

催化裂解法制备碳纳米管中试反应器优化研究

汤培平, 朱 丽, 刘宏宇, 林国栋, 徐 敏, 陈云霞, 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 361005)

摘要: 对催化裂解法(CVD)间歇制备多壁碳纳米管(CNTs)的中试流化床反应器的结构进行优化研究,以期简化结构、改变出料方式、实现半连续化操作。实验结果表明:床层内置加热器开启,CNTs产量下降13%,床层阻力增加67%;预热层高度为零,反应4h产率最高为9.2g/g。催化剂量为100g最佳匣钵高度是35cm;将间歇操作调整为半连续操作,生产周期将从24.0h降为8.5h。

关键词: 碳纳米管; 催化裂解; 中试; 流化床; 反应器; 优化

中图分类号: TQ031.4

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2010)06-0078-03

Optimization of a pilot-scale reactor for carbon nanotubes production by catalytic pyrolysis

TANG Pei-ping, ZHU Li, LIU Hong-yu, LIN Guo-dong, XUM in, CHEN Yun-xia,
WANG Wen-bing, JIN Yan-hong

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

Abstract A pilot scale study is done by batch chemical vapour deposition (CVD) to optimize the structure of fluidized-bed reactor for production of carbon nanotubes and to achieve semi-continuous mode of operation by changing the way of unloading. The results show that when the heater is working the CNTs yield drops by 15% and the bed resistance increases by 67%. When the height of preheat zone is 0 cm and the reaction time is 4 h the yield is the highest i.e., 9.2 g/g. Under the optimal conditions and the amount of catalyst is 100 g the ideal height of the sagger is 35 cm. With the new mode, the production period of CNTs will be shortened from 24.0 h to 8.5 h.

Key words carbon nanotubes; chemical vapour deposition; pilot-scale reactor; optimisation

碳纳米管(CNTs)为近十多年来崛起的一种新型纳米碳材料。由于特殊的结构及特性^[1],其在材料、电化学催化剂等领域呈现出广阔的应用前景^[2-4]。实验已证实^[5]其在催化加氢制甲醇过程催化活性中心的“溢流导氢”作用,在甲醇制备的催化剂中添加CNTs可大大提高目标产物的单程转化率。此研究结果为CNTs开辟了又一新的应用领域。法国Arkema公司、美国Southwest Nanotechnology公司、德国Baytubes公司及国内公司及研究机构正在或已实现CNTs批量生产,但关于反应器优化及制备工艺的文献鲜见报道^[6]。

催化热解法,又叫化学气相沉积法(CVD),此法成本低、产量高,是大批量生产CNTs的主要方法之一^[7]。CVD法中流化床工艺是目前高质量、批量生产CNTs的最有前景的工艺^[8]。流化床中气固接触好,温度梯度和传质阻力小,催化剂利用率高,并且能够根据需要进行产品的移出及催化剂的连续添加,可间歇操作也可连续生产。清华大学魏飞^[9]和中国科学院成都有机化学研究所瞿美臻^[10]分别开

发出了多级逆流反应器、塔式反应器,可连续生产CNTs,但设备复杂,工艺控制困难;Sergei^[11]开发了震动管式流化床反应器,设备简单,产量高,但为间歇操作,难以实现大批量生产。上述流化床反应器皆为小试阶段。Philippe等^[8]开发出了中试规模的流化床反应器,间歇操作。张鸿斌等^[12-13]完成了裂解法规模化、高时空效率制备CNTs工艺,本研究在此基础上考察了CNTs制备中试间歇式反应器的实验过程,对间歇式反应器的结构及操作方式进行深度分析,以期结构简单、操作弹性良好、控制方便的半连续反应器开发设计奠定技术基础。

1 实验装置与流程

取定量的催化剂置于匣钵,将匣钵安装在反应器内,在N₂(8L/min)保护下,程序控制升温,对反应器进行加热;反应器内温度升至约为100℃,通入H₂进行催化剂活化。当反应器内温度为650℃左右时,停止通入H₂,改通原料气CH₄(25L/min),在650℃恒加热温度下进行制管反应,反应结束后自然

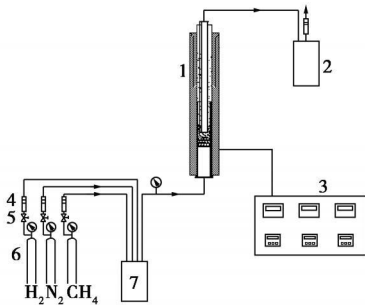
收稿日期: 2009-12-17

基金项目: 国家高技术研究发展计划资助项目(2007AA05Z320)

作者简介: 汤培平(1956-),男,教授,从事化工过程开发设计、成果产业化工作,0592-2184998, pp_tang@xmu.edu.cn

©1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

冷却至 50℃, 取出粗产品, 洗去粗产品中催化剂, 得到纯化后的 CNTs 产品。实验装置流程如图 1 所示。



1—反应器; 2—缓冲罐; 3—温度控制仪; 4—流量计;
5—流量调节阀; 6—气体压缩钢瓶

图 1 催化裂解法生产碳纳米管装置流程图

2 间歇式流化床反应器结构

2.1 反应器结构

反应器结构为管式流化床反应器, 间歇操作, 其高为 1 200 mm, 直径为 106 mm, 结构见图 2。

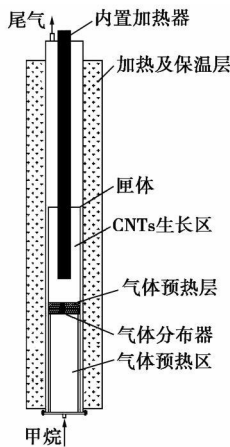


图 2 管式流化床反应器结构图

反应器内置匣钵, 起到收集产品的作用。气体分布器位于匣钵底部, 其前区为气体预热段, 催化剂在预热层上。反应床设内外电加热装置, 由程序控制加热温度。床层上、中、下部温度分别由热电偶检测。反应时, 原料气 CH_4 从入口进入反应器, 经预热段预热和预热层预热后, 在催化剂金属颗粒上分解并生成 CNTs 和 H_2 。随着时间的增加, 产品不断在反应器内累积, 床层高度也不断增大。

2.2 反应器的工艺适应性

CNTs 的生长过程受还原温度、原料气线速度、反应时间及催化剂种类等因素的影响。反应温度是 CNTs 生成与否的一个关键条件之一^[14]。本实验反

应器的加热电阻由程序控制, 加热温度和加热时间可控, 易于控制 CNTs 的生长温度, 从而提高产量及控制产品的形貌。反应器内设有气体预热部分, 对原料气进行预热, 有利于反应。气体分布器是流态化必不可少的重要构件, 其类型和结构的设计是否合理对流化状态有着不可忽视的影响, 本实验设置了气体分布器且能够很好地起到提高流态化质量的作用。反应器为立式, 对气固反应过程, 有利于流态化的形成, 其结构较简单, 设备成本低; 匣钵便于填装催化剂、收集及取出产品。

3 实验结果和讨论

通过分析实验过程和结果, 除了 CNTs 催化剂等诸多最基本工艺条件外, 认为以下因素影响反应器表观产品能力和质量, 分别加以讨论。

3.1 内置加热器

为考察内置式加热器对产量的影响, 进行如下对比试验。在催化剂用量均为 100 g CH_4 流量为 25 L/min, 反应时间 4 h, 加热温度及反应时间相同的情况下, 分别开启和关闭床层内加热器, 实验结果如表 1。

表 1 验证结果对比表

内置加热器	CNT 产量 /g	产率 ^① /g g ⁻¹	A /g h ⁻¹	产品状况
开启	750	7.5	190	结块严重
关闭	860	8.6	216	疏松

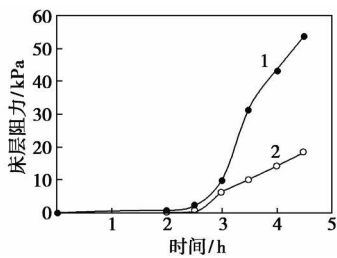
注: ①产率指 1 g 催化剂条件下产品的质量。

由表 1 可看出, 在相同条件下, 关闭加热器, 100 g 催化剂 4 h 得产品 860 g 比开启时上升 13%。由图 3 看出, 当启用内加热器时, 床层阻力远大于不用内加热器, 4 h 时床层阻力相对于未开启加热器增加 67%, 且产品结块较严重。分析认为: 开启内置加热器, 导致局部区域反应温度过高, 碳的生成速率超过了碳的扩散/迁移速率, 大量生成的碳物种会沉积在金属表面, 破坏催化剂结构, 通过堵塞催化剂的活性通道或包裹催化剂颗粒, 使其迅速失活^[15]。反应温度过高, 同时造成产品结块严重。实验结果表明, 从反应器内部结构简洁合理设置和 CNTs 产量上考量, 加热器可以省略。

3.2 预热区域

本实验中的反应器内有两部分是起到预热气体作用(如图 3)。

一部分是从气体的入口到气体分布器长 70 cm 的区域, 为预热段; 另一部分是气体分布器上端的预热层, 起进一步预热原料气作用。验证预热层的



1—加热器开启; 2—加热器关闭

图 3 床层阻力随时间变化图

高度及必要性,以进一步优化。通入 CH₄ 气体流量 25 L/min, 催化剂 100 g 反应器壁温 650℃, 考察不同预热层高度下, 单位时间内获得的 CNTs 的产量 (图 4)。

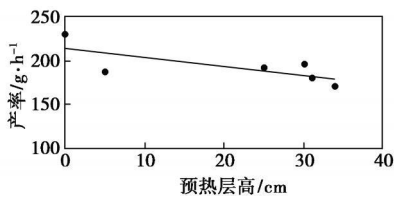
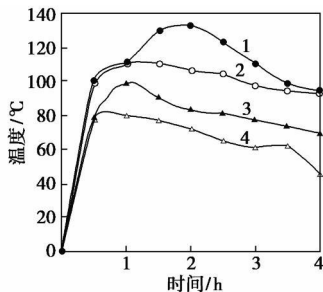


图 4 预热层高度对 CNTs 产量的影响

图 4 表明: 其他条件不变, 当预热层高度从 0 cm 升高到 34 cm 时, 单位时间内 CNTs 的产量呈下降趋势, 预热层高度为 0 cm, 产率最大。反应 4 h 产率为 9.2 g/g。有预热层时, 靠近预热层表面产品结块较严重。分析认为原因在于生成的 CNTs 沉积在温度较高的预热层表面, 随着时间的增长, CNTs 在预热层上部“烧结”, 从而造成生产过程中的流化困难, 使局部温度、浓度不均匀, 影响 CNTs 的产量。CH₄ 催化裂解生产 CNTs 是吸热过程, 反应过程中, 温度下降幅度越大, 表明反应越剧烈, 产量就越高 (如图 5)。



预热层高度 /cm: 1—25 2—30 3—34 4—0

图 5 温差随时间变化图

由图 5 看出, 无预热层时, 反应过程中温度下降幅度最大。设置预热层降低了生产能力, 导致反应器结构复杂, 给设备操作带来不便, 可略去。

3.3 匣钵高度

反应器内设置匣钵是为了产品生长、收集、取出方便, 匣钵高度要适中, 容积宜与 CNTs 终产品体积成一定比例: 过高, 有效容积利用率不足; 过低, 产品外溢, 取出时易损失。为确定匣钵的高度与产量的关系, 以根据产量设计反应器, 实验测取了固定床产品层高度, 导出其表观堆积密度, 如表 2 所示。

表 2 产品堆积密度表

产量 /g	776	860	838	1070	1106
堆积密度 /g mL ⁻¹	0.27	0.28	0.21	0.22	0.24

由于操作条件不同, 获取产品的堆积密度有差异, 为使系统操作具有一定弹性, 满足生产要求, 取最小的堆积密度 0.21 kg/L 为依据, 固定床层高度 H 与产量 m 之间关系可表达为:

$$H = k \frac{4m}{0.2\pi D^2}$$

式中: D 为固定床层直径, k 为系数。当反应器直径确定, 据此关系, 设定产量, 可计算匣钵的高度。对实验用反应器, 当以 100 g 催化剂为基准时, 匣钵最佳高度为 35 cm。

3.4 操作方式

在 CNTs 制备过程中需先对反应器预热 1.5 h, 催化剂活化 3.0 h 反应 4.0 h 产品在反应器内自然冷却 16.0 h 一个生产周期约为 24.0 h。此间歇操作方式能源耗量大, 生产周期长。使用特殊材料, 改变出料方式, 取消反应器的冷却过程, 单独设产品冷却设备, 待反应完成后, 在氮气的保护下, 将产品转移至冷却器中进行冷却, 进入下一操作阶段。实现不停炉工况下加入原料及输出产品的半连续操作, 使能耗降低, 生产周期缩短为 8.5 h 年产量增加 2 倍, 生产成本大大降低。

4 结论

(1) 实验结果表明: 除去内部加热构件, 床层阻力下降 67%, CNTs 产量为原来的 1.2 倍; 预热层的设置不利于产品产量的提高。本实验导出产品堆积密度、匣钵高度与催化剂用量的经验关系式, 为匣钵几何尺寸确定提供依据。结构优化后, CNTs 产量提高, 反应器整体结构简单、合理。

(2) 当反应器结构优化, 间歇操作调整为半连续时, 操作周期降低为原来的 1/3 相同时间产量可为原来 3 倍, 能耗也大大降低。可实现 CNTs 的半连续化生产。

(下转第 82 页)

2 废水处理工艺流程

在废水处理站工艺设计时, 经过多方案的技术经济对比和已有工程实践, 提出如图 1 所示的工艺路线。

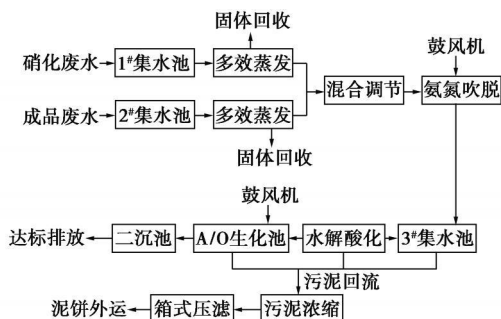


图 1 废水处理工艺流程图

首先成品废水和硝化废水经多效蒸发去除大部分盐分和对微生物具有毒性且难于生物降解的污染物^[2], 然后进行氨氮吹脱, 将废水中的游离氨吹脱掉, 最后进行生化处理。生化处理单元工艺选用“水解酸化 + 缺氧好氧 (A/O) 法”。水解酸化能将难降解和大分子的有机物分解成易降解、小分子的有机物, 为微生物摄取有机物提供有利条件, 提高废水的可生化性, 改善生化处理效果^[3-4]。A/O 工艺将缺氧反硝化反应池置于好氧池之前, 使脱氮过程一方面能直接利用进水中的有机碳源而省去外加碳源, 另一方面通过曝气池的混合液回流, 使其中的

NO_3^- 在脱氮池内反硝化, 使氮得以去除。同时该工艺对 COD_{Cr} 也有较高的去除能力。

3 主要构筑物及设备

处理工艺的主要构筑物有集水池、多效蒸发系统、氨氮吹脱系统、混合调节池、水解酸化池、A/O 及二沉池, 具体参数见表 2。主要设备参数见表 3。

表 2 主要构筑物设计参数

主要构筑物	有效容积 /m ³	停留时间 /h	处理量 /m ³
1#集水池	48	2.7	300
2#集水池	16	2.4	100
多效蒸发	—	—	400
混合调节池	352	13.8	400
氨氮吹脱	2.9	500.0	400
3#集水池	80	2.9	400
水解酸化	234	9.3	400
A/O工艺 A段	99	3.7	400
A/O工艺 O段	180	10.7	—
二沉池	162	—	—

表 3 主要设备及其参数

主要设备	型号	数量	功率 /kW
污水提升泵	CP52.2-65	8	2.2
pH 自控系统	—	1	—
SFC 布水器	SFC1500	1	—
在线溶氧仪	DC5100	1	—
混合液回流泵	G33-80	2	2.2
微孔曝气器	KBG ϕ 69-580	60	—

(上接第 80 页)

参考文献

[1] 曹伟, 宋雪梅, 王波, 等. 碳纳米管的研究进展 [J]. 材料导报, 2007, 21: 77-82

[2] Popov V N. Carbon nanotubes Properties and application [J]. Materials Science and Engineering 2004, 43: 61-102

[3] Paradise M, Goswami T. Carbon nanotubes Production and industrial applications [J]. Materials and Design, 2007, 28: 1477-1489

[4] Zeng Qun, Li Zhenhua, Zhou Yuhong. Synthesis and application of carbon nanotubes [J]. Journal of Natural Gas Chemistry 2006, 16 (3): 235-246

[5] 董鑫, 梁雪莲, 周金梅, 等. 煤基醇醚燃料催化合成的研发进展 [J]. 厦门大学学报: 自然科学版, 2008, 47: 4-8

[6] See C H, Harris A T. A comparison of carbon nanotube synthesis in fixed and fluidised bed reactors [J]. Chemical Engineering Journal 2008, 144 (2): 267-269

[7] De Jong K P, Geus J W. Carbon nanofibers Catalytic synthesis and applications [J]. Catalysis Reviews 2000, 42 (4): 481-510

[8] Philippe R, Aurelie M, Orange M, Assinilano C, Corrias C. Catalytic et al.

Production of carbon nanotubes by fluidized-bed CVD [J]. M. J. Pyrenees Chemical Vapor Deposition 2007, 13 (9): 447-457

[9] 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

[10] 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

[11] Zavanikhin S G, Kuvshinov G G. The kinetic model of formation of nanofibrous carbon from $\text{CH}_4\text{-H}_2$ mixture over a high-loaded nickel catalyst with consideration for the catalyst [J]. Applied Catalysis 2004, 272 (1/2): 219-227.

[12] 陈萍, 张鸿斌, 林国栋, 等. 甲烷催化裂解烷烃法制备碳纳米管 [J]. 厦门大学学报: 自然科学版, 1996, 35 (1): 61-66

[13] 周金梅, 王毅, 汤培平, 等. 甲烷在流态化催化剂床裂解生长多壁碳纳米管 [J]. 应用化学, 2005, 22 (2): 117-122

[14] 刘宝春, 唐水花, 高利珍, 等. 利用沸腾床反应器制备碳纳米管 [J]. 催化学报, 2001 (2): 151-153.

[15] Zavanikhin S G, Kuvshinov G G. Mathematical modeling of the process of production of nanofibrous carbon from methane in an isothermal reactor with a fixed bed of the $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$ catalyst [J]. Chemical Engineering Journal 2006, 120 (3): 139-147