

化学反应器设计

第二卷

实例讨论与设计数据

〔美〕霍华德·F·拉塞 著

化学工业出版社

052

化 学 反 应 器 设 计

第 二 卷

实例讨论与设计数据

〔美〕 霍华德.F.拉塞 著

北京化工学院化学工程系 译

化 学 工 业 出 版 社

本书分两卷出版，第一卷阐述有关化学反应器设计的基本原理及方法。第二卷中汇集了14个实例，用以说明第一卷中主要原理的应用。这些实例包括使用各种不同类型反应器的典型化工过程，其中包括：苯乙烯聚合；乙烷裂解生产乙烯；急冷器；甲苯脱烷基；变换反应；氨合成；二氧化硫氧化；催化重整；氮氧化；苯二甲酸酐生产；水蒸汽转化；氯乙烯聚合；棉子油间歇加氢以及加氢脱硫等。本卷的附录提供了设计反应器常用的数据。

本书可供化工、石油、轻工等工业部门的设计、研究及生产人员阅读，也可供有关高等院校师生参考。

本卷由北京化工学院化学工程系莫锡荣、施力田、吴文兰、林义英、邢国宪、郑冲、包丕琴、冯善良、崔应宁、林猛流、王英琛、黄大镗、王秀娇、庞瑞琳等同志翻译，全卷由莫锡荣和郑冲统一校阅。最后由华东石油学院陆庆邦、杨光华同志审校定稿。

Howard F. Rase
CHEMICAL REACTOR DESIGN
FOR
PROCESS PLANTS
Volume Two
CASE STUDIES AND DESIGN DATA
John Wiley & Sons, Inc.
New York, London, Sydney, Toronto, 1977

化学反应器设计
第二卷 实例讨论与设计数据
北京化工学院化学工程系 译

化学工业出版社出版

(北京和平里七区十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷
新华书店北京发行所发行

开本787×1092¹/₁₆印张10¹/₄字数250千字印数1-6,050

1982年11月北京第1版1982年11月北京第1次印刷

统一书号15063·3431定价1.10元

导 言

本卷共有14个实例讨论，说明第一卷中所讨论的一些原理和方法。本卷刊载了两卷所涉及的附录资料，以提供设计时常用的数据。读者将会发现，把第一卷和第二卷并排放在一起使用是很方便的。由于在第一卷中往往需要引用实例讨论，所以同时研究基本概念和应用将会证明是有益的。各卷的后面都列出了全部符号说明，因而读者可在任何时候参看没有正在使用的那一卷，而用不着翻到正在使用的那一卷的后面去查看。

目 录

第 二 卷

导 言

第五篇 实例讨论	1
实例讨论101 苯乙烯聚合.....	2
实例讨论102 乙烷裂解生产乙烯.....	8
实例讨论103 急冷器.....	22
实例讨论104 甲苯脱烷基.....	25
实例讨论105 变换反应.....	30
实例讨论106 氨合成.....	43
实例讨论107 二氧化硫氧化.....	60
实例讨论108 催化重整.....	68
实例讨论109 氨氧化.....	78
实例讨论110 苯二甲酸酐生产.....	84
实例讨论111 水蒸汽转化.....	90
实例讨论112 氯乙烯聚合.....	94
实例讨论113 棉子油间歇加氢	107
实例讨论114 加氢脱硫	120
附 录	123
附录A 常用常数和系数	123
附录B 容器设计和成本	125
附录C 压缩机功率及费用	133
附录D 传热系数、填充床的有效导热系数及扩散系数	139
附录E 物性数据来源选介	142
附录F 水的管侧传热系数	144
附录G 催化剂床层的惰性支承物	145
符号说明 ①	146

① 全书所有符号的定义均见本节。正文中第一次使用时也有定义。

第五篇 实例讨论

在这一篇中汇集了14个实例讨论，用来说明第一卷第一至第四篇中讨论过的主要原理。在处理实际问题时，人们常常面临许多缺乏数据而需要综合考虑的问题以及与经济、生态和安全等方面有关的决策。在表达某些问题的说明时，并没有预先选定反应器的型式，因而可以从系统的动力学与化学角度来说明这样决定的过程。在某些实例中介绍了一些经济方面的研究，但在价格迅速变化的今天，只有所介绍的方法才可以看作是稳定的。在一些实例中只给出了工艺容器的草图，而并没有进行机械设计。本书只举出了一种纯粹的放大问题，但这种方法的应用决不是与所举例子的多少成正比的。

这些设计最薄弱的方面就是它们所根据的数据，包括动力学数据和某些物理性质，如粘度，粘度在一些传热计算中是一个很重要的因素。书中只采用了公开文献中的数据，对于一些具体系统，最终计算的正确性不可能给以保证。不过这里所介绍的方法，对于那些具体系统当使用准确的数据时，可为合理的设计决策得出正确的结果。

除了有标准的微分方程求解程序可以使用时外，书中还简要地叙述了电子计算机计算所用算法。这里所介绍的算法不一定是效率最高的，因此对于这样重要的问题可查阅有关电子计算机程序的权威著作。

多数工程师还必须继续将各种单位制混合使用。这些实例讨论中反映了这种混用的情况：根据原始数据和各有关实例的具体工业习惯（在美国）不同，兼用了英制单位和米制单位。

实 例 讨 论 101

苯 乙 烯 聚 合

本例是涉及自由基聚合各种复杂情况的搅拌槽式连续反应器(CSTR)的一个很不平常的实例。模型最薄弱之处是估算粘度的方法。粘度对传热有很大影响,而且温度和聚合物浓度对它都很敏感。以特定的聚合物(苯乙烯产品混合物)进行实验,可得到一个比较好的关联式。

1. 问 题 说 明

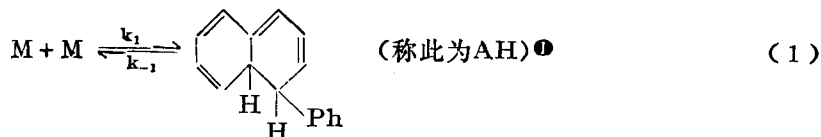
设计一个年产聚苯乙烯 4 千万磅的二段热聚合系统的第一段反应器,生产系统以苯乙烯计的总转化率为 95%,由第一段反应器所引出产品的数均分子量($\bar{M}_n$)为 144000。

原料 苯乙烯的纯度为 99.5%(重),聚合物含量最高为 10ppm,杂质的最高含量以重量百分数计为:醛(以 CHO 计)0.02;过氧化物(以 H_2O_2 计) 0.01;硫 0.0025、氯化物 0.01。

2. 化 学 与 动 力 学

已经有人介绍过迪尔斯-阿尔德(Diels-Alder)加合物(AH)与苯乙烯单体(M)的自由基($A\cdot$)生成的详细情况^[1],今部分介绍如下同时也列举出键的增长、终止和转移等步骤。

引发



链增长



链终止 (由于自由基的相互结合)



链转移 (转移到 AH 或 M 上)



① AH 表示 Diels-Alder 加合物。

引发反应速率为

$$r_i = (k_i[A\cdot] + k_s[M\cdot])[M] \quad (\text{CS-1.1})$$

用稳态假设, 可以以单体浓度的函数的形式得到 $A\cdot$ 、 $M\cdot$ 、 AH 和 $R\cdot$ 的浓度表达式, 因而式CS-1.1亦可写为⁽¹⁾

$$(r_i) = \frac{2k_1k_2[M]^3}{k_{-1} + (k_2 + k_3)[M] + k_{tr}(r_i/k_t)^{1/2}} \quad (\text{CS-1.2})$$

式中 $[M]$ 是单体浓度, 克分子/升。在极限情况下 k_{-1} 远远大于分母中的其它各项, 这种情况与操作数据一致。

$$(r_i) = \frac{2k_1k_2}{k_{-1}} [M]^3 = 2k_i[M]^3 \quad (\text{CS-1.3})$$

主要是因结合而使链终止的自由基聚合, 其它典型的瞬时速度表达式是⁽¹⁾

$$r_{pr} = k_{pr}[R\cdot][M] = k_{pr}\left(\frac{r_i}{k_t}\right)^{1/2} [M] \quad (\text{CS-1.4})$$

从式CS-1.3

$$r_{pr} = \left(\frac{2k_i}{k_t/k_{pr}^2}\right)^{1/2} [M]^{5/2} = A[M]^{5/2} \quad (\text{CS-1.5})$$

已经求出数群 A 随转化率变化的关系为

$$A = A_0 \exp(A_1X + A_2X^2 + A_3X^3) \quad (\text{CS-1.6})$$

而且

$$(\overline{D_p})^{-1} = C_m + \frac{r_i}{2r_{pr}} \quad (\text{CS-1.7})$$

或

$$(\overline{D_p})^{-1} = C_m + \frac{k_i[M]^{1/2}}{A} \quad (\text{CS-1.8})$$

$$\overline{M}_n = 104(\overline{D_p}) \quad (\text{CS-1.9})$$

式中 $\overline{M}_n$ 是数均分子量; C_m 是考虑到链转移因素的系数, 同样也随转化率而变。

$$C_m = C_{m0} + B_1X \quad (\text{CS-1.10})$$

有关几个常数的方程列于表CS-1.1中。

表 CS-1.1 苯乙烯热聚合的动力学数据⁽¹⁾

$A_0 = 1.964 \times 10^5 \exp(-10040/T), (\text{升/克分子})^{3/2} \text{秒}^{-1}$
$A_1 = 2.57 - 5.05 \times 10^{-3}T$
$A_2 = 9.56 - 1.76 \times 10^{-2}T$
$A_3 = -3.03 + 7.85 \times 10^{-3}T$
$B_1 = -1.013 \times 10^{-3} \log_{10} \left(\frac{473.12 - T}{202.5} \right)$
$k_i = 2.19 \times 10^5 \exp(-13810/T), (\text{升/克分子})^2 \text{秒}^{-1}$
$C_m = 2.198 \times 10^{-1} \exp(-2820/T)$
$T = ^\circ K$

3. 热 力 学

聚合反应是典型的大量放热反应, 在此例中, 在 $25^\circ C$ 下^(2,3), $\Delta H = -17500$ 卡/克分

子转化单体, 而且温度对控制分子量是很重要的, 因此必须选用带有传热的反应器。从第一卷表6-1可见, 其绝热因数并不太高, 产热势也不高。

4. 反应器的类型

搅拌槽式连续反应器(CSTR)有很好的传热性, 并且可以连续操作, 但由于粘度不断增加, 使传热和接触情况变坏, 因此只能使用到一定的转化程度。这个问题虽可用溶剂稀释的办法来解决, 但却大大地增加了溶剂的处理和回收费用。另一种办法是规定 CSTR在某一较低的转化范围内使用, 而其余的转化(转化率可达95%), 则在如第一卷第291页中所描述的(或如图 10-29 所示)螺杆型管式流动设备中进行。因为在这样高的粘度下, 管式反应器操作处于扩散控制而模型技术又不适用, 所以我们将只讨论 CSTR。与其它一些单体相比, 苯乙烯的聚合速度较慢, 因此采用CSTR也是有利的。

5. 设计模型(CSTR)

方程式CS-1.5到CS-1.10表示可用于 CSTR的瞬时值, 下面的摩尔衡算和热量衡算式可以适用。

单体衡算 (用于引发和链转移所消耗的单体可忽略不计)

$$F_M X_M = -\frac{d[M]}{dt} V = r_{pr} V = A[M]^{5/2} V \quad (\text{CS-1.11})$$

热量衡算

$$104 F_M C_{pM} (T_c - T_0) + UA h (T_c - T_j) = (-\Delta H_M)_{T_c} (F_M X_M) \quad (\text{CS-1.12})$$

式中 F_M 为原料单体的摩尔流量; C_M 为单体的热容; T_c 、 T_0 、 T_j 分别为出口、入口和冷却介质的温度。

因为单体和聚合物的热容近似相等, 所以25℃时的反应热可直接用于式CS-1.12。

流体的性质

$$c_{pM} = 0.353 + (0.0014)(T - 293), \text{ 卡/克}^\circ\text{C} \quad (\text{CS-1.13})^{(2,3)}$$

$$\rho_M = 924 - 0.918(T - 273.1), \text{ 克/升} \quad (\text{CS-1.14})^{(1)}$$

$$\rho_{pr} = 1084.8 - 0.605(T - 273.1), \text{ 克/升} \quad (\text{CS-1.15})^{(1)}$$

$$\delta_v = \left(\frac{1}{\rho_{pr}} - \frac{1}{\rho_M} \right) / \frac{1}{\rho_M} \quad (\text{CS-1.16})$$

$$[M] = \frac{\rho_M(1 - X_M)}{(104)(1 + \delta_v X_M)}, \text{ 克分子/升} \quad (\text{CS-1.17})$$

$$(\eta_r - 1)/w_{pr} = 109[\eta]_T \exp\{2079w_{pr}(109[\eta]_T + 1)/T\} \quad (\text{CS-1.18})^{(4)}$$

式中 ρ_M 、 ρ_{pr} 分别为单体和聚合物的密度; η_r 是在同温度下聚苯乙烯的苯乙烯溶液的粘度与纯苯乙烯粘度的比值; $[\eta]_T$ 是相同分子量的聚苯乙烯溶于甲苯中30℃时的特性粘度, 公升/克; w_{pr} 为重量分率, 聚合物的重量/苯乙烯的重量。

温度和浓度的变化对粘度很敏感。式 CS-1.18 与参考资料中所列举的实验数据的标绘是完全一致的。较理想的 $[\eta]_T$ 值是由实验室直接测定其产品来决定。为了说明方便起见, 我们选用 $[\eta]_T$ 为 0.7。

6. 设计计算和结果

(1) 操作温度和转化率

在热聚合中分子量受操作温度的影响极大,但它对转化率并不敏感。应用式CS-1.6到式CS-1.9,使用手动计算器对各种不同温度进行计算,在温度为150℃,当 $x=0.4$ 时得到 $\overline{M}_M=144041$,而当 $x=0.45$ 时 $\overline{M}_M=143621$ 。在以上这两种转化率下,对应的溶液粘度分别为3623厘泊和13406厘泊。在150℃时苯乙烯的粘度为0.22厘泊^[5]。由此可见,在 $x=0.4$ 以上时,溶液粘度急剧增加,因而传热速率则将迅速下降,这样就不可能将聚合反应热很好地引出。因此,为了安全起见,在设计中规定转化率的最大值为 $X_M=0.4$,后面的计算将表明这样做是合适的。

(2) 单体流量

基准 经过二段转化总转化率为95%;

操作因子为95%;

苯乙烯纯度为99.5%,单体不循环。

$$\frac{4 \times 10^7 \text{ 磅/年}}{(0.995)(0.95)(0.95)(365)(24)(3600)} = 1.413 \text{ 磅/秒或641克/秒}$$

(3) 反应器体积

由式CS-1.11

$$V = \frac{F_M X_M}{A[M]^{5/2}} = \frac{(641/104)(0.4)}{(1.64243 \times 10^{-5})(4.9506)^{5/2}} = 2752.7 \text{ 升或727加仑}$$

从表8-8选用750加仑不锈钢釜(60×60英寸), $D=60$ 英寸。为了传热良好,装有 $D_i=(1/3)60=20$ 英寸,每分钟160转的搅拌器(由表8-10知其叶尖速度为838英尺/分)。经分析计算初步选用一个直径为20英寸的平叶涡轮式搅拌器。

(4) 热量衡算(式CS-1.12)

基准 反应温度为150℃;

进料温度30℃,冷却水平均温度为45℃。

$$(641)(0.451)(150-30) + UA_h(150-45) = (17500)(641/104)(0.4)$$

$$\text{解得 } UA_h = (43144 - 34691)/105 = 80.5 \text{ 卡/秒}^\circ\text{C}$$

$$U = \frac{(80.5)(3600)}{(97)(727/750)(252)(1.8)} = 6.8 \text{ 英热单位/时} \cdot \text{英尺}^2$$

由式8.14估算 h 及 U :

$$\begin{aligned} h &= \frac{0.73\lambda_f}{D} \left(\frac{C_p \mu}{\lambda_f} \right)^{0.33} \left(\frac{\rho N D_i^2}{\mu} \right)^{0.65} \left(\frac{\mu}{\mu_w} \right)^{0.24} \\ &= \frac{0.73}{20/12} (0.055) \left[\frac{(0.451)(3623)(2.42)}{0.055} \right]^{0.33} \times \left[\frac{(53.5)(160)(60)(20/12)^2}{(3623)(2.42)} \right]^{0.65} \\ &\quad \times \left(\frac{\mu}{\mu_w} \right)^{0.24} = 26.4 \left(\frac{\mu}{\mu_w} \right)^{0.24} \end{aligned}$$

$$\overline{\rho} = \frac{\rho_M/1000}{1 + \delta_v X_M} = \frac{0.786}{1 - (0.209)(0.4)} = 0.858 \text{ 克/厘米}^3 \text{ 或 } 53.5 \text{ 磅/英尺}^3$$

在150℃下乙苯 $\lambda_f = 0.055$ 英热单位/时·英尺²·°F英尺⁻¹(美国石油学会数据手册)估算

壁温 $\left(b_w = \frac{5}{16} \text{英寸}\right)$, 污垢系数 $\mathcal{R}_h = 0.001$, 对于水 $h_0 = 400$ 英热单位/时·英尺²·°F

$$h(T - T_w) = \frac{1}{(1/h_0) + (b_w/\lambda_w) + \mathcal{R}_h} (T_w - T_i)$$

$$\frac{T_w - T_i}{T - T_w} = h \left(\frac{1}{h_0} + \frac{b_w}{\lambda_w} + \mathcal{R}_h \right) = h \left(\frac{1}{400} + \frac{0.026}{30} + 0.001 \right)$$

$$= 4.367 \times 10^{-3} h$$

假定 $h = 10$

$$\frac{T_w - 45}{150 - T_w} = 0.044 \quad \text{或} \quad T_w = 49^\circ\text{C}$$

由式CS-1.18可计算得 μ 为52477厘泊

$$\text{修正的 } h = 26.4 \left(\frac{3623}{52477} \right)^{0.24} = 13.9$$

$$U = 1 / \left(\frac{1}{13.9} + 4.367 \times 10^{-3} \right) = 13.1 \text{ 英热单位/时·英尺}^2 \cdot \text{F}$$

因此与需要值 $U = 6.8$ 相比, 设计是适当的。应当注意, 当物料流量降低, 转化率升高到45%, 以保持相同的产量时, 根据式CS-1.18的粘度关联式求得 h 为6.95, U 为6.75。而在此新情况下, 需要的 U 为9.9。因此, 在转化率达到40%和45%之间的某处, 一般的夹套冷却会使反应器的操作无法控制, 不过反应是较慢的, 因此可以进行校正。苯乙烯在150℃的蒸汽压为880毫米汞柱^[2], 但在某一转化程度下, 由于溶解有聚合物的溶液是非理想溶液, 因此实际值要比此值为低。假定近似的操作压力为2.5磅/英寸²。在这一压力下或者由于操作不正常引起温度升高以致压力还要高时, 是可以进行泄压使单体蒸发而迅速冷却。

(5) 需要功率

根据制造厂的关联图8-8, $N_{Re} = 163$ 时, $N_p = 5.5$

$$h_p = (1.1) (3.52 \times 10^{-3}) (5.5) \left(\frac{53.5}{62.4} \right) \left(\frac{160}{60} \right)^3 \left(\frac{20}{12} \right)^5 + 0.5 = 4.95 \text{ 马力}$$

或选用5马力的电动机。

如果查看图8-7, 则雷诺数是落在过渡区, 此时功率准数 $N_p = 3.5$, 相应的功率 $h_p = 3.3$, 不过我们还是选用了较高的功率值, 因为反应器必须用低粘度溶剂作周期性的清洗, 这会使得搅拌操作将在高功率准数的紊流区进行操作。

(6) 混合效率

可用式8.16估算搅拌的有效半径

$$R_{eff} = c \sqrt{\frac{h_p}{\mu}} = c \sqrt{\frac{4.05}{3623}} = 0.033 c$$

选用适当的系数值, 水平方向有效半径值为4.2英尺, 垂直方向有效半径值为1.7英尺, 在一个60×60英寸的釜中, 此值对水平方向合适, 但对垂直方向却不合适, 因此应该使用两个18英寸的叶轮。选用18英寸的叶轮有可能保持所耗功率不变, $(18/20)^5 (0.9) (2) \approx 1.0$

(参看第一卷图8-7的题下说明)。这两个涡轮应相距30英寸。

比较好的方案是采用简单的弯曲叶片涡轮 (有六个叶片), 因为它能提供很好的 轴 向混合。结果马力数将会降低, 而其传热系数却近似不变 (见表8-6)。因为功率准数曲线比较平坦 (图8-7), 使用于冲洗所需的功率不致超过很多。为了作最后的选择应该和制造厂的代表磋商。

参 考 文 献

1. A. W. Hui and A. E. Hamielec, *J. Appl. Polym. Sci.*, **16**, 749 (1972).
2. K. E. Coulter, H. Kehde, and B. F. Hiscock, in *High Polymers*, Vol. 24, Part 2, E. C. Leonard (ed.), Wiley-Interscience, New York, 1971, p. 501.
3. R. H. Boundy and R. F. Boyer, *Styrene*, ACS Monograph, Reinhold, New York, 1952.
4. M. Hirose, E. O'Shima, and H. Inoue, *J. Appl. Polym. Sci.*, **12**, 9 (1968).
5. K. E. Coulter, H. Kehde, and B. F. Hiscock, in *High Polymers*, Vol. 24, Part. 2, E. L. Leonard (ed), Wiley-Interscience, New York, 1971, p. 499.

实 例 讨 论 102

乙烷裂解生产乙烯

本实例分为三部分, 阐明第一卷第 276 页所描述的三个不同水平的设计模型。它也论述了直接火加热的管式反应器的设计技术。

随着原料价格的迅速增涨和轻质烃原料的短缺, 石脑油和柴油甚至原油也都用来作为生产烯烃的原料。当只需要生产乙烯时, 乙烷是理想的原料。当裂解较重的碳氢化合物时, 还可得到其它的烯烃、芳香烃和各种其它产物。这里阐述的设计技术, 适用于其它轻质烃的裂解。实例102B的方法可适用于较重的烃系统, 例如石脑油和柴油的裂解。

所介绍的各种设计模型的最薄弱的环节, 是缺少预测结焦速率的准确的定量方法。

1. 问 题 说 明

用工业乙烷作原料设计一个日产270万磅聚合级乙烯的反应器系统。液态乙烷在压力为700磅/英寸² (表), 温度为80°F下送到装置界区。

进料组成		最后产品规格	
组 分	摩尔 %	组 分	摩尔 %
CH ₄	3	CH ₄	0.6
C ₂ H ₆	94	C ₂ H ₄	0.4
C ₃ H ₈	3	C ₂ H ₄	99.0
CO ₂	800ppm	C ₂ H ₂	<10ppm
S	15格令/100标英尺 ³	H ₂ S	< 5ppm
		CO ₂	<100ppm

2. 化 学

虽然存在显著的非均相壁效应, 但乙烷的热解反应仍然主要按均相自由基链式反应进行。根据现有的有关C₂-C₅链烷烃的数据, 可以预测任一较高级链烷烃的均相反应机理, 而且还可将低温间歇操作得到的数据成功地推广到有工业意义的高温操作中去^[1]。为了一致起见, 这些数据必须是在没有氧存在, 而且壁上没有积碳的条件下取得的^[2,3]。氧和积碳有如在钢管上存在金属氧化膜那样, 能加速反应^[3]。当然, 这些表面效应对实验设备是很显著的, 为了得到准确的均相动力学数据必须消除这些影响。

在650°C以上, 公认的乙烷热裂解机理如图CS-2.1所示^[1]。低于640°C时, 由于另一机理发生副反应, 生成丙烯^[4]。图CS-2.1所示的反应机理图已被实验数据证实。这些数据是在转化率低于20%以避免在反应器表面积碳的情况下获得的^[1]。

将这一反应机理图推广到转化率较高和有壁效应的实际系统使用, 就变得不太有把握, 而且必然带有经验性。因为均相裂解机理只是在最近十年才得到清楚的解释, 所以直到现在还往往要完全求助于经验速率方程式, 特别是对于复杂的原料如石脑油的裂解等就

是这样。

链引发阶段反应（反应1）和主产物形成阶段反应（反应3）都接近于一级反应，具有高的活化能。图中所示的其它各步反应都是二级反应，具有较低的活化能。产生较高级的烃和碳的反应包含化合反应和聚合反应，它们的反应级数都高于1。实验和工厂数据表明这些反应也具有较低的活化能。

			A	E 千卡/克分子
引发	$C_2H_6 \longrightarrow 2CH_3\cdot$	(1)	1.0×10^{16}	86
增长	$CH_3\cdot + C_2H_6 \longrightarrow CH_4 + C_2H_5\cdot$	(2)	3.16×10^8	10.8
	$C_2H_5\cdot \longrightarrow C_2H_4 + H\cdot$	(3)	3.98×10^{13}	38
	$H\cdot + C_2H_6 \longrightarrow H_2 + C_2H_5\cdot$	(4)	1.25×10^{11}	9.7
终止	$C_2H_5\cdot + C_2H_5\cdot \longrightarrow n-C_4H_{10}$	(5a)	2.511×10^{10}	0
	$C_2H_5\cdot + C_2H_5\cdot \longrightarrow C_2H_6 + C_2H_4$	(5b)		
生成丙烯	$C_2H_5\cdot + C_2H_4 \longrightarrow C_3H_6 + CH_3\cdot$	(6)	3.16×10^9	19
	$\left\{ \begin{array}{l} C_2H_5\cdot + C_2H_4 \rightleftharpoons 1-C_4H_9\cdot \\ 1-C_4H_9\cdot \longrightarrow 2-C_4H_9\cdot \\ 2-C_4H_9\cdot \longrightarrow C_3H_6 + CH_3\cdot \end{array} \right.$			
抑制	$H\cdot + C_2H_4 \longrightarrow C_2H_5\cdot$	(7)	5.0118×10^{10}	-0.8
			对于反应1和3，A的单位是秒 ⁻¹ ， 对于其它反应，A的单位是，克分子 ⁻¹ ·秒 ⁻¹	

图 CS-2.1 乙烷裂解的自由基机理[反应(5a)可略去，以生成产物量和综合速率常数 $k_5=1.15k_{5a}$ 表示⁽¹⁾。
以分压表示的速率方程可用R'T修正写出]

结论（适用于轻质烃的裂解）：

1. 快速升温对于分解生成乙烯的主反应比导致产生较高级烃和碳的其它各步反应有利。
2. 反应物分压低，有利于主反应生成乙烯，而不利干不需要的副反应。因此表明需要使用惰性气体，如蒸汽。
3. 短接触时间和活塞流可使不希望的副反应减少。

3. 热 力 学

对于这一些链式反应的联立平衡计算还没有什么结果，但在实用上我们可以认为在乙烷、乙烯、和氢之间存在一种表观平衡。事实上，对许多种纯的和混合的烃类原料，在接触时间适当的情况下，这种表观平衡式是能够建立的⁽⁵⁾。绘制在图1-9上的乙烷和乙烯的标准生成自由能表明；对于一个合理的转化率所需的温度约为1100°K(≈1500°F)左右。在此温度范围，表观反应热是高度吸热的（34.56千卡/克分子）。如表6-4所示，高度吸热和高活化能表现出有大的负绝热因数（-979）和负的产热势（-29.4）。

结论：

1. 反应要求在高温下供给大量热，所以需要使用以下类型的反应器。
 - (a) 直接火加热炉
 - (b) 砾石加热器

- (c) 流化床
- (d) 直接接触熔融铅
- (e) 自供热裂解
- (f) 蓄热炉 (交流换热炉)

能经受水蒸汽裂解所需高温的直接火加热炉所用管材的出现, 已经基本上淘汰了从(b)到(f)等类型反应器。后面这些反应器都是为了避免通过金属壁传热而发展起来的。不过, 当裂解较重的烃类时, 使用流化床可能具有优越性, 因为它可以很容易地把焦炭转变成有用的燃料气。

2. 由于反应结果摩尔数增加, 所以低压和惰性物的存在有利于获得较高的平衡转化率。蒸汽作为“惰性物”具有较大的优点, 因为它可以通过水煤气反应 ($C + H_2O \rightleftharpoons CO + H_2$) 清除积炭或抑制焦炭的生成。

4. 动力学

本实例讨论的应用超出特定反应类型的范围, 因为它有助于阐明三类数据应用到一个复杂反应系统, 例如具有自由基机理的反应系统。这三个方法如实例102A, 102B, 102C所示。

(1) 实例102A

正如在第一卷 276 页上所讨论的那样, 轻质烃热解的主要反应物消失的速率可以用一级反应速率方程式表示。产物分布作为关键反应物转化率的函数是由中间试验或设计规模生产厂获得的^[6], 并标绘于第一卷图10-15中。这些数据已拟合成表CS-2.1中的多项式。由于工业操作是在比较窄的温度与压力范围内进行的, 因此假定在某一窄范围内, 产物分布与温度和压力无关。这一假定在本方法中是最薄弱的环节, 因而设计条件必须处于与实验反应器的压力、温度和转化率相同的范围内。因此这个方法在研究设计变量时不允许有很大的自由度。不过此法确实使我们能够预计不同规模反应器的温度、压力和转化率的分

布, 从而提供一个合理的放大程序^[12]。

乙烷的一级反应速率常数可从第一卷第270页表10-4得到。

表 CS-2.1 产物分布经验方程式

$$n_2 = 16.7m_1 + 35m_2 + 52m_3 + 64m_4$$

$$n_3 = 1.0m_1 + 3.7m_2 + 6m_3 + 9m_4$$

$$n_4 = 2.143X_A$$

$$n_5 = 1.429X_A$$

$$n_6 = 16m_1 + 37m_2 + 56m_3 + 75m_4$$

$$n_7 = (\text{进料中乙烷的总重量减去组分1—6的重量}) / (C_5 \text{的分子量}) \text{ ①}$$

此处 n = 每100摩尔乙烷进料中所指组分的摩尔数。

X_A = 乙烷的转化率, 转化了的乙烷摩尔数/进料摩尔数, 2代表乙烯, 3代表甲烷, 4代表 C_3 , 5代表 C_4 , 6代表 H_2 , 7代表 C_5 。

$$m_1 = -104.17X_A(X_A - 0.4)(X_A - 0.6)(X_A - 0.8)$$

$$m_2 = 156.25X_A(X_A - 0.2)(X_A - 0.6)(X_A - 0.8)$$

$$m_3 = -104.17X_A(X_A - 0.2)(X_A - 0.4)(X_A - 0.8)$$

$$m_4 = 26.04X_A(X_A - 0.2)(X_A - 0.4)(X_A - 0.6)$$

根据图CS-2.2, 低出口压力范围(8-10磅/英寸²(表))和文献6中表的数据。

① 取为71.1。

$$k_c = 4.717 \times 10^{14} e^{-72240/R'T}, \text{秒}^{-1} \quad (\text{CS-2.1})$$

式中 $T = ^\circ\text{K}$ 或

$$k_p = \frac{k_c}{RT} = \frac{4.717 \times 10^{14}}{RT} e^{-130032/R'T}, \frac{\text{磅分子}}{(\text{大气压})(\text{英尺}^3)(\text{秒})} \quad (\text{CS-2.2})$$

式中 $T = ^\circ\text{R}$ 和 $R = 0.73$

(2) 实例102B

40年代中提出了用表观总反应的概念作为一种经验方法,以代替自由基反应机理^[7]。这些反应的化学计算式是根据实验所观察到的主要生成物选出的,而速率方程是用试差法获得的,这样,当应用逐段积分时,应能重复原来的实验结果。在第五章列举了解释复杂反应实验数据程序的背景材料。

在计算机使用以前,为了获得数据和把数据应用于设计上,用手算是很费力的,所以这种程序很少被人注意。不过随着计算机的出现,这一技术已成为设计这种类型反应器时最广泛应用的程序。如果通过实验获得足够的数据,就可能计算不同设计条件对反应产物分布和反应器尺寸的影响。这种计算的自由度就使我们有可能寻求最佳的设计基准。

曾经报导了乙烷热解的表观反应的若干机理图和速率表达式^[8,9]。表CS-2.2所示的机理图是为本实例而选的^[8];对于丙烷的热解已经报导了类似的数据^[10],但反应速率常数没有完全确定。

虽然反应式6生成碳,但还不能说明全部碳生成的原因。虽然有许多公司已将所掌握的

表 CS-2.2 表观反应机理图表和动力学—方案B⁽⁸⁾

1. $\text{C}_2\text{H}_6 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$	$r_1 = \frac{k_{p1}P}{F_T} \left[F_{\text{C}_2\text{H}_6} - \frac{F_{\text{C}_2\text{H}_4}F_{\text{H}_2}P}{K_{p1}F_T} \right]$
2. $\text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{CH}_4$	$r_2 = \frac{k_{p2}P}{F_T} \left[\frac{P}{F_T} F_{\text{C}_2\text{H}_4} \sqrt{F_{\text{C}_2\text{H}_4}F_{\text{H}_2}} - \frac{F_{\text{CH}_4}}{K_{p2}} \right]$
3. $\text{C}_2\text{H}_4 \longrightarrow 0.25\text{C}_4\text{H}_8 + 0.125\text{C}_4\text{H}_8 + 0.125\text{C}_4\text{H}_{10} + 0.125\text{H}_2$	$r_3 = 0.012r_1P$
4. $\text{C}_2\text{H}_4 \longrightarrow 0.333\text{C}_3\text{H}_6 + \text{H}_2$	$r_4 = \frac{k_{p4}P^2}{(F_T)^2} (F_{\text{C}_2\text{H}_4})^2$
5. $\text{C}_2\text{H}_4 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2$	$r_5 = \frac{k_{p5}P}{(F_T)^2} (F_{\text{C}_2\text{H}_4})^2$ (对压力来说为一级)
6. $\text{C}_2\text{H}_4 \longrightarrow 2\text{C} + 2\text{H}_2$	$r_6 = \frac{k_{p6}P^2}{(F_T)^2} (F_{\text{C}_2\text{H}_4})^2$
7. $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_2\text{H}_6 \longrightarrow 0.952\text{C}_3\text{H}_8 + 0.381\text{C}_3\text{H}_8 + 0.62\text{H}_2$	$r_7 = \frac{k_{p7}P}{F_T} \left[F_{\text{C}_2\text{H}_6} - \frac{F_{\text{C}_2\text{H}_4}F_{\text{H}_2}P}{K_{p1}F_T} \right]$
反应速率常数 ($T = ^\circ\text{K}$):	$k_{p1} = (3.59 \times 10^{14}/T) e^{-36556/T}$ ①
	$k_{p2} = 7.50 \times 10^7 e^{-29300/T}$
	$k_{p4} = 4.09 \times 10^9 e^{-35400/T}$
	$k_{p5} = 9.13 \times 10^7 e^{-30800/T}$
	$k_{p6} = 4.51 \times 10^4 e^{-24500/T}$
	$k_{p7} = 1.04 \times 10^{14} e^{-46200/T}$
k_{p1} 和 k_{p5} 的单位为 磅分子/英尺 ³ ·秒·大气压,所有其它的单位为 磅分子/英尺 ³ ·秒(大气压) ² 。	
平衡常数 ($T = ^\circ\text{K}$):	$K_{p1} = 3.31 \times 10^{-7} e^{0.014T}$
	$K_{p2} = 1.0$

① 已根据参考文献8中的图-2作了修正。 注:表内F为组分在单位时间内任何Z处的流量

有关特殊型式炉子的大量操作数据应用于取得专利的经验方程式,但准确计算积碳量的满意方法还未见有报导。建议避开已知会很快生成碳的条件,以代替采用这类数据^[8]。第一卷第267页所讨论的平衡趋近程度准则可用于这一目的,以提供一个保守的安全界限。如果已知总的炭生成速率方程,设计者就能计算出局部的积炭速率,正象他能应用类似前述经验速率方程计算其它产物的反应速率那样。这个可能性就使得设计者可以对反应炉管的某些部分考虑比较苛刻的条件,而这是按平衡趋近程度准则所不许可的。不过,看来碳生成的最准确的反应速率还需要一个完整的自由基机理,这个机理应包括碳生成的所有各主要步骤。

(3) 实例102C

本方案使用了图CS-2.1所示的自由基反应机理图。因为此图最接近实际情况,所以在理论上我们能在很大范围内研究操作变量。可是由于没有充分了解壁效应,特别是它对生成碳的影响,所以还存在着很多疑问。

5. 不同方案的一般设计条件和数据

(1) 进料组成和流量

计算基准 日产纯度为99摩尔%的乙烯270万磅。

产物	摩尔分率	分子量	(Y)(分子量)
CH ₄	0.006	16.04	0.096
C ₂ H ₆	0.004	30.07	0.120
C ₂ H ₄	0.99	28.05	27.770
	1.000		平均分子量=27.986

$$\frac{(2.7 \times 10^6 \text{ 磅/日})}{(24 \text{ 时/日})(27.986 \text{ 磅/磅分子})} = 4019.867 \quad \text{磅分子/时}$$

产品产量	C ₂ H ₄ : (4019.867)(0.99) = 3979.668	磅分子/时
	C ₂ H ₆ : (4019.867)(0.004) = 16.080	磅分子/时
	CH ₄ : (4019.867)(0.006) = 24.119	磅分子/时

所需要的进料量取决于回收系统的效率,最后还不得不将反应器的设计方案与回收系统的方案联系起来。为此目的,我们假定反应器的产物中乙烯的回收率为92%,并且从送去循环的同一气流中乙烷的回收率为92%。循环物是乙烷-乙烯精馏塔底的产物,其中约含1.5%乙烯和0.1% C₃。

采用单程转化率为60%。在下列物料衡算中,令裂解炉出料量为D,回收段循环物料量为R,新鲜进料量为F。要求生产的乙烯量为3979.668磅分子/时。

$$\text{在D中的乙烯} = \frac{3979.668}{0.92} = 4325.726 \text{ 磅分子/时}$$

$$\text{在F + R中的乙烷} = \frac{4325.726}{(0.6)(0.87)} = 8286.831 \quad (\text{以图10-13中查得选择性87\%为基础计算})$$

$$\text{D中的乙烷} = 8286.831 - 4325.726 = 3961.105$$

$$\text{R中的乙烷} = (3961.105)(0.92) = 3644.217$$

$$\text{R中的乙烯} = (3644.217) \left(\frac{0.015}{1 - 0.016} \right) = 55.552$$