



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107537419 B

(45)授权公告日 2020.02.28

(21)申请号 201610465486.5

B01J 16/00(2006.01)

(22)申请日 2016.06.23

(56)对比文件

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 107537419 A

CN 101426571 A, 2009.05.06,
US 4590289 A, 1986.05.20,
US 4590289 A, 1986.05.20,
CN 1162931 A, 1997.10.22,
CN 1236332 A, 1999.11.24,

(43)申请公布日 2018.01.05

(73)专利权人 中国石油化工股份有限公司
地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街
22号

审查员 李翔

专利权人 中国石油化工股份有限公司石油
化工科学研究院

(72)发明人 杨彦鹏 马爱增

(51) Int. Cl.

B01J 19/18(2006.01)
B01J 4/00(2006.01)
B01J 8/10(2006.01)

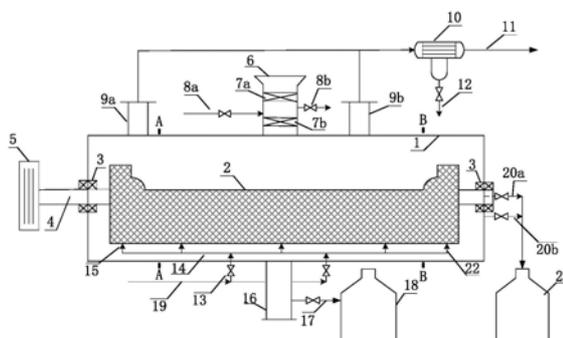
权利要求书1页 说明书6页 附图2页

(54)发明名称

一种溢流式固液相反应器及固液反应方法

(57)摘要

一种溢流式固液相反应器,包括一个封闭的
反应器壳体(1),该反应器壳体内设有一个开口
筛篮(2),反应器壳体(1)内低于开口筛篮(2)
底边处设有液相进料器,反应器壳体(1)的顶
部设有固相反应物加入料斗(6)和排气口(9),
反应器壳体(1)的下端、高于液相进料器处
设有液相产物溢流口(20),所述开口筛篮(2)
通过转轴(4)固定在反应器壳体(1)上,其开
口与固相反应物加入料斗(6)对应。该反应
器结构简单、易于控制,并具有自清洗和搅
拌作用。



1. 一种溢流式固液相反应器,包括一个封闭的反应器壳体(1),该反应器壳体内设有一个开口筛篮(2),反应器壳体(1)内低于开口筛篮(2)底边处设有液相进料器,反应器壳体(1)的顶部设有固相反应物加入料斗(6)和排气口(9),反应器壳体(1)的下端、高于液相进料器处设有液相产物溢流口(20),所述开口筛篮(2)通过转轴(4)固定在反应器壳体(1)上,其开口与固相反应物加入料斗(6)对应,所述的液相产物溢流口(20)设置于反应器壳体(1)的侧面壁上或主体壁上。

2. 按照权利要求1所述的反应器,其特征在于所述反应器壳体(1)底部设有立式管(16),立式管上设紧急放料口(17),紧急放料口(17)与紧急储料罐(18)相连。

3. 按照权利要求1所述的反应器,其特征在于所述反应器壳体(1)的形状为柱体,柱体的横截面为圆形、椭圆形或多边形。

4. 按照权利要求1所述的反应器,其特征在于所述的开口筛篮(2)的形状与反应器形状相同并且其上有开口,其筛网为一层或多层。

5. 按照权利要求1所述的反应器,其特征在于所述开口筛篮(2)通过转轴(4)固定在反应器壳体(1)的两端。

6. 按照权利要求1所述的反应器,其特征在于所述开口筛篮(2)为圆柱形或椭圆柱形时,其横截面开口的夹角(α)为 45° 至 120° 。

7. 按照权利要求1所述的反应器,其特征在于所述的液相进料器包括平行于反应器壳体(1)轴向并低于开口筛篮(2)底边位置处设置的液相进料分配管(14)和分布于其上的带喷嘴(15)的喷管(22)。

8. 按照权利要求1所述的反应器,其特征在于反应器壳体(1)的顶部设有两个或两个以上的排气口(9)。

9. 按照权利要求1所述的反应器,其特征在于反应器壳体(1)顶部设置的排气口(9)与冷凝器(10)相连。

10. 按照权利要求1所述的反应器,其特征在于反应器壳体(1)顶部设置的固相反应物加入料斗(6)包括上下两个阀门,两阀门之间的腔体壁上设置惰性气体吹扫入口(8a)和出口(8b)。

11. 按照权利要求1所述的反应器,其特征在于所述的液相产物溢流口(20)在不同的水平面上设置有多个。

12. 按照权利要求2所述的反应器,其特征在于所述紧急储料罐(18)设有多个,其总体积不小于正常操作时反应器内所盛液体体积。

13. 一种使用权利要求1所述固液相反应器进行固液相反应的方法,包括将固相反应物加入固相反应物加入料斗(6),使其落入开口筛篮(2)内,从液相进料器通入液相反应物,使固、液相反应物在开口筛篮(2)内接触反应,液相产物从液相产物溢流口(20)排出,气体由排气口(9)排出。

14. 按照权利要求13所述的方法,其特征在于所述的固相反应物为铝、镁或锌的团块,所述的液相反应物为 $C_3\sim C_{12}$ 的链烷醇。

15. 按照权利要求13所述的方法,其特征在于所述的气体经冷凝器冷凝后,所得液体回流至反应器内。

一种溢流式固液相反应器及固液反应方法

技术领域

[0001] 本发明为一种固液相反应器及固液反应方法,具体地说,是一种溢流式固液相反应器及使用该反应器进行固体与液体反应的方法。

背景技术

[0002] 液体和固体相互接触发生的反应是工程上常见的反应之一,这类反应的主要难点在于如何使参加反应的固体和液体充分接触反应,如何实现原料的连续进料,产物的连续出料,同时生成的产物如何能做到浓度均匀且很好地与参与反应的原料固体和液体分开,都是固体液体反应器设计的难点。固液相反应的另一个难点在于对于较为剧烈的反应,如强放热反应,如何在反应过程很好地控制反应的进行,同时在反应过于剧烈难于控制时能够迅速终止反应,避免出现操作事故,保证过程安全。

[0003] 在过去的三十年里,有许多专利都围绕上述问题提出了各自的设计。

[0004] US4590289公开了一种用C₃-C₁₀醇和金属铝反应持续生产醇铝的设备和方法,该设备包括一个带有外壳的反应器,金属铝从反应器的顶部加入,和醇铝/醇的混合物反应,醇铝和醇的混合物在一带有开孔的板或者带有筛网的托盘之上。这一区域构成反应区域,反应区域的下部是贮存液体的贮液槽,反应后的液体从反应区域四周的侧壁开孔板落入这一区域后,一部分被外送作为产品,大部分则和冷凝回流的醇混合,打回反应区域,一部分从反应器上方和金属铝混合后进入反应器,另一部分则从槽板的下方进入反应区域,这种大量的醇铝/醇混合液回流的模式造成极高的能耗。同时为了保证金属铝颗粒能和液体充分混合接触,金属铝颗粒采用针状,直径为0.5-0.8mm,长度为5-12mm,制造如此细小的金属铝颗粒十分昂贵,这也极大地增加了成本。由于金属铝颗粒长期可能对金属网造成堵塞,而这一反应又是强放热反应,筛网堵塞后,不易于将固液相即时分开。

[0005] US6428757B1针对上述反应器的缺点提出了一种改进型的固液相反应器,将反应区域的固定的开孔板/筛网改进为一个可以旋转的格栅,这一改进使得反应的固体在反应区域容易分布均匀且可以和液体更加充分地接触,也使得可以使用较大的金属铝团块来进行反应,但是这一装置仍然需要较大的液体循环量,同时旋转的反应区域也增加了较大的能耗。

[0006] US6017499则提出了一种滚筒式反应器,包括一种带孔的筛式滚筒。筛网是一个转动的滚筒筛,滚筒筛安装在一个空心轴上,空心轴带有用于输送固体的装置,输送的固体通过空心轴进入滚筒筛的内部;运行期间滚筒筛在一个底槽内转动,底槽盛放着与固体发生反应的液体介质。所述的底槽能下降,即滚筒内的固体和底槽内的液体在必要时可以彼此分离,可以根据需要改变或者中断反应。该设备可以使固体和液体充分接触,不需大量液体的循环。该设备的另一个优点在于可以使用较大质量的金属铝块,降低了原料的成本。该反应器的底槽能下降,当反应过于剧烈时,可以使处于底槽的液体和滚筒筛之内的固体实现不同程度的分离,从而有效控制反应。但是这一设备在实际运行中也存在许多问题,由于反应在滚筒内进行,且滚筒内存在一输送固体的中心轴,导致实际的反应区间非常小;另外固

体通过中心轴输送,使得对于固体的形状大小也有较为严格的要求;固液体的分离实际是通过一台用于降低底槽的绳索绞车,增加了实际操作及维护的难度。滚筒网由于结构相对复杂,维修维护也相对困难。

[0007] US2010/0152471提出了一种固液相或者气固相反应器,反应器包含一个封闭的部分充满液体的容器,容器内有一个金属篮,固体被容纳在金属篮内,金属篮相对于容器可以运动,固体在篮子内与液体接触。为了实现液体与固体的均匀接触,液体从反应器上部通过多个喷淋口喷入容器中,固体则通过两个分配器分配到容器内的金属篮内的反应区域,这一设计有利于固液的混合与接触,加快反应。但是该反应器上反应产物的出口位于反应器的底部,出料速率通过液位检测来控制,摆动的金属篮以及可能的较为剧烈的固液相反应都会导致反应器内液相介质的液面的不稳定,影响出料速率控制的准确性。此外,由于反应器出料在反应器的底部,进料在反应器上部,反应过程中固体颗粒会逐渐在金属篮的底部发生沉积,导致金属篮底部的开孔堵塞。

发明内容

[0008] 本发明的目的是提供一种溢流式固液相反应器及固液反应方法,该反应器结构简单、易于控制,并具有自清洗和搅拌作用。

[0009] 本发明提供的溢流式固液相反应器,包括一个封闭的反应器壳体,该反应器壳体内设有一个开口筛篮,反应器壳体内低于开口筛篮底边处设有液相进料器,反应器壳体的顶部设有固相反应物加入料斗和排气口,反应器壳体的下端、高于液相进料器处设有液相产物溢流口,所述开口筛篮通过转轴固定在反应器壳体上,其开口与固相反应物加入料斗对应。

[0010] 本发明提供的反应器有一个可摆动的开口筛篮,发生反应时固体反应物在筛篮内与液体反应物接触,液体反应物入口和液相产物溢流口均设在反应器下部,该设计可保证固液相反应物充分接触,反应平稳进行,并可避免固相反应物沉积于筛篮底部造成的筛孔堵塞。

附图说明

[0011] 图1为本发明反应器的结构示意图。

[0012] 图2为本发明反应器的A-A剖面图。

[0013] 图3为本发明反应器的B-B剖面图。

具体实施方式

[0014] 本发明反应器在封闭的反应器壳体内设置一个可摆动的开口筛篮,其开口与固相反应物入口对应,并在反应器壳体内低于开口筛篮底边处设置液相进料器,在高于液相进料器处设有液相产物溢流口,在反应器壳体的顶部设有固相反应物加入料斗和排气口。在反应器中,液相反应物由反应器下部引入,与固相反应物以逆流的形式接触,借助筛篮的摆动,可使固相反应物与液相反应物充分接触反应,且向上流动的液体可冲洗筛篮底部沉积的固相颗粒,避免网孔堵塞,反应产物以溢流的方式引出反应器,可解决反应过程中因液面波动而使排出液位难以控制的问题,使反应产物到达溢流口时即自行排出。

[0015] 本发明所述反应器壳体底部优选设有立式管,立式管上设紧急放料口,紧急放料口与紧急储料罐相连。紧急放料口优选设置在立式管的中下部。所述立式管可收集液相中沉降的固体小颗粒,固相反应物反应后生成的极为细小的可以穿过筛篮筛网的颗粒在立式管底沉降,可避免这部分细颗粒进入到下游产物中,累积的细颗粒可以从立式管底部定期排放。

[0016] 立式管上设置的紧急放料口,可用于反应过于剧烈难于控制时,将反应器中的液体排出至紧急储料罐,以及时终止反应。所述紧急储料罐可设置一个,也可有多个,其总体积不小于正常操作时反应器内所盛液体的体积。实际操作时,可以依据需要放出反应器中全部或部分的液相物料。

[0017] 本发明所述反应器壳体的形状优选为柱体,柱体的横截面可为圆形、椭圆形或多边形,所述多边形可为等边形,也可为不规则的多边形,如正方形、长方形、梯形。所述柱体可为圆柱体、椭圆柱体、多边形柱体。所述多边形柱体可以是立方体、长方体、梯形体,优选圆柱体。

[0018] 所述的开口筛篮的形状可与反应器形状不同,也可相同,优选与反应器形状相同。开口筛篮的筛网可为一层或多层,优选为两层。当采用两层以上筛网时,其筛网的开孔尺寸可以相同,也可以不相同,优选采用不同直径的筛孔,且越靠近反应器外壳的筛网的筛孔直径越小。一般地,最外层的筛网的筛孔直径为0.1~10mm,优选0.1~5mm、更优选0.2~2mm。当开口筛篮为立方体、长方体、锥柱体时,筛篮开口采用顶部完全敞开的形式,当开口筛篮为圆柱体或椭圆柱体时,其横截面开口的夹角 α 优选45°至120°。所述的筛篮及筛网优选采用金属材质,也可采用其它材质,如聚酯纤维、尼龙、塑料等。

[0019] 所述开口筛篮通过转轴固定在反应器壳体上,转轴可固定于反应器壳体的一端,优选将开口筛篮通过转轴固定在反应器壳体的两端。转轴与反应器壳体相连处优选采用密封件密封,以保证整个反应器呈密封状态。转轴的一端与电动马达相连,以使转轴带动筛篮以转轴为中心摆动。筛篮的摆动角度可以在15°至90°之间调整,摆动可实现固体在整个反应液相中均匀分布,促进固液相反应物的接触,保持反应过程中液相呈均匀状态。

[0020] 反应过程中可依据需要,控制筛篮摆动或者不摆动,对于放热较多、产生气体较多的剧烈反应,由于液相体系的沸腾和气相的产生本身已经具有较好的搅拌混合作用,可以选择筛篮不摆动,对于较为温和的固液相反应,筛篮摆动有利于促进反应的进行。另外,筛篮的摆动还可起到清洗筛篮的作用,避免筛篮及侧壁被细小的固体反应物颗粒堵塞。

[0021] 所述的液相进料器包括平行于反应器壳体轴向、并低于开口筛篮底边位置处设置的液相进料分配管和分布于其上的带喷嘴的喷管。喷管的形状优选与开口筛篮底部曲面相同,并位于开口筛篮外,所述液相进料分配管上可设置多个喷管,所述喷管上可有多个喷嘴。多个喷管可实现液相反应物较为均匀地进入反应器,与固相反应物均匀接触,促进反应的进行,同时也有利于反应区域内液相物质均匀分布。

[0022] 本发明所述反应器壳体的顶部设有排气口,优选设有两个排气口。所述的排气口优选与冷凝器相连,以使气体中夹带的液相反应物冷凝后循环回反应器继续反应。冷凝后所得的液相反应物可直接返回反应器中,也可与新鲜液相反应物混合后由进料泵送入反应器。所述的冷凝器可以是风冷式冷凝器,也可以是水冷式冷凝器,优选水冷式冷凝器。水冷式冷凝器可以是立式、卧式或蒸发式,优选立式或卧式。

[0023] 所述反应器壳体顶部设置的固相反应物加入料斗优选包括上下两个阀门,两阀门之间的腔体壁上设置惰性气体吹扫入口和出口。固相反应物由反应器顶部的固相反应物加入料斗引入,先通过上部阀门进入固相反应物加入料斗,此时下部阀门关闭,固体进入料斗后,上部阀门关闭,开始采用惰性气体,如氮气置换阀门空腔内气体,以除去固相反应物携带的氧气,置换完毕后,打开下部阀门,保持上部阀门关闭,固相反应物通过下部阀门进入反应器内的开口筛篮内。

[0024] 所述液相产物溢流口设置于反应器壳体的侧面壁上或主体壁上,优选在不同的水平面上设置多个液相产物溢流口。设置不同高度的液相产物溢流口可灵活调节固液相的反应,使固液相反应物有合适的反应时间,保证液相产物具有合适的浓度。对于较为剧烈的反应,可以选择位置较低的溢流口,对于较难进行的反应,可以选择位置较高的溢流口。通过溢流口的改变可以增加或减少参与反应的液体量,控制反应的进程。溢流口设置在反应器壳体上,处于筛篮之外,这样可避免固体反应物或者反应后剩余的固体反应物进入到溢流口而引起溢流管堵塞,同时也不妨碍筛篮的摆动。所述的溢流口与溢流管连接,将反应产物引入产品储罐。

[0025] 本发明提供的固液相反应的方法,包括将固相反应物加入本发明提供的反应器的固相反应物加入料斗,使其落入开口筛篮内,从液相进料器通入液相反应物,使固、液相反应物在开口筛篮内接触反应,液相产物从液相产物溢流口排出,气体由排气口排出。

[0026] 所述的固相反应物为铝、镁或锌的团块,所述团块可具有各种不同的形状,如立方体、长方体、圆球状、椭球状、丸状、片状、棒状、不规则粒状,同时也可以是上述形状的混合物。固体团块的重量可为1克到15千克,优选3克至5千克,更优选10克至2千克。所述的液相反应物为 $C_3 \sim C_{12}$ 的链烷醇,即醇中的烷基为链烷基的醇,优选 C_3 至 C_{12} 正构链烷醇,如正丙醇、正丁醇、正戊醇、正己醇、正庚醇、正辛醇、正壬醇、正癸醇、正十一醇、正十二醇。所述醇可为单一碳数的醇,也可为各种不同碳数醇的混合物。

[0027] 上述固液相反应过程中产生的气体经冷凝器冷凝后,所得液体优选回流至反应器内。这些液体物是被气体夹带的液相反应物,经冷凝回收后可继续用于反应。

[0028] 本发明方法由于液相反应物从反应器下部引入,反应后的液体产物从位于液相进料器上部的液相产物溢流口排出,这样可形成液体自下而上的流动,固体则从液层上部往下移动,固液相逆向流动促进了两相接触的均匀,也有利于液相产物浓度的均匀分布。另外,液相反应物从下部引入通过筛网进入筛篮,还可起到清洗底部筛网的作用,避免其堵塞。

[0029] 本发明所述的反应器及使用该反应器进行固液反应的方法适用于金属铝、镁、锌与过量的链烷醇反应生产金属烷氧基化合物。

[0030] 下面通过附图进一步详细说明本发明。

[0031] 图1为反应器结构示意图,各标号代表部件如下:

- [0032] 1. 反应器壳体, 2. 开口筛篮, 3. 密封件,
[0033] 4. 转轴, 5. 电机, 6. 固相反应物加入料斗,
[0034] 7a、7b. 固相加入料斗上、下阀门,
[0035] 8a、8b. 惰性气体吹扫入口、出口,
[0036] 9a、9b. 排气口, 10. 冷凝器, 11. 气体出口,

- [0037] 12. 冷凝液出口, 13. 液相进料口, 14. 液相进料分配管,
[0038] 15. 喷嘴, 16. 立式管, 17. 紧急放料口,
[0039] 18. 紧急储料罐, 19. 液相进料管线 20. 液相产物溢流口,
[0040] 21. 产品储罐, 22. 喷管

[0041] 图1中, 反应器壳体1为圆柱体, 其顶部设有固相反应物加入料斗6, 其两边各有一个排气口9a、9b, 排气口9a、9b通过管线与冷凝器10相连, 冷凝器上设有冷凝液出口12和气体出口11, 所述固相反应物加入料斗6的上、下部设有固相加入料斗上阀门7a和下阀门7b, 中间有一个空腔, 空腔处设有惰性气体吹扫入口8a和惰性气体吹扫出口8b。反应器壳体1内设有一个与其形状相同的开口筛篮2, 所述的开口筛篮2通过转轴4固定在反应器壳体的两端, 转轴4与反应器壳体1连接处设有密封件3, 转轴4的一端与电机5相连。反应器壳体1内低于开口筛篮2底边处设有液相进料器, 该进料器包括平行于反应器壳体轴向, 并低于开口筛篮2底边处的液相进料分配管14, 该分配管与液相进料口13相连, 液相进料口13与液相进料管线19相连, 所述液相进料口13有两个, 其上优选设有开关阀。所述液相进料分配管14上设置多个喷管22, 喷管上设有多个喷嘴15, 所述喷管形状与开口筛篮底面曲线相同, 为弧线型, 位于开口筛篮2底边下。反应器壳体1高于液相进料器喷嘴上的侧壁上设有两个不同水平高度的液相产物溢流口20, 所述溢流口设置于反应器壳体1侧壁的不同高度, 分别为20a、20b。液相产物溢流口20通过管线与产品储罐21相连, 反应器壳体1底部设有立式管16, 其下部设有紧急放料口17, 紧急放料口17与紧急储料罐18相连。

[0042] 图2为图1所示反应器的A-A剖面图, 由图2可看出, 开口筛篮2横截面开口的夹角为 α , α 的大小决定开口筛篮2开口的大小。液相进料器中的喷头22位于开口筛篮2的底边下, 其上有多个喷嘴15。

[0043] 图3为图1所示反应器的B-B剖面图, 由图3可知, 液相产物溢流口20设置于反应器壳体1的主体壁上, 高于液相进料器中的喷嘴15处, 有上、下两个液相产物溢流口20a、20b。

[0044] 使用本发明所述反应器进行固液相反应的方法是: 将液相反应物, 如醇自反应器壳体1底部的液相进料管线19引入, 经液相进料口13至液相进料分配管14, 并从各喷管的喷嘴15中喷出, 通过开口筛篮2的筛网进入其内, 开口筛篮2在转轴4的带动下摆动。固相反应物, 如金属块自反应器壳体顶部的固相反应物加入料斗6引入。引入固相反应物时, 先将加入料斗6下部阀门7b关闭, 打开上部阀门7a, 使固相反应物进入加入料斗6的空腔内, 由惰性气体吹扫入口8a通入惰性气体, 优选氮气, 再由惰性气体吹扫出口8b排出, 以吹扫固相反应物携带的氧气, 吹扫后, 关闭上部阀门7a, 打开下部阀门7b, 固相反应物进入开口筛篮2内。为了保证反应的效率, 金属块重量优选为3克-5千克。在开口筛篮2的筛网内, 醇与金属反应物接触发生反应, 反应过程中产生大量的热和氢气, 对整个反应体系起到了良好的搅拌作用, 另外, 开口筛篮2的摆动, 可使整个液相保持均匀的浓度, 由于液相反应物向上流动进料, 防止了筛篮底部筛网的堵塞, 反应产物从液相产物溢流口20排出反应器进入产品储罐21内, 有效解决了由于大量放热和大量气体产生以及筛篮摆动带来的液面波动大造成的控制出料困难的问题, 尤其是在不同水平面上设置了两个溢流口(20a、20b), 更可在液面波动大的情况排出反应物。反应产生的气体由设置在固相反应物加入料斗6两边的排气口9a、9b排出进入冷凝器10冷凝, 冷凝后所得的液体由冷凝液出口12排出, 可循环回反应器重新利用, 气体, 主要为氢气则由气体出口11排出。反应产物中可穿过筛网的细小金属颗粒沉积在

立式管16的底部,可定期排出。

[0045] 立式管16上设置的紧急放料口17和紧急放料储罐18用于在反应过于剧烈时使用。一旦发生剧烈反应,可打开紧急放料口17,将反应液相物通过紧急放料口17排至紧急储料罐18中而迅速终止反应。正常反应时紧急放料口17关闭。

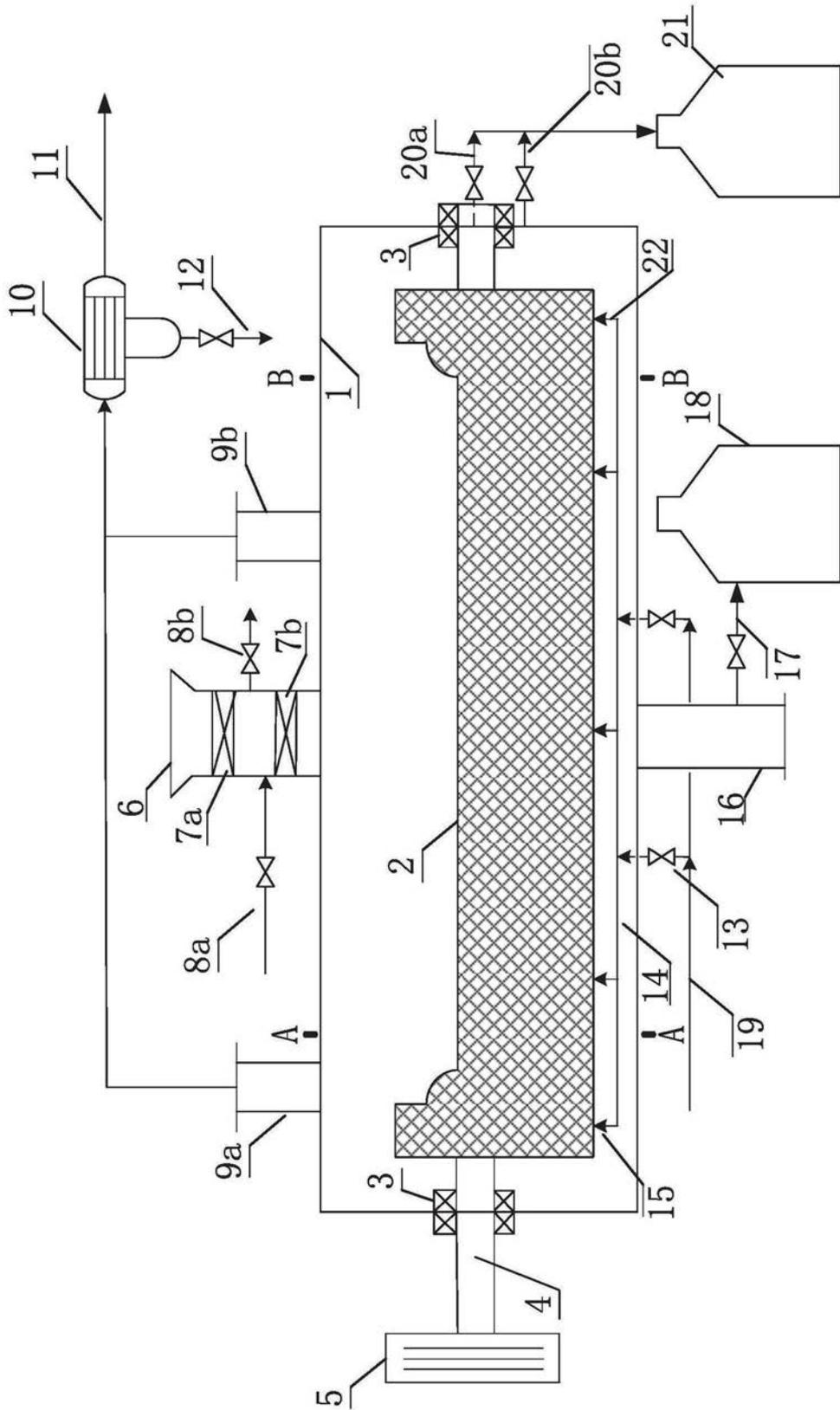


图1

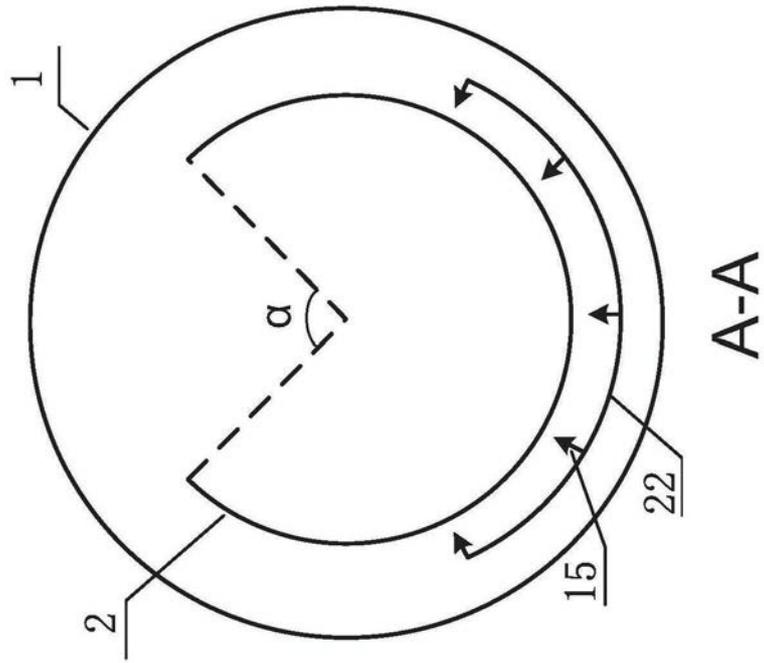


图2

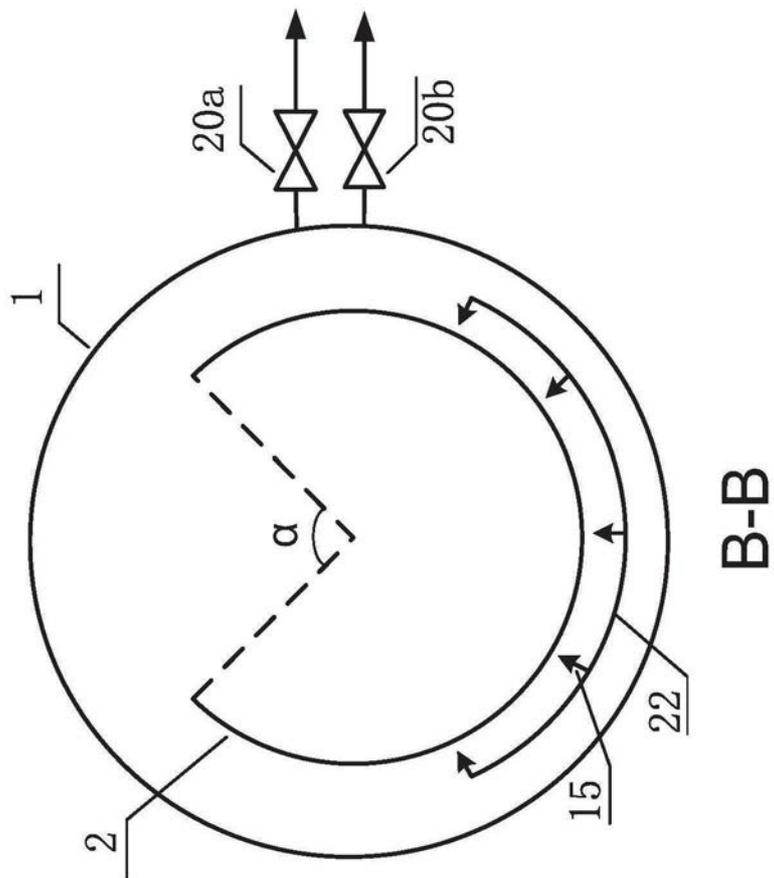


图3