

## 新型苯加氢反应器的研究

A.M. Anter, 程振民, 肖琼, 胡劲松, 袁渭康\*

(华东理工大学联合化学反应工程研究所, 上海 2000237)

**[摘要]** 文章提出了依靠相变蒸发吸收反应热, 同时解决移热和加速反应等问题的新型化学反应器并开展了实验研究。实验在加压下进行, 催化剂床层高度为 1.0 m, 反应器内径为 0.02 m, 苯加氢生成环己烷为研究体系, 实验中采用气液并流向上流动的方式通过催化剂床层。在操作条件:  $p = 0.5 \sim 3.0$  MPa、 $\theta = 150$  °C、液体空速 =  $1.1 \sim 6.9$  h<sup>-1</sup>、氢油体积比 = 300~1910 下, 苯的转化率及环己烷的收率均可达到 99.9% 以上。为了防止反应器内发生飞温, 实验采用苯与环己烷的混合物作为原料, 其中苯的质量分数为 15%~25%。随着反应物料不断进入反应器, 液相物料吸收反应放出的热量而蒸发, 因此在适当的操作条件下床层内可同时存在液相反应区、气液两相区和气相反应区。

**[关键词]** 相变反应器; 苯; 加氢; 环己烷

环己烷是生产聚酰胺纤维的主要中间体之一。此外, 环己烷还用于尼龙 6 和尼龙 66 的生产, 制备增塑剂和聚氨酯等材料, 以及作为性能优良的溶剂等<sup>[1]</sup>。由苯加氢生产环己烷的工艺路线较多, 根据反应条件的不同, 可分为气相法、液相法和气液两段加氢法三大类<sup>[2,3]</sup>。加氢过程可在固定床反应器或液相循环反应器 (IFP 技术) 中进行。在各种生产方法中, 如何从反应器中移出大量的反应热, 并保证环己烷产品的纯度, 是需要解决的关键问题。

本文所研究的新型连续相变苯加氢反应工艺过程简单, 可连续操作, 液相反应和气相反应可同时在一个反应器内进行, 为简化、改善与优化苯加氢制环己烷的工艺迈出重要一步<sup>[4]</sup>。

### 1 实验部分

实验流程见图 1。反应器内径为 20 mm, 采用  $\phi 2 \sim 3$  mm DG 钨催化剂。催化剂装填高度为 1.0 m, 装填量为 316 g, 床层两端装填与催化剂同样

大小的玻璃球, 高度均为 30 cm, 因此反应器总高为 1.6 m。反应器进口装有不锈钢液体分布器, 以保证液体分布均匀。利用出口气液分离器后面的压力调节器来控制反应器的操作压力。氢气和液体原料 (苯和环己烷混合物) 分别用压缩机和液体泵连续输送至气液混合预热器, 加热至设定温度后从底部进入反应器。利用绕在反应器壁上的加热带先将反应器壁温度升高, 并保持与进口温度相同。实验时先设定压力和进口温度, 调节所需的氢气和液体流量, 当进口温度达到设定值后开始记录温度随床层高度的变化。出口温度稳定后 (一般需 20 min) 取样, 通过色谱分析各组分浓度。

气相流率和液相流率分别用气相和液相高压流量计进行测量; 催化剂床层轴向温度则由伸入到反应器中心的热电偶检测, 以计算机进行在线显示和记录。实验原料为纯度 99.96% 的环己烷, 99.97% 的苯, 纯度为 99.9% 的氢气。通过调配使其中苯的质量分数为  $w_B = 15\% \sim 25\%$ 。

**[收稿日期]** 2000-01-29; 修回日期 2000-05-08

**[作者简介]** A. M. Anter (1967-), 男 (阿拉伯), 也门人, 华东理工大学联合化学反应工程研究所博士生。

\* E-mail: wkyan@ecust.edu.cn

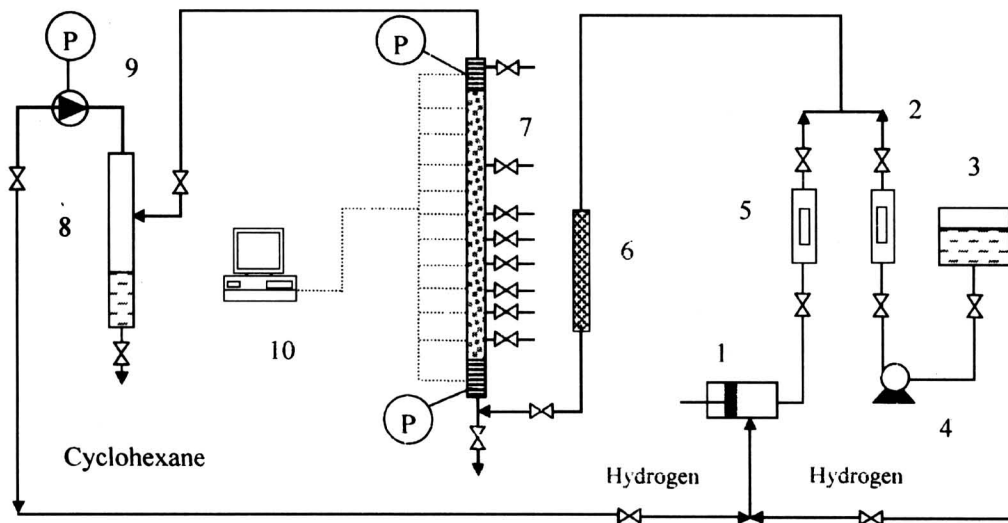


图1 实验流程简化示意图

Fig.1 Flow sheet of the experimental apparatus

1 - Compressor; 2 - Liquid flow meter; 3 - Liquid tank; 4 - Liquid pump; 5 - Hydrogen flow meter  
6 - Preheater; 7 - Reactor; 8 - Gas liquid separator; 9 - Back pressure control valve; 10 - Computer

◇ - Valve ⊕ - Pressure

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 反应器内流体相变分析

作者采用催化剂床层内同时具有液相反应区、混合相变反应区和气相反应区的气液并流向上流动新工艺研究了苯加氢生成环己烷的过程。该新技术不但可以通过改变环己烷和苯的配比,也可利用环己烷部分循环来控制苯加氢过程所产生的热量。该技术与其它过程相比具有可以减少反应器数量、简化流程和产品无需分离等优点。该反应器的相态分布如图2所示。反应物料以液体方式进入反应器底部进行液相反应,然后随着反应放出热量,液相不断蒸发汽化。同时床层温度逐渐升高,反应器内物料相态由液相,经过气液两相并存进入气相状态。在这样的过程中,反应器床层下方催化剂为完全润湿状态,中部的催化剂为部分润湿状态,上部的催化剂为全干状态,从而实现了在单个催化剂床层内同时存在液相和气相反应。

在该过程中,液相和气相连续并流由反应器的底部进入催化剂床层发生反应,最后以气相状态从反应器(催化剂床层)的顶部排出。催化剂床层的典型轴向温度分布如图3所示,从图中可看出温度沿流动方向升高。由于在催化剂床层底部发生液相反应,反应速率较低(苯的转化率较小),反应放

出的热量较少,另外反应放出的热量大部分被液相在蒸发汽化时所吸收,因此温升较小。当部分液相开始汽化(气液两相反应区内)和全部汽化(纯气相反应区内)时,反应速率加快,反应放出大量热量,造成床层温度升高。

### 2.2 稳态操作下床层轴向温度分布

图4列出了稳态操作时反应器床层轴向温度随时间的变化。从图中不难看出在所研究的实验条件下,当反应器进口温度稳定在设定值上后,轴向各点温度较稳定,温度变化幅度最大不超过3~6℃。这也说明反应器的稳定操作特性。

### 2.3 动态操作下床层轴向温度随时间的变化

为了观测操作条件改变时床层温度随时间的变化,实验采用 $w_B$ 分别为16.6%和36.4%的混合液相物料。在液体流量为1.26 kg/h下切换苯的进料浓度,得到当浓度周期变化时的床层轴向温度曲线,如图5所示。从图中可看出,在靠近反应器进口的区域中,由于液相的存在,反应速率较慢,另外液相汽化时将吸收反应放出的热量,因此,液相区和气液两相区内各处温度对进口物料中 $w_B$ 的变化不敏感,各处温度较为平稳,变化幅度不大。当反应进入气相阶段时,由于反应较快,反应放出的热量将被气相吸收,因此各处温度对进口物料中 $w_B$ 的变化较为敏感,而且呈现规律性变化。

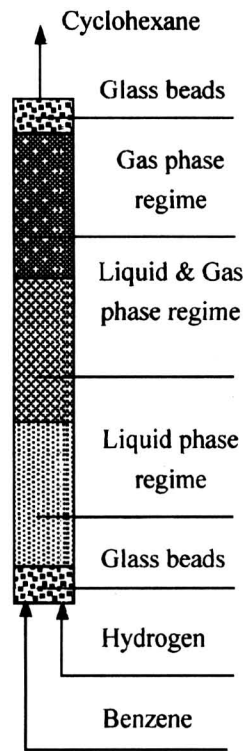


图 2 反应器示意图

Fig.2 Schematic diagram of reactor

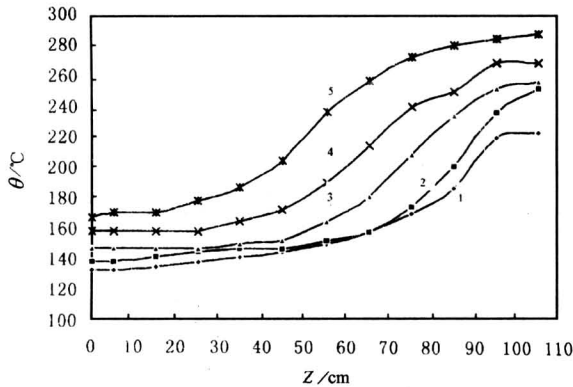


图 3 不同进口温度下反应器温度的轴向分布图

Fig.3 Bed axial temperature profiles corresponding to different inlet temperatures

压力  $p = 1.0$  Mpa; 催化剂床层总高  $h = 100$  cm; 液相流率  $L = 1.23$  kg/h; 氢气流率  $G = 15.5$  L/min;  $w_{B,i} = 16.6\%$   
 $\theta_{i,1} = 130$  °C;  $\theta_{i,2} = 140$  °C;  $\theta_{i,3} = 150$  °C;  $\theta_{i,4} = 160$  °C;  $\theta_{i,5} = 170$  °C

文献<sup>[2]</sup>报道：反应温度大于 310°C 时，可能有副反应出现。因此为了控制反应器的温度、防止反应器出口温度过高，本实验用不同浓度的原料进行

实验，结果表明：物料（苯和环己烷的混合物）中  $w_B$  控制在 15% ~ 25% 为最宜。

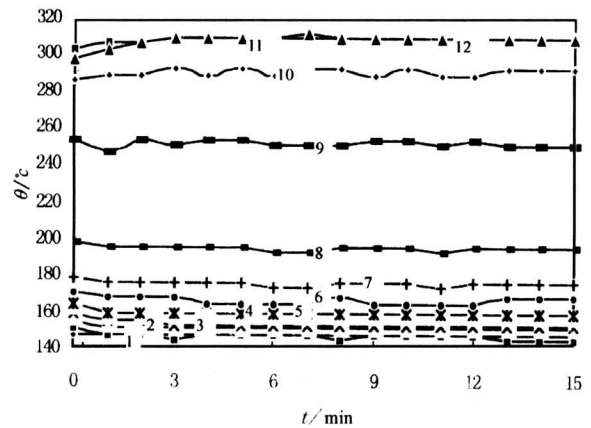


图 4 稳态操作时轴向温度随时间的变化图

Fig.4 Transient axial temperature profiles under steady-state operation

$p = 1.0$  Mpa;  $\theta_i = 150$  °C;  $L = 1.23$  kg/h;  $G = 15.5$  L/min;  $w_{B,i} = 36.4\%$   
 $Z_1 = 0$  cm;  $Z_2 = 5$  cm;  $Z_3 = 15$  cm;  $Z_4 = 25$  cm;  $Z_5 = 35$  cm;  
 $Z_6 = 45$  cm;  $Z_7 = 55$  cm;  $Z_8 = 65$  cm;  $Z_9 = 75$  cm;  $Z_{10} = 85$  cm;  
 $Z_{11} = 95$  cm;  $Z_{12} = 105$  cm;

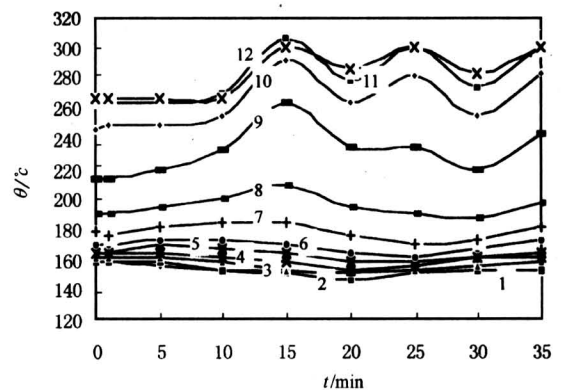


图 5 动态操作时床层各处温度随时间的变化

Fig.5 Transient axial temperature profiles under dynamic operation

Switch Time: 5 min;  $\theta_i = 160$  °C;  $p = 1.0$  Mpa  
 $Z_1 = 0$  cm;  $Z_2 = 5$  cm;  $Z_3 = 15$  cm;  $Z_4 = 25$  cm;  $Z_5 = 35$  cm;  
 $Z_6 = 45$  cm;  $Z_7 = 55$  cm;  $Z_8 = 65$  cm;  $Z_9 = 75$  cm;  $Z_{10} = 85$  cm;  
 $Z_{11} = 95$  cm;  $Z_{12} = 105$  cm;

## 2.4 反应压力的影响

苯加氢是强放热反应，化学计量方程表明反应发生伴随着分子数目的减少，因而降低温度、提高压力在热力学上有利于反应的进行。如文献<sup>[5]</sup>所

提供的苯在平衡状态下的质量分数与温度及氢压的关系来看,要使苯接近 100% 转化,当反应温度升高时压力必须相应增加。由此可知,提高氢压(操作压力)对反应是有利的。在本实验的操作压力范围内(0.85~3 MPa)在反应器出口处,苯的转化率  $x$  均可达 99.99%。因此在设计反应器设备及操

作运转时,选择适当操作压力可以减少设备以及操作的费用,从而提高经济效益。

表 1 的数据提供了在出口温度小于 280℃ 时,操作条件与反应器进、出口物流中苯的质量分数或转化率(用色谱分析得到数据)及反应器效率之间的关系。(表中下标  $i$ 、 $e$  分别代表进、出口)

表 1 操作条件与转化率的关系

Table 1 Relation between operation conditions with benzene conversion

$p/\text{MPa}$	$G/\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$	$L/\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$	$\theta_i/\text{C}$	$w_{B,i}/\%$	$w_{B,e}/\%$	$x$ [ $100 \times (w_{B,i} - w_{B,e}) / w_{B,i}$ ]
0.85	17.90	1.20	150	23.69	0.00	100
1.00	10.80	1.30	135	24.10	0.00	100
1.00	10.80	0.80	150	24.10	0.00	100
1.00	20.40	0.64	144	24.54	0.00	100
2.00	15.50	1.25	150	20.31	0.00	100
1.00	15.50	1.25	150	25.10	0.00	100
3.00	15.50	1.24	150	25.10	0.00	100
0.50	15.50	0.48	150	12.24	0.00	100
1.00	15.50	1.24	150	36.50	11.45	68.63

## 2.5 液体空速对加氢效果的影响

在入口温度为  $150 \pm 2 \text{ C}$ 、压力为 1.0 MPa、液相中  $w_B$  为 22%, 氢气流率  $G = V^\ominus/t$  为  $10.8 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$  的操作条件下,改变液体空速进行实验,其床层温度曲线如图 6 所示。大的空速将使催化剂完全被液体覆盖,反应器床层处于液相操作,导致苯的转化率降低。因为反应热被液体吸收,所以床层的温升随着液体空速的增加而减小。

## 2.6 氢气流率对转化率的影响

实验固定压力为 1.0 MPa、液体流率为  $0.8 \text{ kg/h}$ 、液相中  $w_B$  为 22%, 不同的氢气流率下的出口转化率列于表 2。从表中的数据可看出小氢气流率时,转化率随着此值的增加而增加,而大氢气流率时转化率就不受氢气流率的影响。从化学计量上分析,氢、苯摩尔比要等于或大于 3 时,才有可能使苯完全反应。在实验条件下,由于苯和氢在床层内处于流动状态,它们与催化剂的接触时间较短,当氢、苯摩尔比接近 12 时,苯转化率可达 99.99%。实验还观测到在一定液体流率下,当氢气流率较低(或在一定氢气流率下,液相流率较高),会使反应器处于全液相操作,即反应为液相反应,出口处苯的转化率变小。

氢气的流量大小会影响到主体物料在床层内的停留时间,从而影响到反应结果和床层的温升。图 7 是在上述实验中的床层温度分布,图中的曲线表明,氢气流率对床层下半部分影响不大,而床层上半部分中,随着氢气流量的增加液体的汽化量增

加,从而引起床层的温升增大。

表 2 氢气流率对转化率的影响

Table 2 Effects of hydrogen flow rate on outlet conversion

$G/\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$	5.30	7.80	10.80	15.50	20.40
$x/\%$	57.3	77.27	95.16	100	100

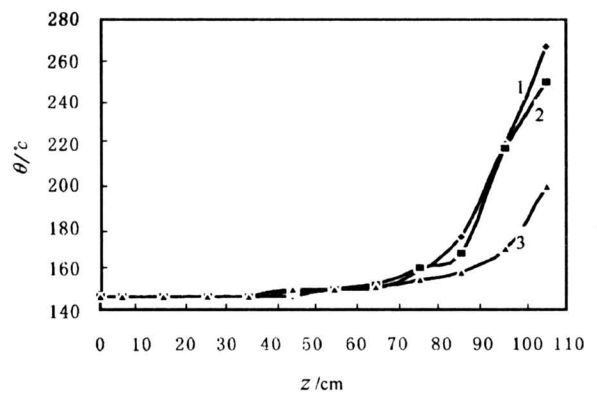


图 6 不同液体流量下的床层温度分布

Fig.6 Axial temperature profiles at different liquid flow rates

$LHSV_1 = 4.75$ ;  $LHSV_2 = 5.70$ ;  $LHSV_3 = 6.97$  ( $LHSV$  为液体空速)

## 3 结论

(1) 在液相进料状态下,随着反应的进行,可实现液相、气液两相和气相反应在反应器内的不同

部位同时发生, 催化剂颗粒内部由完全润湿状态经部分润湿状态连续过渡至完全变干的状态。

(2) 利用液相蒸发可吸收部分反应热, 从而

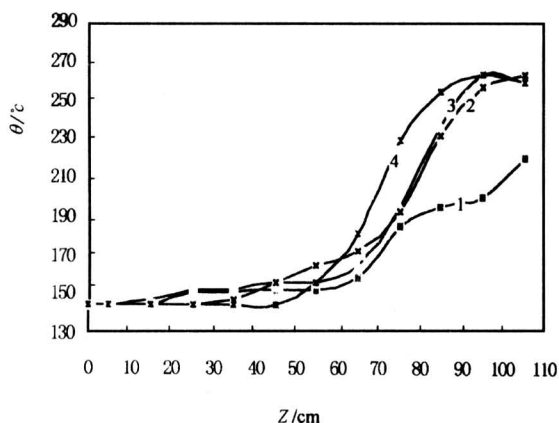


图7 不同氢气流量下的床层温度分布

Fig.7 Axial temperature profile at different hydrogen flow rates

$G_1 = 5.3$  L/min;  $G_2 = 7.8$  L/min;  $G_3 = 10.8$  L/min;  $G_4 = 15.7$  L/min; Z—床层高

解决强放热反应 (例如苯加氢制环己烷) 的移热问题, 同时实现催化剂的高效利用。

(3) 连续相变过程可实现液相与气相操作在空间上的统一, 而且能获得高转化率, 从而大大地简化苯加氢制环己烷的工业过程。

致谢: 本题目得到上海市科委新材料研究中心和国家重点化学工程联合实验室资助, 谨致谢忱。

#### 参考文献

- [1] Pierlig A, et al. Hydrogen spillover effects in hydrogenation of benzene over  $Pt/\gamma-Al_2O_3$  catalysts [J]. *J. Catal.*, 1982, 75: 140~150
- [2] 庞先荣, 陈立斌, 易建峰, 等. 在加压积分反应器上气相苯加氢  $Pt/Al_2O_3$  催化剂的活性评价 [J]. *化学反应工程与工艺*, 1990, 6 (4): 1~7
- [3] *Hydro. Proc.* 1979, 58 (11): 149
- [4] 程振民, 袁渭康, A. M. Anter, 等. 相变法苯加氢制备环己烷工艺 [P]. 国家发明专利 (CNP) 申请号 00111762.9 (2000年3月2日)
- [5] 勒巴日 J F, 等. 接触催化 [M]. 石油工业出版社, 1984, 322~323

## A Novel Benzene Hydrogenation Reactor

A. M. Anter, Cheng Zhenmin, Xiao Qiong, Hu Jinsong and Yuan Weikang  
(UNILAB Research Center of Chemical Reaction Engineering, East China University of Science & Technology, Shanghai 200237, China)

[Abstract] In this work, the evaporation of the liquid cyclohexane is used to remove the heat of reaction in a novel phase transition reactor for hydrogenation of benzene to form cyclohexane under elevated pressure up to 3.0 MPa. The reactor is of fixed-bed with Pd catalyst, 20 mm in diameter and 100 cm in height. The operation conditions are 150 °C in inlet temperature, 1.1~6.9 h<sup>-1</sup> in LHSV and 330~1910 in volume ratio of hydrogen to liquid. The experimental results show that the conversion of benzene is over than 99.99% and the yield of cyclohexane also over than 99.9%.

A mixture of benzene (accounting for 15%~25%) and cyclohexane is used as feed to prevent the abrupt temperature rise in the bed. The bed axial temperature distribution indicates the phase transition behavior of the liquid feed which varies from the liquid state, via the mixed phase, and eventually to the gaseous state. So there exists a three phase's regime in the catalyst bed.

[Key words] phase transition reactor; benzene; hydrogenation; cyclohexane