

学校编码: 10384

分类号: \_\_\_\_\_ 密级: \_\_\_\_\_

学 号: 20620071150921

UDC \_\_\_\_\_

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

碳纳米管制备半连续中试流化床  
反应器开发设计

Development and Design of Semi-continuous Fluidized Bed  
Reactor For Preparing Carbon Nanotubes

朱 丽

指导教师姓名: 汤培平教授

专业名称: 化学工程

论文提交日期: 2010 年 5 月

论文答辩时间: 2010 年 6 月

学位授予日期: 2010 年 月

答辩委员会主席: \_\_\_\_\_

评 阅 人: \_\_\_\_\_

2010 年 5 月

## 厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为( )课题(组)的研究成果,获得( )课题(组)经费或实验室的资助,在( )实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

## 厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，  
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

## 摘要

碳纳米管由于特殊的结构及性能，在催化、气体储存、复合材料、电子器件等众多领域有重要的潜在用途。目前碳纳米管的研究重点正在转向其规模化生产和应用领域，而反应器的开发是碳纳米管实现批量生产必须要解决的问题之一。本文在综合分析大量文献的基础上，概述了化学反应器的种类及其功用，详述了碳纳米管制备工艺及相应反应器的现状和发展，催化裂解法中流化床工艺由于其反应器内气固接触良好，催化剂利用率高，反应温度低，最终确定流化床工艺为碳纳米管制备工艺。

采用间歇管式反流化床反应器进行了中试实验，从而为反应器的开发设计提供了工艺和基本结构基础。实验得出制备碳纳米管最佳工艺条件为：Ni-Mg-O催化剂粒径0.096-1mm，反应温度为650℃，CH<sub>4</sub>，H<sub>2</sub>，N<sub>2</sub>的流速分别为0.1m/s，0.008 m/s，0.016 m/s，操作压力为常压；优化了间歇流化床反应器的加热及预热系统，使碳纳米管产量得到提高；实验同时显示此间歇操作，生产周期过长，产品在反应器内自然冷却时间为生产周期的2/3，能耗高等待改进之处。

在间歇流化床反应器的实验基础上，经过多次数据计算和反应器内Fluent流体模拟，进行结构优化，开发设计制造完成了半连续流化床反应器。经过与间歇流化床反应器对比实验，在相同的工艺条件下，实验结果表明：使用半连续流化床制备碳纳米管产量和甲烷转化率与间歇流化床反应器基本一致；生产周期缩短2/3，时空产率大幅提高；各操作周期间不需重复加热和冷却，能源消耗下降60%。并对碳纳米管产品进行X射线衍射（XRD），扫描电子显微镜（SEM），透射电镜（TEM）表征，确定产品为多壁碳纳米管；半连续流化床反应器简化了操作过程，实现碳纳米管制备功能。

关键词：碳纳米管；反应器；开发设计

## ABSTRACT

Due to their unique structure and properties, carbon nanotubes have many potential applications in lots of areas such as catalysis, gas storage, composite materials and electronic devices. At present, researchers are focusing on large-scale production and applications of carbon nanotubes, however, the development of reactor for producing carbon nanotubes is one of the problems which must be solved first. Based on large amounts of literatures review, this thesis outlined the types of chemical reactors and their functions, and dwelled on preparation processes of carbon nanotubes and current situation and the developing trend of the corresponding reactors. Due to good gas solid contact in reactor, high utilization efficiency of catalyst and low reaction temperature, fluidized bed process was chosen for preparing carbon nanotubes.

The batch fluidized bed reactor was studied by pilot plant test to obtain technical and structural basis for the new reactor. And the optimum conditions for preparation of carbon nanotubes is as follows: catalyst is Ni-Mg-O particle with a size of 0.096-1mm, reaction temperature 650 °C, reaction time 4 h, velocity of CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> are 0.1 m / s, 0.008 m / s, 0.016 m / s, 940g carbon nanotubes could be got; and the results showed that the batch reactor had some limitations in its long cycle, high energy consumption and low efficiency, which should be improved.

Base on experiments of batch fluidized bed reactor and repeated calculations, semi-continuous fluidized bed reactor was designed and fabricated.

Comparative experiments were done with the new medium-scale reactor and the batch one, research showed that: Under the same process conditions, the yield of carbon nanotubes and the conversion of CH<sub>4</sub> with semi-continuous fluidized bed reactor proved to be consistent with with the batch fluidized bed reactor; production cycle was shortened by 2 / 3 , the space time yield was improved greatly; and the energy consumption fell by 60 percent; X-Ray Diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), transmission electron microscope (TEM) characterization of

product showed that they were multi-walled carbon nanotubes.

The results proved that semi-continuous fluidized bed reactor can produce carbon nanotubes, simplify the operation, better than the original batch fluidized bed reactor .

**Keywords:** Carbon nanotubes; Reactor; Development and design

厦门大学博硕士学位论文摘要库

# 目 录

摘 要.....	I
第一章 绪论.....	1
<b>1.1 化学反应器分类</b> .....	1
<b>1.1.1 按反应器中的物相分类</b> .....	1
1.1.2 按操作方式分类.....	2
1.1.3 按反应器的形式分类.....	3
<b>1.2 碳纳米管的发现</b> .....	7
<b>1.3 碳纳米管性能及应用</b> .....	7
<b>1.4 碳纳米管的制备工艺</b> .....	9
1.4.1 电弧放电法.....	9
1.4.2 激光蒸发法.....	10
1.4.3 催化裂解法.....	11
1.4.3.1 固定床工艺.....	11
1.4.3.2 移动床工艺.....	12
1.4.3.3 双温区流动催化床工艺.....	13
1.4.3.4 喷淋催化床工艺.....	14
1.4.3.5 流化床工艺.....	15
1.4.3.5.1 间歇流化床工艺.....	15
1.4.3.5.2 连续流化床工艺.....	16
<b>1.5 新型CNTs制备工艺</b> .....	18
1.5.1 火焰法.....	18
1.5.2 等离子体法.....	18
1.5.3 水热法.....	18
1.5.4 超临界流体法.....	18
<b>1.6 CVD法制备碳纳米管的影响因素</b> .....	18
1.6.1 催化剂种类及粒径对CNTs制备的影响.....	19
1.6.2 反应气体对CNTs制备的影响.....	19

1.6.3 反应温度对CNTs制备的影响 .....	20
1.6.4 应时间对CNTs制备的影响 .....	20
<b>1.7 CNTs 催化生长的机理 .....</b>	<b>21</b>
<b>1.8 课题的提出及研究内容 .....</b>	<b>22</b>
<b>参考文献 .....</b>	<b>24</b>
<b>第二章 流化床技术及反应器的开发设计 .....</b>	<b>30</b>
<b>2.1 气-固相的流化床技术 .....</b>	<b>30</b>
2.1.1 固体流态化 .....	30
<b>2.2 流化床反应器的基本结构和类型 .....</b>	<b>32</b>
2.2.1 床层壳体 .....	32
2.2.2 内部装置 .....	32
<b>2.3 流化床的床型选择及类型 .....</b>	<b>33</b>
<b>2.4 流化床中常见的非正常现象 .....</b>	<b>34</b>
2.4.1 沟流状态 .....	35
2.4.2 大气泡状态 .....	35
2.4.3 腾涌状态 .....	35
<b>2.5 化学反应器的开发 .....</b>	<b>36</b>
2.5.1 反应器开发步骤 .....	36
2.5.2 流化床反应器的开发 .....	38
<b>2.6 催化反应器的设计 .....</b>	<b>38</b>
<b>参考文献 .....</b>	<b>39</b>
<b>第三章 间歇流化床反应器中试实验 .....</b>	<b>40</b>
<b>3.1 实验原理 .....</b>	<b>40</b>
<b>3.2 实验试剂、仪器及装置 .....</b>	<b>40</b>
3.2.1 实验原料与试剂 .....	40
3.2.2 实验设备 .....	41
3.2.3 间歇式流化床反应器结构 .....	41
3.2.4 反应器的工艺适应性 .....	42
<b>3.3 实验流程 .....</b>	<b>43</b>
<b>3.4 验结果和讨论 .....</b>	<b>43</b>
3.4.1 内置加热器 .....	44



3.4.2 预热区域.....	45
3.4.3 匣钵高度.....	46
<b>3.5 本章小结.....</b>	<b>47</b>
参考文献.....	49
<b>第四章 半连续流化床反应器设计.....</b>	<b>50</b>
<b>4.1 反应器基本形式确定.....</b>	<b>50</b>
4.1.1 操作方式选择确定.....	50
4.1.2 反应器的基本类型确定.....	51
<b>4.2 半连续流化床反应器设计条件.....</b>	<b>52</b>
<b>4.3 半连续流化床反应器开发设计.....</b>	<b>52</b>
4.3.1 颗粒-流体两相流体系的CFD模型选择.....	52
4.3.2 动态气—固两相流模型.....	53
4.3.3 边界条件以及模型设置.....	55
4.3.3.1 起始流化速度 $U_{mf}$ .....	55
4.3.3.2 颗粒的带出速度 $U_t$ .....	56
4.3.4 床层的膨胀比 $R$ .....	56
4.3.5 床径 $D_T$ 的确定.....	57
4.3.6 床层流化高度 $H_f$ 的确定.....	57
4.3.7 分离高度TDH的确定.....	57
4.3.8 匣钵高度确定.....	57
4.3.9 操作速度 $U_o$ 和流化数 $\omega$ .....	57
4.3.9.1 反应器二维平面模型.....	58
4.3.9.2 网格划分.....	59
4.3.9.3 模拟结果以及分析.....	60
4.3.10 构件设计.....	61
4.3.10.1 分布器.....	61
4.3.10.2 加热电阻炉.....	63
4.3.10.3 气体预热器.....	63
4.3.10.4 测温仪器.....	63
4.3.10.5 冷却器.....	63
<b>4.4 反应器材质.....</b>	<b>64</b>

4.5 保温材料.....	65
4.5.1 对保温材料的要求.....	65
4.6 反应器结构及几何尺寸.....	65
4.7 本章小结.....	67
参考文献.....	68
<b>第五章 半连续流化床工艺中试装置性能考察.....</b>	<b>70</b>
5.1 装置概况.....	70
5.2 过程危险性及规避.....	71
5.3 装置气密性检查.....	72
5.4 加热电炉调试.....	72
5.5 试车运行.....	73
5.6 本章小结.....	77
参考文献.....	79
<b>第六章 总结.....</b>	<b>80</b>
攻读硕士学位期间发表的文献.....	80
致谢.....	80

## Table of Contents

### ABSTRACT I

### Chapter1 Introduction and Reviews 1

<b>1.1 The classification of the phase in reactors.....</b>	<b>1</b>
1.1.1 Classification by the phase of things in reactors.....	1
1.1.2 Classification by operation methods.....	2
<b>1.2 Classification by types of reactors .....</b>	<b>7</b>
<b>1.3 The properties and application of carbon nanotubes .....</b>	<b>7</b>
<b>1.4 Synthesis method of CNTs and reactors.....</b>	<b>9</b>
1.4.1 Arc-discharge methods and reactors.....	9
1.4.2 Laser-ablation method and reactors.....	10
1.4.3 Chemical vapor decomposition (CVD) method .....	11
1.4.3.1 Fixed-bed method.....	11
1.4.3.2 Moving bed method.....	12
1.4.3.3 Two-temperature fluidized catalytic bed process .....	13
1.4.3.4 Boiling catalytic bed process.....	14
1.4.3.5 Fluidized bed proces .....	15
1.4.3.5.1 Batch fluidized bed process.....	15
1.4.3.5.2 Continous fluidized bed process.....	16
<b>1.5 New methods.....</b>	<b>18</b>
1.5.1 Flame method.....	18
1.5.2 Plasma method.....	18
1.5.3 Hydrothermal method.....	18
1.5.4 Supercritical fluid method.....	18
<b>1.6 Influenced factors of CNTs by CVD.....</b>	<b>18</b>
1.6.1 Catalyst type and particle size.....	19
1.6.2 Reactive gases.....	19
1.6.3 Temperature .....	20

1.6.4 Reaction time .....	20
<b>1.7 The mechanism of catalytic growth of CNTs .....</b>	<b>21</b>
<b>1.8 Motivation and research content .....</b>	<b>22</b>
<b>References .....</b>	<b>24</b>
<b>Chapter2 Fluidized Bed Technology and The development and Design of Reactor .....</b>	<b>30</b>
<b>2.1 Gas - solid fluidized bed technology .....</b>	<b>30</b>
2.1.1 Solid fluidization.....	30
<b>2.2 The basic structure and type of fluidized bed reactors.....</b>	<b>32</b>
2.2.1 Reactor tube .....	32
2.2.2 Internal devices .....	32
<b>2.3 Fluidized bed choice and types.....</b>	<b>33</b>
<b>2.4 Abnormal situation in fluidized bed .....</b>	<b>34</b>
2.4.1 Channeling .....	35
2.4.2 Big bubble.....	35
2.4.3 Slugging .....	35
<b>2.5 Development of Chemical Reactors.....</b>	<b>36</b>
2.5.1 Reactors development steps.....	36
2.5.2 Development of a fluidized bed reactor.....	38
<b>2.6 Design of catalytic reactors.....</b>	<b>38</b>
<b>References .....</b>	<b>39</b>
<b>Chapter 3 Pilot Experiments With Batch Fluidized Bed Reactor .</b>	<b>40</b>
<b>3.1 Experiment principles .....</b>	<b>40</b>
<b>3.2 Materials and experimental apparatus .....</b>	<b>40</b>
3.2.1 Materials .....	40
3.2.2 Apparatus .....	41
3.2.4 Construction of the batch fluidized bed reactor .....	41
3.2.4 Technical adaptability of the reactor.....	42
<b>3.3 Experimental procedure .....</b>	<b>43</b>
<b>3.4 The heater in the reactor.....</b>	<b>43</b>

3.4.1 The heater in the reactor .....	44
3.4.2 Preheating zone.....	45
3.4.3 Height of the sagger .....	46
<b>3.5 Conclusion</b> .....	<b>47</b>
<b>References</b> .....	<b>49</b>
<b>Chapter4 Design of Semi-continuous Fluidized Bed Reactor .....</b>	<b>50</b>
<b>4.1 The basic form of the reactor .....</b>	<b>50</b>
4.1.1 Operation mode select.....	50
4.1.2 Determination of the basic types of reactor .....	51
<b>4.2 Operating conditions and production tasks .....</b>	<b>52</b>
<b>4.3 Design of Semi-continuous Fluidized Bed Reactor.....</b>	<b>52</b>
4.3.1 CFD Models for Particle-Fluid Two Phase Flow.....	52
4.3.2 Dynamics Model for Gas-Solid Two Phase Flow.....	53
4.3.3 Boundary Conditins and Model Setting.....	55
4.3.3.1 Initial speed for fluidization $U_{mf}$ .....	55
4.3.2.2 Settling velocity of particles $U_t$ .....	56
4.3.4 Bed expanding ratio R .....	56
4.3.5 Determination of diameter .....	57
4.3.6 Fluidized bed heigh.....	57
4.3.7 TDH .....	57
4.3.8 Height of the sagger .....	57
4.3.9 Operating speed $U_o$ and fluidization number $\omega$ .....	57
4.3.9.1 2-D Model of the Reactors.....	58
4.3.9.2 Meshing.....	59
4.3.9.3 Modeling Results and Analysis .....	60
4.3.10 Other component design .....	61
4.3.10.1 Distribution .....	61
4.3.10.3 Gas preheate.....	63
4.3.10.4 Gas preheater .....	63
<b>4.4 Reactor Materials .....</b>	<b>64</b>
<b>4.5 Insulation materials.....</b>	<b>65</b>
4.6.1 The requirements of the insulation materials.....	65

---

<b>4.6 Structure and sizes of the reactor .....</b>	<b>65</b>
<b>4.7 Conclusion .....</b>	<b>67</b>
<b>References .....</b>	<b>68</b>
 <b>Chapter5 The Semi-continuous Fluidized Bed Process Device</b>	
<b>Performance Study .....</b>	<b>70</b>
<b>5.1 Device.....</b>	<b>70</b>
<b>5.2 The risk of process and avoid methods.....</b>	<b>71</b>
<b>5.3 Seal checks.....</b>	<b>72</b>
<b>5.4 Debugging heating furnace.....</b>	<b>72</b>
<b>5.5 Trial-run .....</b>	<b>73</b>
<b>5.6 Conclusion.....</b>	<b>77</b>
<b>References.....</b>	<b>79</b>
 <b>The Announcing Thesis in Studying for Master's Degree.....</b>	<b>81</b>
 <b>A cknowledgement.....</b>	<b>82</b>

# 第一章 绪论

## 绪论

化学反应器是在其内部实现一个或几个化学反应,并使反应物通过化学反应转变成成为产物的装置。化学反应器是化学、生物和相关工业、石油炼制、煤、金属冶炼等过程工业的核心设备。一般情况下反应器的前端和后置会有其他工业设备,以配合其构成整个单元流程,如泵,离心机,换热器,干燥器等。这些装置用物理方法实现原料和产物的混合、输送、分离和传热等。因此,考虑单元整体以体现系统的合理完整十分必要。

### 1.1 化学反应器分类

由于化学反应种类繁多,性质各异,导致各类化学反应器具有相差极大的结构类型和几何尺寸,如窑炉,锅炉,釜,塔,混合器,高炉等。反应器的分类方法各不相同,通常可以根据影响反应的几个最重要方面进行以下区分<sup>[1-2]</sup>。

#### 1.1.1 按反应器中的物相分类

按反应器中的物相分类,可分为均(单)相和复(多)相。复相也被称为非均相。单相有单一气相或单一液相。复相有气-液(G-L)相,气-固(G-S)相,液-液(L-L)相,液-固(L-S)相,和气-液-固(G-L-S)相。固体相之间的反应通常有一种流体相,也可有两种以上流体相和固相的反应。具体不同物相对应的反应器如下表 1.1。

表 1.1 不同类型反应器在工业生产中的应用

存在的物相	操作方式			
	间歇	连续		
		管式	多级釜式	釜式
单项				
气相 (G)	少用或不用	常用(裂解炉)	少用或不用	少用或不用
液相 (L)	常用(溶液聚合)	较常用	较常用	常用(溶液聚合)
多相				
气-液 (G-L)	较常用(发酵罐)	常用(填料塔)	较常用(板式塔)	常用(搅拌釜)
液-液 (L-L)	较常用(搅拌釜)	较常用	较常用(筛板塔)	较常用(搅拌釜)
气-固 (G-S)	少用或多用	常用(固定床、移动床、回转炉)	较常用(多层流化床)	常用(流化床、提升管)
液-固(L-S)	较常用(搅拌釜)	较常用(固定床、移动床)	较常用(多层流化床)	较常用(流化床)
气-液-固(G-L-S)	不用	常用(涓流床、高炉)	较常用	常用(浆状反应器)

### 1.1.2 按操作方式分类

按操作方式分类时，工艺分为间歇（分批）操作，半连续操作和连续操作，对应的反应器为间歇反应器，半连续反应器和连续反应器。

间歇操作是指将反应物料全部投入反应器，让其进行一定时间的物化反应，达到产品要求时，取出全部物料的操作方法。取出的物料中主要是产物及少量未被转化的原料。然后清洗反应器，进行下一周期原料的装入、反应和卸料。此法属于非定态操作，反应器内的工艺参数如温度、压力、浓度等随时间变化及反应器空间位置不同而改变，整个反应过程可以看作恒容进行。采用间歇操作的反应器大部分为釜式反应器。过程分析较复杂，这是间歇操作过程的基本特征。该类



Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to [etd@xmu.edu.cn](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库