

化 工 类 研 究 生 教 学 用 书

Novel Reactor & Technology

新型反应器与 反应器工程中的新技术

吴元欣 朱圣东 陈启明 主编



化学工业出版社

Novel Reactor & Technology

新型反应器与 反应器工程中的新技术

ISBN 978-7-5025-9472-5



9 787502 594725 >



www.cip.com.cn
读科技图书 上化工社网

定价：39.80元

化工类研究生教学用书

新型反应器与反应器工程中的新技术

吴元欣 朱圣东 陈启明 主编



化学工业出版社

· 北京 ·

本书对新型反应器及反应器工程中的新技术进行了较为全面的介绍。全书共 10 章，分别对规整结构反应器、微反应器、多功能反应器、超临界反应器、旋转填充床反应器、燃料电池反应器、磁稳流化床反应器、光化学反应器、微波反应器及化工过程模拟方法进行了介绍。

本书可作为高等院校化工及相关专业研究生教材或高年级本科生的教学参考书，同时对于科研及工程设计人员亦有一定的参考价值。

图书在版编目 (CIP) 数据

新型反应器与反应器工程中的新技术/吴元欣，朱圣东，陈启明主编。北京：化学工业出版社，2006.10

化工类研究生教学用书

ISBN 978-7-5025-9472-5

I. 新… II. ①吴…②朱…③陈… III. 反应器
IV. TQ052.5

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2006) 第 124282 号

化工类研究生教学用书

新型反应器与反应器工程中的新技术

吴元欣 朱圣东 陈启明 主编

责任编辑：何 丽 陈 丽

文字编辑：贾 婷

责任校对：陈 静

封面设计：韩 飞

*

化学工业出版社出版发行

(北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

购书咨询：(010)64518888

购书传真：(010)64519686

售后服务：(010)64518899

http: www.cip.com.cn

*

新华书店北京发行所经销

北京永鑫印刷有限责任公司印刷

三河市万龙印装有限公司装订

开本 787mm×1092mm 1/16 印张 18 1/4 字数 472 千字

2007 年 1 月第 1 版 2007 年 1 月北京第 1 次印刷

ISBN 978-7-5025-9472-5

定 价：39.80 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者，本社发行部负责退换

前 言

化学工业作为国民经济的支柱行业之一，在社会和经济发展过程中起着非常重要的作用。为了顺应时代发展的需要，化学工业正朝着绿色环保、低能耗和可持续发展的方向发展。同时，化学工业也正在与其他技术不断融合，例如生物技术和新材料工业，这为化学工业的发展提供了广阔的发展空间和旺盛的生命力。但是，化学工业也正面临着激烈的市场竞争，不断创新、改进传统的化工生产技术、增强其竞争力是推动化学工业不断向前发展的永恒动力。

反应器是发生化学反应的场所，是化工产品生产过程中的核心设备。不同类型的反应器通过影响化学反应速率、选择性及其化学平衡，而最终对产品生产的成本、能耗和对环境的影响具有决定性作用。近年来，反应器工程技术有了很大的发展，很多新型结构的反应器被不断提出，同时也有很多新技术应用到反应器工程中来。据我们所知，尽管有很多关于新型反应器和反应器工程中的新技术的文献，但并没有全面系统地介绍新型反应器和反应器工程中的新技术的书籍出版，正因为如此，我们决定编写《新型反应器和反应器工程中的新技术》一书。

本书的特点是避免了与已出版的反应工程与反应器方面的专著和教材内容上的重复，侧重于从不同的角度对新型反应器及反应器工程中的新技术进行较为全面系统的介绍。全书共分10章。第1章和第2章分别介绍了规整结构反应器和微反应器，这类反应器通过设计新颖的反应器结构，从而改善反应器内的流动与混合、传热与传质状况来提高反应器的操作与控制性能；第3章和第6章分别介绍了多功能反应器和燃料电池反应器，这类反应器通过反应与分离等技术集成的方法来改善反应器的性能，同时提高反应的效率；第4、5、7、8章和第9章分别介绍了超临界反应器、旋转填充床反应器、磁稳流化床反应器、光化学反应器和微波反应器，这五类反应器通过在外加“场”的作用下来改善反应器的综合性能，提高反应器的处理能力和反应的选择性；第10章则主要介绍了计算流体动力学、人工神经网络和Monte Carlo等现代模拟方法在反应器工程中的应用。

本书可以作为高等院校化工及相关专业研究生教材或高年级本科生的教学参考书，同时对于科研及工程设计人员亦有一定的参考价值。

本书由吴元欣、朱圣东和陈启明主编，全书由李定或审阅。参与本书编写的人员有：陈启明、吴元欣、朱圣东、张心亚、闫志国、涂绍勇、胡勇、杨小俊、孙炎彬、胡雄和刘敏。在本书的编写过程中，得到了武汉工程大学化工与制药学院及湖北省新型反应器和绿色化学工艺重点实验室的大力支持，对此表示感谢。

在本书的编写过程中，参考了国内外相关的文献资料，每章均列出了重要的参考文献，在此特向原著作者表示衷心的感谢。

由于编者水平有限，加之时间仓促，书中难免存在疏漏之处，恳请读者批评指正。

编者

2006年6月于武汉工程大学

目 录

1 规整结构反应器	1
1.1 概述	1
1.2 规整结构催化剂	2
1.2.1 规整结构催化剂的特点	2
1.2.2 规整结构催化剂的制备	3
1.2.3 规整结构催化剂的应用	5
1.3 规整结构反应器的催化剂结构特征	6
1.4 规整结构反应器的流体力学	7
1.4.1 流体流动特征	7
1.4.2 压力降	10
1.4.3 滞留量	12
1.4.4 流量分布	14
1.5 轴向扩散	16
1.6 质量传递	17
1.6.1 液-固质量传递	17
1.6.2 气-液质量传递	18
1.6.3 气-固质量传递	20
1.7 反应器工程问题	20
1.7.1 反应器放大	20
1.7.2 液体分布	20
1.7.3 空速	21
1.7.4 规整载体的排列	21
1.7.5 气液分离	21
1.7.6 循环	21
1.7.7 温度控制	22
1.8 规整结构反应器与常规反应器的比较	22
1.8.1 规整结构反应器与浆态反应器的比较	22
1.8.2 规整结构反应器与填充床反应器的比较	23
1.8.3 工程放大的比较	24
1.9 结语	25
符号说明	26
参考文献	26
2 微反应器	28
2.1 概述	28

2.2	微反应器的定义	28
2.3	微反应器的分类	29
2.3.1	反相胶束微反应器	29
2.3.2	聚合物微反应器	30
2.3.3	固体模板微反应器	31
2.3.4	微条纹反应器	32
2.3.5	微聚合反应器	32
2.3.6	气固相催化微反应器	33
2.3.7	液液相微反应器	33
2.3.8	气液相微反应器	35
2.3.9	气液固三相催化微反应器	36
2.3.10	电化学和光化学微反应器	36
2.4	微反应器的性质	36
2.4.1	微反应器的几何特性	36
2.4.2	微反应器内流体的传递特性和宏观流动特性	37
2.4.3	微反应器的优点	39
2.5	微反应器的设计和制造技术	40
2.5.1	微反应器的设计	40
2.5.2	微反应器的制造技术	42
2.6	微反应器的应用潜力	44
2.6.1	用于汽车的微通道反应器	45
2.6.2	用于制备纳米纤维的多孔纳米尺度微反应器	45
2.7	前景展望	46
	符号说明	47
	参考文献	47
3	多功能反应器	50
3.1	概述	50
3.2	吸附反应器	51
3.2.1	常规吸附反应器	51
3.2.2	色谱反应器	52
3.2.3	变浓度吸附反应器	54
3.2.4	变压反应器	54
3.3	膜反应器	56
3.3.1	无机膜反应器	57
3.3.2	酶膜反应器	65
3.4	反应蒸馏塔	77
3.4.1	催化剂的填充	77
3.4.2	反应蒸馏塔内反应段的传质特性及反应对精馏的影响	80
3.4.3	反应蒸馏过程的模拟	80
3.4.4	反应蒸馏技术的应用	81
	符号说明	81
	参考文献	81

4 超临界反应器	83
4.1 概述.....	83
4.1.1 超临界定义.....	83
4.1.2 超临界化学反应的概念及特点.....	83
4.1.3 超临界反应研究的内容.....	84
4.2 超临界流体的性质.....	84
4.2.1 超临界流体的特性.....	84
4.2.2 常用的超临界流体.....	84
4.2.3 超临界流体的物理性质.....	85
4.3 超临界反应的基本理论.....	90
4.3.1 超临界反应的热力学.....	90
4.3.2 超临界反应的动力学.....	91
4.4 超临界反应器的结构.....	98
4.4.1 反应器的基本要求.....	99
4.4.2 新型反应器的基本结构.....	99
4.4.3 反应器的密封.....	101
4.4.4 安全措施.....	102
4.4.5 反应器的放大与优化设计.....	103
4.5 超临界反应器的应用.....	103
4.5.1 超临界条件下的酶催化反应.....	103
4.5.2 超临界在固体催化反应中的应用.....	103
4.5.3 超临界加氢反应.....	104
4.5.4 超临界水氧化技术.....	104
4.5.5 超临界流体技术制备生物柴油.....	105
4.6 前景展望.....	105
符号说明.....	106
参考文献.....	107
5 旋转填充床反应器	109
5.1 概述.....	109
5.2 RPB 的结构特点及操作原理.....	110
5.2.1 RPB 的床体结构.....	110
5.2.2 RPB 的转子结构研究.....	111
5.2.3 RPB 的填料研究.....	112
5.2.4 RPB 的操作原理.....	112
5.2.5 RPB 的特点.....	113
5.3 RPB 的流体力学.....	113
5.3.1 液体在填料中的流动状况.....	114
5.3.2 液体在填料中的不均匀分布.....	115
5.3.3 气相压降.....	116
5.3.4 液膜厚度及流动速度.....	119
5.3.5 液泛.....	121
5.3.6 液滴直径.....	122

5.3.7	持液量	123
5.3.8	液体停留时间	124
5.4	RPB 的传质性能及模型	125
5.4.1	比表面积研究	126
5.4.2	传质性能及模型	126
5.4.3	RPB 的设计模型	130
5.5	RPB 中的气液微观混合	133
5.6	RPB 中的能量消耗	133
5.7	RPB 的应用	135
5.7.1	RPB 在国外的应用研究进展	135
5.7.2	RPB 在国内的应用研究进展	136
5.8	前景展望	137
	符号说明	138
	参考文献	139
6	燃料电池反应器	142
6.1	概述	142
6.1.1	化学电池的基本理论	142
6.1.2	燃料电池的特点	143
6.1.3	燃料电池反应器的定义	144
6.1.4	研究燃料电池反应器的意义	145
6.2	燃料电池反应器的基本理论	145
6.2.1	燃料电池的分类与发展	145
6.2.2	燃料电池的相关计算理论	148
6.2.3	燃料电池的工作原理	153
6.2.4	燃料电池反应器的工作原理	154
6.3	碱性燃料电池反应器	155
6.3.1	工作原理	155
6.3.2	电池构成及制作技术	156
6.3.3	性能及影响因素	159
6.3.4	应用概况	159
6.4	磷酸型燃料电池反应器	160
6.4.1	概述	160
6.4.2	工作原理	161
6.4.3	电池构造	162
6.4.4	技术状况	166
6.4.5	磷酸型燃料电池	166
6.5	质子交换膜型燃料电池反应器	167
6.5.1	工作原理	167
6.5.2	电池元件与结构	167
6.5.3	发展及应用概况	168
6.5.4	质子交换膜燃料电池	169
6.6	直接醇类燃料电池反应器	170

6.6.1	概述	170
6.6.2	结构及原理	170
6.6.3	电池性能	172
6.7	熔融碳酸盐型燃料电池反应器	173
6.7.1	概述	173
6.7.2	工作原理	173
6.7.3	电池元件组成	175
6.7.4	电池结构	176
6.8	固体氧化物燃料电池反应器	178
6.8.1	工作原理	178
6.8.2	电池组成	179
6.8.3	电池结构及其特点	180
6.8.4	固体氧化物燃料电池	181
6.9	前景展望	184
	符号说明	187
	参考文献	187
7	磁稳流化床反应器	189
7.1	概述	189
7.1.1	简介	189
7.1.2	磁稳流化床的装置	189
7.1.3	磁稳流化床的结构和特点	190
7.2	磁稳流化床的流体力学特性	191
7.2.1	流化特性及状态模型	191
7.2.2	磁稳流化床的流体力学研究对象	194
7.2.3	磁稳流化床的稳定性	195
7.2.4	磁稳流化床的磁稳操作	196
7.3	磁稳流化床的传递特性	199
7.3.1	传热、传质关联式	200
7.3.2	反应器模型	200
7.4	磁稳流化床的返混特性	201
7.5	磁稳流化床反应器的应用	201
7.5.1	化工环保中的应用	201
7.5.2	生化工程中的应用	202
7.6	前景展望	203
	符号说明	203
	参考文献	204
8	光化学反应器	206
8.1	光化学的基本概念	206
8.2	光催化反应的基本理论	207
8.2.1	光催化反应原理	207
8.2.2	光催化反应的类型	207
8.2.3	光催化反应中适用的光	207

8.2.4	光催化反应器的主要特征	208
8.3	光催化反应器的设计	208
8.3.1	光催化反应器的辐射能传递模型及数学模型	209
8.3.2	光催化反应器设计的特点	210
8.3.3	设计光催化反应器时应考虑的因素	210
8.3.4	光催化反应器设计实例	211
8.4	光催化反应器的类型	212
8.4.1	聚光式反应器	213
8.4.2	非聚光式反应器	214
8.4.3	流化床光催化反应器	216
8.5	光催化反应器的应用	217
8.5.1	光催化反应器在国外的应用	217
8.5.2	光催化反应器在国内的应用	219
8.6	光催化反应器应用中存在的问题	222
8.6.1	催化剂的存在状态	222
8.6.2	反应器的几何形状	222
8.6.3	光系统	222
8.7	前景展望	223
	符号说明	223
	参考文献	223
9	微波反应器	226
9.1	微波及其特性	226
9.2	微波化学及其发展	226
9.3	微波化学反应器的基本原理	227
9.3.1	微波的加热机制与特点	227
9.3.2	微波辐射条件下化学反应的特点	228
9.4	微波化学反应器的设计	229
9.4.1	微波反应器设计的影响因素	229
9.4.2	微波反应器的设计	229
9.5	典型的微波化学反应器	232
9.5.1	多模箱式微波化学反应器	233
9.5.2	波导型微波化学反应器	238
9.6	其他形式的微波反应器	241
9.6.1	带有控制装置的微波化学反应器	241
9.6.2	多级床式微波反应器	242
9.6.3	圆形槽波导谐振腔型微波化学反应器	242
9.6.4	微波非相干功率合成反应器	243
9.6.5	微波等离子体反应器	244
9.7	微波反应器应用	245
9.7.1	微波密闭反应器的应用	246
9.7.2	微波常压反应器的应用	247
9.7.3	微波干法合成反应技术	249

9.7.4 微波连续反应器	250
9.8 前景展望	250
符号说明	251
参考文献	251
10 化工过程模拟方法	253
10.1 计算流体力学	253
10.1.1 概述	253
10.1.2 CFD 模拟的一般步骤	254
10.1.3 流体动力学控制方程	255
10.1.4 CFD 的求解过程	259
10.1.5 常用 CFD 软件介绍	261
10.1.6 化工过程中的计算流体力学模拟	262
10.2 人工神经网络及应用	264
10.2.1 概述	264
10.2.2 人工神经网络及其特征	266
10.2.3 BP 神经网络	267
10.2.4 人工神经网络在化工中的应用	270
10.3 蒙特卡罗方法及其应用	272
10.3.1 概述	272
10.3.2 随机数和随机变量的产生	273
10.3.3 Monte Carlo 积分方法	274
10.3.4 Monte Carlo 方法在化工中的应用	277
符号说明	279
参考文献	279

1

规整结构反应器

1.1 概述

随着人们生活水平的不断提高和工业化进程的不断加快，环境与能源问题日益突出，一些传统的化学工业已不能适应时代发展的要求。化学工业正朝着安全、清洁、高效，并最终实现生产过程零排放的方向发展，以满足环保和可持续发展的要求。实现这些目标的途径包括：在化学方面开发新的、选择性更高的催化剂，寻找新的、高效的、污染更少的工艺技术路线；在工程方面主要研究改进的或新的实现工艺手段^[1]；在催化剂研究方面，不仅要考虑分子层面的活性位和诸如空隙率、催化剂形状、微观结构和组成等催化剂工程方面的问题，还要考虑有效的多相接触和反应物料的扩散。因此，近年来在催化剂及反应器的设计方面，提出要重点考虑设计中的尺度效应，尤其是从宏观尺度出发来研制新颖的宏观结构化催化剂。在催化反应工程中，要求克服常规多相反应器，如浆态床、固定床（滴流床）反应器的缺点，减少扩散的影响，使流体均匀分布，所以结构化催化剂的新型反应器设计是研究的一个热点^[2,3]。

在实际的化学工业生产过程中，催化剂的应用离不开化学反应工程方面的问题，二者不可分离。反应器是催化剂装填和催化反应进行的场所，是化学反应工程研究的核心，其设计及相关的工程技术问题的研究受到很大关注。因此如何将二者的研究和设计结合起来，自然成为工业催化领域考虑和研究的方向。在多相催化反应中，已有多种商业反应器在应用，如鼓泡塔、浆态床、滴流床和固定床反应器，其中固定床反应器和浆态床反应器是此类反应中应用最广泛的反应器类型，应用于各种化学反应过程和反应体系。常规的固定床反应器是由众多具有一定形状和大小的催化剂颗粒堆积填充于反应器内，构成催化剂床层。这种乱堆的催化剂床层会造成沟流或短路，并最终导致流体的不均匀分布，即使流体最初的分布是均匀的。这会导致反应物不均匀越过催化剂表面，破坏整个过程性能，对于放热反应还会出现过热点。此外还有过高的压力降、不耐灰尘堵塞、整体效率低、高成本催化剂恢复和催化剂磨损等问题。而浆态床反应器不可避免的催化剂和反应物料的分选一直是一个令人头疼的工程问题^[2~4]。

为了克服常规反应器的上述缺点，以及满足多相催化剂反应性能优化的要求，很多从事工业催化研究的学者们开始在研究中注意催化剂的结构化，从催化反应工程完整的角度考虑，将催化剂设计和反应器设计相结合，研究结构化反应器，它将兼有催化剂和反应器的特

点和性能,能够提高催化剂的活性和选择性,消除流体在反应床层上的不均匀分布,改善反应器中催化反应床层上的物质传递,降低压力降和减少操作费用。正是在这样的背景下,一种基于结构化催化剂的新型反应器——规整结构反应器,成为替代常规多相反应器的一个有吸引力的选择。规整结构反应器能够结合浆态床和固定床反应器的优点,同时摒弃它们的缺点,尤其是催化剂能够以薄层涂覆在孔道壁上,成为具有浆态催化剂特性的固定催化剂,但不存在催化剂磨损和分离的问题。大量的研究结果表明它具有良好的应用前景,越来越多地受到化学工业界的重视^[2]。面对化学工业的环保和可持续发展的要求,进行结构化反应器的研究与应用具有十分重要的意义。

1.2 规整结构催化剂

长久以来,催化反应,尤其是非均相催化反应在化学反应中占有重要的地位,涉及从石油炼制到精细、特种化学品制备的许多化学过程。气固相和气液固相催化反应是其中重要的反应类型。这些领域对催化剂的选择性、活性或/和稳定性有十分高的要求。因此催化剂设计和制备技术是此类反应中研究的重点。通常,催化剂设计的讨论主要是在活性位的分子层面,而在催化剂工程方面,如空隙率、催化剂形状、微观结构和组成等方面考虑得较少。但在多相催化反应中,有效的多相接触、反应物扩散和产物反扩散对反应速率与选择性有重要影响,这促使许多学者在催化剂结构方面——宏观尺度上考虑催化剂的设计,即研制新颖的宏观结构催化剂。另外催化剂的设计还要考虑一些其他方面的问题:催化剂的分离和处理;源于催化剂的溶液污染物的最小化;安全操作;传热;更容易的放大和技术管理^[2]。

自20世纪50年代开始,Johnson等^[5]在规整载体制备技术方面做了大量工作,使规整载体在多个领域实现了工业应用,如最早用于热交换器的内构件等。随后,Anderson等^[6]把催化剂与规整载体相结合制备得到规整结构催化剂,并首次实现了工业应用,用于固定污染源硝酸尾气的脱色处理;之后,Keith等^[7]把这种规整结构催化剂技术开始探索性地用于汽车尾气排放控制,希望进一步拓宽规整结构催化剂的应用领域。自20世纪60年代后期开始,汽车制造商和产生大量有害气体排放的工业企业才开始对其展开应用研究。结果表明,使用这种催化剂的催化转化效率极高。它在汽车尾气处理方面的应用促进了规整载体制备技术及规整结构催化剂技术的发展,发明了堇青石陶瓷和挤出制造工艺,实现了自动化连续生产,也为催化剂的自动化连续生产奠定了基础。与此同时,开始了规整结构催化剂在排放控制、催化氧化、选择催化还原和在燃烧方面的应用研究。20世纪80年代,不仅开始研究规整结构催化剂在单相流体(气相)催化反应体系中的应用,而且也开始研究其在其他催化反应,如多相催化体系中的应用。20世纪90年代至今,荷兰Delft大学工业催化专业的科学家对规整结构催化剂的研究与认识进一步加深和成熟,确立了以规整结构催化剂为主的结构化催化剂,出版了汇集大量研究成果的《结构催化剂和反应器》一书。规整结构催化剂为化学工业的革新提供了有力的工具,特别是在炼油、石油化工、精细化工等较多涉及多相催化反应(如加氢反应、氧化反应、生化反应等)的领域中,都有许多新的、潜在的发展可能,将得到很好的应用^[8]。

1.2.1 规整结构催化剂的特点

规整结构催化剂由活性组分、助催化剂、分散载体和骨架基体四部分构成。作为骨架基体的规整结构基体具有尺寸和分布均匀的平行直通孔道。活性组分、助催化剂和分散载体被制备成涂层结构,通过涂覆负载在骨架基体(规整结构基体)结构的孔道壁上。由于规整载

体所具有的结构特征,使其形成的催化反应床层具有不同于常规颗粒型催化剂反应床层的流体流动、传质和传热等特征^[8]。

规整结构催化剂提供了均匀、有规则、直通的孔道,并具有大空隙率(可由固定床中的0.5提高到0.7,甚至超过0.9)。规整结构催化剂不同于常规催化剂,流体在其中流经的路径很少弯弯曲曲,能在不同的流体动力学状态下操作。对于单相流动,状态是层流,而且不存在填充床的边界特征。对于多相系统,虽然存在各种状态,但也不存在填充床的边界特征。因此,规整结构催化剂中的压力降较颗粒任意填充的固定床中的压力降要低得多。实际上规整结构催化剂中的压力降较填充床中的要低2个数量级。所以规整结构催化剂能够在高空速条件下进行操作,有利于在非均相催化反应中减少外扩散的影响,如汽车尾气净化催化剂的工作条件最高可达到 100000h^{-1} 和 800°C 。规整结构催化剂的规则结构有利于物料与催化剂的均匀充分接触,同时,这也减少或避免了由于流动不均匀产生的过热点。另外,规整结构催化剂容易放大,因为单孔道内的条件是不变的。与常规固定床反应器不同,规整结构反应器中催化剂涂层的厚度可以很小,如汽车尾气净化催化剂中,负载到载体孔道上的催化剂层的厚度只有 $10\sim 60\mu\text{m}$,不会造成压力降的增加。规整催化剂层中扩散距离短,有利于消除内扩散阻力对非均相反应的影响,催化剂利用率很高。

规整结构催化剂的制备可以直接将活性组分掺入孔道壁,也可以采用涂覆的方法在孔道壁上附着一层催化剂涂层。在常用的涂覆方法中,可以利用现有的催化剂制备方法,更具实用性。但催化剂涂层与规整载体的黏结强度是一个关键问题。贺振富和邵潜^[9]对此做了研究,能够得到黏结性良好的涂层。

规整孔道中反应物的活塞流动,结合规整结构催化剂的薄催化剂涂层,有助于增加反应选择性。此外,与常规固定床反应器中使用的颗粒型催化剂相比较,由于规整结构催化剂的这种涂层结构的负载方式,在反应过程中没有因为催化剂与物料或催化剂与催化剂之间相互碰撞造成的催化剂损失,以及产生的细小粉末造成孔道堵塞的情况。与浆态床反应器相比,由于规整结构催化剂与物料不需要再分离,现在许多催化剂可被制成涂层负载方式,因而增加了潜在的应用领域。

1.2.2 规整结构催化剂的制备

有两种基本的规整结构催化剂,即混合掺入型催化剂和涂层型催化剂。选择何种途径制备规整结构催化剂体系将主要取决于应用和催化剂本身的性能。

1.2.2.1 混合掺入型催化剂^[10]

如果催化剂有足够的机械强度,催化剂材料能够和一些黏结剂材料一起直接掺入,以规整载体形状挤出。再经过同样的规整载体制备步骤,成型、干燥、煅烧,所得产品的孔道壁直接具有催化作用。要特别注意制造过程中的煅烧阶段,因为催化组分可能熔化,也可能与规整载体本体或气氛发生反应。这样得到的规整结构催化剂的优点是:规整载体壁含有催化剂,催化剂量远大于涂覆方法。对于对催化效率要求不高和需要较大量应用催化剂的场合,这种制备类型是可能的。但是它只有对较大规模的应用是经济的,而且制造方式更专业,需要专门的挤出机。更重要的是,这样的规整结构催化剂的活性组分被深深固定在载体中,其中一些被“埋”入闭孔中。这样会延长进入活性位的扩散路径,减少接近反应物的机会,催化剂的效率远低于以涂覆方式得到的同样的催化剂。Patil和Lachman发现此方法中催化剂活性不同是由催化剂堵塞引起的。

另外高表面积规整载体可以采用与颗粒催化剂制备相同的浸渍方法,将规整载体壁转变成直接具有催化作用。这种情况下,催化组分差不多均匀地分散通过规整载体壁。但该催化

剂壁要比低表面积规整载体采用涂覆得到的涂层厚 10 倍, 这样至少延长了反应物到达催化剂表面部分的路程。

1.2.2.2 涂层型催化剂^[3]

通常的制备过程包括: 在规整载体壁上涂覆单一的第二载体, 接着用活性组分负载第二载体; 另外是先在第二载体上负载活性组分, 然后将已负载的第二载体层涂在规整载体上。通常是活性组分的前体, 通过热处理转变成活性组分。

(1) 规整载体涂覆 涂层型规整结构催化剂能够利用现成的催化剂或其他不需要特殊载体材料的催化剂, 如分子筛, 因此它能够利用已开发好的常规催化剂制备过程。使用涂覆技术的优点是催化剂更有效地被利用, 因为到达活性中心的扩散距离短。这对涂覆现成的催化剂以及先在第二载体上涂覆活性相沉积的催化剂都是有效的。扩散距离短的优点对于快反应会使催化剂更有效地被利用, 在连串反应中具有更高的选择性。例如在苯甲醛选择加氢制苯甲醇反应中, 已经证明规整结构催化剂较挤成条形的催化剂具有高得多的选择性。

(2) 涂覆后的处理 已涂有第二载体层的规整载体还要负载上活性组分才能成为规整结构催化剂。活性组分的负载方法有浸渍法、离子交换法和沉积-沉淀法。

最简单的是利用与常规负载型催化剂制备方法相类似的方法, 用活性组分前体的溶液浸渍第二载体涂层, 然后烘干、焙烧转变成活性组分。特别是当采用活性组分的有机混合物溶液进行浸渍时, 如柠檬酸盐或 EDTA 络合物, 会产生极好的效果。

另一种常用方法是采用沉积-沉淀法。第二载体的孔穴被活性组分前体的溶液所填充, 然后从该溶液中沉淀出化合物。沉淀是在沉淀物在第二载体表面成核的条件下进行的。

在浸渍法活性组分负载的过程中, 干燥条件将影响活性组分分布的均匀性。Freek 等研究和报道了对镍分布的影响。规整载体用硝酸镍溶液浸渍, 90℃ 下静置于空气中干燥, 在毛细管力的作用下, 干燥时水在规整载体上重新分布, 导致几乎所有的镍都聚集在水蒸发最快的区域。

(3) 涂层的黏结性 对于浆液法制备的涂层型规整结构催化剂, 涂层与规整载体本体间的黏结性非常重要, 与规整结构催化剂的性能和寿命有密切的关系。只有涂层不发生龟裂和脱落时, 才能使附着在其表面上的催化剂起催化作用。

(4) 涂覆规整结构催化剂的工业化生产实施 涂层型规整结构催化剂的大规模工业自动化生产, 已经在汽车尾气净化催化剂的工业化过程中得以实施。在此方面已有许多专利, 主要采用的是浆液法涂覆技术。这些技术实现催化剂浆液涂覆孔道壁的方式主要有三种: 喷淋涂覆、浸渍涂覆和真空涂覆。

喷淋涂覆首先要排空规整载体孔道内的空气, 再自上而下从孔道一端开口注入浆液或用浆液淋洗规整载体。浸渍涂覆是从底端把规整载体浸泡到浆液中, 浆液充满孔道空隙与孔道壁, 实现涂覆。真空涂覆是在规整载体孔道开口一端施加真空, 而另一端与浆液接触, 在压差的作用下浆液流过孔道完成涂覆。

1.2.2.3 金属载体的涂覆及其他^[11]

金属规整载体的壁更难涂覆有强附着力的涂层。一般通过将规整载体暴露在高温空气中, 使铝合金的表面生长出氧化铝晶须, 牢固附着在规整载体壁表面的氧化铝晶须会十分坚固地黏结涂层颗粒。

正在研究之中的涂覆方法还有在堇青石规整载体上直接进行分子筛合成生长, 无需黏结。化学挥发沉积和溅射也是研究得比较多的方法, 优点是较薄的和均相的涂层, 沉积过程是在气相中进行的, 而且干燥过程中不存在去除液体时导致的不均匀分散, 但是方法复杂、成本高。

1.2.3 规整结构催化剂的应用

1.2.3.1 规整结构催化剂在气固相催化反应中的应用^[3]

气固两相催化反应是化工生产中一个重要的催化反应类型。对于固定床反应器，反应过程中气相反应物经过反应器内相对固定的催化剂床层，被催化剂转化为目标产物，规整结构催化剂最初是用于此类型的催化反应。在工业废气排放控制和催化燃烧方面的广泛应用已很好地证明了规整结构催化剂所表现出的低压力降和高催化剂利用率的特点。

(1) 规整结构催化剂用于机动车尾气污染治理 以汽油、柴油为燃料的机动车在使用过程中，发动机排出的尾气中含有大量的一氧化碳(CO)、碳氢化合物(HC)、氮氧化物(NO_x)、硫化物和颗粒物(PM)，是造成大气污染的主要原因，对人类的健康危害极大。由汽车排入大气中的尾气污染物HC、NO_x在强烈阳光照射下发生光化学反应，生成臭氧(O₃)和过氧乙酰硝酸酯(PAN)组成的光化学烟雾，对空气造成二次污染。控制汽车尾气污染的措施可分为机内净化和机外净化技术，其中在汽车排气管中安装催化剂转化器是广泛采用的方法，也是最有效的机外净化技术，规整结构催化剂逐渐应用于治理汽车尾气。

(2) 排放控制和催化燃烧 规整催化剂首先应用于排放控制和燃烧方面。通常，通过氧化反应减少存在于尾气中的污染物(CO、未燃烧的HC)的含量，同时也采用还原反应减少氮氧化物的含量。这类应用包括飞机舱内臭氧的分解、工业废气排放控制等。

(3) 对气相反应的非常规反应 这类应用领域包括：制氢反应；合成反应，如甲烷化作用、甲醇合成汽油、制取氰化氢、氯化/氧氯化作用、加氢/脱氢反应；汽化反应，如蒸汽/石脑油裂解；氧化反应等。

1.2.3.2 规整结构催化剂在气液固三相反应中的应用

气液固三相反应是反应工程中的一个新兴领域，具有巨大的现实及潜在应用价值。一方面，在化工及生物生产过程中，经常遇到有气相、液相和固相参与的三相反应；另一方面，一些传统的气固相反应过程，如果选择适合的反应状态，使用细颗粒催化剂悬浮在惰性液相热载体中，形成气液固三相反应，既可以消除催化剂内扩散过程对总体速率的影响，又在等温床下操作，消除了气固反应床层温升对反应平衡的限制和固定床传热系数较低而形成的传热控制，提高了反应物的单程转化率和产量，节约了大量的气体循环压缩功。

目前工业上采用的气液固反应器按床层的性质主要分成两种类型：固定床和浆态床，常用的催化剂是颗粒或粉末形状，这类反应器在实际应用中存在诸如床层分布不均匀、局部过热、催化剂磨损和分离的问题，解决这些问题一直是化学反应工程研究的核心之一。而结构化催化剂，如规整结构催化剂在此方面的应用是解决该问题的方法之一。这种催化剂在环保等领域的一些气相催化反应方面的成功应用，以及规整结构反应器所表现出的特性，正引起化学工业研究者极大的兴趣。在许多多相反应中，热冲击对载体的需求要比汽车尾气催化剂的热冲击负荷小，因此在这些反应中可以利用其他载体材料，不限于堇青石规整载体一种。许多目前在传统化工和石油炼制应用中使用的无机催化剂载体材料都能被挤出成规整载体形式。在这些反应过程中同时存在着气相、液相和固相三相，而且气体和液体同时流动，气相物质必须通过液体层扩散到发生反应的固体催化剂表面，因此相间的充分接触和界面的传输十分重要。规整结构反应器具有薄层催化剂结构、前端开口面积大、几何表面积高、压力降低、改进的传递性能和产物易分离等优点，这引起了人们研究规整反应器替代固定床和浆态床反应器的兴趣。

规整结构反应器中流体流动的力学特性是泰勒流动，它有利于多相混合流体。流动中出