



气态流动鼓泡发生器的研制与应用

狄璐

(南开大学 材料科学与工程学院, 天津 300350)

摘要: 随着全球化石资源的不断消耗, 可再生资源的转化利用已成为科研工作者的关注焦点。由生物质经过生物或化学方法转化而获得的生物基低碳醇的催化转化是近些年来研究的热点。为高效率探索多种模型催化反应, 该文研制了气态流动鼓泡发生器来替代传统的固定床反应器的进料过程, 目的是进行不同的模型催化反应探索实验。通过对比二者的实验结果显示, 该设备具有误差小、试验快、操作简单等特点, 且其设计所占空间小、便携等优点, 适用于多种原位表征技术。通过将气态流动鼓泡发生器与原位漫反射红外光谱联用, 使学生深入学习了红外理论知识和仪器设备的工作原理, 将学生们学到的催化学科的相关基础知识进行融会贯通。气态流动鼓泡发生器不仅辅助科研实验的探索, 还可拓展到实验教学的应用, 提升学生的科研创新能力, 为科教融合、教研一体提供了新范式。

关键词: 气态流动鼓泡发生器; 研制; 应用效果; 原位表征技术

中图分类号: O6-339

文献标志码: A

DOI: 10.12179/1672-4550.20230396

Development and Application of Gas Flow Bubbling Generator

DI Lu

(School of Materials Science and Engineering, Nankai University, Tianjin 300350, China)

Abstract: With the continuous consumption of global fossil resources, the conversion of renewable resources has become the focus of scientific researchers. The catalytic conversion reaction of bio-based lower alcohols obtained by the biological or chemical conversion of biomass is a hot research topic in recent years. In order to efficiently explore a variety of model catalytic reactions, a gaseous flow bubbling generator is developed to replace the feeding process of the traditional fixed-bed reactor. The purpose is to carry out different model catalytic reaction exploration experiments. By comparing the experimental results of the two equipments, it is shown that the gas flow bubbling generator has the characteristics of small error, fast test and simple operation. In addition, the advantages of its small footprint and portability are just right for a variety of in-situ characterization techniques. By combining the gas flow bubbling generator with the in-situ diffuse reflection infrared spectroscopy, students are able to study the theoretical knowledge of the infrared spectroscopy and the working principles of instruments, and integrate the basic knowledge on catalysis that have learned. The gas flow bubbling generator not only assists the exploration of scientific research experiments, but also can be extended to the application of experimental teaching, which improves students' scientific research innovation ability, and provides a new paradigm for the integration of science and education and the integration of teaching and research.

Key words: gas flow bubbling generator; manufacture; practical effect; in-situ characterization techniques

1 气态流动鼓泡发生器的研制

1.1 研制气态流动鼓泡发生器的必要性

随着化石资源的日益衰竭, 为摆脱对不可再生资源的依赖, 广大科研工作者的研究逐渐转向来源较广的生物基低碳醇的催化转化, 以低碳醇为基础原料生产高性能、高附加值的生物燃料和化学品^[1-3]。通常, 工业级生产装置和实验室级催化反应评价装置均采用常压或高压固定床反应

器, 该类反应器可根据生产要求和试验放大规模进行定制, 成套商品化反应器价格在十几万至几十万不等。该类反应器通常配备有柱塞泵、缓冲器、气化室、变温反应器及废气废液收集罐等多个腔体的设计。实物图如图 1 所示, 固定床反应器所需的液体物料投入通过恒温液体柱塞泵带入恒温管路中, 经过汽化室汽化, 物料随着气体的吹扫经过恒温加热管路, 最后进入反应器中与催化剂接触进行催化反应。

收稿日期: 2023-08-31; 修回日期: 2023-11-13

基金项目: 国家自然科学基金(21905144); 南开大学 2022 年自制实验教学仪器设备类项目(22NKZZYQ06)。

作者简介: 狄璐(1988-), 女, 博士, 实验师, 主要从事大型仪器设备管理工作。E-mail: dilu@nankai.edu.cn



图 1 固定床反应器实物图

该套工艺流程适用于成熟的催化反应或工业生产链产业，但对于不同模型催化反应的初步探索实验来说，反复吹扫和冲洗固定床多个腔体将消耗大量的时间、精力和物力。同时，对于催化剂原位表征和催化机理的探究性实验来说，高灵敏度的表征仪器往往只需要微量的催化剂进行实验研究，此时催化反应的规模需要等比缩小，这就意味着需要配备合适的微型投料装置。如图 2 所示，气态流动鼓泡发生器借助液体的饱和蒸汽压原理，通过气体鼓泡带动液体产生的蒸汽一起进入微型反应池里发生催化反应。图中①和③为

单管路，①+③号为双管路，②为气体吹扫管路。

使用气态流动鼓泡发生器进行物料投入可解决以下两个方面的问题。

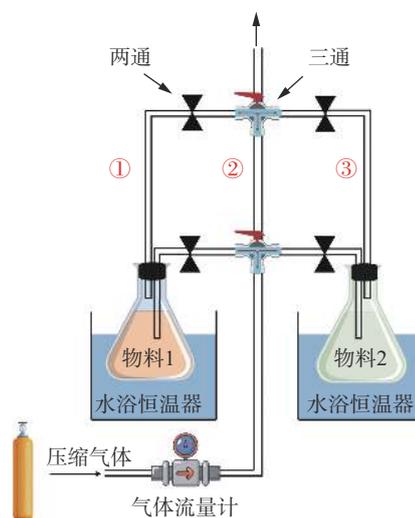


图 2 气态流动鼓泡发生器示意图

1) 气态流动鼓泡发生器可替代固定床装置进行模型催化反应新体系的尝试性实验，如图 3 所示。气态流动鼓泡发生器主要由玻璃材质的三通、两通、锥形鼓泡瓶和硅胶管组成的三条并联管路。其中玻璃零件方便拆卸和清洗，硅胶管路可定期更换，不存在旧体系的残留物对模型催化反应的新体系造成污染。反应产物也可经过质谱和色谱进行定性和定量分析。

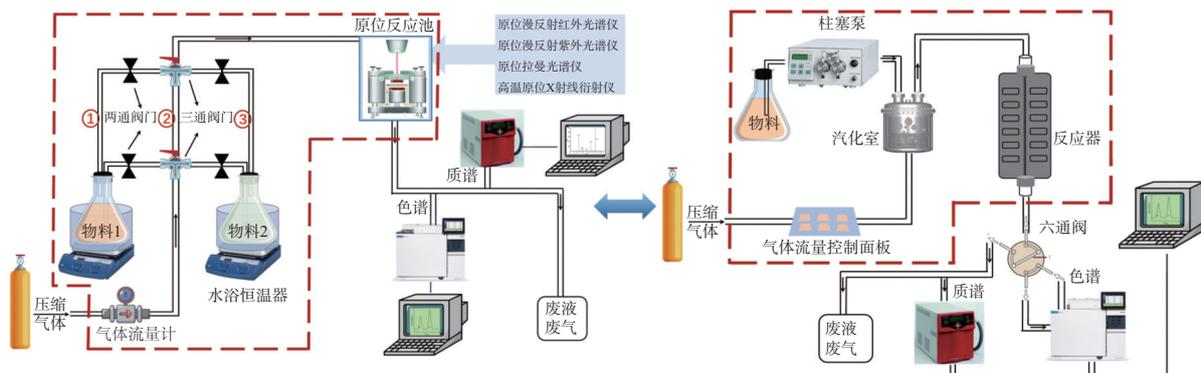


图 3 气态流动鼓泡发生器的微型催化反应体系(左)与固定床反应器催化反应体系(右)对比图

2) 气态流动鼓泡发生器外形小巧、便于携带，非常适合与原位漫反射红外光谱、原位漫反射紫外光谱及原位拉曼光谱、原位变温 X 射线衍射仪等仪器联用进行原位表征技术的探究。该类高灵敏度表征仪器配备的原位反应池往往只能装载微量的催化剂，用于探究催化反应过程中活性物种和催化剂活性位点的变化。气态流动鼓泡发

生在科研工作中极大地提高了实验效率。

1.2 气态流动鼓泡发生器设计原理

气态流动鼓泡发生器是以液相为连续相，气相为分散相的气液反应器，利用压缩气体通入液体时，因持续鼓泡而发生搅拌作用。置于液体中的起泡口通常由水平的直管或环形管组成，压缩气体由管上微型小孔中逸出时会鼓泡搅拌液体，

并通过鼓泡瓶上方气体导管携带部分液体蒸汽逸出。气态流动鼓泡发生器借助液体的饱和蒸汽压原理,通过气体鼓泡带动液体产生的蒸汽一起进入微型反应池中发生反应。该套微型装置适用于多种气固模型催化反应体系的物料投入^[4-6]。

首先,载气鼓泡携带的液体饱和蒸汽压需要通过纯液体饱和蒸汽压的方程式进行计算,即 Antoine 方程。它是由工程经验总结而得到的,其一般形式为:

$$\lg P = A - B/(T + C) \quad (1)$$

式中: A 、 B 、 C 为物性常数,不同物质对应于不同的 A 、 B 、 C 的值有关物性数据可在 Antoine 方程常数表中查到; T 是温度,单位 $^{\circ}\text{C}$; P 是 T 对应下的纯液体饱和蒸汽压,单位 Pa。该方程适用于大多数化合物。对于另外一些只需常数 B 与 C 值的物质,则可采用下式进行计算: $\lg P = -52.23B/T + C$ 。

其次,载气鼓泡携带蒸汽物料的质量 $n(\text{mol/h})$ 由理想气体状态方程来计算,它是描述理想气体在处于平衡态时,压强、体积、温度间关系的状态方程,即:

$$pV = nRT \quad (2)$$

式中: p 为压强,单位 Pa,由式(1)计算得出; V 为载气流速,单位 m^3/h ; T 为温度,单位 K; n 为蒸汽物料的质量流量,单位 mol/h ; R 为摩尔气体常数,单位 $\text{J/mol}\cdot\text{K}$ 。

最后,重时空速即物料质量空速 WHSV (h^{-1}) 由物料的质量流量 $n(\text{mol/h})$ 和反应器中催化剂的质量比值计算而来。具体形式为:

$$\text{WHSV} = nM/m \quad (3)$$

式中: M 为物料的摩尔质量,单位 g/mol ; m 为催化剂的质量,单位 g。

鼓泡原理的应用高度还原了固定床反应器真实的投料过程,三条并联管路的设计不仅可以实现单条或多条管路的气态流动状态,还能保证在易挥发物料密封保存良好的状态下提前吹扫和净化整个投料管路。整套气态流动鼓泡发生器处于常压封闭状态,反应过程中不与实际物质接触,并且鼓泡瓶中产生的饱和蒸汽压无任何安全隐患。整套装置具有外形小巧、操作便捷和易于清洁等优点。

2 气态流动鼓泡发生器的应用

2.1 科研应用

生物质是目前已知的能够替代传统石油资源

的新型可再生资源,其转化利用研究已引起广泛关注。其中生物基低碳醇既可以由生物质微生物发酵而来,也可以利用生物质平台化合物的催化转化获得。如生物乙醇、甲醇、丙醇等,可以直接作为燃料、燃料添加剂或溶剂使用。但低碳醇自身存在能量密度低、吸水性高、运输不安全、腐蚀发动机等不足,所以开发该类低碳醇进行高值化转化的研究意义重大。但是,该类催化转化反应机理错综复杂,需要大量的原位表征技术和模拟计算的结论加以佐证。下面介绍几类可直接采用气态流动鼓泡发生器进行催化反应及其原位表征技术探索的模型催化反应。

2.1.1 甲醇氧化制甲醛

甲醛是一种重要的化工原料,在医药、农药、木材加工、塑料和树脂生产以及纺织等行业应用广泛,2018 年国内甲醛产量约 2408.8 万吨。甲醇氧化法是制备甲醛的主流工艺,约占全球甲醛产品的 90% 以上^[7]。以铁钼催化剂氧化甲醇制甲醛为例,固定床实验条件为氧醇摩尔比 0.4, Mo 与 Fe 摩尔比为 2.5,甲醇重时空速(WHSV)为 2.6 h^{-1} ,反应温度为 $270\sim 330 \text{ }^{\circ}\text{C}$,反应压力为 0.1 MPa ^[8-9]。现假设微反应器里催化剂量为 0.15 g ,通过式(1)~(3)的计算,可设计出气态流动鼓泡发生器的具体投料条件,即温度 $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$,7% O_2/N_2 混合气以流速 60 mL/min 对原料甲醇进行鼓泡反应。由于甲醇转化为强放热过程,甲醛在高温下不稳定,易分解成 CO 和 H_2 ,因此反应过程应在足够水蒸气存在下才能起到散热和吸收甲醛的作用。如图 4 所示,鼓泡带入甲醇的同时也需要带入部分水蒸气以导走多余的反应热。因此,利用气态流动鼓泡发生器实现了对原料甲醇和水蒸气同时进行反应物料的投入。

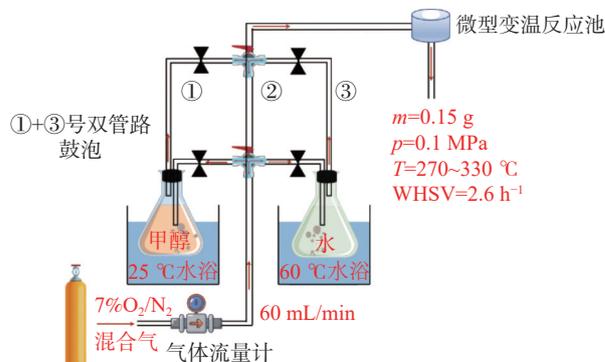


图 4 气态流动鼓泡发生器应用于甲醇制甲醛催化反应的物料投入过程

2.1.2 甲醇、乙醇制备低碳烯烃

低碳烯烃是石油化工和有机化工生产中尤为重要基础原料,但目前低碳烯烃的来源仍需要依赖石油资源。甲醇和乙醇催化转化制低碳烯烃是非石油路线制备液体燃料和化学品的重要途径。自20世纪70年代发现分子筛是有效的催化剂以来,甲醇定向转化制烯烃取得了重要进展,甲醇选择性制汽油和烯烃(MTG/O/P)技术已实现了工业化^[10]。2010年,中国科学院大连化学物理研究所完成世界首次万吨级甲醇制烯烃(DMTO)技术工业化试验的基础上,开发了DMTO成套工业化技术,实现了DMTO技术的首次工业化应用和世界上煤制烯烃工业化“零”的突破^[11]。相继推出的DMTO-II技术的吨烯烃消耗(2.6~2.7吨)比上一代DMTO技术(2.96吨)降低10%以上,具有更大的经济潜力和产业化前景^[12]。以催化剂SAPO-34为例,固定床实验条件为WHSV为 4.8 h^{-1} ,反应温度为 $250\sim 450\text{ }^{\circ}\text{C}$,反应压力为 0.1 MPa ^[13-14]。现假设微反应器里催化剂量为 0.15 g ,通过式(1)~(3)的计算,可设计出气态流动鼓泡发生器的具体投料条件,即温度 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$,载气(高纯氮)以流速 50 mL/min 对原料甲醇进行鼓泡反应。如图5所示,鼓泡过程将管路③关闭,只开通①号管路。

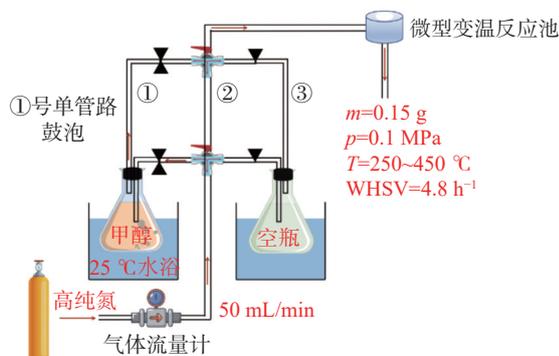


图5 气态流动鼓泡发生器应用于MTO催化反应的物料投入过程

近些年,随着生物质可再生资源的利用,生物乙醇制备低碳烯烃的生产工艺也逐渐在发展,其中开发高效催化剂始终是研究重点^[15-17]。较日趋成熟的甲醇制烯烃的技术路线而言,煤经乙醇制烯烃被称为一种新兴的技术路线。其优点在于煤经乙醇制烯烃路线中可产出具有较高利用价值的无水乙醇和乙酸甲酯等中间产物,尤其是单一

的聚乙烯产品在收益方面更具有优势。虽然目前该项技术有正常运行的装置,但工业放大方面仍存在一定风险^[18]。

2.1.3 甲醇和乙醇制备异丁醇

异丁烯作为一种重要的化工原料,主要用于生产增塑剂、精油、涂料和药物等诸多领域。此外,异丁醇还可用作油品添加剂,其高热值、易混合、不易吸水、挥发性低等特点使其具有巨大的发展潜力。开发新型、绿色、高效的低碳醇制备异丁醇路线也是近年研究热点^[19-20]。尤其是直接对生物质原料进行生物发酵,然后再利用绿色催化转化技术促使乙醇发酵液和甲醇发生交叉缩合反应,最终可获得选择性为90%以上的异丁醇。该类反应装置均为固定床反应器,进料方式采用柱塞泵对甲醇乙醇混合液进行投料。以催化剂Pd-Ni/MgO为例,固定床实验条件为 $n_{\text{甲醇}}:n_{\text{乙醇}}=3:1$,WHSV为 1 h^{-1} ,反应温度为 $350\text{ }^{\circ}\text{C}$,反应压力为 0.1 MPa ^[20]。现假设催化剂量为 0.2 g ,通过式(1)~(3)的计算,可设计出气态流动鼓泡发生器的具体投料条件,即甲醇水浴温度 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$,乙醇水浴温度 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$,载气高纯氮以流速 20 mL/min 同时对原料甲醇和乙醇进行鼓泡反应。如图6所示,气体流动鼓泡发生器将甲醇和乙醇分别通过两条并联管路进行鼓泡,通过气体分散相将混合蒸汽汇合单条气路后通入微反应器。

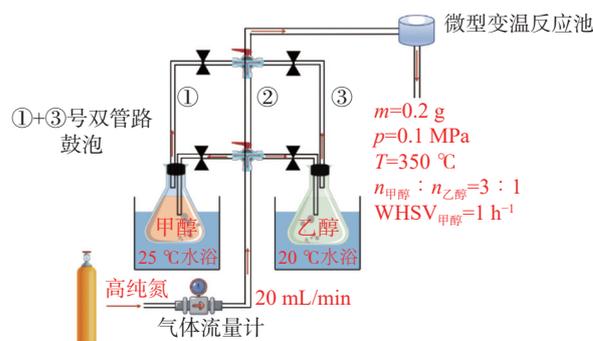


图6 气态流动鼓泡发生器应用于甲醇和乙醇制异丁烯催化反应的物料投入过程图

2.2 教学应用

气态流动鼓泡发生器的应用丰富了实验教学的项目,深化了实验教学的内容。

1) 该套气态流动鼓泡发生器精致便携的设计适用于多个原位表征手段。尤其是针对化学、材料、化工学科的学生而言,通过综合性实验,使学生掌握基本的实验原理、材料合成与表征技

术、仪器设备操作方法等^[21]。将科研成果转化为实验教学内容也逐渐成为高校教学改革的新理念和新趋势。利用成熟的科研方法和数据来构建综合性、系统性的实验教学内容,对学生综合能力的提升大有裨益^[22-24]。光谱类的仪器分析实验正是大学生实验教学中重要的课程,如成功将气态流动鼓泡发生器与原位漫反射红外光谱仪相联用来研究 SAPO-34 分子筛催化剂上甲醇制烯烃的反应机理。其中,与气态流动鼓泡发生器联用的红外光谱仪为 Bruker Tensor 27 型,该仪器配有低温高灵敏的 MCT 检测器和可抽真空的微型原位反应池,能高度还原催化反应真实的反应温度、压力、气氛等实验条件。

具体实验过程为:称取 SAPO-34 分子筛催化剂 25 mg 放置于红外光谱仪的原位池中,然后将表面压平。在催化剂预处理阶段,关闭气态流动鼓泡发生器中管路①和③,打开管路②,在氮气(20 mL/min)气氛下于 400 °C 下预处理 1 h,降至测试反应温度下并采集样品红外谱图作为背景。在反应过程阶段,打开气态流动鼓泡发生器中管路①,关闭管路②和③,然后采集样品红外谱图。通过控制甲醇原料的温度和载气的流速,可以调变 WHSV,进而研究在不同空速下,SAPO-34 分子筛催化剂上甲醇制烯烃(MTO)的反应机理。最后,详细讲解红外谱图中各红外信号的归属和催化反应过程中各活性中间物种的变化,推测出可能的反应机理。通过本实验不仅使学生深入学习了红外理论知识和仪器设备的工作原理,而且能够将催化学科的相关基础知识进行融会贯通,营造出科教融合、教研一体的良好氛围。

2) 气态流动鼓泡发生器设计原理和适用范围充分结合了 Antoine 方程、理想气体状态方程以及工业催化过程中常用的重时空速概念和计算方法。由于液体物料在不同温度下对应着不同的饱和蒸汽压,学生可根据物料重时空速、反应压力、催化剂质量等已知的实验条件设计出物料在不同温度下对应鼓泡的不同流量。以 MTO 综合性实验为例,学生必须完全掌握 3 个公式之间的换算方法才可以自主设计出合适的甲醇进料方案,然后操作气态流动鼓泡发生器完成一套完整的 MTO 催化反应体系的实验。整个实验过程潜移默化地培养了学生的科研创新意识,锻炼了学生分析问题和处理实验数据的能力。

3 气态流动鼓泡发生器应用的效果

通过科研思维自制的气态流动鼓泡发生器具备成本低、实用性强、准确度高、操作简单等特点,在高校科研创新和教学改革方面取得了良好的效果。在功能开发方面,该设备功能齐全,实用性强,可以同时满足科研和教学的双向要求。在应用对象方面,该设备能满足不同学生的需求,可以同时参与研究生课题研究和本科生实验教学。在应用效果方面,该设备不仅锻炼了学生动手能力、数据处理能力和科研创新能力,还锤炼了教师对仪器设备改进和研发的能力^[25]。

1) 实验初期:学生根据科研或教学的不同要求选择具体的模型催化反应体系,开放自主地设计详细的实验条件。通过提前预习所用设备和仪器的功能来培养学生的科研兴趣,有助于提高学生分析和解决问题的能力。

2) 实验中期:学生可以充分利用多台现有的原位表征仪器,通过掌握气态流动鼓泡发生器的物料投入方法,完成模型催化反应和原位表征的实验内容。参与实验的过程充分调动了学生的积极性,让学生加深了对专业知识的理解。对气态流动鼓泡发生器和原位表征仪器的操作过程也培养了学生的学习能力、实践能力和创新能力。

3) 实验后期:实验结果分析过程锻炼了学生检索文献、分析、归纳、总结数据以及书写实验报告和科技论文等技能。

4 结束语

气态流动鼓泡发生器的研发和应用既能满足科研实验的需求,又能体现实验教学的创新。该设备在低碳醇催化转化反应中得到广泛的应用,辅助科研实验中多种原位表征技术的研究工作。在此基础上,在实验教学中融入科研类实验,对学生今后的毕业设计和求学都打下了坚实的基础。通过对实验目的、原理、自制设备、联用仪器、实验条件、操作步骤等环节进行学习和研究,不仅培养了学生理论结合实践的能力,同时全面提升了学生的综合素养。

参考文献

[1] ANGELICI C, WECKHUYSEN B M, BRUIJNINCX P

- C A. Chemocatalytic conversion of ethanol into butadiene and other bulk chemicals[J]. *ChemSusChem*, 2013, 6(9): 1595–1614.
- [2] NATTE K, NEUMANN H, BELLER M, et al. Transition-metal-catalyzed utilization of methanol as a C1 source in organic synthesis[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 56(23): 6384–6394.
- [3] 刘强. 绿色催化转化低碳醇到高附加值燃料化学品研究[D]. 北京: 中国科学院大学, 2018.
- [4] 杜志达, 孙熙椿. 液体饱和蒸汽压的测定实验数据处理[J]. *江西师范大学学报(自然科学版)*, 1992, 16(2): 174–177.
- [5] 宋艺新, 林鸿, 段远源, 等. 水的饱和蒸汽压实验装置的研制[J]. *实验技术与管理*, 2007, 24(7): 64–66.
- [6] 刘芳, 董佩文, 王刚. 新型饱和蒸汽压及传质系数测试装置[J]. *实验室研究与探索*, 2020, 39(7): 71–74.
- [7] 田桂丽, 王宇博. 我国甲醛行业现状与发展趋势[J]. *化学工业*, 2018, 36(5): 19–22.
- [8] 王峰, 李书双, 张志鑫, 等. 甲醇氧化制甲醛铁钼催化剂及制备和应用: CN201911250000.6[P]. 2021-06-25.
- [9] 邵青楠, 迟子怡, 李学刚, 等. 铁钼发甲醇制甲醛催化动力学研究及反应器模拟[J]. *天然气化工(C1化学与化工)*, 2021, 46(5): 121–128.
- [10] 朱伟平. 甲醇制烯烃技术开发进展[J]. *现代化工*, 2022, 42(4): 82–86.
- [11] 刘中民, 齐越. 甲醇制取低碳烯烃(DMTO)技术的研究开发及工业性试验[J]. *中国科学院院刊*, 2006, 21(5): 406–408.
- [12] 刘中民. 甲醇制烯烃基础研究及工业化进展[C]//中国化学会第十七届全国分子筛学术大会会议论文集. 银川: [出版者不详], 2013: 45.
- [13] 王鑫. 微孔分子筛上甲醇制烃反应研究[D]. 天津: 南开大学, 2014.
- [14] DAI W L, WANG C M, MICHAEL D, et al. Understanding the early stages of the methanol-to-olefin conversion on H-SAPO-34[J]. *ACS Catalysis*, 2015, 5(1): 317–326.
- [15] 谢在库, 齐国祯, 张惠明, 等. 甲醇和乙醇转化制低碳烯烃的方法: CN200710037233.9[P]. 2008-08-13.
- [16] XIA W, WANG F F, MU X C, et al. Highly selective catalytic conversion of ethanol to propylene over yttrium-modified zirconia catalyst[J]. *Catalysis Communications*, 2017, 90: 10–13.
- [17] 江大好, 刘刘, 黄昊, 等. 一种用于甲醇和乙醇固定床连续催化脱氢缩合合成异丁醇的催化剂及其制备方法和应用: CN201911017937.9[P]. 2020-02-04.
- [18] 靳国忠. 煤经乙醇制烯烃路线的竞争力分析[J]. *现代化工*, 2020, 40(4): 1–4.
- [19] LIU Q, XU G, WANG X, et al. Selective upgrading of ethanol with methanol in water for the production of improved biofuel-isobutanol[J]. *Green Chemistry*, 2016, 18(9): 2811–2818.
- [20] 王峰, 李书双. 一种催化转化甲醇和乙醇混合液制备异丁醇的新方法: CN201611056752.5[P]. 2021-09-03.
- [21] 张蕾. “双一流”建设中生物化学实验教学改革与探索[J]. *实验科学与技术*, 2019, 17(5): 38–40.
- [22] 夏薇, 王龙祥, 王芳芳, 等. 硅参杂ZrO₂催化剂催化乙醇合成乙烯的综合性实验[J]. *实验技术与管理*, 2020, 37(6): 162–166.
- [23] 白鹏, 孔维洁, 吴萍萍, 等. 生物质转化与高校利用综合性实验设计: 从稻壳到大孔炭[J]. *实验技术与管理*, 2021, 38(5): 163–166.
- [24] 夏薇, 王龙祥, 王钧国, 等. P/ZSM-5分子筛催化乙醇制备低碳烯烃的综合性实验[J]. *实验技术与管理*, 2022, 37(2): 201–204.
- [25] 程衍复, 戴同庆, 潘林峰, 等. 在实验数据处理中培养学生的创新能力[J]. *实验科学与技术*, 2009, 7(3): 92–93.

编辑 王燕