

国内化学反应工程研究 的现况和问题

(征求意见稿)

一九七八年八月

8/03

本文由化工部化工科学研究院

杨友麟

执笔编写

目 录

前言.....	1
第一章 固定床催化反应工程.....	2
(一) 固定床反应器结构的研究和革新.....	2
(I) 自然式反应器.....	2
(II) 换热式反应器.....	7
(III) 绝热式反应器.....	8
(IV) 径向反应器.....	9
(二) 反应动力学及反应器数学模拟研究.....	15
(三) 存在问题和研究方向.....	26
第二章 流态化反应工程.....	34
(一) 流化床反应器流体力学及内部构件的研究.....	36
(I) 粗颗粒挡板流化床的研究.....	36
(II) 流化床新型构件研究.....	36
(III) 细颗粒流化床流体力学研究.....	38
(二) 流化床反应器放大的研究.....	38
(I) 所谓“放大效应”的严重性.....	38
(II) 放大问题的基础实验研究.....	40
(III) 数学模拟放大的研究.....	41
(三) 新型流化床反应器的研究.....	46
(I) 反应—再生双器型流化床反应器.....	46
(II) 多层流化床的研究.....	53
(III) 磁化焙烧流化床.....	54
(IV) 快速流化床的研究.....	55
(V) 三相流化床的研究.....	56
(四) 存在的问题和研究方向.....	57
第三章 气—液反应工程.....	65

(一) 气一液反应器流体力学和传质研究	65
(I) 鼓泡塔式反应器的研究	65
(II) 通气搅拌釜式反应器的研究	67
(IV) 气一液喷射式反应器	69
(二) 气一液反应过程动力学和放大研究	70
(I) 气一液反应过程动力学研究	70
(II) 气一液反应器放大研究和设计	72
(三) 滴流床反应器的研究	75
(四) 存在问题和研究方向	76
第四章 巨合反应工程	81
(一) 悬浮巨合	81
(I) 30米 ³ 巨合釜的研究	81
(II) 巨合釜的传热研究	82
(III) 80米 ³ 巨合釜的研究	83
(IV) 氯乙烯巨合釜的设计计算方法	85
(二) 溶液巨合	86
(I) 巨合反应动力学和理论研究	86
(II) 溶液巨合釜的放大研究	87
(三) 本体巨合	89
(四) 存在问题和研究方向	90
第五章 均相〔管式〕反应工程	97
(一) 等容反应过程	97
(二) 变容反应过程	100
(三) 存在问题及研究方向	106
结束语	111

前　　言

化学反应工程学是五十年代以来迅速发展起来的化学工程学的一个分支。在那以前由于化学反应过程与流动、传热、传质过程交互作用的复杂性，人们还找不到系统研究解决化学反应器问题的方法，所以化学工程学只着重研究解决物理过程而回避了化学工业的心脏部分——化学反应器。但近 20 年来，由于化学反应工程学的进展，这一问题正在逐步得到解决，并已在工业应用上收到巨大的效果。现在不论对生产过程的革新强化还是新的工艺发展放大，化学反应工程学都起着不可缺少的指导作用。⁽¹⁾

关于国外化学反应工程学发展情况；近来已有一些文章介绍^(2. 3. 4)。国内从六十年代以来也开始了这方面研究，七十年代开展较多起来。本文试图从科研、设计、生产的结合上，对国内七十年代以来化学反应工程方面的工作进行小结，并对目前存在的问题及面临的科技发展任务提出一些看法以供讨论研究。有时为了对比国内外差距也联系一些国外的情况。全文主要分以下几个部分：

- △ 固定床催化反应工程
- △ 流化床反应工程
- △ 气-液反应工程
- △ 巨合反应工程
- △ 均相〔管式〕反应工程

第一章 固定床催化反应工程

具有固定催化剂床层的反应器可以说是研究得最为充分的反应器。由于这类反应器的分析模型和设计方法比较最完善一些，加之转化率及选择性均比流化床高，催化剂损耗小，更主要的是放大效应比较小，把握性大，所以虽然设备结构复杂一些，移热比较困难，床层温度不易控制均匀，但仍然是工业应用最广泛的型式。下面从固定床反应器结构革新及研究、反应动力学和数学模拟研究等方面来总结研究成果。关于无机化工中气一固催化反应过程国内部分研究成果上海化工学院编写的讲义可以参阅〔6〕。

(一) 固定床反应器结构的研究和革新：一

固定床反应器按其操作机理可分为：自热式、换热式和绝热式几大类；按其流动状况又可分为：轴向流动式和径向流动式。下面按各种类型分别介绍：

①. 自热式反应器：

这类反应器最典型的代表当推合成氨反应器，这是因为：
第一. 合成氨反应器数量上是最重大而广的，我国 1 400 个小合成氨厂及 40 多套中型合成氨厂都是自热式合成反应器，这样的数量在世界上也是首屈一指的。因此，这种反应器的研究，设计和革新在我国具有最为广泛的群众性实践基础；第二，由于上述状况使合成氨反应器技术革新成果百花齐放，目前我国这类反应器结构型式达到 20 多种；第三，合成氨反应器研究和生产历史比较久，现在有的指标已达到先进水平。例如：触媒生产强度达到每年平均 $60 - 70 \text{ T}^{\text{NH}_3}/\text{m}^3\text{ 日}$ ，触媒寿命产量也达到 2 万 T/t 触媒，小合成氨有的也达到 4.17 万 T/m^3 触媒。经过革新已使原来设计 $800 \text{ T}/\text{年}$ 小型合

成氨塔普遍提到 $3000-5000\text{t}/\text{年}$ ，原来设计能力 $3000-5000\text{t}/\text{年}$ 的现已提到 $8000-10000\text{t}/\text{年}$ 。

可以说，氨合成反应器是千方百计挖掘潜力成效显著的典型。各种强化生产能力的途径和措施也已有调查和总结〔57.8〕。这些办法很值得其它固定床反应器革新改造借鉴。这些措施主要可归结为：

(1) 尽量提高触媒装填系数，有效地利用高压反应空间。一方面尽量扩大触媒筐的内径；一方面强化塔内换热器，缩短换热器所占空间高度。现在合成塔内已普遍改用高效新型换热器，主要类型是：小管密排列管式($\varnothing 6-\varnothing 10$ 小管内加麻花湍流器)；螺旋板式；园形波纹板式等。由于传热系数提高，已使每米³触媒所对应的传热面由过去 $40-60\text{m}^2/\text{m}^3$ 触媒下降到 $25-40\text{m}^2/\text{m}^3$ 。再加上别的措施，已使中小氨合成塔容积利用系数提高10%以上。

(2). 研究触媒催化机理，提高触媒催化活性。南京化工研究院不断改进合成氨触媒更新品种，先后研制成功A₂(1953)，A₄(1956)，A₆(1958)，A₉(1967)，A₁₀(1971)等铁系催化剂。目前国内大量使用的是A₆和A₉。用A₉代替A₆已使操作温度由475℃降到450℃，氨生产能力提高3—5%以上，A₁₀又比A₉再降低25℃，出口氮含量增加1.4%。

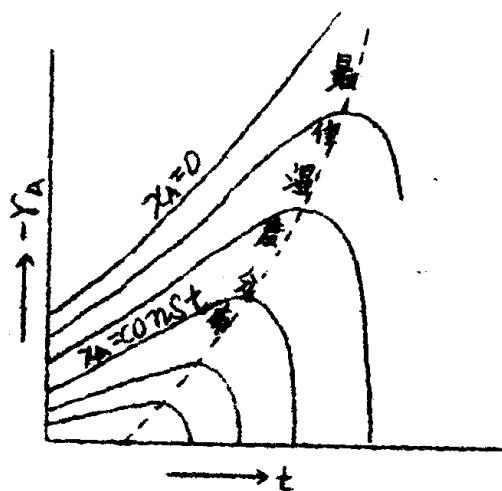
此外，使触媒事先在合成塔外预还原，可既保证还原质量，又大大节省了升温还原时间，有的厂用此法可增产10—20%。

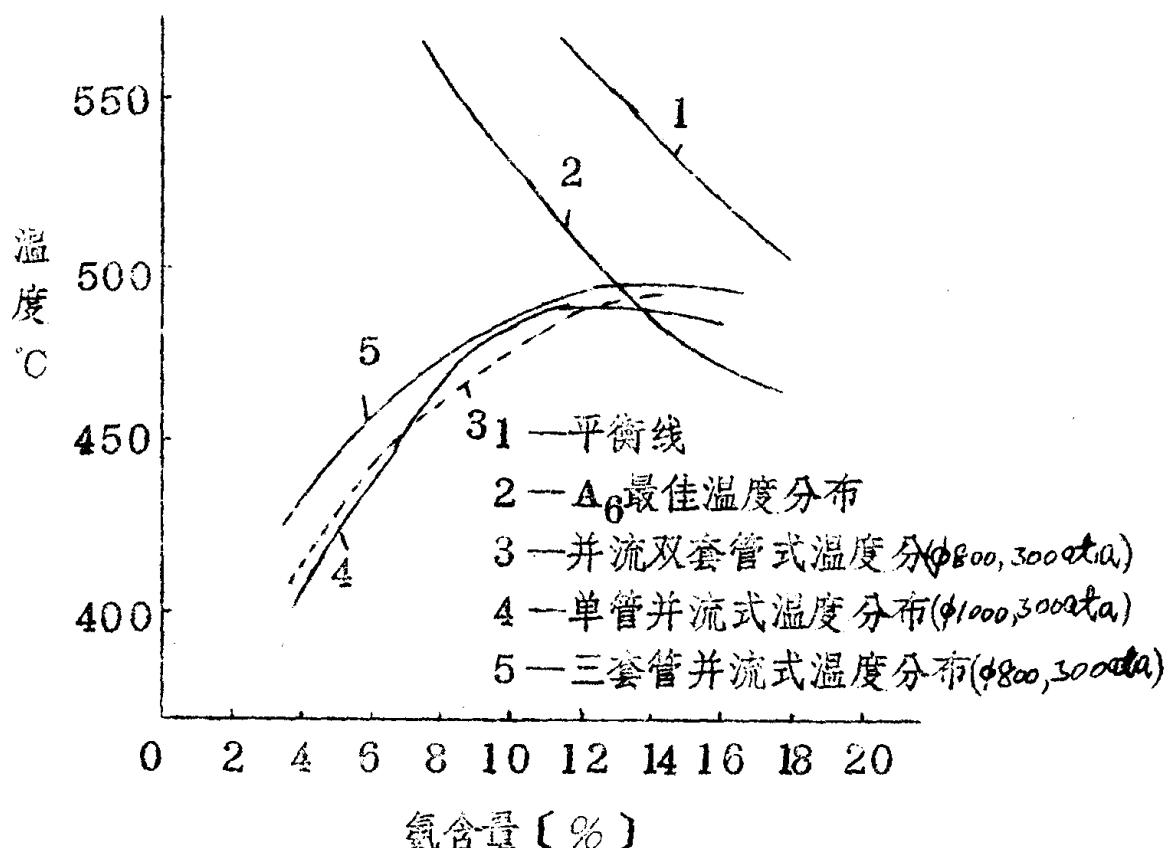
使用合适的颗粒径，采用混合装填方案也能强化反应：如因A₉低温活性好，但抗毒性不如A₆，则在原料气质量差时上部装A₆，下部装A₉；原料气质量好时上部装A₉，中部装A₆，下部装A₉。

(3). 降低气流阻力，加大空速，提高生产强度。触媒磨角后提高球化程度，装填空隙率由 40% 下降到 35%，催化剂多装 5—10%，生产能力相应提高，但因形状系数改善并不使阻力增加。这方向国外有一种不用磨角而使触媒颗粒装入时排列比较整齐的方法——“定向装填”，可以使同样一个反应器生产能力提高 15% 以上⁽¹³⁾。这种方法国外是专利，国内尚有待研究掌握。

除了降低触媒层阻力外，反应器内各部分阻力均要千方百计尽量减小，如降低换热器阻力；出口管改为双出口管；适当加大电炉中心管内径等等，均有效果。但根本降低阻力的方法是采用径向反应器，这将另外单独介绍。

(4). 不断改进触媒筐结构形式，改善床层温度分布以接近最佳温度操作线。对一个催化剂，当反应物浓度 χ_A 一定时，反应速度 $-Y_A$ 与反应温度有一曲线关系，在某一个温度时 $-Y_A$ 达到最大值，如图(1)所示。因此，对应一定浓度 χ_A 就有一最佳反应温度。催化床层温度分布应当随着 χ_A 浓度变化按此最佳温度分布，此时催化剂才能发挥其最大活性。合成氨反应器的最佳温度分布曲线和各种触媒筐结构形式的实际床层温度分布曲线如图 2 所示⁽⁷⁾。





各种不同结构形式都是为了使温度分布尽量逼近最佳分布曲线。由于温度分布的改善往往可以使产量提高 10—30%。

目前我国中小型氨合成塔使用得较广泛的触媒筐形式是：

双套管并流式：这是 30 年代就已使用的老型式，六十年代我国普遍使用。其热点在床层后部，偏离最佳温度分布较远，但因其结构简单可靠，触媒寿命较长，故仍有不少地方用。

三套管并流式：这是 64 年我国研制成近的型式，60 年后期普遍推广。由于使套管顶部换热温差加大，使热点温度上移改善了温度分布，不少工厂这样一改使产量提高 5—10%。

单管并流式：其温度分布与三套管类似，但制造更加简便，结构更加紧凑，触媒可以多装，因而进一步提高了生产能力。如将圆管改成扁平管，触媒还可更多装 5%。这是七十年代推

广较多的型式。但其结构可靠性方面尚不如前两种，筐内件寿命普遍不长。

以上三种中不论那一种，尾部温度分布均偏离最佳曲线不少。所以催化剂活性系数 K_C ($K_C = \text{实际反应速率} / \text{理论可达反应速率}$) 在上部与尾部相差很大：上部入口段 K_C 可达 0.7—0.8，而尾部往往只有 0.3 左右。为了进一步逼近最佳曲线也设计了多段层间换热式反应器，虽然改善了温度分布，但层间换热器占用了过多高压空间，触媒装量下降不少，总的看来生产能力还不如单层轴向塔。

(5). 尽量利用反应热，回收能量，提高技术经济指标。氨合成反应热 13,000 大卡/公斤分子氨，一般只用来予热进口气体，而出口气温仍高达 100°C 以上，还要冷却水冷却。如果副产蒸汽，每吨氨可付产 130ta 蒸汽 0.8 吨，节约冷却水 42 吨，电 44 度。国内已试验付产蒸汽合成塔有床内换热式、前置废热锅炉、中置废热锅炉、后置废热锅炉等几种。中置式已试验成功，74 年已完成 Ø1000 中置废热锅炉合成塔定型设计。

(6). 提高合成反应推动力，采用两次合成方式。反应后氨浓度距离平衡浓度愈近，则反应速度就愈低。如果能将生成的合成氨及时移出反应系统则可大大加速反应。为此，将催化剂层分为两段，第一段氨浓度达到一定值就引出去冷凝，将氨分离后再进入第二段继续反应，这些既提高了催化剂利用率又提高了总转化率，使循环气量大为下降，动力消耗降低。而且通过的触媒层高度为原来一半，阻力也小了，气量可以加大。南京化工公司化肥厂用此法证明：生产能力提高 40—50%，阻力降为原来相同产量时 1/6，每单位产量氨循环气量节省 60%。但需要两套冷却冷凝系统。

(II). 换热式反应器：

对于大放热或大吸热的气固催化反应（指的是一般大于 $30-50\text{ kcal/公斤分子反应热}$ ），自热式已不能热平衡，必须在反应的同时移出或输入热量才能保持稳定的反应温度。

我国自行研制的邻二甲苯氧化制苯酐催化剂已经通过中试鉴定，并设计了 5000 吨/年 大型列管式固定床反应器，由 $\varnothing 36/25$ 的 5200 根管子组成^[9]。上海石油化学研究所研制的乙烯氧化制环氧乙烷催化剂也已经在商桥化工厂放大到 $6,000\text{ 吨/年}$ 装置由 $\varnothing 27 \times 2$ 的 4850 根管子组成第一反应器。但是这些放大设计并不是根据催化反应动力学，经过热稳定性计算设计的。对于这类大放热反应，反应器热稳定性是一个十分严重的问题，国外已进行大量研究，如果不予考虑，则将来开工时可能会出现“飞温”。浙江大学化学工程专业已着手对环氧乙烷固定床反应器开展反应动力学及数学模拟。

应用化学工程原理对换热式反应器进行革新强化的典型例子是兰化公司化机所和合成橡胶厂对乙苯脱氢反应器的改造：原用 5 台反应器是苏修转口的东德产品，每台处理量 460 公斤/小时乙苯，反应器是列管式，管内为触媒层，管外由烧咀燃烧气体加热。后来兰化研制成功新催化剂《315》，使每台处理量提高一倍以上达到 $1,000\text{ 公斤/小时}$ 。但 75 年要求进一步挖潜，发现催化剂最佳反应温度为 580°C ，而当时气体入口温度仅 420°C ，使催化剂上部处于低温预热状态，没有充分发挥其活性。他们采取了三方面措施：改长焰烧咀为短焰烧咀加大炉子热负荷；调正热量分配，使热烟道气直接预热原料气，提高进气温度；加大预热换热器等措施，只用了三个月，投资 2 万元改造了 2 台反应器，使每台产量提高 50% 以上，相当新增一台反应器（而新建一台则需 28 万元和一二

年时间) [10]。这一例子说明：固定床反应器是否处于最佳反应温度状态操作，能力差别很大。

天然气蒸汽转化制合成气的一段转化炉是大吸热反应器的典型例子。这台设备是现代化合成氨厂中体积最庞大，投资和操作费最高的反应器，能否实现最佳化设计和操作意义重大。过去由于没有掌握反映实际情况的设计计算方法，只用热力学方法简化计算，因而存在不少问题：现在转化管长的达 11—12 米，短的只有 6 米长，真是一是。四川大学化学系对一段转化炉化学反应工程国内外研究状况进行了小结 [11]，并对四川化工研究院研制的催化剂进行反应动力学测定。

(四) 绝热式反应器：一

绝热式是指反应气体和固定床催化剂在绝热条件下进行反应，反应所释放或吸收的热量由反应气体本身的温度升高或降低来平衡。绝热式反应器可分为以下几类：

单段式：当反应转化率不太高，气体组分和温度变化不大时应用。如甲烷化，中温度换低温变换，乙烯水合制酒精等反应器；

多段式：反应全过程热量变化大，需要将床层分割成多段来进行，段间有换热器可以调节温度。其中又分段间间接换热式(如 SO_2 转化为 SO_3 的反应器) 和段间直接换热式(冷激式，如大型合成氨反应器)。

单段式绝热反应器由于放热不大，主要做了一些基础研究工作，在后面另述。多段式绝热反应器则有一些结构革新和研究：

(1). 段间间接换热式的典型是 SO_2 催化氧化“两转两吸”，这是硫酸工业中一项重大革新。过去一次转化一次吸收，最终转化率 97%，未转化的 SO_2 大量放入大气造成污染，一座日

产1000吨硫酸的厂每天排向空中18吨／日SO₂。七十年代以来广泛发展了两次转化、两次吸收：SO₂炉气在转化器中经过三段触媒层，转化率92%左右，然后到第一吸收塔吸收SO₃，未被吸收的气体再回到第四段催化剂床层转化，由于已除去SO₃，使平衡移向完全反应一边，可使出口转化率提高到99.5—99.8%，然后去第二吸收塔吸收SO₃。此法的优点是：使尾气SO₂浓度降低5—10倍；进转化器炉气SO₂起始含量高，提高了生产强度，原来4—5吨酸／日米³可提高到5.5—6^T／日米³；比起过去一转一吸加上尾气净化回收流程投资省5%，生产成本也低，流程短省人力。

(2). 段间直接换热式的典型是冷激式氨合成反应器。我国自行设计的15万T／年和30万吨／年合成氨塔均采用冷激式。这种反应器结构上一个重要问题是：如何使热反应气流和激冷气流在尽可能小的空间内混合均匀。英国I.C.I公司专利菱形分布器就是这样一种好结构。南京化工研究院开展了冷漠研究，并在南化公司化肥厂改造的Φ700合成塔上实验了冷激菱形分布器，使原来同平面温差由60℃下降到18℃，75年进一步改进结构下降到1—3℃〔12〕。但是，要掌握设计方法尚需要继续进行深入研究。这种分布器在大型甲醇合成塔中也要应用。

(IV). 径向反应器的研究：一

强化气—固催化反应器的重要方向是：加大空速和提高催化剂活性。而后者要求采用粒度小高活性触媒。再加上空速提高则矛盾转化为如何克服阻力、减小压降。为此，采用径向反应器就成为可取的方案。但是，气体沿径向流动只穿过薄床层，阻力虽小，如何使气流均匀通过又转化为主要矛盾了。而且反应压力愈高，气流密度愈大，这种不均匀性矛盾就愈突出。控

制气流均布的方式有：

(1). 采用低开孔率的均布小孔分布管，造成高于床层阻力本身的压降，使阻力降主要由小孔压降决定。这种方式用于合成氨造成变换反应器、炼油重整反应器等压力不高系统。

(2). 采用锥形分布管来补偿主流管压力变化，使气体流动中随着一部分流出小孔流量减小，流动截面也相应减小，以促使通过小孔的流量均匀分布；

(3). 采用不等小孔分布管来补偿主流管压力变化。分布管本身不变直径，但流动上游小孔开得多，下游开孔率小。

采用第一种方式的径向反应器以最近试车成功我国自行设计15万吨／年多金属催化重整反应器为典型。因为多金属重整比铂重整操作压力由原来26—27ata下降到14—17ata，而循环压机的功耗是压缩比的函数，如果系统 ΔP 不变则功耗就比原来提高87%，所以必须降低多金属重整的 ΔP ，四台纯热反应器或者二轴二径〔14〕，或者都用径向反应器〔15〕。最近我国设计径向反应器试车成功表明：用中心集气管上均匀分布的Φ3孔，低开孔率(1.5%)产生高于床层阻力降3—4倍的孔阻力，基本可以控制气流均匀分布，同圆柱面上下温差5—38℃(还不够理想)。苏联的经验表明〔16〕：既使铂重整改为径向反应器，也使反应器 ΔP 下降了10倍以上，产品质量显著改善。这也是挖潜改造值得注意的方向。

上海化工学院与吴泾化工厂合作设计Ⅲ型氨径向合成塔是采用第二种气流分布方式的典型。1968年开始用于生产，开始热稳定性差，同一柱面上床层温差 $\Delta t=40-50^\circ\text{C}$ ，经过八年实践和三次改型，热稳定性已比较好，床层温差降到20℃以下， $\Delta P<8-10\text{ ata}$ 比轴向塔小一倍，触媒生产强度达70吨氨／米³·日，日产200吨／日，在压力为280ata下

仍比 310ata 的轴向塔生产能力高 20% 以上。^(17, 18)

南京化工研究院与开封化肥厂合作创制的具有螺旋冷板的径向合成塔是采用第三种方式控制气流分布的。他们创造的螺旋冷板使床层换热由错流换热改为逆流换热，而且同一圆柱面上温差相同；此外，气流沿螺旋方向运动使行程加长有利于提高操作稳定性。由于实现逆流换热使比传热面由三套管型的 $40 \text{ m}^2/\text{m}^3$ 触媒下降到 $27 \text{ m}^2/\text{m}^3$ ，可以多装触媒 5%。他们在冷液床层传热实验基础上设计了 $\varnothing 800$ 径向塔内件，71 年在开封化肥厂投产后证明： $\Delta P < 7 \text{ ata}$ 比轴的塔小一倍以上，生产能力比三套管轴向塔大 40%，触媒生产强度达 74 吨/ $\text{米}^3\cdot\text{日}$ ，同柱面温差 $20 - 40^\circ\text{C}$ 比予计大了一些⁽¹⁹⁾。

径向反应器的流体力学问题可以归结为两大问题：一是气体沿多孔管壁均匀流出时沿管长压力变化规律，按什么原理来计算最符合实际？南京化工研究院按伯努利方程建立管内能量方程式⁽¹⁹⁾，清华大学主张用动量平衡方程式来计算⁽²⁰⁾，国外还有用全能量方程式来进行计算的⁽²¹⁾，究竟以哪一个为准尚需要进一步细致的实验验证；二是气体通过小孔流出分布管或流入集气管的阻力系数。为了控制气流均匀分配，要靠小孔局部阻力来补偿主流管中压力变化，所以，如何准确计算此局部阻力就成为关键。上海化工学院等单位协作，用 $\varnothing 44.5 \times 2.5 / \varnothing 32 \times 2.5$ 及 $\varnothing 45 \times 3 / \varnothing 18 \times 2.5$ 的套管上开 $\varnothing 2$ 孔测定分流与合流气体穿孔阻力系数，介质为水，空气， CO_2 气 $R_e = 2 \times 10^3 - 10^5$ 。结果证明：阻力系数和 $\frac{U_s}{U}$ 及管壁厚/孔径比关系很大，在不同速比下把流量系数 $\mu = 0.61 - 0.63$ 来计算带来不小偏差。这一新的计算方法已用于吴泾化工厂 $\varnothing 800$ 径向氨合成塔 W 型设计之中，并取得良好效果。⁽²²⁾

除了以上两个问题外，当然还有结构的可靠性问题，现在的径向氨合成反应器内件寿命还较短，一般一年就更换一次。

常压下操作的径向反应器流体均布问题就不如加压下严重了，因为不受“节省高压空间”的限制，可以采用大分布空间来保证。例如：兰化合成氨造气辐射式变换炉和大连化工厂改造成功的 SO_2 全径向转化反应器并未在分布上下很大功夫操作也正常。大速化工厂全径向 SO_2 转化器直径达 $\varnothing 5120$ ，日产 $220-300$ 吨／日 H_2SO_4 ，分为四段：上半截一二段为厚 310 毫米两层同心圆床层，中间有冷激气降温；下半截三四段各由 7 个 $\varnothing 1320/\varnothing 720$ 的“小笼子”触媒筐组成，这样的设计使床厚不增加的条件下，触媒量增加很多。改造后，使反应器 ΔP 由 700 mm 水柱下降到 $120-130$ mm 水柱， SO_2 转化率由 92% 上升到 95.6% 。产量由原来 180 吨／日上升到 220 吨／日 [24]。但是经测定一二段床层温度分布后，发现同一圆柱面上温差尚较大，中部达 $20-40^\circ\text{C}$ ，两端就更大些。说明气流尚不够均匀分布。为了进一步搞好革新改造，径向反应器结构上值得进一步研究。

国内生产上应用的径向反应器见表一。国外应用情况可参见 [55]。

表一、国内径向反应器工业应用情况

反应器名称	单 位	直 径	压 力	床 层 温 度	气 流 均 布 控 制 方 式	床层及冷却管 构件形式	生 产 效 果	备 注
氨合成反 应器	上海吴泾 化工厂	Ø 800	300ata	460— 500°C布管不同开孔率	锥形环隙流道为主轴以内分 层	鼠笼式圆管束	生产强度70T/ 米·米 ³ 单塔能力比轴向提高 20%，ΔP降低一倍	操作热稳定性好 同平面温差20°C
开 封 化 肥 厂				450— 500°C	不等小孔布管及集气管	螺旋冷板式换热元件	生产强度74T/ 日·米 ³ 此三套管轴向塔提高 40%。ΔP<7ata	同平面温差 20—40°C
北 京 化 工 实 验 厂	Ø 800	280—80 ata	460— 500°C	分布管均匀开孔，集气管不 均匀开孔	两层轴向，一层径向 层间换热器中换热		因换热系数低于设计， 限制了负荷提高	
催化重整反 应器	石油七 厂	I. 反应 器 Ø 1200 II. W 反应 器 Ø 1600	14—17 ata	440— 460°C	均匀小孔形成高压降—来控 制流体分布	绝热式	系统压降比原来轴向反 应器小一倍	温差：最大 38°C 最小5°C
氯合气变 换反应器	兰化公司		常 压	没有特殊考虑	绝热式 两层轴向，一层径向	产量提高一倍		
SO ₂ 转化反 应器	大 连 化 工 厂	Ø 5124	常 压	I. II 段 485°C III. W 段 450°C	没有特殊考虑	绝热一次启式但 同一W段层间有同壁换 热器	压降由600—700mm 下降到120mm 产量提 高25%左右	同层面温差： 20—40°C 上下两端更大 一些
氯合成反应 器	衢州化工	Ø 600	280— 300ata	425— 500°C	锥形环隙流道为 主	第一层轴向绝热 第二层径向冷激式 第三层径向内冷式	生产强度最高，达90 T/日·米 ³ ΔP<7ata	