

Flow behaviors of FT catalyst in gas–solid fluidized bed

Liuhai FENG^{1,2}, Yuqi FENG³, Jie ZHAO³, Zhuowu MEN¹, Xi LI², Yifeng BU^{1*}

1. National Institute of Clean-and-low-carbon Energy, Beijing 102209, China

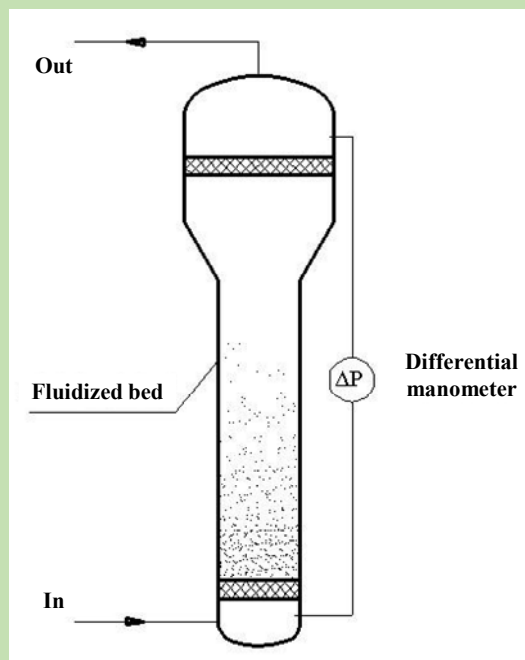
2. Department of Chemical and Biological Engineering, Zhejiang University, Hangzhou, Zhejiang 310027, China

3. School of Mechanical Engineering, Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing 102627, China

Abstract: To study the flow process of the Fischer–Tropsch (FT) catalyst in the gas–solid fluidized bed, the main physical parameters of the catalyst were analyzed firstly. And then the flow behaviors of the FT catalyst in different superficial gas velocities in the fluidized bed with different diameters were measured. Finally the flow behaviors of the fluid catalytic cracking (FCC) catalyst, which was widely used in the field of catalytic cracking of petrochemical industry, were compared with that of the FT catalyst. It was found that, although the FT catalyst and the FCC catalyst were both Geldart-A particles, the FT catalyst had smaller stagnation angle (almost 75% of that of the FCC catalyst). This caused that the FT catalyst had lower minimum fluidization velocity, less expansion height, less surge height. The fluidization process of the two catalysts in the gas–solid fluidized bed were basically similar, including the expansion, bubbles, turbulent and other flow patterns, which appeared successively with the increasing superficial gas velocity. However, the critical velocities during the transition

between different flow patterns were quite different. The results showed that the physical parameters of the catalysts affected the flow characteristics considerably. Comparing with the FCC catalyst, the FT catalyst was much stable in each step during the fluidization process, which was benefit to the uniform distribution of the catalyst in the gas–solid fluidized bed. Consequently, the contact performance of the FT catalyst was better than that of the FCC catalyst. Furthermore, with different ratios of bed height to diameter, the turning points of the surge height were related with the flow patterns. Therefore, the relationship between the surge height and the superficial gas velocity could be the estimation basis of the critical velocity in different flow patterns of the turbulent fluidized region.

Key words: gas–solid fluidized bed; flow behavior; FT catalyst; experimental measurement



收稿: 2019-02-25, 修回: 2019-08-02, 网络发表: 2019-08-23, Received: 2019-02-25, Revised: 2019-08-02, Published online: 2019-08-23

基金项目: 国家重点研发计划资助项目(编号: 2017YFB0602500)

作者简介: 冯留海(1986–), 男, 江苏省如皋市人, 博士研究生, 工程师, 动力工程及工程热物理专业, E-mail: fengliuhai@nicenergy.com; 卜亿峰, 通讯联系人, E-mail: buyifeng@nicenergy.com.

引用格式: 冯留海, 冯钰琦, 赵杰, 等. 气固流化床内费托铁基催化剂的流化特性. 过程工程学报, 2020, 20(3): 302–307.

Feng L H, Feng Y Q, Zhao J, et al. Flow behaviors of FT catalyst in gas–solid fluidized bed (in Chinese). Chin. J. Process Eng., 2020, 20(3): 302–307, DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.219147.

气固流化床内费托铁基催化剂的流化特性

冯留海^{1,2}, 冯钰琦³, 赵杰³, 门卓武¹, 李希², 卜亿峰^{1*}

1. 北京低碳清洁能源研究所, 北京 102209

2. 浙江大学化学工程与生物工程学系, 浙江 杭州 310027

3. 北京石油化工学院过程装备与控制工程, 北京 102627

摘要:为研究费托(Fischer-Tropsch, FT)催化剂在气固流化床内的流动过程,分析了催化剂的主要物性参数,在不同直径流化床内测量了各表观气速下 FT 催化剂的流动特性,并与广泛应用的流化催化裂化(Fluid Catalytic Cracking, FCC)催化剂的流态化行为进行了对比。结果表明,同为 A 类颗粒,相较于 FCC 催化剂,由于 FT 催化剂的休止角较小(约为 FCC 催化剂的 75%),其临界流化速度较小、床层膨胀高度和气节高度较小;两种催化剂在流化床内流化过程基本相似,随表观气速增大依次出现膨胀、鼓泡、湍动等流型,但各流型转变时的临界速度差异较大。催化剂物性参数对流化特性影响较大,FT 催化剂在各阶段流化过程均相对稳定,有利于催化剂在流化床内均匀分布,其气固接触效果优于 FCC 催化剂;不同催化剂床层高径比下气节高度变化的转折点与流型存在对应关系,可将气节高度随表观气速的变化关系作为判断湍动流化区内流型临界速度的依据。

关键词:气固流化床;流化特性;FT 催化剂;实验测量

中图分类号: TQ021.1

文献标识码: A

文章编号: 1009-606X(2020)03-0302-06

1 前言

针对我国富煤、贫油、少气的现状,大力发展煤炭洁净利用技术具有深远的意义。传统的煤炭直接燃烧能源利用率较低且会产生大量的硫、氮化物等污染气体,逐渐被煤炭清洁利用技术所取代。在众多洁净煤技术中,煤炭间接液化技术反应条件相对温和,在生产油品的同时还可副产大量化工产品,延长了产品链,增强了市场竞争力,逐渐成为当前碳一化工的重要发展方向^[1]。

费托合成反应器和费托合成催化剂是煤炭间接液化技术的关键。还原态铁基催化剂的活性、选择性及使用寿命不仅与催化剂的化学组成和制备方法有关,且与催化剂还原工艺的还原参数有关^[2-4]。一直以来费托铁基催化剂(FT 催化剂)的还原过程主要在浆态床反应器内完成,但由于其气液传质效率低、催化剂还原周期长、还原后的催化剂不易储存等缺点,制约了产能、提高了操作成本,王向辉等^[5]采用气固流化床技术还原 FT 催化剂,具有较好的研究价值和应用前景。气固流化床内的流态化对颗粒物性的依赖性较强,需要系统研究 FT 催化剂在气固流化床内的流动过程。目前主要从实验测量和数值模拟两方面研究气固流化床,研究者^[6-9]从实验角度研究了床层膨胀和流型转变过程,考察了操作温度、压力和表观气速对流动过程的影响。周发威等^[10,11]用高频压力传感器测量了流化床内不同位置的压力脉

动特性,借助快速傅立叶变换(FFT)技术分析了固体颗粒的流动特性。闫盛楠^[12]用粒子图像测速仪(PIV)研究了颗粒在鼓泡流化床内的流动,发现不同颗粒在流化床内的流动情况差异较大。朱晓等^[13]用电荷耦合器件图像传感(CCD)成像技术对有无风帽分布板流化床进行了研究,发现分布板能削弱返混效应,强化传热和反应。罗琴等^[14]用发射型计算机断层扫描仪(ECT)精确测得了 A 类颗粒的最小流化速度,为流化床基础流化特性研究提供了新的研究手段。Milinkumr 等^[15]发现催化裂化催化剂(FCC 催化剂)流态化时的环核结构,在工业级的气固流化床中,流态化趋于均匀。Mostoufi 等^[16]采用粒子示踪法对不同粒径的固体颗粒进行实验,发现粒径最小的 FCC 催化剂流态化情况最好。国帅等^[17]模拟了不同尺寸流化床内的流动过程,发现大直径气固流化床不易出现节涌现象,小尺寸气固流化床内的节涌现象使床层膨胀比大幅增加。以往的研究认为节涌现象影响催化剂流化效果,大多考察削弱节涌的方法,而将节涌现象用于表征催化剂流动特性和流化床流型转化的分析并不多。综上所述,不同物性参数的催化剂在气固流化床内的流动过程差异较大,本工作通过实验研究了 FT 催化剂在气固流化床内的流态化特性。

2 气固流化床实验

根据 Geldart 分类判定方法,FT 催化剂属于 A 类颗

粒，作为典型的 A 类颗粒，学者对 FCC 催化剂在流化床内的流动特性研究较多，本工作将 FCC 催化剂作为参照对象。表 1 为 FCC 催化剂和 FT 催化剂的主要物性参数。由表可知，FT 催化剂休止角较小，约为 FCC 催化剂的 75%。

表 1 两种催化剂主要物性参数
Table 1 Main physical parameters of two catalysts

Parameter	FT catalyst	FCC catalyst
Skeletal density/(kg/m ³)	4016	2549
Pore volume/(cm ³ /g)	0.40	0.23
Particle density/(kg/m ³)	1567	1606
Specific surface area/(m ² /g)	140	126
Average particle diameter/ μ m	75.4	76.1
Stagnation angle/ $^{\circ}$	27.3	36.7
Size distribution/%	0~40 μ m	8.0
	40~80 μ m	53.4
	80~105 μ m	22.5
	>105 μ m	16.1
		12.2
		49.0
		20.6
		18.2

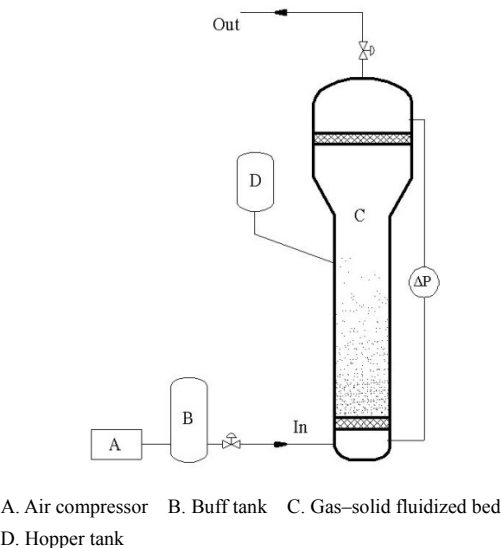


图 1 气固流化床实验流程
Fig.1 Experimental process of gas-solid fluidized bed

图 1 为气固流化床实验流程图。实验流程如下：空气压缩机向缓冲罐内充入压缩空气以提供稳定的气源，通过转子流量计计量的空气从底部筛板分布器(平均过滤精度 20 μ m、孔隙率 30%~35%)进入，吹动堆积在分布器上部的催化剂使其流化，上升催化剂在上部扩大段沉降分离，而夹带细粉催化剂的空气经过顶部过滤器进一步净化后从排气管排出。实验时控制空气的流量使催化剂流化处于鼓泡区和湍动区，并采用差压传感器和高速摄像机分析不同堆积高度催化剂在气固流化床内的流动特性。本工作用床层高径比(n)来表征堆积高度的无量纲量，其中 n 为催化剂堆积高度与筒体直径的比值。

在直径 100 mm 的气固流化床内考察催化剂的分布。若要在大直径流化床内观察到节涌现象，需满足一定的催化剂床层高径比和流化床高度，所以选择在直径 30 mm 的气固流化床内考察节涌等流态化现象。

3 结果与讨论

3.1 在直径 100 mm 的气固流化床中的流动

图 2 为高速摄像机拍摄的不同表观气速下两种催化剂的流化过程，催化剂堆积高度 $H_0=300$ mm ($n=3$)。由图可知，表观气速较小时，催化剂床层随气速增大开始膨胀，FT 催化剂的初始流化速度小于 FCC 催化剂；继续增大表观气速进入鼓泡区，表观气速从 0.006 m/s 增至 0.010 m/s 时，FT 催化剂床层高度基本保持不变(相界面约在 330 mm)，FCC 催化剂床层高度持续增加(从 337 mm 增至约 358 mm)，两种催化剂相界面波动加剧；表观气速增至 0.050 m/s 时，两种催化剂在床内的流态现象基本相同，FCC 催化剂先出现扬析现象，而 FT 催化剂的流化过程相对稳定；表观气速增至 0.100 m/s 以上时，两种催化剂均进入稳定的鼓泡区；表观气速大于 0.500 m/s 时，床层从鼓泡区逐渐过渡到湍动区，两种催化剂在床内流态现象基本相同。对比可看出，由于 FT 催化剂的休止角小于 FCC 催化剂，其催化剂流动性能较好，而易于流化的催化剂具有更小的临界流化速度；流动性能好的催化剂床层内形成的气泡平均直径较小，所以 FT 催化剂床层膨胀高度较小。综上所述，不同表观气速下 FT 催化剂床层气泡直径比 FCC 催化剂床层小且床层较稳定。

图 3 为直径 100 mm 的气固流化床内的流态化实验结果，其中 H 为床层高度， H_0 为催化剂堆积高度。图 3(a)为床层总压降随表观气速的变化，从图可看出，FT 催化剂的临界流化速度小于 FCC 催化剂，两种催化剂在相同表观气速下的压差几乎相同，表明正常流化后具有类似的流态化特性。图 3(b)为催化剂在表观气速 0.050 m/s 下达到稳定流动后突然截断气流的脱气过程。从图可看出，相同表观气速下 FT 催化剂的床层高度较小；截断气流后，FT 催化剂在约 4 s 时相对床层高度为 1，而 FCC 催化剂需要约 10 s 才能完全沉降，FT 催化剂的沉降速度更快，脱气能力更好，与图 2 的结果吻合。

3.2 在直径 30 mm 的气固流化床中的流动

图 4 为催化剂床层高径比 $n=25$ 时床层高度随表观气速的变化，图中 D 为流化床直径。从图可看出，两种催化剂的床层高度随表观气速增大而阶跃式增加，但 FCC 催化剂的床层高度总高于 FT 催化剂，这是由于

FCC 催化剂形成的气节较大(图 5), 抬高了床层高度。

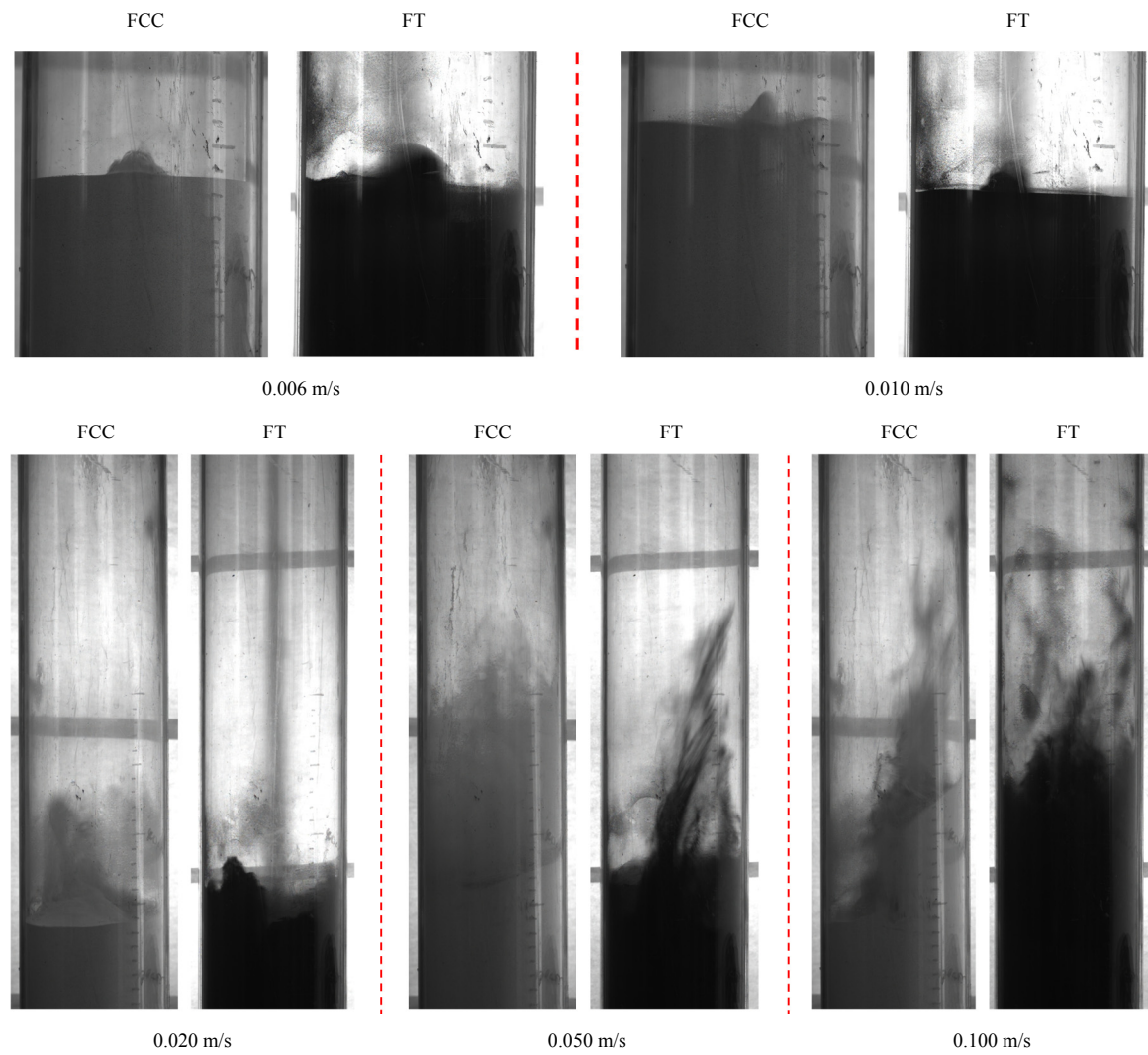


图 2 两种催化剂在不同表观气速下的流态形态对比
Fig.2 Comparison of fluidization of two catalysts under different superficial gas velocities

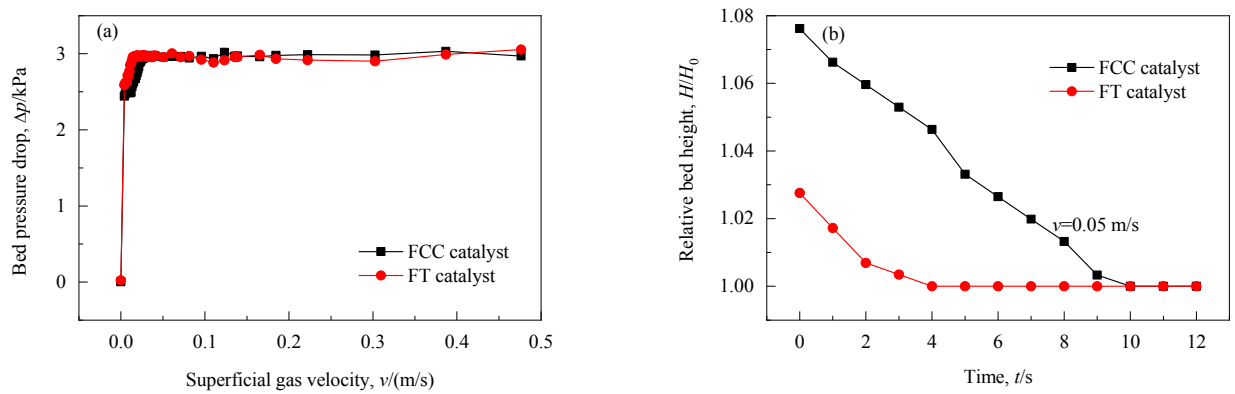


图 3 床层总压降随表观气速变化及脱气过程
Fig.3 Variation of bed pressure drop with superficial gas velocity and degassing process

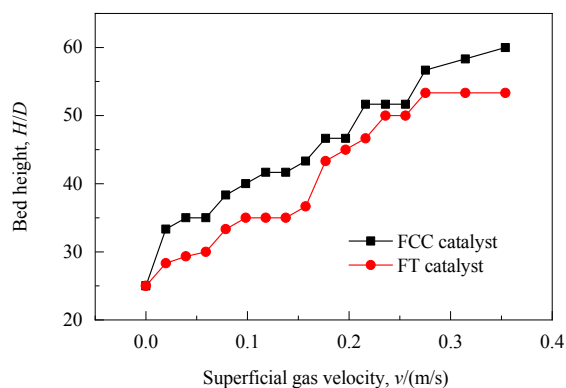


图4 $n=25$ 时床层高度随表观气速的变化
Fig.4 Variation of bed height with superficial gas velocity when $n=25$

图5为催化剂床层高径比 $n=25$ 时气节高度随表观气速的变化,其中气节高度的测量区间选择在分布器影响区上方的稳定区,统计在流化床底部向上0.5~1 m范围内出现的气节,图中 h 为气节高度。从图可看出,表观气速较低时,两种催化剂的气节高度随表观气速增大阶跃式增加;表观气速较大时,气节高度随表观气速增大而减小。由于FT催化剂的流动性能优于FCC催化剂,FT催化剂床层内形成的气节高度较低,FT催化剂气固接触效果较好。

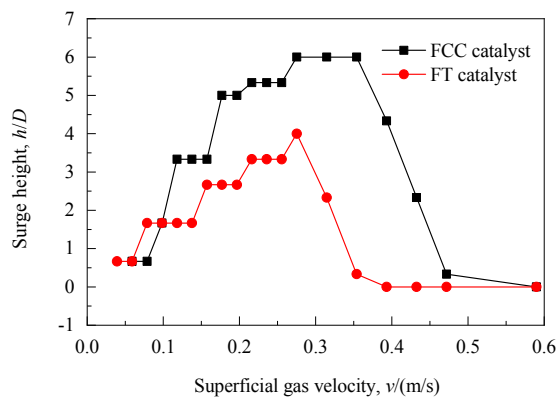


图5 $n=25$ 时气节高度随表观气速的变化
Fig.5 Variation of surge height with superficial gas velocity when $n=25$

图6为不同FT催化剂床层高径比下床层高度随表观气速的变化趋势。从图可以看出,当FT催化剂床层高径比较小时,达到鼓泡状态后床层高度几乎保持不变,这是由于小高径比下气节不明显,即小高径比下随表观气速增加,气固流化床内流型从鼓泡区无法演变到节涌区;当高径比较大时,床层高度随表观气速的增加呈阶跃式增大趋势,这是由于大高径比下加剧了节涌的可能性,各表观气速下床层高度变化较大。

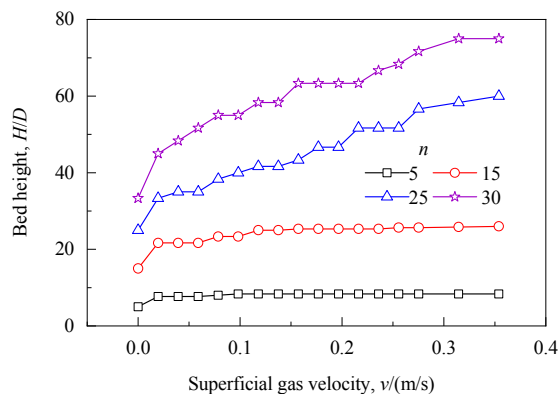


图6 不同高径比下FT催化剂床层高度随表观气速的变化
Fig.6 Variation of bed height of FT catalyst with superficial gas velocity at different ratios of height to diameter (n)

图7为不同高径比下FT催化剂床层气节高度随表观气速的变化。从图可看出,FT催化剂床层高径比小于5时,基本观察不到气节;增加高径比后开始出现气节,且气节尺寸约为20~30 mm,即约为床层直径;表观气速增大,气节高度呈阶跃式增加,即气节高度在一定表观气速范围内基本保持不变,且高径比越大阶跃变化越多。在鼓泡区时气节高度逐渐增加,在过渡区时气节高度逐渐减小,达到湍动区时气节消失。气节消失时表观气速约为0.47 m/s,即湍流速度与高径比无关。

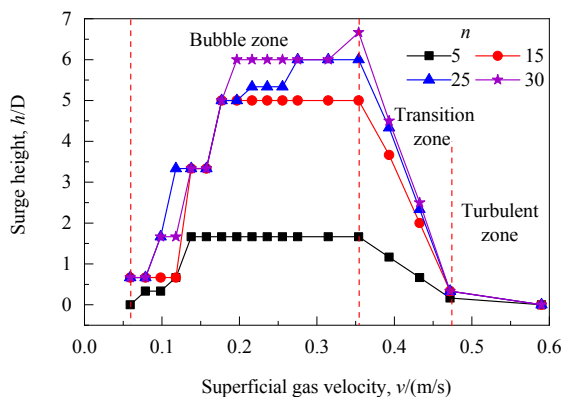


图7 不同高径比下FT催化剂气节高度随表观气速的变化
Fig.7 Variation of surge height of FT catalyst with superficial gas velocity at different ratios of height to diameter (n)

4 结论

在不同直径的气固流化床内对费托(FT)催化剂和催化裂化(FCC)催化剂的流动特性进行了对比研究,考察了压差、气节高度、床高随表观气速的变化,得到如下结论:

(1) 两种催化剂均属于A类颗粒,FT催化剂的脱气性能优于FCC催化剂,表明FT催化剂更易流动,在

小直径流化床内都存在节涌现象, 而 FT 催化剂的节涌程度弱于 FCC 催化剂。

(2) 在小直径流化床内, FT 催化剂的气节高度小于 FCC 催化剂, 可以推断相同条件下 FT 催化剂床层内形成的气泡较小。气节高度随表观气速增大先增大后减小, 且气节高度转折点与流型变化相匹配, 可将气节高度转折点对应的表观气速作为判断湍动流化区内流型转变临界速度的依据。

(3) 在大直径流化床内, FT 催化剂的临界流化速度较小、床层膨胀高度较小、各阶段流化过程相对稳定, 表明 FT 催化剂在流化床内均匀分布, 且其气固接触效果优于 FCC 催化剂。

参考文献

- [1] 孙启文. 煤炭间接液化 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2012: 2–11.
Sun Q W. Indirect liquefaction of coal [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2012: 2–11.
- [2] Bukur D B, Mukesh D, Patel S A. Promoter effects on precipitated iron catalysts for Fischer–Tropsch synthesis [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1990, 29(2): 194–204.
- [3] Pour A N, Housaindokht M R, Tayyari S F, et al. Deactivation studies of nano-structured iron catalyst in Fischer–Tropsch synthesis [J]. Journal of Energy Chemistry, 2010, 19(3): 333–340.
- [4] Hao Q L. Effect of reduction temperature and duration on iron-based catalyst for slurry phase Fischer–Tropsch synthesis [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2005, 33(5): 590–596.
- [5] 王向辉, 门卓武, 翁力, 等. 催化剂活化与在线更新系统及方法: CN201510354054.2. [P]. 2017–01–11.
Wang X H, Men Z W, Wen L. The system and method of catalyst activation and on-line renewal: CN201510354054.2. [P]. 2017–01–11.
- [6] Llop M F, Casal J, Arnaldos J. Expansion of gas–solid fluidized beds at pressure and high temperature [J]. Powder Technology, 2000, 107(3): 212–225.
- [7] Andreux R, Gauthier T, Chaouki J, et al. New description of fluidization regimes [J]. AIChE Journal, 2005, 51(4): 1125–1130.
- [8] Zhu J, Qi M, Barghi S. Identification of the flow structures and regime transition in gas–solid fluidized beds through moment analysis [J]. AIChE Journal, 2013, 59(5): 1479–1490.
- [9] Feng R T, Li J G, Cheng Z H, et al. Influence of particle size distribution on minimum fluidization velocity and bed expansion at elevated pressure [J]. Powder Technology, 2017, 320: 27–36.
- [10] 周发威, 陈勇, 魏志刚, 等. 循环流化床提升管 T 形弯头动态压力的小波分析 [J]. 化工学报, 2015, 66(5): 1697–1703.
Zhou F Q, Chen Y, Wei Z G, et al. Wavelet analysis of dynamic pressure in T-abrupt of CFB riser [J]. CIESC Journal, 2015, 66(5): 1697–1703.
- [11] 曹晓阳, 周发威, 陈勇, 等. 循环流化床颗粒输送斜管的压力脉动特性 [J]. 石油学报(石油加工), 2016, 32(5): 913–920.
Cao X Y, Zhou F Q, Chen Y, et al. Characteristics of pressure fluctuations in the particle-transport inclined standpipe of a circulating fluidized bed [J]. Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section), 2016, 32(5): 913–920.
- [12] 闫盛楠. 鼓泡流化床不规则形状颗粒气固两相流动特性研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2014: 46–64.
Yan S N. Investigation on gas–solid two-phase flow characteristics of irregularly shaped particle in a bubbling fluidized bed [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2014: 46–64.
- [13] 朱晓, 沈来宏. 塔式鼓泡流化床内的涌渗流动特性 [J]. 化工学报, 2017, 68(11): 4112–4120.
Zhu X, Shen L H. Characteristics on gushing in tower bubbling fluidized bed [J]. CIESC Journal, 2017, 68(11): 4112–4120.
- [14] 罗琴, 张玉黎, 赵银峰, 等. ECT 测量 A 类颗粒初始流化特性 [J]. 中南大学学报(自然科学版), 2016, 47(11): 3916–3921.
Luo Q, Zhang Y L, Zhao Y F, et al. Measuring minimum fluidization velocity of Geldart particles by use of electrical capacitance tomography [J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2016, 47(11): 3916–3921.
- [15] Milinkumr T S, Ranjeet P U, Vishnu K P. CFD study: effect of pulsating flow on gas–solid hydrodynamics in FCC riser [J]. Particuology, 2017, 31(2): 25–34.
- [16] Mostoufi N, Chaouki J. Local solid mixing in gas–solid fluidized beds [J]. Powder Technology, 2001, 114(1): 23–31.
- [17] 国帅, 杨慧, 曹长青, 等. 大颗粒气固流化床腾涌现象的数值模拟与实验研究 [J]. 青岛科技大学学报(自然科学版), 2012, 33(1): 58–61.
Guo S, Yang H, Cao C Q, et al. Numerical simulation and experimental study on slug fluidization of large particles [J]. Journal of Qingdao University of Science and Technology (Natural Science Edition), 2012, 33(1): 58–61.