

烃类蒸汽转化工程

于遵宏 编著



烃加工出版社



烃类蒸汽转化工程



烃加工出版社

内 容 提 要

本书针对我国引进的大型合成氨装置,介绍转化反应的热力学特征和动力学特征,选择最佳操作条件和转化炉型式,并着重描述了一段转化炉辐射传热的数学模拟,经演算结果与10多个厂测定的数据均相符合。全书共分6章,第1、2章介绍反应热力学特征和动力学特征;第3章介绍操作条件选择、反应器型式选择和过程设计;第4、5章为建立转化炉辐射热传热的数学模拟所需的辐射传热和区域法、蒙特卡罗法等的基础理论;第6章介绍一段转化炉数学模拟和计算实例。

本书可供从事石油化工生产、科研设计的工程技术人员阅读,也可作高等院校教学参考书。

烃类蒸汽转化工程

于遵安 编著

烃加工出版社出版

丰盛印刷厂排版

海丰印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

787×1092毫米 32开本 10⁵/8印张 239千字 印1—1200

1989年5月北京第1版1989年8月北京第1次印刷

ISBN 7-80043-069-3/TQ·054 定价:4.50元

前 言

七十年代初我国引进的十三套大型合成氨装置现已相继投产，这些厂都采用烃类蒸汽转化工艺，具有能耗低、运转周期长、经济效益高的显著优点，成为化肥工业的骨干力量。消化引进技术，掌握可靠设计方法以及优化操作方法并有所创新，对今后我国自己设计制造大型合成氨装置有着重大的现实意义。

随着对烃类蒸汽转化反应特征及其传递过程特征认识的深化，借鉴相关学科的研究成果，我们开发了转化过程数学模拟系统。并在实践中加以检验，演算结果与十多个厂测定数据均相符合。将其用于生产厂剖析，进行数值试验，得出了结构参数诸如炉管尺寸、燃烧室尺寸、管心距、排间距等以及操作参数诸如催化剂活性、水碳比、操作负荷、空气过剩系数、炉墙黑度等对反应器状态、操作弹性、能耗、温度分布、浓度分布的影响态势。因而摆脱了这一领域中长期的经验束缚，取得了较多的自由。

将工作中的认识和体会编写出版旨在供读者参考，以期对消化引进技术、烃类蒸汽转化新开拓有所裨益。

本书共分六章，其内容相互关系示于下图。第三章、第六章是全书的核心。为要完成生产条件选择与反应器型式选择，转化反应的热力学特征与动力学特征是必不可少的。它们分别由第一、二章表述。辐射传热是一段转化炉数学模拟的基础，第四、第五两章又以显著地针对性完成这一过程的描述，其数学模块移置到乙烯裂解炉等高温过程已获得成功地应用。

KAT85/02

主要符号一览表

- A ——面积, m^2
 A_i ——炉管内表面积, m^2
 $A_{s,i}$ ——表面区Si面积, m^2
 A_τ ——炉管外表面积, m^2
 a ——一氧化碳计量系数或转化量, mol
 a_0, a_1, a_2, a_3, a_4 ——生成焓多项式系数
 $a_{g,i}$ ——模拟烟气黑度时, i 灰气权因子, 无因次
 $a_{s,i}$ ——模拟烟气吸收率时, i 灰气权因子, 无因次
 ACF_i —— i 组分反应速率校正因子, 无因次
 API ——油品比重指数, 无因次
 b ——二氧化碳计量系数或转化量, mol
 C_c ——加压下 CO_2 辐射、吸收光带加宽而引入的校正系数, 无因次
 C_p ——定压热容, $\text{kJ}/(\text{kmol} \cdot \text{K})$ 或 $\text{kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$
 C_w ——加压下水蒸气辐射、吸收光带加宽而引入的校正系数, 无因次
 $D_{A,m}$ ——组分A在混合物中的扩散系数, m^2/h
 D_p ——催化剂颗粒等外表面积相当直径, m
 d ——催化剂颗粒等比表面积相当直径, m
 E ——反应活化能, kJ/kmol
 E_b ——黑体辐射能力, $\text{kJ}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$
 F_{12} ——表面 A_1 辐射其中为表面 A_2 直接吸收的分

率, 无因次

F_r ——炉管对辐射平面的平均角系数, 无因次

F_{wr} ——辐射平面对炉管的角系数

G ——质量流速, $\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$

G_i^0 —— i 组分在 $1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$ 、温度 T 时生成自由焓, kJ/kmol

ΔG^0 ——化学反应自由焓变化, kJ/kmol

$\overline{G_i G_j}$ 、 $\overline{G_i G_j}$ 、 $\overline{g_i g_j}$ ——两气体区之间总交换面积、定向通量面积、直接交换面积, m^2

H ——组分在 $1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$ 、温度 T 时生成焓, kJ/kmol

$H_f^{0, 298.15}$ ——组分在 $1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$ 、 25°C 时的生成焓, kJ/kmol ; 油品 kJ/kg

ΔH^0 ——标准状态下反应热效应, kJ/kmol

ΔH_{g_i} ——烟气进出 g_i 气体区焓差, kJ/h

I ——辐射强度, $\text{kJ}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{sr})$

i 、 j ——某组分、某表面或气体区、某反应等

J_{p_m} ——甲烷转化反应分压商, Pa^2

$J_{p_{w_r}}$ ——水煤气变换反应分压商, 无因次

K ——油品特性因数, 无因次

K_f ——以逸度表示的标准平衡常数

K_{p_c} ——甲烷裂解反应平衡常数, Pa

K_{p_m} ——甲烷转化反应平衡常数, Pa^2

$K_{p_{w_r}}$ ——水煤气变换反应平衡常数, 无因次

k ——反应速度常数, $\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{Pa})$; 吸收系数, m^{-1}

k_{0i} —— i 组分化学反应频率因子, $\text{kmol}/(\text{m}^3 \cdot \text{h} \cdot \text{Pa})$

- k_i —— i 组分吸收系数, m^{-1}
 k_p ——吸收系数, $\text{Pa}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$
 L ——射线平均行程长度, m ; 床层高, m
 l ——射线行程长度, m
 M ——分子量, kg/kmol
 m ——烃类氢碳比, 无因次
 N ——系统组分数
 N_{g_i} ——气体区 g_i 每小时辐射能束数, 束/h
 N_{s_i} ——表面区 s_i 每小时辐射能束数, 束/h
 N_u ——努塞尔准数, 无因次
 n_r ——系数总摩尔数, mol ; 炉管根数
 n_i —— i 组分千摩尔流量, kmol/h
 P ——压力, Pa ; 平衡时系统相数
 P_c ——临界压力, Pa
 Pr ——普蓝特准数, 无因次
 ΔP ——压力降, N/m^2 或 Pa
 P_i —— i 组分分压, Pa
 Q ——传热速率, kJ/h
 Q_v ——气体体积辐射能力, $\text{kJ}/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$
 $q_{s_i s_j}$ ——表面区 s_i 对表面区 s_j 的辐射速率, kJ/h
 R ——水碳摩尔比, 无因次; 气体常数, $8.3143 \text{ kJ}/(\text{kmol} \cdot \text{K})$
 Re ——雷诺数, 无因次
 Re_m ——修正雷诺数, 无因次
 $R_{s_i, \eta}$ —— s_i 表面发射能束极角随机数
 $R_{s_i, \theta}$ —— s_i 表面发射能束方位角随机数
 $s_j R_{s_j}$ —— s_j 表面为热源, 离开 s_j 表面的比反射流密度, 无因

次

r ——独立反应数; 距离, m ; 反应速率, $mol/(m^2 \cdot h)$

r_i —— i 组分反应速率, $kmol/(m^3 \cdot h)$

$\overline{S_i S_j}$ ——表面区 s_i 与表面区 s_j 之间的总交换面积, m^2

$\overrightarrow{S_i S_j}$ ——表面区 s_i 与表面区 s_j 之间的定向通量面积, m^2

$\overline{s_i s_j}$ ——表面区 s_i 与表面区 s_j 之间的直接交换面积, m^2

$\overline{S_i G_j}$ ——表面区 s_i 与气体区 g_j 之间的总交换面积, m^2

$\overrightarrow{S_i G_j}$ ——表面区 s_i 与气体区 g_j 之间的定向通量面积, m^2

$\overline{s_i g_j}$ ——表面区 s_i 与气体区 g_j 之间的直接交换面积, m^2

T ——温度, K

T_c ——临界温度, K

T_{s_i}, T_{g_i} ——表面区 s_i 与气体区 g_i 温度, K

T_m ——与分压商对应的转化反应平衡温度, K

$T_{w.g.}$ ——与分压商对应的水煤气变换反应平衡温度, K

$T_{立}$ ——油品立方平均沸点, K

$t_{分}$ ——油品分子平均沸点, $^{\circ}C$

$t_{体}$ ——油品体积平均沸点, $^{\circ}C$

$t_{重}$ ——油品重量平均沸点, $^{\circ}C$

$t_{中}$ ——油品中平均沸点, $^{\circ}C$

Δt_m ——甲烷转化反应平衡温距, $^{\circ}C$

$\Delta t_{w.g.}$ ——水煤气变换反应平衡温距, $^{\circ}C$

V ——平衡时系统自由度

$V_{w.}$ ——空速, h^{-1}

g_i —— i 组分摩尔分率

α ——空气过剩系数, 无因次; 吸收率, 无因次

α_g ——气体吸收率, 无因次

α_c ——烟气中 CO_2 吸收系数, 无因次

- α_{c} ——烟气中 H_2O 吸收系数，无因次
- β ——水蒸气在空气中的饱和度，无因次
- ε ——床层空隙率，无因次
- ε_{c} ——烟气中 CO_2 黑度，无因次
- ε_{g} ——气体黑度，无因次
- ε_{w} ——烟气中 H_2O 黑度，无因次
- ε_{r} ——炉管黑度，无因次
- ε_{s} ——Si表面黑度，无因次
- η ——气体粘度， $\text{Pa}\cdot\text{s}$ 即 $\text{kg}/(\text{m}\cdot\text{s})$ ；极角， rad
- η_{r} ——炉管有效面积率，无因次
- θ ——方位角， rad
- θ_{CH_4} ——活性镍表面上，次甲基吸附所占分率，无因次
- θ_{CO} ——活性镍表面上，CO吸附所占分率
- θ_{O} ——活性镍表面上，氧吸附所占分率
- θ_{f} ——活性镍表面上，自由空位分率
- λ ——导热系数， $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 或 $\text{kJ}/(\text{m}\cdot\text{h}\cdot\text{K})$
- ρ ——密度， kg/m^3 ；或反射率，无因次
- σ ——斯蒂芬-波尔兹曼常数， $2.043 \times 10^{-7} \text{kJ}/(\text{m}^2 \cdot \text{h}\cdot\text{K}^4)$
- τ ——透过率，无因次
- ω ——偏心因子，无因次；立体角， Sr

目 录

前言

主要符号一览表

第一章 烃类蒸汽转化热力学及物料、热量计算	(1)
第一节 烃类蒸汽转化反应的化学计量关系	(3)
一、化学计量关系与关键组分数.....	(3)
二、独立反应数和独立反应.....	(7)
第二节 烃类蒸汽转化反应的热力学特征	(10)
一、反应热效应.....	(10)
二、平衡常数的计算.....	(12)
三、影响平衡常数准确性的因素.....	(15)
四、平衡组成.....	(16)
第三节 烃类蒸汽转化的物料计算	(21)
一、氢碳比的计算.....	(21)
二、转化反应器物料衡算.....	(27)
三、二段转化炉补加空气量的计算.....	(30)
四、转化炉出口气体成分分析数据正确与否的判别.....	(32)
五、转化优劣的评价.....	(33)
六、烟气成分计算.....	(37)
第四节 烃类蒸汽转化的热量计算	(40)
一、石脑油生成焓的计算.....	(40)
二、热量计算.....	(46)
第五节 单耗计算及其评述	(47)
一、表达式及计算框图.....	(48)
二、计算实例.....	(51)

三、关于单耗指标的评述·····	(61)
参考文献·····	(64)
第二章 烃类蒸汽转化催化剂与动力学·····	(65)
第一节 烃类蒸汽转化催化剂·····	(66)
一、转化催化剂的工业要求·····	(67)
二、催化剂组成·····	(68)
三、催化剂的制备与还原·····	(72)
四、催化剂的中毒与再生·····	(75)
第二节 烃类蒸汽转化反应动力学·····	(77)
一、甲烷蒸汽转化反应本征动力学·····	(78)
二、内外扩散对甲烷蒸汽转化反应的影响·····	(81)
三、烃类蒸汽转化宏观动力学·····	(84)
第三节 石脑油蒸汽转化反应机理和动力学·····	(88)
一、反应机理·····	(88)
二、石脑油蒸汽转化动力学·····	(93)
第四节 析炭·····	(95)
一、析炭热力学·····	(96)
二、转化管析炭分析·····	(99)
参考文献·····	(103)
第三章 烃类蒸汽转化过程设计·····	(105)
第一节 工艺条件选择·····	(106)
一、压力·····	(106)
二、温度·····	(111)
三、水碳比·····	(113)
四、空速·····	(115)
第二节 反应器型式选择·····	(116)
一、外供热管式反应器·····	(117)
二、固定床反应器·····	(123)
三、蓄热式间歇反应器·····	(125)

第三节 流程设计与简介	(127)
一、以天然气为原料的凯洛格流程	(128)
二、以石脑油为原料的托普索流程	(130)
三、石脑油预甲烷化	(131)
四、以轻油为原料制合成甲醇原料气流程	(134)
五、以天然气为原料间歇转化制合成氨原料气流程	(134)
六、第三转化炉	(138)
参考文献	(141)
第四章 辐射传热	(142)
第一节 辐射传热的基本原理	(143)
一、吸收率、反射率、透过率	(144)
二、普朗克定律	(145)
三、斯蒂芬-波尔兹曼定律	(147)
四、蓝贝特定律(余弦定律)	(148)
五、灰体与基尔霍夫定律	(151)
第二节 角系数与两表面间的直接辐射热交换	(153)
一、角系数与直接交换面积	(153)
二、二维系统交叉线法计算角系数和直接交换面积	(155)
三、辐射平面对管排的角系数	(157)
四、微元表面对曲面的角系数	(163)
五、管表面上的热流密度分布	(165)
第三节 烟气辐射	(172)
一、烟气的辐射特征	(173)
二、珀尔定律	(175)
三、二氧化碳与水蒸气的黑度与吸收率	(177)
四、经验式计算烟气黑度与吸收率	(182)
五、灰气加权计算烟气的黑度与吸收率	(185)
六、射线平均行程长度	(190)
七、气体的体积辐射	(193)

参考文献	(194)
第五章 区域法与蒙特卡罗法	(195)
第一节 直接交换面积	(197)
一、直接交换面积的性质	(198)
二、方箱炉中直接交换面积计算公式的推导	(201)
三、圆筒炉中直接交换面积计算公式的推导	(205)
四、直接交换面积计算公式的验证	(214)
五、方箱炉中直接交换面积的简化计算公式	(215)
第二节 总交换面积	(217)
一、比反射热流密度	(218)
二、气体区为热源	(219)
三、表面区为热源	(222)
第三节 定向通量面积与温度分布计算	(224)
一、定向通量面积(定向总交换面积)	(224)
二、温度分布计算	(226)
三、计算例题	(229)
第四节 蒙特卡罗法	(235)
一、数学模型	(236)
二、能束跟踪	(240)
三、温度分布计算	(243)
参考文献	(246)
第六章 烃类蒸汽转化炉的数学模拟	(247)
第一节 数学模型	(248)
一、管内数学模型	(248)
二、燃烧室数学模型	(254)
第二节 凯洛格转化炉数学模拟	(258)
一、计算框图	(260)
二、计算结果	(261)
第三节 氨厂转化炉剖析	(265)

一、工况说明	(265)
二、模拟概述	(268)
三、计算结果及其讨论	(269)
第四节 强化辐射传热的途径	(279)
一、管内外传热过程控制步骤的判据	(279)
二、辐射室各区之间净热交换量分布	(282)
三、强化传热与节能的途径	(285)
第五节 对流段换热器计算	(288)
一、管内给热系数计算	(288)
二、烟气对流给热系数	(289)
三、烟气辐射给热系数	(291)
四、计算实例	(293)
参考文献	(296)
附录	(298)
一、物性计算	(298)
二、平衡组成	(307)

第一章 烃类蒸汽转化热力学 及物料、热量计算

人们把碳氢化合物的集合称为烃，按相态又将其区分为气态烃、液态烃和固态烃。烃类在一定条件下能与水蒸气进行化学反应，生成含 CO 、 CO_2 、 CH_4 、 H_2 等组分的转化气，人们习称该反应为烃类蒸汽转化反应。转化气是基本原料，在合成氨、羰基合成、制氢等方面获得广泛应用，因而烃类蒸汽转化在化肥工业、石油化工等领域中占有特定地位。

用于蒸汽转化的气态烃有天然气、油田气、炼厂气、焦炉气等；液态烃有石脑油、抽余油等轻质馏分，为扩大原料来源，近来已着手研究重油蒸汽转化。气态烃代表性组成见表1-1，液态烃特征数据见表1-2。

表 1-1 气态烃代表性组成，体积%

组 分	CH_4	CO_2	CO	H_2	N_2	C_2H_6	C_3H_8	O_2
天然气	95.75	0.50	—	0.20	2.00	1.55	—	—
油田气	83.2	0.5	—	—	1.6	14.7	—	—
炼厂气	65.00	—	—	25.90	1.40	3.46	4.24	—
焦炉气	26.0	2.5	6.5	58.0	4.5	2.0	—	0.5

本章结构示于图1-1。有两个目的：一是考察烃类蒸汽转化反应的限度及其随工艺条件的变化，为工艺条件选择提供热力学依据。二是做该系统的物料、热量计算，求出单耗指标，为方案评比时提供依据。为达到这两项目的，必须从

表 1-2 石脑油性质

项 目	密度 kg/m ³	蒸 汽 压 Pa	含硫 重量%	馏程 ℃
轻石脑油	660~680	$0.62 \times 10^4 \sim 0.79 \times 10^5$	0.022~0.026	37~132
重石脑油	730	0.58×10^5	0.05	60~180

项 目	分子量 kg/mo	组 分 体 积 %				分 子 式
		石 蜡 烃	烯 烃	环 烷 烃	芳 烃	
轻石脑油	~80	89.0	0.1	8.4	2.5	$C_5H_{12.4} \sim C_{10.5}H_{22.1}$
重石脑油	~120	31.0	—	54.3	14.7	C_9H_{16}

认识烃类转化反应的热力学特征着手。烃类蒸汽转化反应是多组分同时进行的复杂反应，与简单反应相比，在考察方法上有其特殊性。由是，化学计量关系就成为讨论的起点。

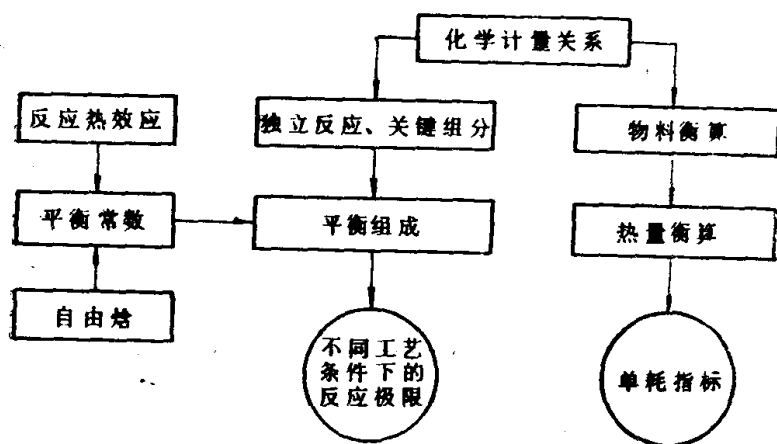


图 1-1 本章结构示意图