

费托合成反应器应用研究进展及展望

杜冰,刘潇,王涛,卜亿峰,门卓武
(北京低碳清洁能源研究所,北京 102209)

摘要:费托合成反应是强放热的气液固三相反应,为有效移热及提高目标产物产率,应加强费托合成反应器的研发,系统介绍了工业上几种费托合成反应器的特点、应用规模等,论述了近几年已经或有望进行工业化应用的几种费托合成反应器,如固定床反应器、流化床反应器、浆态床反应器等,并比较了各类反应器的优劣,最后对费托合成反应器的选型和发展提出了建议和展望。固定床反应器技术成熟,产品容易分离,催化剂损失少,但是移热效果较差;浆态床反应器,反应物混合均匀,移热效果好,但产品固液分离较为困难;流化床反应器可以在高温下运行,生产高价值的轻烃产物,但催化剂消耗较大。研究认为,如果目标产品是以分子质量较大的柴油和石蜡为主,建议选择浆态床反应器;如果目标产品是生产烯烃等化学品,建议选择固定流化床反应器。

关键词:费托合成;反应器;固定床;流化床;浆态床

中图分类号:TQ529 文献标志码:A 文章编号:1006-6772(2016)05-0035-06

Application progress and prospect of Fischer-Tropsch synthesis reactor

DU Bing, LIU Xiao, WANG Tao, BU Yifeng, MEN Zhuowu

(National Institute of Clean-and-Low-Carbon Energy, Beijing 102209, China)

Abstract: FT (Fischer-Tropsch) synthesis reaction was a highly exothermic reaction. In order to transfer the heat of reaction and increase product yield, the characteristic and application scale of FT synthesis reactor were reviewed in this paper. Several new reactors emerging in recent years which might realize industrialization, such as fixed bed reactor, fluidized bed reactor, slurry bed reactor were introduced. The characteristics of reactors was compared and the development and prospects of reactors were analyzed. The results indicated that fixed bed reactor technology had matured, the products were easy to be separated and catalyst losses were reduced, while the heat emission efficiency was poorer. The heat emission efficiency of slurry bed reactor was better, while it was difficult to separate the products of solid and liquid. The high value light hydrocarbon products could be prepared by the fluidized bed reactor at high temperature, while the catalyst consumption was greater. The research suggested that if the target products were larger molecular such as diesel and paraffin wax, slurry bed reactor was a better choice. If the target products were chemicals such as olefin, fixed fluidized bed reactor was more appropriate.

Key words: Fischer-Tropsch synthesis; reactor; fixed bed; fluidized bed; slurry bed

0 引言

随着世界经济的快速增长,对汽油、柴油等油品的需求逐渐加大,以费托合成为核心的 CTL(煤制油)和 GTL(天然气制油)间接液化工艺越来越受到重视^[1-2]。费托合成油具有清洁、环保、燃烧性能优异等优点,还副产大量高价值的化学品,具有很强的

市场适应性和经济效益^[3-4]。费托合成反应是合成气(CO+H₂)在非均相催化剂(铁基、钴基)表面生成分子质量分布很宽的烃类的聚合反应,放出大量的反应热(平均放热量约 170 kJ/mol(以碳原子计))^[5-6]。由于热效应大,可能会有部分催化剂内部反应温度偏高,导致催化剂烧焦结炭,目标产物的选择性偏低^[7-9]。另外,已有研究表明温度的变化

收稿日期:2016-03-20;责任编辑:白娅娜 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.2016.05.007

基金项目:国家高技术研究发展计划(863计划)资助项目(2011AA05A202)

作者简介:杜冰(1978—),男,河南信阳人,高级工程师,博士,研究方向为费托合成工艺工程技术。E-mail:dubing@nicenergy.com

引用格式:杜冰,刘潇,王涛,等.费托合成反应器应用研究进展及展望[J].洁净煤技术,2016,22(5):35-40.

DU Bing, LIU Xiao, WANG Tao, et al. Application progress and prospect of Fischer-Tropsch synthesis reactor[J]. Clean Coal Technology, 2016, 22(5):35-40.

还会影响费托反应中间产物脱附和吸附的可能性,进而影响碳链增长概率 α 值的大小,最终影响产物分布^[10-11]。因此有效移热是费托合成反应器设计中重点考虑的事项。费托合成催化剂表面(Fe、Co催化剂)除了有主反应外,还包括许多其他复杂的副反应^[12],如果反应条件控制不好,可能会导致更多副反应发生,进而降低目标产物的产率。另外,为了保证反应效率,合成气和催化剂需要充分均匀接触,气态和液态产品要从催化剂表面快速分离,失活催化剂能够及时更换^[13]。因此费托合成反应器的设计中还要考虑合适的反应器形式以及工艺操作条件的优化组合。为了有效移走反应热以及提高目标产物产率,工业上根据催化剂、目标产物及生产规模的不同,已经开发出若干种费托合成反应器。笔者系统介绍了工业上几种费托合成反应器的特点、应用规模等,论述了近几年已经或有望进行工业化应用的几种费托合成反应器,如固定床反应器、流化床反应器、浆态床反应器等,并比较了各类反应器的优劣,以期促进间接液化技术的发展。

1 固定床反应器

早在20世纪三四十年代,德国就开发出费托合成固定床反应器。20世纪50年代以后,南非Sasol公司及Shell公司相继开发出工业上使用的固定床反应器。典型的管式固定床反应器(TFB)结构如图1所示^[14]。

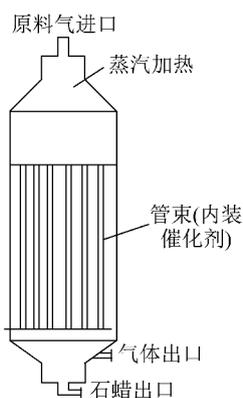


图1 列管式固定床反应器示意

Fig. 1 Structure drawing of tubular fixed bed reactor

由图1可知,反应器内部的管束内填充催化剂,管子中间有水产生蒸汽将热量带出反应器。反应器顶部装有一个蒸汽加热器,以加热入口气体,底部设有石蜡和气体出口。为了降低反应器进出口温度差,可以将部分石蜡冷却后循环回反应器以冷却入

口原料气。排出的烃类冷凝物和反应水也可以循环利用,提高经济性。固定床反应器在费托合成过程中典型的温度在210~250℃,压力在2~5MPa。

Sasol公司一直采用Arge列管式固定床反应器。每台反应器直径2.95m,高17m,内部装有2052根 $\phi 50$ mm的管束。操作参数为:温度220~245℃,压力2.5MPa,新鲜原料气空速500h⁻¹,循环比1.5~2.5,生产能力为1.8万t/a^[15]。20世纪90年代,Shell公司在Arge列管式固定床反应器的基础上,开发出SMDS(Shell Middle Distillate Synthesis)工艺,是世界上GTL领域内第一个成功进行商业化的工厂。该费托反应采用钴基催化剂,4个反应器,反应器直径约为7m,3个运行,1个再生。反应温度为200~230℃,压力为3.0MPa,反应器空速为1000h⁻¹,CO转化率为80%,液体产品中C₅₊含量为85%,单台反应器的生产能力约为3000桶/d^[16]。另外,BP公司和Davy Process Technology合作开发了天然气合成油技术。该技术采用固定床反应器和钴基催化剂,2002年已在美国阿拉斯加建成300桶/d的GTL示范装置^[17]。Wang^[18]介绍了一种将合成气转化为C₅₊脂肪烃的方法。合成气在一种微通道反应器中相互反应,每个微通道中都填充有催化剂。该反应器中C₅₊脂肪烃类产量为0.5g/(g·h),CH₄的选择性不超过2%,该反应器单套设计能力达到300~500桶/d,但还没有商业化运行的报道。2008年12月,中国科学院山西煤炭化学研究所和山西潞安集团合作开发的万吨级固定床费托合成装置建成出油,累积稳定运行8个月。该装置采用钴基催化剂,CO转化率达到85%,C₅₊收率在85%以上。

固定床反应器形式灵活多样,操作简单,主要优点有:①固定床层内的流体流动接近活塞流,合成气和催化剂充分接触,可以用较少量的催化剂和较小的反应器获得较大的生产能力。②反应器顶部床层催化剂吸附合成气中微量硫化物保护下部床层。因此整个装置受硫化物影响有限,催化剂的活性损失较少。③液体油蜡产品从反应器底部流出,实现催化剂与液态产品的自然分离。

费托反应是强放热反应,固定床反应管中径向与轴向均存在温度不均匀的现象。目前控制床层温度均匀的办法是减小反应管管径,但在较小的管径中合成气容易在催化剂表面发生积碳反应,出现局部过热的现象,造成催化剂破裂和失活,只能频繁更

换催化剂。但催化剂只有在停车时才能更换,因此生产效率较低,生产能力受限。再者,费托合成反应受传质控制,颗粒越小,传质阻力越小,反应转化率越高。但是固定床反应管内过小的催化剂会导致催化剂床层压降增大,压降的提高会使催化剂破碎,降低转化率,增加成本。

费托合成在较高的温度下,除了生成环境友好的油品外,还能生成高价值的烯烃和化学品。但是固定床反应器不能用于高温费托,原因在于较高温下催化剂容易结焦而膨胀,造成反应器床层堵塞,压降增加,严重时无法运行。

2 流化床反应器

为了改善固定床反应器在移热性能、生产能力、催化剂更换和再生等方面的不足,开发了流化床反应器。流化床反应器主要有循环流化床(CFB)和固定流化床(FFB)2种形式。

2.1 循环流化床反应器

循环流化床反应器的结构示意图如图2所示。合成气从循环流化床反应器下部进入,与竖管中的热催化剂汇合,合成气被预热后携带催化剂进入费托反应区。反应器内设置了热交换器将反应热带走。反应后的催化剂经旋风分离器与气体分离后继续使用,未反应的气体和产品蒸气一起离开反应器。

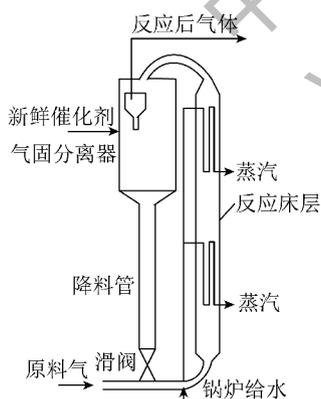


图2 循环流化床反应器结构示意图

Fig. 2 Structure drawing of CFB

循环流化床反应器典型操作温度 $350\text{ }^{\circ}\text{C}$, 压力 2.5 MPa , 每台反应器每小时进合成气 $30\times 10^4\sim 35\times 10^4\text{ m}^3$, 生产能力 $6\ 500\text{ 桶/d}$, 产品主要为汽油。催化剂为粒径 $74\text{ }\mu\text{m}$ 的粒状熔铁催化剂, 催化剂装填量 450 t/台 , 循环量 $8\ 000\text{ t/h}^{[19]}$ 。

与固定床反应器相比,循环流化床具有以下优势:①催化剂和合成气在反应器内剧烈运动,强化了传热过程,床层内温度比较均匀。②床层中换热管体积小,移热性能较好。③反应器可以在线装卸催化剂,催化剂也可及时再生。④反应器生产规模较大。⑤费托合成反应可以在高温下进行,高价值的轻烃产物及烯烃含量高,可进一步加工成化学品,提高经济效益。

但是循环流化床也有不足的地方:①气固分离的催化剂容易堵塞旋风分离器,催化剂损失较大。②装置结构复杂,成本较高,扩大规模较困难。③在高温下,催化剂容易积碳和破裂,旋风分离器的分离效率降低,催化剂消耗量增加。因此实际操作中需要不断从反应器中移出部分使用过的催化剂,并补充新的催化剂,以保证正常稳定生产^[20]。

2.2 固定流化床反应器

为了克服循环流化床的不足,提高生产能力,降低催化剂消耗,从20世纪70年代开始,Sasol等公司开始系统开发固定流化床反应器,研究流体分布等基础性课题。Sasol公司在1989年就已经建成了8台商用固定流化床反应器SAS(Sasol Advanced Synthol),反应器直径达 5 m , 高 22 m 。结合实际运行经验,进一步将反应器放大,1995年又设计建造了直径达 8 m , 高 38 m 的反应器,单台生成能力高达 $1\ 500\text{ t/a}$ 。随后直径 10.7 m , 高 38 m 的SAS反应器又在1999年末投产,单台生成能力达 $2\ 500\text{ t/a}$ 。已有4台直径 8 m 和4台直径 10.7 m 反应器在Sasol-II厂和III厂运行,主要产品为汽油、柴油,同时生产烯烃等化学品^[21]。与Sasol公司开发的循环流化床相比,SAS反应器取消了催化剂循环系统,催化剂利用率更高。在相同生产能力条件下,单台SAS反应器催化剂加入量约是Synthol反应器的 $1/3$, 而投资是Synthol反应器的一半左右^[22]。

Syntroleum公司于1990年建成 $0.32\text{ m}^3/\text{d}$ 实验室规模的中型试验装置^[23]。该工艺利用自热式转化(ATR)技术,生成合成气,然后在固定流化床反应器内(钴基催化剂)进行费托合成。该技术的装置生产规模未来可达 9 万 t/a , 适用于较小规模的GTL,具有较大发展潜力,马拉松石油公司、德士古公司已接受其技术转让。

上海宥矿能源科技研发有限公司成功开发了一种费托合成固定流化床反应器,已经应用于 $4\ 500\text{ t/a}$ 的高温费托合成煤间接液化中试装置,其结构示

意如图3所示^[24]。固定流化床反应器典型操作温度为350℃,压力为2.5~3.0 MPa。催化剂平均粒度为60 μm,反应床层平均密度600 kg/m³。

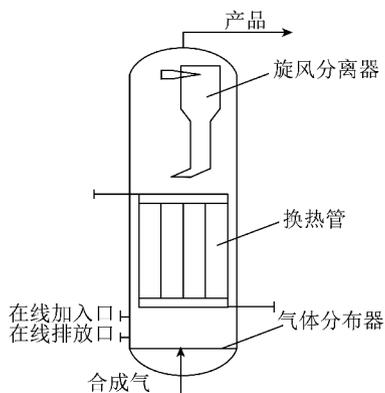


图3 固定流化床反应器结构示意图

Fig. 3 Structure drawing of FFB

与循环流化床反应器相比,固定流化床有较多优势:①固定流化床反应器的直径较大,合成气转化率更高,相同体积的反应器产能也有较大提高。②固定流化床催化剂床层体积较大,有空间安装更多的移热管。③固定流化床内所有催化剂只在床层内参加反应,无需经历输送,分离和脱气过程,因此催化剂破损率较低。④固定流化床对催化剂积碳的容忍度远大于循环流化床,催化剂移出和补充量相对较少。

3 浆态床反应器

针对固定床反应器存在的问题,研发了浆态床反应器^[25-26]。典型浆态床反应器结构如图4所示。合成气从反应器底部通过气体分布板进入反应器,然后扩散到悬浮的费托催化剂颗粒表面进行反应,生成烃和水。生成的重质烃部分排出反应器,通过器内及器外分离工艺加以分离,部分补充浆液,维持液位。热量从浆相传递到冷却盘管并将盘管内的水生成蒸汽。气态产品和未反应的合成气通过床层到达顶端的气体出口,轻质烃收集到冷阱中,而剩余大部分未反应的合成气及气态烃返回到反应器继续循环利用。

早在1993年,Sasol公司在Sasol-I厂就成功运转了1台直径为3.5 m的浆态床反应器^[27]。Exxon公司已经成功运行了一套8 500 t/a的中试装置^[22],其中费托合成浆态床反应器直径1.2 m,高达21.3 m。

石玉林等^[28-29]公开了一种新型浆态床费托合

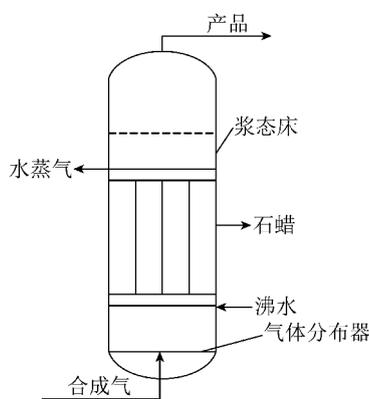


图4 浆态床反应器结构示意图

Fig. 4 Structure drawing of slurry bed reactor

成反应器。该反应器已经成功应用于神华集团10 L/h油品规模费托合成工艺中试装置,运行时间累积超过4 000 h。费托合成浆态床反应器结构示意图如图5所示。反应段内部设有换热列管,上部设有过滤器,用于过滤催化剂。反应过程中,合成气经反应器底部的气体分布器上升进入浆态床反应器,反应后的气体从浆态床层进入气液沉降段,气体中直径较大的液体和固体颗粒重新沉降到浆态床层。气体经过洗涤后进入除沫段,将气体产物中的细颗粒固体催化剂和液滴分离出来,从反应器顶端出去的混合气体再进入费托合成气液分离装置进行分离。

中国科学院山西煤炭化学研究所2009年底建成3套16万~18万t/a的铁基浆态床工业示范装置,分别为内蒙古伊泰集团年产18万t、山西潞安集团年产16万t以及神华集团年产18万t煤基费托合成油项目。3个项目的反应器采用沉淀铁催化剂,反应温度250~270℃,反应压力3.0 MPa,反应器直径约为5.8 m,高度约42 m。

上海宥矿能源科技研发有限公司^[30]公开了一种气液固三相浆态床费托合成反应器。该反应器已在宥矿集团年生产规模5 000 t/a浆态床费托合成中试装置上成功应用。另外,基于该中试工艺技术的宥矿榆林100万t/a低温煤间接液化工业示范项目已完成试运行。该项目建设规模为100万t/a油品,单台反应器产能达73万t/a,直径为9.8 m,实现了我国煤间接液化技术工程的大型化、规模化。

相比固定床费托合成反应器,浆态床反应器具有明显的优势:①反应器产率高,催化剂消耗量仅为管式固定床反应器的20%~30%。②反应器内反应物混合好、温度分布均匀,基本实现等温操作。③反应器的床层压降小于0.2 MPa左右(管式

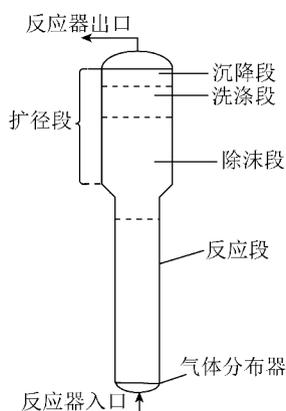


图5 新型浆态床费托合成反应器结构示意图

Fig. 5 Structure drawing of new slurry bed reactor of Fischer-Tropsch synthesis

固定床反应器压降为 0.3 ~ 0.7 MPa)。④通过改变反应条件如温度、空速等,可改变产品组分,适应市场需求。⑤容易实现催化剂的在线添加和排出,易于控制催化剂寿命和产品分布。

目前对浆态床反应器的深入研究仍在继续,一些参数如气含率、固体浓度分布、粒径分布以及气泡尺寸分布的变化规律及其影响因素等仍有争论,这些参数的研究成果对费托合成的工业应用具有很高的理论指导意义。

4 建议及展望

到目前为止,工业应用的费托合成反应器出现了以固定床反应器、流化床反应器、浆态床反应器为主要形式的 3 类反应器。费托合成反应无论采用何种反应器,除了经济成本以外,重点需要考虑以下几个技术问题。

1) 快速高效移除反应热。费托合成反应是强放热反应,产物分布对反应温度非常敏感,因此必须高效快速将热量移出反应器。固定床反应器的催化剂固定装填在反应管中,只能从反应管外间接移走热量,移热效果较差。浆态床反应器和流化床反应器中催化剂和合成气原料充分接触,反应器内部有足够的空间安装换热系统进行直接移热,移热效率较高,同时反应器内反应温度较为均匀。

2) 催化剂消耗。固定床反应器中催化剂固定在反应管内,气液流体流动接近活塞流,顶部催化剂吸附合成气中微量硫化物后保护中下部催化剂,因此催化剂损失较小,消耗量低。浆态床和流化床反应器中催化剂没有保护层,催化剂与合成气以及产物混在一起,在气流的作用下不仅相互碰撞,还与内

构件发生碰撞,催化剂磨损较快,消耗量大。

3) 催化剂与产品分离。固定床反应器中液态产品从反应器底部直接流出,因此没有催化剂与液态产品分离的技术问题。浆态床反应器催化剂磨损严重,液态产品中存在较多的粉末状催化剂,必须彻底过滤分离后才能进一步加工。流化床反应器中部分催化剂颗粒会被高速上行气流带出反应器,为了维持床层中催化剂量的稳定,必须将上行气体夹带的催化剂从气体中分离并回流到催化剂中。

4) 目标产品。费托合成工艺主要有 2 种操作模式,即高温费托合成及低温费托合成。固定床反应器属于低温费托合成范畴,产品以分子质量较大的烃类产品为主;浆态床反应器操作温度较高,产品的平均分子质量比固定床反应器低,以汽柴油及石蜡为主。流化床反应器属于高温费托合成范畴,主要生产分子质量相对较小的汽柴油及烯烃等高附加值的化学品等。

费托合成反应器的选型是一个复杂的问题,需要综合考虑经济成本、技术成熟度以及生产规模等问题。从目前发展来看,困扰浆态床反应器工业化运行的固液分离问题已经取得了较大的进展,固定流化床比循环流化床更符合市场的需求,因此未来的费托合成市场可能需要更多的浆态床反应器以及固定流化床反应器。如果目标产品是以分子质量较大的柴油和石蜡为主,建议选择浆态床反应器;如果目标是生产烯烃等高附加值的化学品,建议选择固定流化床反应器。

5 结 语

世界石油产量日益减少,生产清洁燃料及化学品的费托合成技术受到了广泛关注,而反应器的研制开发是费托合成技术的关键。固定床反应器、流化床反应器、浆态床反应器 3 种反应器各有优势和不足,未来商业应用的费托合成反应器仍将存在三者共同竞争的局面。同时费托反应机理及其影响因素仍有较大争论,费托合成反应器的研制与开发是一个综合性的技术工程问题,不仅需要优化反应器本身结构,还需要解决催化剂以及气液固分离工艺的技术难题。随着人们对费托合成反应机理及反应器结构认识的不断深入以及气液固分离工艺技术的逐步成熟,费托合成反应器的各项性能必将更加完善,为煤间接液化技术的工业应用做出更大贡献。

参考文献 (References) :

- [1] 舒歌平, 史士东, 李克健. 煤炭液化技术 [M]. 北京: 煤炭工业出版社, 2003: 186-187.
- [2] 韩德奇, 潘金亮, 姜志国. 天然气制合成油技术进展及经济性分析 [J]. 化工科技市场, 2006, 29(6): 37-41.
Han Deqi, Pan Jinliang, Jiang Zhiguo. Progress of making synthetic oil from natural gas and its techno-economic analysis [J]. Chemical Technology Market, 2006, 29(6): 37-41.
- [3] Williams R H, Larson E D. A comparison of direct and indirect liquefaction technologies for making fluid fuels from coal [J]. Energy for Sustainable Development, 2003, 7(4): 103-129.
- [4] Liu Z Y, Shi S D, Li Y W. Coal liquefaction technologies development in China and challenges in chemical reaction engineering [J]. Chemical Engineering Science, 2010, 65(1): 12-17.
- [5] Zhou W J, Zhu B, Chen D L, *et al.* Techno economic assessment of China's indirect coal liquefaction projects with different CO₂ capture alternatives [J]. Energy, 2011, 36(11): 6559-6566.
- [6] Knochen J, Güttel R, Knobloch C. Fischer-Tropsch synthesis in milli-structured fixed-bed reactors; experimental study and scale-up considerations [J]. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 2010, 49(9): 958-964.
- [7] Anderson R B. The Fischer-Tropsch synthesis [M]. New York: Academic Press, 1984: 322-325.
- [8] 张碧江. 煤基合成液体燃料 [M]. 太原: 山西科学技术出版社, 1993: 124-125.
- [9] 相宏伟, 钟炳. 天然气制取液体燃料工艺技术进展 [J]. 化学进展, 1999, 11(4): 385-393.
Xiang Hongwei, Zhong Bing. Technical development for the synthesis of liquid fuels from natural gas [J]. Progress in Chemistry, 1999, 11(4): 385-393.
- [10] Fleisch T H, Sills R A, Briscoe M D. 2002-emergence of the gas-to-liquid industry: a review of global GTL development [J]. Journal of Natural Gas Chemistry, 2002, 11(1/2): 1-4.
- [11] Vander Laan G P, Beenackers A A C. Kinetics and selectivity of the Fischer-Tropsch synthesis; a literature review [J]. Catalysis Reviews: Science and Engineering, 1999, 41(3/4): 255-318.
- [12] Mazzone L C A, Fernandes F A N. Modeling of Fischer-Tropsch synthesis in a tubular reactor [J]. Latin American Applied Research, 2006, 36(4): 141-148.
- [13] Van Steen E, Schulz H. Polymerization kinetics of the Fischer-Tropsch CO hydrogenation using iron and cobalt based catalysts [J]. Applied Catalysis, 1999, 186(1/2): 309-320.
- [14] Dasgupta D, Wiltowski T. Enhancing gas phase Fischer-Tropsch synthesis catalyst design [J]. Fuel, 2011, 90(1): 174-181.
- [15] 吴春来. 南非 SASOL 的煤炭间接液化技术 [J]. 煤化工, 2003(2): 3-6.
Wu Chunlai. Sasol synfuels-indirect coal liquefaction technology in South Africa [J]. Coal Chemical Industry, 2003(2): 3-6.
- [16] 罗伟, 徐振刚, 王乃继, 等. 浆态床费托合成技术研究进展 [J]. 煤化工, 2008(5): 17-20.
Luo Wei, Xu Zhengang, Wang Naiji, *et al.* Research progress of Fischer-Tropsch synthesis for column slurry reactors [J]. Coal Chemical Industry, 2008(5): 17-20.
- [17] Davis B H. Fischer-Tropsch synthesis; reaction mechanisms for iron catalysts [J]. Catalysis Today, 2009, 141(1/2): 25-33.
- [18] Wang Yong. Fischer-Tropsch synthesis using microchannel technology and novel catalyst and microchannel reactor; US7084180 [P]. 2006-08-01.
- [19] 孙启文. 煤炭间接液化 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2012: 150-151.
- [20] Kang S H, Bae J W, Cheon J Y, *et al.* Catalytic performance on iron-based Fischer-Tropsch catalyst in fixed-bed and bubbling fluidized-bed reactor [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2011, 103(1/2): 169-180.
- [21] Kenseler G L. Gas-to-liquid developing status [J]. Oil and Gas Journal, 2001, 99(11): 58-67.
- [22] 石勇. 费托合成反应器的进展 [J]. 化工技术与开发, 2008, 37(5): 31-38.
Shi Yong. Recent advances in reactor of Fischer-Tropsch synthesis [J]. Technology & Development of Chemical Industry, 2008, 37(5): 31-38.
- [23] 孙启文, 吴建民, 张宗森, 等. 煤间接液化技术及其研究进展 [J]. 化工进展, 2013, 32(1): 1-12.
Sun Qiwen, Wu Jianmin, Zhang Zongsen, *et al.* Indirect coal liquefaction technology and its research progress [J]. Chemical Industry and Engineer Progress, 2013, 32(1): 1-12.
- [24] 孙启文, 朱继承, 庞利峰, 等. 用于费托合成的流化床反应器; CN201006420 [P]. 2006-01-25.
- [25] Woo K J, Kang S H, Kim S M, *et al.* Performance of a slurry bubble column reactor for Fischer-Tropsch synthesis; determination of optimum condition [J]. Fuel Processing Technology, 2010, 91(4): 234-239.
- [26] 赵玉龙. 浆态床 FT 合成反应器的工程放大 [J]. 化学反应工程与工艺, 2008, 24(5): 461-467.
Zhao Yulong. Engineering scale-up of the bubble column slurry reactor for Fischer-Tropsch synthesis [J]. Chemical Reaction Engineering and Technology, 2008, 24(5): 461-467.
- [27] Bokko J. Sasol JV to supply GTL units with slurry phase reactors [J]. European Chemical News, 2002, 22(4): 27-28.
- [28] 石玉林, 门卓武, 卜亿峰. 一种浆态床费托合成反应器和工艺; CN101391198 [P]. 2008-10-31.
- [29] 石玉林, 门卓武, 卜亿峰. 浆液外循环过滤分离费托合成浆态床反应器研究开发 [J]. 神华科技, 2009, 7(1): 83-88.
Shi Yulin, Men Zhuowu, Bu Yifeng. Slurry-bed reactor research and development of external slurry circulation filtering separation of Fischer-Tropsch synthesis [J]. Shenhua Science and Technology, 2009, 7(1): 83-88.
- [30] 朱继承, 耿加怀, 王信, 等. 一种连续操作的气液固三相浆态床工业反应器; CN1600412 [P]. 2003-09-22.