

(12) 实用新型专利

(10) 授权公告号 CN 203355706 U

(45) 授权公告日 2013. 12. 25

(21) 申请号 201320359907. 8

(22) 申请日 2013. 06. 21

(73) 专利权人 中国科学院西双版纳热带植物园  
地址 666303 云南省西双版纳傣族自治州勐  
腊县勐仑镇

(72) 发明人 罗嘉 张帆 田霄飞 方真

(74) 专利代理机构 昆明协立知识产权代理事务  
所(普通合伙) 53108

代理人 陈伟

(51) Int. Cl.

B01J 8/06(2006. 01)

权利要求书2页 说明书7页 附图1页

(54) 实用新型名称

用于生物燃料制备的高温高压流动反应装置

(57) 摘要

本实用新型公开了一种用于生物燃料制备的高温高压流动反应装置,该装置包括进料罐、加热系统、流动反应系统、冷却系统、检测系统和产物罐,所述进料罐、加热系统、流动反应系统、冷却系统和产物罐依次连通,在所述流动反应系统的出料口处还设置有光学窗口,所述光学窗口上连接有原位观察分析仪;在所述冷却系统与所述产物罐之间设置有检测系统。本实用新型采用熔融金属加热和流体混合加热方式、冷却器冷却和流体混合冷却方式,可以实现对生物质转化反应过程的原位分析和相关产物的在线检测。



1. 一种用于生物燃料制备的高温高压流动反应装置,其特征在于:包括进料罐、加热系统、流动反应系统、冷却系统、检测系统和产物罐,所述进料罐通过第一质量流量控制仪与所述加热系统的前端相连,所述加热系统的后端与所述流动反应系统的进料口连通,所述流动反应系统的出料口通过高压过滤器与所述冷却系统的入口端相连,所述冷却系统的出口端通过背压调节阀与所述产物罐相连;在所述流动反应系统的出料口处还设置有光学窗口,所述光学窗口上连接有原位观察分析仪;在所述背压调节阀与所述产物罐之间设置有检测系统。

2. 根据权利要求1所述的用于生物燃料制备的高温高压流动反应装置,其特征在于:所述加热系统包括第一溶剂罐、第二质量流量控制仪、第四质量流量控制仪、第一高压液相色谱泵、第二高压液相色谱泵、混合器、第一电加热器、第二电加热器和第四截止阀,所述混合器、第一高压液相色谱泵、第一电加热器依次连接并与所述流动反应系统的进料口相连;所述第一溶剂罐、第二质量流量控制仪、第二高压液相色谱泵、第二电加热器、第四截止阀依次连接并与所述流动反应系统连通;所述混合器与所述第一质量流量控制仪相连。

3. 根据权利要求2所述的用于生物燃料制备的高温高压流动反应装置,其特征在于:所述第二电加热器后管路通过防爆阀与第一溶剂罐连接。

4. 根据权利要求2或3所述的用于生物燃料制备的高温高压流动反应装置,其特征在于:所述第一电加热器与所述流动反应系统进料口之间安装有第一压力传感器和第一温度传感器;所述第二电加热器与所述第四截止阀之间安装有第二压力传感器和第二温度传感器。

5. 根据权利要求1所述的用于生物燃料制备的高温高压流动反应装置,其特征在于:所述流动反应系统包括流动反应管、熔融金属池、电炉和温度控制仪,所述流动反应管穿过所述熔融金属池,流动反应管与熔融金属池相接处进行密封;所述熔融金属池通过热电偶与所述温度控制仪相连,且其前端池壁上设置有电炉,后端设置有排液口。

6. 根据权利要求5所述的用于生物燃料制备的高温高压流动反应装置,其特征在于:所述流动反应管上安装有第五温度传感器和陶瓷催化剂床,所述熔融金属池顶端安装有安全挡板。

7. 根据权利要求1所述的用于生物燃料制备的高温高压流动反应装置,其特征在于:所述冷却系统包括第二溶剂罐、第三质量流量控制仪、第三高压液相色谱泵、预冷池、冷却器和第一截止阀,所述冷却器的一端与所述高压过滤器相连,另一端与所述背压调节阀连接;所述第二溶剂罐、第三质量流量控制仪、第三高压液相色谱泵、预冷池和第一截止阀依次相连,且第一截止阀与所述冷却器相连。

8. 根据权利要求7所述的用于生物燃料制备的高温高压流动反应装置,其特征在于:所述预冷池与所述第一截止阀之间安装有第三压力传感器和第三温度传感器;所述高压过滤器与所述冷却器之间安装有第四压力传感器和第四温度传感器;所述冷却器与所述背压调节阀之间安装有高压流量计。

9. 根据权利要求1所述的用于生物燃料制备的高温高压流动反应装置,其特征在于:所述检测系统包括第二截止阀、第三截止阀、气体洗瓶、气体干燥器、气体产物在线检测系统和液体产物在线检测系统,所述第二截止阀的一端与所述背压调节阀连接,另一端与所述气体洗瓶、气体干燥器、气体产物在线检测系统依次连接;所述第三截止阀的一端与所述

---

背压调节阀连接,另一端与所述液体在线检测系统相连。

## 用于生物燃料制备的高温高压流动反应装置

### 技术领域

[0001] 本实用新型属于高温高压化工设备技术领域,具体地讲,涉及一种能够调节控制参数、实现快速加热和冷却以及在线连续监测气液产物变化的,适用于生物燃料制备的高温高压流动反应装置。

### 背景技术

[0002] 近年来,在 200-450℃ 水热或者醇热条件下,把糖、粗甘油、木质素磺酸盐和长链脂肪酸 / 酸酯等生物质原料高效高选择性地转化为糠醛、小分子有机酸、芳烃化合物等化工产品 and 燃料的研究备受关注。根据生物质转化反应的性质特点,实现上述反应需要耐高温高压、升温 and 冷却速率较快且温度时间等反应参数可调控的反应装置。

[0003] 现有技术中,用于生物质转化的反应装置分为间歇式和连续式两类:间歇式反应装置如 CN201850280U 和 CN202113858U 专利,用于实现生物质的快速水解且获得了较好的经济效益。但是这类间歇式的反应装置不能满足连续反应的要求,且体积大,加热慢,升温速率低于 50℃ /min,产物冷却也不及时,反应过程的传质传热容易受到反应器体积形状的影响,不能保证对温度压力、停留时间等参数的精确控制,降低生物质转化的效率。连续式反应装置如 CN1375447A、CN101613377A 和 CN101899537A 等专利文件,采用预热溶剂和反应物料混合方式加热,虽能达到生物质快速加热效果,但仅依靠预热溶剂和反应物料混合来加热,预热溶剂的用量大,反应物料被严重稀释。

[0004] 在反应产物冷却方面,传统的冷却器在反应结束后采用逆流式水冷套管达到冷却产物的目的(如 CN101613377A 专利),冷却效果通过金属套管之间的传热来实现,但对于宽截面的反应管来说,就不易实现产物的快速冷却。

### 实用新型内容

[0005] 本实用新型的目的在于针对现有技术中的不足,提供一种通过调控反应参数以实现反应物料快速加热和冷却、且能够在线连续监测气液产物变化的用于生物燃料制备的高温高压流动反应装置。

[0006] 本实用新型的目的在于这样实现的:

[0007] 一种用于生物燃料制备的高温高压流动反应装置,其特征在于:包括进料罐、加热系统、流动反应系统、冷却系统、检测系统和产物罐,所述进料罐通过第一质量流量控制仪与所述加热系统的前端相连,所述加热系统的后端与所述流动反应系统的进料口连通,所述流动反应系统的出料口通过高压过滤器与所述冷却系统的入口端相连,所述冷却系统的出口端通过背压调节阀与所述产物罐相连;在所述流动反应系统的出料口处还设置有光学窗口,所述光学窗口上连接有原位观察分析仪;在所述背压调节阀与所述产物罐之间设置有检测系统。

[0008] 其中,所述加热系统包括第一溶剂罐、第二质量流量控制仪、第四质量流量控制仪、第一高压液相色谱泵、第二高压液相色谱泵、混合器、第一电加热器、第二电加热器和第

四截止阀,所述混合器、第一高压液相色谱泵、第一电加热器依次连接并与所述流动反应系统的进料口相连;所述第一溶剂罐、第二质量流量控制仪、第二高压液相色谱泵、第二电加热器、第四截止阀依次连接并与所述流动反应系统连通;所述混合器与所述第一质量流量控制仪相连。

[0009] 其中,所述第二电加热器后管路通过防爆阀与第一溶剂罐连接。

[0010] 其中,所述第一电加热器与所述流动反应系统进料口之间安装有第一压力传感器和第一温度传感器;所述第二电加热器与所述第四截止阀之间安装有第二压力传感器和第二温度传感器。

[0011] 其中,所述流动反应系统包括流动反应管、熔融金属池、电炉和温度控制仪,所述流动反应管穿过所述熔融金属池,流动反应管与熔融金属池相接处进行密封;所述熔融金属池通过热电偶与所述温度控制仪相连,且其前端池壁上设置有电炉,后端设置有开口。

[0012] 其中,所述流动反应管上安装有第五温度传感器和陶瓷催化剂床,所述熔融金属池顶端安装有安全挡板。

[0013] 其中,所述冷却系统包括第二溶剂罐、第三质量流量控制仪、第三高压液相色谱泵、预冷池、冷却器和第一截止阀,所述冷却器的一端与所述高压过滤器相连,另一端与所述背压调节阀连接;所述第二溶剂罐、第三质量流量控制仪、第三高压液相色谱泵、预冷池和第一截止阀依次相连,且第一截止阀与所述冷却器相连。

[0014] 其中,所述预冷池与所述第一截止阀之间安装有第三压力传感器和第三温度传感器;所述高压过滤器与所述冷却器之间安装有第四压力传感器和第四温度传感器;所述冷却器与所述背压调节阀之间安装有高压流量计。

[0015] 其中,所述检测系统包括第二截止阀、第三截止阀、气体洗瓶、气体干燥器、气体产物在线检测系统和液体产物在线检测系统,所述第二截止阀的一端与所述背压调节阀连接,另一端与所述气体洗瓶、气体干燥器、气体产物在线检测系统依次连接;所述第三截止阀的一端与所述背压调节阀连接,另一端与所述液体在线检测系统相连。

[0016] 与现有技术相比,本实用新型具有如下优点:

[0017] 1、本实用新型采用熔融金属加热和流体混合加热方式,流动反应管内反应物料升温快,温度控制精确,且预热溶剂用量少,流动反应管内反应物料的浓度高,节约了反应所需的能耗和产物浓缩的成本。

[0018] 2、采用冷却器冷却和流体混合冷却方式,流动反应管内产物降温快,解决了宽截面反应管中产物冷却不及时的问题。

[0019] 3、在反应装置多个关键位置设置温度传感器、压力传感器以及流量计,满足连续线性调节各流路流量以及实时观察各流路温度、压力数据的需要,实现对流动反应过程的精确控制。

[0020] 4、在反应管内设置可以拆卸的陶瓷催化剂床,能够实现生物质转化反应的多相催化,反应效率高,副反应少。

[0021] 5、在流动反应管的高温区域设置蓝宝石光学窗口进行原位的分析和观察,在液体和气体产物的出口处直接连接相关的光学、光谱学、声学 and 质谱等分析仪器,连续实时地研究产物溶液性质随反应参数的变化,而不连接色谱进行具体产物的分析。

## 附图说明

[0022] 图 1 为本实用新型用于生物燃料制备的高温高压流动反应装置的原理框图；

[0023] 图 2 为本实用新型用于生物燃料制备的高温高压流动反应装置的整体结构示意图。

[0024] 图中：1- 进料罐，2- 溶剂罐，3- 质量流量控制仪，4- 高压液相色谱泵，5- 混合器，6- 电加热器，7- 压力传感器测点，8- 温度传感器测点，9- 防爆阀，10- 流动反应管，11- 陶瓷催化剂床，12- 熔融金属池，13- 电炉，14- 安全挡板，15- 预冷池，16- 高压过滤器，17- 冷却器，18- 高压流量计，19- 截止阀，20- 背压调节阀，21- 产物罐，22- 温度控制仪，23- 热电偶，24- 排液口，25- 试验台，26- 光学窗口，27- 原位观察分析仪，28- 气体洗瓶，29- 气体干燥器，30- 气体产物在线检测系统，31- 液体产物在线检测系统。

## 具体实施方式

[0025] 下面结合附图和实施例对本实用新型作进一步的说明，但不以任何方式对本实用新型加以限制，基于本实用新型教导所作的任何变换，均落入本实用新型的保护范围。

[0026] 实施例 1

[0027] 如图 1~2 所示，一种用于生物燃料制备的高温高压流动反应装置，包括进料罐 1、加热系统、流动反应系统、冷却系统、检测系统和产物罐 21，所述进料罐 1 通过第一质量流量控制仪 3A 与所述加热系统的前端相连，所述加热系统的后端与所述流动反应系统的进料口连通，所述流动反应系统的出料口通过高压过滤器 16 与所述冷却系统的入口端相连，所述冷却系统的出口端通过背压调节阀 20 与所述产物罐 21 相连；在所述流动反应系统的出料口处还设置有光学窗口 26，所述光学窗口 26 上连接有原位观察分析仪 27，光学窗口 26 为蓝宝石窗口，能够满足高温高压工作条件，原位观察分析仪 27 实现对反应流体原位的观察分析，可选用紫外可见光扫描光谱仪 (UV-Vis)、全反射红外光谱仪 (ATR-IR)、激光共聚焦拉曼光谱仪等光谱学仪器、超声波频谱分析仪等声学设备以及这些仪器设备的组合系统；在所述背压调节阀 20 与所述产物罐 21 之间设置有检测系统。

[0028] 所述加热系统包括第一溶剂罐 2A、第二质量流量控制仪 3B、第四质量流量控制仪 3D、第一高压液相色谱泵 4A、第二高压液相色谱泵 4B、混合器 5、第一电加热器 6A、第二电加热器 6B 和第四截止阀 19D，所述混合器 5、第一高压液相色谱泵 4A、第一电加热器 6A 依次连接并与所述流动反应系统的进料口相连；所述第一溶剂罐 2A、第二质量流量控制仪 3B、第二高压液相色谱泵 4B、第二电加热器 6B、第四截止阀 19D 依次连接并与所述流动反应系统连通；所述混合器 5 与所述第一质量流量控制仪 3A 相连。其中，所述第二电加热器 6B 后管路通过防爆阀 9 与第一溶剂罐 2A 连接；所述第一电加热器 6A 与所述流动反应系统进料口之间安装有第一压力传感器 7A 和第一温度传感器 8A；所述第二电加热器 6B 与所述第四截止阀 19D 之间安装有第二压力传感器 7B 和第二温度传感器 8B。

[0029] 所述流动反应系统包括流动反应管 10、熔融金属池 12、电炉 13 和温度控制仪 22，所述流动反应管 10 穿过所述熔融金属池 12，流动反应管 10 与熔融金属池 12 的相接处密封以防止金属液流出；所述熔融金属池 12 通过热电偶 23 与所述温度控制仪 22 相连，且其前端池壁上设置有电炉 13，后端设置有排液口 24。其中，所述流动反应管 10 体积为 5-300 mL，用 SUS316 不锈钢制成，长度为 20-200cm，能够同时承受 200-450℃ 的反应温度和 35MPa

以内的压力,设计流速为 0.3-30mL/min,小时空速达到 0.5-50h<sup>-1</sup>;流动反应管 10 上安装有第五温度传感器 8E 和陶瓷催化剂床 11,床层使用高温多孔陶瓷片。通过高温多孔陶瓷片在一定浓度的酸碱溶液中浸渍活化,获得酸碱催化剂床层。通过将高温多孔陶瓷片浸渍在金属盐溶液中,然后让其活性组分沉淀沉积在多孔结构内,高温焙烧,获得稳定的金属或者金属氧化物床层。催化剂失活后,可以卸开流动反应管 10,取出高温多孔陶瓷片,对催化剂进行回收再生;所述熔融金属池 12 顶端安装有安全挡板 14。

[0030] 所述冷却系统包括第二溶剂罐 2B、第三质量流量控制仪 3C、第三高压液相色谱泵 4C、预冷池 15、冷却器 17 和第一截止阀 19A,所述冷却器 17 的一端与所述高压过滤器 16 相连,另一端与所述背压调节阀 20 连接;所述第二溶剂罐 2B、第三质量流量控制仪 3C、第三高压液相色谱泵 4C、预冷池 15 和第一截止阀 19A 依次相连,且第一截止阀 19A 与所述冷却器 17 相连。其中,所述预冷池 15 与所述第一截止阀 19A 之间安装有第三压力传感器 7C 和第三温度传感器 8C;所述高压过滤器 16 与所述冷却器 17 之间安装有第四压力传感器 7D 和第四温度传感器 8D;所述冷却器 17 与所述背压调节阀 20 之间安装有高压流量计 18。

[0031] 所述检测系统包括第二截止阀 19B、第三截止阀 19C、气体洗瓶 28、气体干燥器 29、气体产物在线检测系统 30 和液体产物在线检测系统 31,所述第二截止阀 19B 的一端与所述背压调节阀 20 连接,另一端与所述气体洗瓶 28、气体干燥器 29、气体产物在线检测系统 30 依次连接;所述第三截止阀 19C 的一端与所述背压调节阀 20 连接,另一端与所述液体在线检测系统 31 相连。液体产物的出口处连接液体产物在线检测系统 31,对产物进行连续实时的分析检测,绘制产物溶液性质随反应参数的变化曲线,从而对液体产物的生成和转化进行相关的动力学分析,该系统可以是光谱学仪器(包括紫外可见光扫描光谱仪(UV-Vis)、全反射红外光谱仪(ATR-IR)、激光共聚焦拉曼光谱仪等)、示差折光检测器、化学生物传感器、声学电学分析设备(超声波频谱分析仪、电化学工作站等)或者这些仪器设备的组合;在气体产物的出口处直接连接上相关的气体产物在线检测系统 30,全程分析气体产物的实时变化,该系统可以是多通道的质谱分析仪或者中红外透射光谱仪。

[0032] 本实用新型的工作原理及工作过程:

[0033] 工作原理:用熔融金属加热和流体混合相结合的方式,实现反应物料的快速升温,即先通过熔融的金属锡(适用温度 240-450℃)或者其它低熔点合金(如锡铋合金,适用温度 150-260℃)将反应管内的物料快速加热到接近反应条件下的温度,再通过预热溶剂(水、低分子醇或者其它合适的反应溶剂)和反应物料的混合直接将其加热到指定温度。通过设置在反应物料通入流动反应管前的温度传感器、预热溶剂通入流动反应管前的温度传感器和预热溶剂与反应物料在流动反应管内混合后的温度传感器,监测各路流体的温度。通过质量流量控制仪,连续调节各管路的物料/溶剂流量,使反应物料经过与预热溶剂的混合迅速达到指定的反应温度。通过调节色谱泵,观察压力传感器显示的流体压力数据,保证物料/溶剂的正常流动。

[0034] 结合使用冷却器和流体混合的方式,实现反应产物的急速冷却,即先通过预冷溶剂(水或者其它合适溶剂)和产物的混合将其迅速冷却到较低的温度,再通过冷却器将产物进一步冷却至室温。根据具体需要,选择流动的冰水/冰盐水或液氮等作为冷却剂,通过逆向流动的方式以一定的流速对反应管出口处和管内流动的产物实施冷却。在预冷溶剂通过截止阀前和预冷溶剂与反应产物在流动反应管混合后设置温度传感器,监测各路流体的温

度。通过质量流量控制仪,连续调节预冷溶剂的流量,使温度降低达到预设要求。通过调节色谱泵,观察压力传感器显示的流体压力数据,使两个流路的压力保持相同,保证产物顺利流向冷却器。

[0035] 本实施例中用于生物燃料制备的高温高压流动反应装置放置于试验台 25 上。

[0036] 工作过程:反应前,先通过电炉对金属熔融池 12 加热,使金属完全熔化。打开电加热器 6A 和 6B,将电加热器 6A 的温度设置为 50-200℃,将电加热器 6B 的温度设置为比反应温度高 10-60℃。启动预冷池 15 和冷却器 17,让冷却剂充分流过冷却。待温度控制仪 22 显示金属熔融池温度达到指定的反应温度后,打开质量流量控制仪 3D,开启色谱泵 4A,使溶剂罐 2A 中的溶剂经过质量流量控制仪 3D、混合器 5 和色谱泵 4A 流入电加热区域,预热后的溶剂进入已达反应温度的流动反应管 10,然后经过高压过滤器 16 进入冷却器 17,经过充分冷却后经过高压流量计 18 和背压调节阀 20 流出。通过色谱泵 4A 和背压调节阀 20 调节流动压力。

[0037] 打开质量流量控制仪 3B,开启色谱泵 4B,使溶剂罐 2A 中的溶剂经过质量流量控制仪 3B、色谱泵 4B 流入电加热区域。开启截止阀 19D,让加热到指定温度的溶剂进入流动反应管 10 并与反应溶剂混合。调节色谱泵 4B,使压力传感器 7B 和压力传感器 7A 的读数相同。调节质量流量控制仪 3B,使溶剂混合后的温度传感器 8E 的读数达到反应温度。

[0038] 打开质量流量控制仪 3C,开启色谱泵 4C,使溶剂罐 2B 中的溶剂经过质量流量控制仪 3C、色谱泵 4C 流入预冷池 15。开启截止阀 19A,让被冷却到指定温度的预冷溶剂流入反应溶剂。调节色谱泵 4C,使压力传感器 7C 和 7D 的读数相同,保证混合后的溶剂进入冷却器 17。调节预冷池 15,使溶剂混合后的温度传感器 8D 读数符合预期要求。

[0039] 打开质量流量控制仪 3A,让进料罐 1 中的物料进入混合器 5。调节质量流量控制仪 3A 的流量,逐步调小直至关闭质量流量控制仪 3D,此时通过色谱泵 4A 和电加热器 6A 进入流动反应管 10 的物料由溶剂转换为反应原料。通过背压调节阀 20 调节流动反应管 10 的压力。再次调节色谱泵 4B 和 4C,使压力传感器 7B 和 7A 的读数相同,压力传感器 7C 和 7D 的读数相同。调节质量流量控制仪 3B,使温度传感器 8E 的读数达到反应温度。调节预冷池 15,使温度传感器 8D 的读数符合预期要求。

[0040] 此时,反应物料通过质量流量控制仪 3A 和混合器 5,经液相色谱泵 4A 加压,在电加热器 6A 区域被预热到 50-200℃,然后进入流动反应管 10,快速升温到接近于反应的温度,然后与从 2A-3B-4B-6B-8B-7B-19D 流路进入流动反应管 10 的热溶剂混合,直接到达反应温度。随后,反应物料在反应管 10 中流动,并在高温和陶瓷催化剂床 11 的作用下完成反应。反应后的产物溶液流出反应管 10,经过高压过滤器 16 滤除掉可能的固体颗粒,然后先与从 2B-3C-4C-15-7C-8C-19A 流路进入的热溶剂混合,降低到预期温度,再进入冷却器 17 完全冷却至室温。溶液最后从背压调节阀 20 和截止阀 19C 流出,并收集到产物罐 21 中。气体产物则从排气阀 19B 排出,收集取样,用气相色谱分析检测。

[0041] 通过对蓝宝石光学窗口 26 的可视化观察和摄像,以及利用相关的原位观察分析仪 27 对反应流体的形态、相行为和谱学特性进行原位的观察分析。通过气体产物出口处的在线检测系统 30,分析气体产物的组成变化。通过液体产物出口处的在线检测系统 31,对产物溶液的谱学声学等性质的变化进行连续的在线检测。

[0042] 反应结束,打开质量流量控制仪 3D,逐步关闭质量流量控制仪 3A,让溶剂罐 2A 中



的溶剂进入混合器 5, 冲洗流动反应管中的残余物料。冲洗 5-10 min 后, 停止电加热器 6A 和 6B 加热, 关闭温度控制仪 22, 让金属熔融池自行降温。用余热加热流动溶剂, 继续冲洗反应管。冲洗完毕后, 停止预冷池 15 和冷却器 17, 关闭液相色谱泵 4A、4B、4C 和质量流量控制仪 3D、3B、3C, 释放残压, 关闭截止阀 19A、19D 和背压调节阀 20。

[0043] 应用实施例 1: 甘油在 280-320℃ 快速水热降解生成乳酸

[0044] 所用的 SUS316 不锈钢流动反应管 10 反应体积约为 40mL, 处在锡浴炉加热区域的长度为 50cm。

[0045] 反应前制备陶瓷催化床层。将一定长宽的、厚 1.0mm 的高温多孔陶瓷条多根, 用一定质量浓度的硅酸钠水溶液浸泡 12 小时, 在高温烘箱中烘干, 脱水, 煅烧, 得到强碱性的多孔陶瓷条。拆卸流动反应管, 将 6-24 根陶瓷条置于管内下层, 铺成长 30-40cm 的催化床, 重新安装好流动反应管。

[0046] 向进料罐 1 加入 0.4mol/L 的甘油水溶液, 向水罐 2A 和 2B 加入纯水, 金属熔融池 12 中加入足量的金属锡。电炉加热, 锡浴池 12 中的金属锡完全熔化并继续升温到 280-320℃。打开电加热器 6A 和 6B, 将其温度分别设置为 150℃ 和 300-340℃。启动预冷池 15 和冷却器 17, 让冷却水流过, 将冷却水的温度分别设置为 10℃ 和 4℃。待温度控制仪 22 显示锡浴池温度达到 280-320℃ 时, 打开质量流量控制仪 3D, 开启色谱泵 4A, 背压调节阀 20 和截止阀 19C, 调节色谱泵压力, 调节背压调节阀 20, 使流量计 18 显示示数为 0.3-3.0mL/min。此时, 水罐 2A 中的水经过电加热器 6A 进入流动反应管 10, 然后经过高压过滤器 16、冷却器 17 和背压调节阀 20 流出。

[0047] 打开质量流量控制仪 3B, 开启色谱泵 4B, 调节色谱泵压力, 使压力传感器 7B 显示示数同于 7A, 开启截止阀 19D 使溶剂罐 2A 中的纯水经过电加热器 6B 加热后流入反应管 10 与流动溶剂混合。调节质量流量控制仪 3B, 使温度传感器 8E 的读数为 300℃。打开质量流量控制仪 3C, 调节预冷溶剂流量为 0.1-1.0mL/min, 开启高压液相色谱泵 4C, 调节色谱泵压力, 使压力传感器 7C 的显示示数和压力传感器 7D 示数相同, 开启截止阀 19A 使水罐 2B 中的纯水经过预冷池 15 后进入主管路与流动溶剂混合。调节背压调节阀 20, 使流量计 18 显示示数为 0.5-5.0mL/min。

[0048] 打开质量流量控制仪 3A, 让进料罐 1 中的甘油溶液进入混合器 5。调节质量流量控制仪 3A 的流量从 0 逐步增加至 0.3-3.0mL/min, 逐步调小直至关闭质量流量控制仪 3D。调节色谱泵 4A 的压力, 使压力传感器 7A 显示示数达到反应要求。调节色谱泵 4C 压力, 使压力传感器 7C 和 7D 的示数相同。调节质量流量控制仪 3B, 使温度传感器 8E 的读数为 280-320℃。调节背压阀 20, 使流量计 18 显示示数为 0.5-5.0mL/min。20min 后, 将废溶剂罐 21 换成产物罐 21, 开始对液体产物进行收集分析, 并用高效液相色谱进行检测, 预期甘油转化率 90-100 wt %, 乳酸收率 80-95 wt %。

[0049] 利用原位观察分析仪 27 和液体产物在线检测系统 31 对甘油降解的反应动力学进行研究。使用漫反射红外光谱仪镜头对准蓝宝石光学窗口 26, 对流动的反应溶液进行漫反射红外光谱扫描, 从 4000  $\text{cm}^{-1}$  扫描至 400  $\text{cm}^{-1}$ , 获得分辨率约为 1  $\text{cm}^{-1}$  的反应溶液实时红外谱图。使用超声频谱分析仪对反应管内流动的溶液进行原位检测, 获得关于反应溶液的流动力学特性、产物组成比例、产物在反应管横截面上的分布等方面的信息。在液体产物出口处使用紫外可见光扫描光谱仪 (UV-Vis) 和示差折光检测器串联的在线检测系统 31, 设定

紫外波长为 210 nm, 获得产物溶液的紫外扫描图谱和折光度变化曲线。调节色谱泵 4A-4B 和背压阀 20, 改变反应溶液流速及其在高温反应管中的停留时间, 研究谱图曲线随停留时间的变化。调节质量流量控制仪 3A-3D, 改变甘油在进料罐 1 中的浓度, 研究甘油浓度对谱图曲线变化的影响。通过电炉 13 和电加热器 6B 加热, 改变锡浴池 12 和加热溶剂的温度, 调节流动溶液的反应温度, 研究反应温度对谱图曲线变化的影响, 组合优化得到最优反应参数。

[0050] 在反应设置和参数相同的条件下, 向进料罐 1 中的甘油溶液加入适当少量的示踪试剂(如苯酚的水溶液), 使用原位观察分析仪 27 和液体产物在线检测系统 31 确定示踪试剂流过流动管路相应部位的时间, 可以测出各反应条件下的溶液流速, 计算出溶液在高温反应管内的停留时间。

[0051] 反应结束, 打开质量流量控制仪 3D, 逐步关闭质量流量控制仪 3A, 让纯水进入混合器 5 和流动反应管 10, 冲洗残余物料。冲洗完毕后, 停止电加热器 6A 和 6B, 关闭温度控制仪 22, 停止预冷池 15 和冷却器 17, 关闭色谱泵 4A、4B、4C 和质量流量控制仪 3D、3B、3C, 释放残压, 关闭截止阀 19A、19D 和背压调节阀 20。

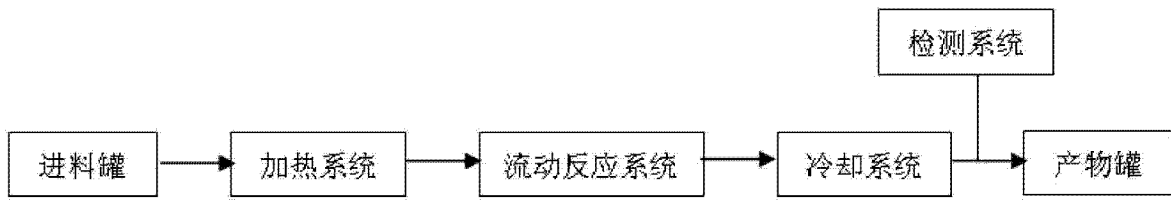


图 1

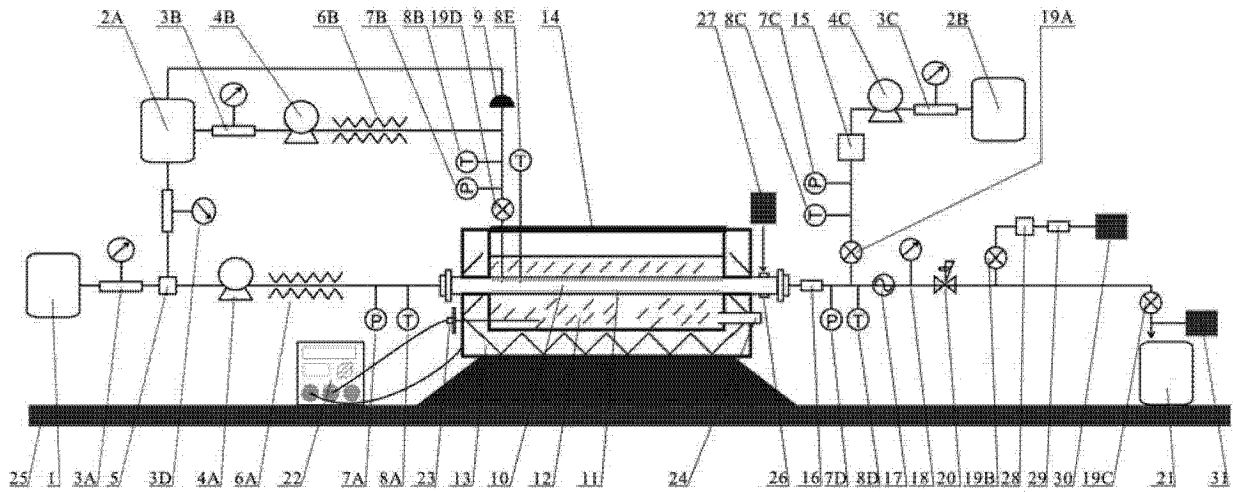


图 2