm, 管的中空结构清晰可见, 属多壁碳纳米管(MWCNTs)。

表3 甲烷转化率对比表

反应时间/h	转化率 1/%	转化率 2/%
0.5	28.5	23.2
1	27.1	22.9
1.5	25.6	22.8
2	24.0	22.6
2.5	22.6	22.5
3	20.6	22.0
3.5	18.8	19.9
4	17.9	19.5

注: 转化率1为使用半连续反应器的转化率, 转化率2为使用间歇反应器的转化率。

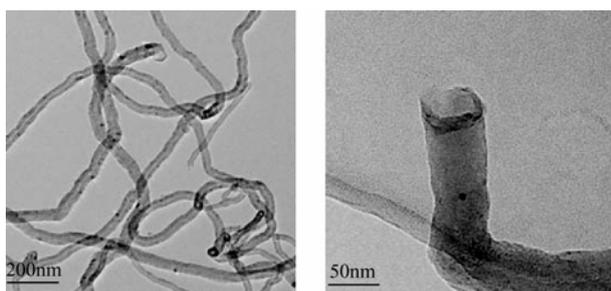


图2 CNTs的TEM图

## 2 模型及优化模拟

### 2.1 边界条件及模型设置

在进行反应器内气固两相流模拟时, 需先确定边界层条件, 即起始流化速度 $U_{mf}$ 和颗粒的带出速度 $U_t$ , 从而确定操作气速 $U_0$ 的范围。

能使床层中的颗粒开始流动起来的表观(空

床)气速, 称为起始流化速度记作 $U_{mf}$ , 起始流化速度决定着流化床反应器的操作气速范围, 它仅与流体和颗粒的物性有关, 计算式可表达为式(2)<sup>[13, 16]</sup>。

$$\frac{d_p \rho}{\mu} U_{mf} = \left[ 33.7^2 + 0.0408 \frac{d_p^3 \rho (\rho_p - \rho) g}{\mu^2} \right]^{\frac{1}{2}} - 33.7 \quad (2)$$

式中,  $d_p$ 为颗粒的平均半径;  $\rho_p$ 为颗粒的密度;  $\rho$ 为气体的密度;  $\mu$ 为气体的黏度。

由表1得出650℃时,  $U_{mf}$ 的值为0.55 m/s。

当床层内流体的速度等于颗粒在流体中自由沉降速度(即颗粒的重力和阻力之和等于流体对颗粒的浮力)时, 颗粒被带出床层, 此时流体的流速为颗粒的带出速度, 记作 $U_t$ , 相应的计算式如式(3)~式(5)<sup>[13]</sup>。

当 $R_{tp} = \frac{d_p U_t \rho}{\mu} < 0.4$ 时,

$$U_t = \frac{d_p^2 (\rho_p - \rho) g}{18 \mu} \quad (3)$$

当 $0.4 < R_{tp} < 500$ 时,

$$U_t = \left[ \frac{4(\rho_p - \rho)^2 g^2}{225 \rho \mu} \right]^{\frac{1}{3}} d_p \quad (4)$$

当 $R_{tp} > 500$ 时,

$$U_t = \left[ \frac{3.1 d_p (\rho_p - \rho) g}{\rho} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (5)$$

根据表4中的物性参数, 采用试差法计算得到颗粒的带出速度 $U_t$ 为8.57 m/s。

表4 气相及颗粒相物性参数<sup>[17]</sup>

$\rho/\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	$d_p/\text{mm}$	$\rho_p/\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	$\mu_g/\text{Pa}\cdot\text{s}$
1233	0.3	0.23	$2.6 \times 10^{-5}$

目前对于颗粒-流体(包括气体、液体)两相流体系的模拟, 根据对颗粒相处理方法的不同可分为两种, 即欧拉方法和拉格朗日方法。欧拉双流体模型将颗粒相处理为拟流体, 可以较完整而严格地考虑颗粒相的各种湍流输运过程, 能通过颗粒压力和颗粒黏性来考虑颗粒间相互作用, 模拟结果可以给出颗粒相空间分布的详尽信息, 容易与实测结果进行比较。因此本文将使用欧拉双流体模型描述气固两相流, 采用颗粒动力学理论描述颗粒相(拟流体)的特性, 最终利用所建立的模型研究反应器内部的各种传递规律, 指导反应器的优化及放大。

### 2.2 反应器二维平面模型及网格划分

自由流化床模型如图 3 (a) 所示, 整体是半径 0.15 m 的圆柱体, 初始催化剂床层高度为 11 mm, 无内部构件。反应初始的固体颗粒床层的高度较低, 模拟分布板以上 0.2 m 的高度, 且进入气量连续均匀。由于 CNTs 反应是在催化剂表面不断枝状堆叠生长, 体积增加, 在反应器直径限制下, 反应床在有限高度自由增加, 床层内空隙率随反应时间和空间位置不同而变化, 不同时空流体的真实流速呈随机状态。故本文只限模拟反应初时流体通过催化剂床层状况。

使用 Gambit 进行网格划分, 如图 3 (b) 所示, 由于底部和边界层速度分布较复杂, 故对底部和壁面网格进行局部加密。采用的都是四边形网格。

## 3 结果及讨论

### 3.1 催化剂用量优化

对于尺寸一定的反应器, 适当的催化剂填装量对 CNTs 产量也十分重要。催化剂量太少, CNTs 产量少; 催化剂填装量多, 催化剂床层高, 流化困难, 气固接触不充分, CNTs 的产量也难以提高, 且造成催化剂部分失效。流化床内流动的气固混合物可以分为乳化相与气泡相。图 4 中, 红色部分表示未流化的颗粒相, 绿色部分表示流化的乳化相, 蓝色部分表示气泡。红色占的比例越大, 表示流化状态越差。当原料气甲烷的流速为 0.1 m/s 时, 由图 4 看出, 当催化剂用量为小于 100 g 时, 大部分为乳化相, 虽然有些为未被流化的颗粒相; 而当  $m=125$  g 时,

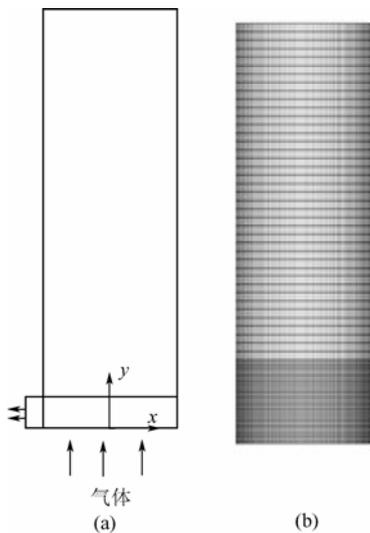


图 3 反应器模型和网格图

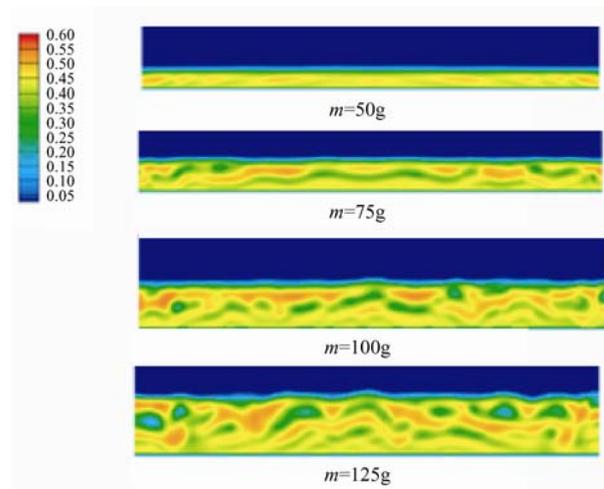


图 4 不同催化剂床层高度下反应器内速度分布云图

就有比较多的未被流化的颗粒相。所以对本反应器最佳的催化剂填装量为 100 g。

### 3.2 操作气速优化

计算出临界流化速度和最大流化速度, 只是决定了操作气体速度的范围<sup>[18]</sup>, 需进一步优化确定最佳的操作气速。流化床内流动的气固混合物可以分为乳化相与气泡相。在催化剂为 100 g、反应温度为 650 °C 时, 改变 CH<sub>4</sub> 的流量, 得出的结果如图 5 所示。由图 5 看出, 当气体流速为 0.15 m/s 时, 颗粒相分布相对均匀, 出现气泡, 床层以乳化相为主, 存在少数的颗粒团聚, 在壁面处并不会出现明显的未流化的颗粒相; 而当气速为 0.175 m/s 时, 气固接触更佳, 因为气速越大, 气体对催化剂床层的扰动越大。一般情况下, 流化系数  $\omega$  (操作速度与临界流化速度之比) 的范围 1.5~10<sup>[13]</sup>。流化床操作速度  $U_0$  的大小选择原则是: 当过程效应不大、反应速度

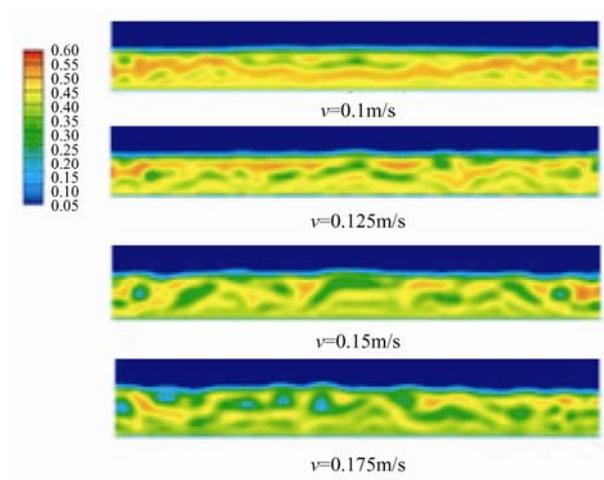


图 5 不同操作气速下反应器内速度分布图

慢、催化剂粒度细、筛分宽、床内无构件和要求催化剂带出量少的情况,宜选用较低的气速,反之宜用较高的气速。由于本反应器内无构件,催化剂筛分宽且反应器无颗粒回收装置,要求颗粒带出反应器少,最佳操作气速确定为 0.15 m/s。

## 4 结 论

在制备 CNTs 的中试固定流化床反应器的基础上,开发设计了半连续中试流化床反应器,实验证明本反应器可很好的实现 CNTs 制备功能;可在工况下快速实现固体物料的装入和卸出,大大降低了生产能耗,生产周期减少了 2/3。用 CFD 对其内的气固进行模拟,得到最佳的催化剂用量为 100g,最优的操作气速为 0.15 m/s,从而为工业化反应器的开发优化提供技术基础。

## 参 考 文 献

- [1] Zhu J, Mao D J, Cao An Y, et al. Field emission of carbon nanotubes on Mo tip[J]. *Mater. Lett.*, 1998, 37 (3): 116-118.
- [2] Klinke C, Delvigne E, Barth J V, et al. Enhanced field emission from multiwall carbon nanotube films by secondary growth[J]. *J. Phys. Chem. B*, 2005, 109 (46): 21677-21680.
- [3] Xing Y. Synthesis and electrochemical characterization of uniformly-dispersed high loading Pt nanoparticles on sonochemically-treated carbon nanotubes[J]. *J. Phys. Chem. B*, 2004, 108(50): 19255-19259.
- [4] Fazle Kibria A K M, Mo Y H, Park K S, et al. Electrochemical hydrogen storage behaviors of CVD, AD and LA grown carbon nanotubes in KOH medium[J]. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2001, 26 (8): 823-829.
- [5] Hsieh C T, Chen J M, Kuo R R, et al. Fabrication of well-aligned carbon nanofiber array and its gaseous-phase adsorption behavior[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, 84 (7): 1186-1188.
- [6] Philippe R, Aurore Morançais, Massimiliano Corrias, et al. Production of carbon nanotubes by fluidized-Bed CVD[J]. *Midi-Pyrenees Chemical Vapor Deposition*, 2007, 13 (9): 447-457.
- [7] 清华大学. 一种连续化制备碳纳米管的方法及其反应: 中国, 1327943A[P]. 2001-12-26.
- [8] 中国科学院成都有机化学研究所. 一种连续制备碳纳米管的反应装置和工艺: 中国, 454838A[P]. 2003-11-12.
- [9] Qian W Z, Liu T, Wang Z W, Wei F, et al. Production of hydrogen and carbon nanotubes from methane decomposition in a two-stage fluidized bed reactor[J]. *Appl. Catal. A*, 2004, 260 (2): 223-228.
- [10] Pinilla J L, Moliner R, Suelves I, et al. Production of hydrogen and carbon nanofibers by thermal decomposition of methane using metal catalysts in a fluidized bed reactor[J]. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2007, 32: 4821-4829.
- [11] Pinilla J L, Lázaro M J, Suelves I, et al. Characterization of nanofibrous carbon produced at pilot-scale in a fluidized bed reactor by methane decomposition[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2010, 156: 170-176.
- [12] 汤培平, 朱丽, 刘宏宇, 等. 催化裂解法制备碳纳米管中试反应器优化研究[J]. *现代化工*, 2010, 30 (6): 78-82.
- [13] Kunii D, Levenspiel O. *Fluidization Engineering*[M]. New York: Wiley, 1969.
- [14] 王樟茂. 化学反应器的设计—流化床反应器的设计[J]. *云南化工*, 1996 (3): 56-59.
- [15] 大连工学院化工系化工原理教研室. 流化床反应器(二)[J]. *化学工程*, 1973 (Z1): 133-162.
- [16] 洪定一. 聚丙烯原理, 工艺与技术[M]. 北京: 中国石化出版社, 2002.
- [17] 刘光启, 马连湘. 化工物性算图手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [18] 大连工学院化工系化工原理教研室. 化床反应器(一)[J]. *化学工程*, 1973 (2): 71-81.

## · 技术信息 ·

### 工程化手段提高酵母中的异丁醇产量

丹麦技术大学的研究人员日前宣布,采用工程化的酵母(酿酒酵母 *S.cerevisiae*),以提高丁醇产量。其成果已在《生物燃料用生物技术(Biotechnology for Biofuels)》中发布。

在矿物介质中,在葡萄糖厌氧发酵情况下,使缬氨酸代谢,可在酿酒酵母存在下,通过生物合成基因 ILV2、ILV3 和 ILV5 的同时超度表征,使异丁醇的产量从 0.16mg/g 葡萄糖提高到 0.97mg/g 葡萄糖。通过 BAT2 的额外超度表征,使细胞质支链氨基酸的氨基转移酶来编码,则可使异丁醇产量进一步提高两倍。

### 南化研究院开发位阻胺脱硫新技术

由南化研究院开发的拥有自主知识产权的普光净化厂位阻胺脱硫技术日前通过中国石化集团公司组织的中试评议。

南化研究院在已完成的位阻胺脱硫新技术实验室小试、模试的基础上,根据普光气田天然气有机硫的组成,进行了位阻胺配方溶剂的脱有机硫侧线试验。项目组通过优化设计,确定了位阻胺新配方。试验结果表明,该配方溶液与 MDEA 溶液相比,在净化气达到国标二类气标准及溶液循环量相同时,位阻胺配方溶液的处理气量比 MDEA 溶液提高 30%以上,且具有更高的脱有机硫效率。

(摘自 www.chemsino.com)