

(美) 耶蒂什·特·夏著

气液固 反应器设计



轻工业出版社

气液固反应器设计

〔美〕耶蒂什·特·夏 著

萧明威 单溯复 译

袁宗虞 校

烃加工出版社

内 容 提 要

本书是化学反应工程方面专述气-液-固三相反应器的一本较出色的著作。作者在收集大量资料的基础上,介绍了三相反应器的分类及各类反应器的优缺点,重点论述模拟三相反应器性能的方法,深入浅出地评论了三相反应器的理论研究和设计过程,列举了大量有代表性的实例和数据。作者还详细介绍了模拟和设计三相反应器所必需掌握的流体动力学知识和传递方面的参数。可供从事化学反应工程研究和化工设计的工程技术人员阅读,也可供高等院校有关专业的高年级学生、研究生和教师参考。

GAS-LIQUID-SOLID REACTOR DESIGN

YATISH T. SHAH

McGraw-Hill Inc., 1979

气液固反应器设计

〔美〕耶蒂什·特·夏 著

萧明威 单洲复 译

袁宗虞 校

*

经加工出版社出版

北京京辉印刷厂排版印刷

新华书店北京发行所发行

*

787×1092毫米 16开本 16印张 410千字 印1-2330

1989年9月北京第1版 1989年9月北京第1次印刷

ISBN 7-80043-062-6/TQ·049 定价: 6.70元

前 言

多相反应器的分析和设计，目前可能是化学反应工程领域中，最广泛研究的课题。尽管两相反应器设计的课题（即气-固、气-液），在许多教科书中，已作了大量的评论，但有关三相反应器设计（即气-液-固）的类似论述还未有过。

三相操作唯一的全面论述文章是由 Ostergaard 发表的 (Adv. in Chem. Series, vol. 7, p. 71, 1968)。从此以后，有关这个课题的研究，已取得了很大的进展，也发表了许多有关三相反应器各个方面的研究文章 (Satterfield, C. N., AIChE J., vol. 21, p. 209, 1975; Goto, S., J. Levec and J. M. Smith, Catal. Rev. Sci. Eng., vol. 15, No. 2, p. 187, 1977; Charpentier, J. C., The Chem. Eng. J., vol. 11, p. 161, 1976; 等等)。本书试图提供一篇有关整个课题题材的更完整、更及时的评论。

三相反应器广泛应用于加氢工艺和氧化反应中。滴流床反应器已经广泛地用于渣油加氢脱硫、粗柴油加氢裂化以及许多氧化反应中。三相流化床反应器也在煤液化和费-托 (Fischer-Tropsch) 合成中使用。本书能最恰当地应用于上面提到的这几方面和与此类似的例子中。

本书分九章，第一章概述了气-液-固反应的大量实例，并简要讨论了工业气-液-固反应器的类型及其优缺点。第二、三、四章论述了模拟三相反应器性能的方法。第二章评价了用于三相反应器吸收率计算的薄膜和渗透理论。第三章描述了停留时间分布特性的各种方法，分析了各种三相反应器的微混模型。这两章所叙述的概念，对整个反应器的模拟是极其重要的。第四章举例说明了用于某些重要的中试和工业反应器的数学模型。第五章概述了实验室用的三相反应器的优缺点。

三相反应器的模拟和设计，需要一些流体动力学的知识（即流型、压降、各相的滞留量等等）和传递方面的参数（在每个相内的反混程度、气-液和液-固传质、流体-反应器壁的传热等等）。在过去的十年中，人们已经获得多方面的研究成果，增加了我们在这些领域中的技术诀窍。第六、七、八章对各种固定床反应器（即并流向流动、并流向上流动和逆流流动）在这些方面所报道的研究工作，提出了一个全面的评论。第九章对三相流化床反应器作了类似的评述。

本书主要是为工业研究人员和研究生编写的，以使他们在三相反应器设计上反映出最新水平。

耶蒂什·特·夏

1978.6.

目 录

前言

第一章 实用系统和工业反应器的类型	1
1-1 引言及气-液-固反应的类型	1
1-2 气-液-固反应器的重要设计参数	4
1-3 工业气-液-固反应器的类型	6
参考文献	12
第二章 对气-液和气-液-固反应的薄膜理论和渗透理论的研究	15
2-1 引言	15
2-2 气-液-固反应薄膜理论研究	17
2-3 传递阻力的估算方法	32
2-4 热效应	34
2-5 对今后研究工作的建议	35
符号说明	37
参考文献	38
第三章 反应器停留时间分布和宏观混合模型	42
3-1 引言	42
3-2 示踪剂	42
3-3 获得停留时间分布的方法	44
3-4 问题的范围	46
3-5 反应器的宏观混合模型	47
3-6 RTD和放大问题	63
3-7 对今后研究工作的建议	64
符号说明	68
参考文献	71
第四章 气-液-固反应器的数学模型	74
4-1 以接触效率为基础, 没有外界传质阻力的模型 (滴流床反应器模型)	74
4-2 基于停留时间分布的反应器特性	79
4-3 反应物既存在于液相中又存在于气相中的模型	79
4-4 非等温滴流床反应器模型	80
4-5 包括外传质效应的模型	88
4-6 三相淤浆反应器模型	91
4-7 填充鼓泡塔气-液反应器模型	93
4-8 总论	96
4-9 对今后研究工作的建议	97

41112

符号说明	98
参考文献	103
第五章 实验室反应器	105
5-1 引言	105
5-2 实验室气-液-固反应器	106
5-3 适合三相系统的气-固反应器	110
5-4 通常用于气-液反应的反应器, 可用于稀释的气-液-固淤浆中, 测定吸收速率	116
参考文献	121
第六章 流体并流向下流动固定床反应器的动力学	125
6-1 流型	125
6-2 压降	127
6-3 液体滞留量	132
6-4 径向和轴向气体及液体分布	138
6-5 有效催化剂润湿	140
6-6 轴向扩散	142
6-7 气-液传质	147
6-8 液-固传质	149
6-9 传热	152
符号说明	155
参考文献	158
第七章 流体并流向上流动固定床反应器的动力学	160
7-1 流型	160
7-2 压降	161
7-3 气体滞留量和液体滞留量	163
7-4 气相和液相中的轴向扩散	169
7-5 气-液相间传质	171
7-6 液-固传质	178
7-7 传热	180
符号说明	183
参考文献	186
第八章 流体逆向流动固定床反应器的动力学	187
8-1 流型	187
8-2 压降	187
8-3 气体滞留量和液体滞留量	188
8-4 气相和液相轴向扩散	190
8-5 润湿面积	197
8-6 气-液传质	197
8-7 液-固传质	200

8-8 传热	200
符号说明	202
参考文献	205
第九章 气体-液体-悬浮固体反应器的动力学	207
9-1 引言	207
9-2 流体动力学	207
9-3 气体、液体和固体滞留量	212
9-4 气、液、固相中的轴向扩散	221
9-5 气-液界面传质	224
9-6 液-固传质	232
9-7 淤浆塔中的器壁传质	237
9-8 传热	237
符号说明	242
参考文献	246
附录 本书出现的非法定计量单位与法定计量单位的换算系数表	249

第一章 实用系统和工业反应器的类型

1-1 引言及气-液-固反应的类型

在化工过程中,经常遇到有气体、液体和固体参与的反应。这种类型的反应最常发生于加氢处理过程中,人们对此过程中的氢、油相和催化剂之间的各种反应进行了研究。其它常见的三相催化反应有氧化反应和水合反应。有些三相反应,如煤液化,含有固体反应物。上述反应和其它许多与气-液-固相似的反应以及许多气-液反应,都在同时含有三相的容器或反应器内进行。本书主题即是这种气-液-固反应器的设计。

气-液-固反应器的正确选择,在一定程度上取决于反应的性质。气-液-固反应有三种类型。

I. 气体、液体、固体或是反应物或是产物的反应

Ⅰ. 固体作为催化剂的气-液-固反应

Ⅱ. 二个反应相,第三个是惰性相

A. 填充床中的气-液反应——固体传递动量,以得到较好的传递系数和接触。

B. 液相为惰性相的气-固反应——液体作为传热介质,或作为在催化剂表面各种反应物浓度的再分配剂。

C. 气体为惰性相的液-固反应——气体起搅拌作用。

第I种反应类型的例子有石灰乳浊液中二氧化碳的吸收和煤的热液化。第一个例子中,由于石灰乳浊液的碳化作用,生成碳酸钙;第二个例子中,在有氢和油存在的情况下,煤液化生成许多产物。以上和其它一些类似的例子见表1-1。

第Ⅱ种类型的气-液-固反应,在石油工业中最常见。加氢反应即是表征氢、油相中的一

表 1-1 所有三相或是反应物或是产物的气-液-固反应系统实例

编号	反 应 系 统	参 考 文 献
1	煤的热液化	42, 79, 113
2	酸性亚硫酸钙的生成(二氧化硫、水和石灰石), 反应生成亚硫酸氢钙, 用于制备亚硫酸纤维素	12, 31, 123, 124
3	悬浮和特殊类型的流化结晶工艺	129
4	碳化钙与水反应生成乙炔—— C_2H_2 解吸	60
5	在减压和过程中, 产生气体水合物——丙烷与海水生成一种固相	83
6	气体水合物或冰晶石熔化——气体与固体反应生成液体	83
7	Ca和Al的磷化物与水反应(磷化氢解吸)	62
8	白磷与沸腾的石灰悬浮液反应, 制备次磷酸钙(磷化氢、二磷化氢和氢解吸)	62
9	石灰乳浊液吸收 CO_2	56
10	活性炭的湿式氧化—— CO_2 解吸	19
11	在水的净化过程中, 悬浮的有机固体的生物氧化和光氧化	4, 100

表 1-2 固体为催化剂, 气体和液体为反应物或产物的气-液-固反应系统实例

编号	反 应 系 统	参 考 文 献
1	以铜离子为催化剂的亚硫酸钠水溶液氧化	24
2	用以氧化硅为载体的镍催化剂的芝麻油加氢	23
3	在悬浮30 μ m钨黑颗粒的水中, 环己环加氢	107
4	在含有钨黑、或以氧化铝为载体的钨催化剂浆液中, α -甲基苯乙烯加氢	37、88、96、107、110
5	用以氧化铝为载体的含2%Pt催化剂进行苯加氢(苯的环己烷稀溶液)	84、95
6	在烷烃油中, 用Raney镍颗粒进行乙烯加氢	70
7	SO ₂ 在润湿的碳上氧化	
8	用以氧化铝为载体的颗粒状钨催化剂的巴豆醛加氢	59、103、104
9	用a. H-丝光沸石(沸石)催化剂 b. 二氧化硅-氧化铝催化剂 c. 双功能催化剂	54 47、109 22、86
	二甲苯液相异构化	
10	发酵过程中的氧传递	117、118
11	在有酶(碳酸酐酶)存在的情况下, 用含水缓冲剂吸收CO ₂	116
12	在固定化酶系统中吸收氧	74
13	在含有活性炭的含水介质中吸收氧	81、87
14	煤的催化液化和液态煤的加工	42、79、113
15	用Raney镍催化剂的丙酮加氢	75
16	石油馏分的催化加氢裂化	20、36、51、53、102、114
17	用硅藻土载体组成的固体镍催化剂, 葡萄糖水溶液加氢生成山梨糖醇	8、10
18	通过以乙炔铜为载体的镍催化剂, 乙炔和甲醛在水溶液中反应, 生成2-丁烯-1,4-二醇和烯丙醇	14、52、99
19	润滑油馏分加氢脱氮	38
20	脂环烃润滑油馏分中芳香烃加氢	51
21	氧化镁悬浮液中吸收SO ₂	12、124
22	石油馏分加氢脱硫	13、35、50、55、57、82、92、101、119、120、121
23	用氧化钨催化剂, 在C ₁ ~nC ₄ 醇, 以及nC ₅ ~nC ₈ 链烯烃中, 1-辛炔和苯乙炔加氢	15
24	有机官能团加氢	5、46、125
25	用Raney镍催化剂的不饱和脂肪加氢	6
26	羧酸催化加氢生成醇 a. 己二醇水溶液还原生成1,6-己二醇 b. 反应混合物还原, 导致环己烷氧化, 生成1,6-己-二醇, 1,5-戊二醇, 和1,4-丁二醇	5
27	用钨酸钠催化剂丙烯氧化的含氧产物的转化	39
28	贵金属催化剂存在下, 在低温(10~20°C)下, 得到高收率(乙炔几乎完全加氢)和高选择性(只有少量丁二烯被加氢)的C ₄ 烃类加氢反应, 同样 a. 丁二烯选择性加氢 b. 在丙烯原料中, 甲基乙炔和丙二烯选择性加氢	72、73
29	加氢精制反应	77
30	粗柴油脱氮	77
31	苯乙炔和苯乙烯的催化加氢	78
32	用CuO·ZnO催化剂, 甲酸-水稀溶液氧化(132ppm.)	7、40
33	苯酚水溶液用氧化铜催化氧化	93
34	各种化合物和催化裂化轻燃料油的加氢脱氮	33
35	以亚铬酸铜为催化剂的醋酸氧化	76

续表

编号	反 应 系 统	参 考 文 献
36	环丙烷催化异构化	98
37	Ca和Al的磷化物与水反应(磷化氢解吸)	62
38	Pt或Pd催化剂存在下, 硝基化合物加氢(水解吸)	30
39	镍催化剂存在下, 羰基化合物加氢(水解吸)	39
40	乙炔铜-铋催化剂存在下, 含水甲醛与乙炔反应制丁炔二醇	11
41	用以氧化硅为载体的Ni-Cu-Mn催化剂, 含水丁炔二醇加氢制丁烯二醇	11
42	用亚铬酸铜催化剂, 丙烯腈转化为丙烯酰胺	80
43	在含有 $MnSO_4$ 催化剂的水溶液中, SO_2 氧化	27、43
44	在含有 $PdCl_2$ 催化剂的 $CuCl_2$ 溶液中, C_2H_4 氧化生成乙醛	17、49
45	对苯二甲酸与甲醇的液相酯化	2
46	钯催化剂存在下, 甲基亚油酸酯加氢	25
47	以硫酸钴为催化剂, 亚硫酸钠氧化	112
48	Raney镍催化剂存在下, 在水-乙醇溶剂中, 烯丙醇加氢	91
49	Raney镍催化剂存在下, 在乙醇溶剂中, 反式丁烯二酸(富马酸)加氢	91
50	用镍催化剂, 苯胺加氢生成环己胺	41
51	窄沸程汽油加氢脱硫	127
52	在活性炭存在下, 硫化物离子(硫化氢)氧化为硫代硫酸盐; 甲基硫醇氧化为二甲基二硫化物	18
53	在活性炭存在下, 硫化钠水溶液的氧化	1、115、122

种或几种组分(如硫、氮、矾、镍等等)和催化剂之间进行反应。本书主要讨论的是与这些反应有关的反应器设计。这类反应可能生成挥发性产物、不挥发性产物、或其混合物。表1-2列举了一些这类反应的重要实例。煤的催化液化也属于这种反应类型, 反应物(煤)和催化剂同时作为固相存在。

第Ⅲ种气-液-固反应类型, 三相中只有两相参与反应, 第三相为惰性相。这类反应可进一步分成三种情况。有些反应严格地说是气-液反应, 但常常是在填充床反应器中, 逆流条件下操作, 固体给予动量传递, 在气-液接触, 并在气-液界面有较好的传质。Danckwerts^[29]列举了一些这种类型的反应, 总结在表1-3和表1-4中。有些反应, 如费-托反应, 严格地说是气-固反应, 在这些反应中, 液体不参与反应, 而是作为传热介质, 或催化剂表面各种反应物浓度的再分配剂。因为液体的导热性比气体好, 所以在一些气-固反应中(如费-托反应), 采用一种惰性的、不挥发性液体(油类)作为除热介质, 防止催化剂过热。可逆反应在接近平衡时, 如果产物在液体中的可溶性比反应物大, 则引入惰性液相, 可显著地增加转化率。氧化钨催化剂存在下, 烯烃水合制醇, 就是一个典型的例子^[128]。这些反应能在单相流, 或者混合流中进行。在丙烯与异丙醇平衡情况下, 在两相系统中操作比单独在汽相中操作, 可获得更高的转化率, 这是由于过量的水存在下, 丙烯和异丙醇之间的溶解度不同。由于液体的存在, 产物在催化剂表面的浓度降低, 改变了反应物-产物之比, 使反应向有利的方向进行。在另一些反应中, 液体的存在, 可以重新分配催化剂表面的反应物浓度^[128, 129]、有些氧化反应也属三相反应, 如在钯和铂基催化剂存在下, 伯醇转化成相应酸式钠盐的反应(如乙醇空气氧化制醋酸)。表1-3总结了一些气-液-固催化反应实例。

表 1-3 只有两相参与反应, 第三相为惰性相的气-液-固反应系统实例

编号	反 应 系 统 ^①	参 考 文 献
1	在环己烷中, 乙烯或丙烯的聚合	89
2	烯烃催化水合反应: 低碳烯烃, 如乙烯、丙烯和丁烯 (高压和高水烯烃比), 在催化剂存在下水合	128
3	用悬浮在溶液中的高浓度Raney镍为催化剂, 进行乙烯加氢 $C_2H_4(g) + H_2(g) \rightarrow C_2H_6(g)$	16
4	费-托反应, 在固体催化剂存在下, CO与H ₂ 反应, 生成烃类、醇类、醛类、酮类和酸类的混合物, 它取决于操作条件和催化剂特性	9、16、28、32、44、58、 64、65、66、67、68、69、 85、105
5	烯烃催化氧化, 在以硅胶为载体的氧化银存在下进行烯烃氧化, 生成环氧化物, 如环氧乙烷和高碳烯烃氧化物——此方法也适用于其它有机物的氧化过程	93、108
6	在“清洗油”存在下, 二烯烃催化加氢, 生成单烯烃和饱和烃 二烯烃 → 单烯烃 → 饱和烃	111
7	环丙烷的异构化	126
8	巴豆醛加氢	103、104
9	在水净化厂中砂滤器的净化——气体是惰性的, 提供搅拌和混合	45
10	填充床中, 固体为惰性的气-液反应, 如 a. 从各种物流中除去微量H ₂ S b. 从各种物流中除去微量SO ₂ c. 在含水H ₂ SO ₄ 及芳香物中吸收SO ₂ , 供磺化 d. 在水和含水碱溶液中吸收亚硝气NO _x e. 在含水碱溶液中, 吸收微量COCl ₂ f. 在含水NaOCl或H ₂ SO ₄ 中吸收, 除去C ₂ H ₂ 中的磷化氢	3、29、90、106

①其它反应列在参考文献3、29、90、106及表1-4中, 反应1~6中, 液相是作为传热介质。

1-2 气-液-固反应器的重要设计参数

要合理地设计气-液-固反应器并建立模型, 需要估算各种传递参数 (动量、质量和热量), 动力学参数, 以及混合参数。特别需要下列一些参数。

1-2-1 流动状态和流动均匀性的知识

反应器内的混合特性和传递过程, 关键取决于主要的流动状态。流动状态主要取决于气相和液相的流速 (三相流化床中还有固相) 和它们的相对流向 (并流向上流动, 并流向下流动, 或逆流), 填充物的性质、大小和状态, 流体的特性及气体、液体分配器性质。在三相流化床反应器中, 流动状态还取决于固体浓度, 及反应器长度和直径。

反应器放大时, 流动状态起很重要的作用。如果要使实验室反应器取得的数据应用到工业反应器中, 则这两种反应器的流动状态应该相同。第六至第八章, 介绍了各种固定床的流动状态。

流动均匀性对于数据的重复性是很重要的。在工业反应器中, 难于获得均匀的气体分布。气体的不均匀分布, 能引起沟流或旁路, 不利于反应器的操作。此外, 这些不均匀性对传递和混合过程的影响难以估算。在小型反应器中, 低流速将产生不均匀的流动, 但在反应器前面加一只缓冲器, 就能得到均匀的流动。流动不均匀性对反应器的停留时间分布, 及反应器操作的影响, 将在第三、第四章中讨论。

1-2-2 压降

因为泵输送费用占总操作费用的比重较大，因此，通过反应器的压降就成为一个重要参数。如第六至第九章所述，利用质量传递和动量传递过程的相似性，各种传递变量，如气-液和液-固传质系数，可与压降相关连。值得注意的是，压降大会使反应器中反应气体分压产生不良的变化。

1-2-3 各个相的滞留量

在反应器特性中，滞留量是很重要的一個参数，如在实验室滴流床反应器中，液体滞留量对表观反应动力学特性起重要的作用；当均相反应和催化反应同时发生时，液体滞留量对测定均相反应和催化反应的相对速率起很重要的作用；对于三相流化床反应器，特别是固相为反应物时，固相滞留量对反应速率起很重要的作用；当然，有气态反应物参与反应时，气体滞留量总是对反应器特性起着重要的作用。

一个相的滞留量，一般定义为单位反应器容积中，该相的容积。但对固定床反应器来说，气体和液体的滞留量，通常根据反应器的空隙容积来定义。在固定床反应器中，液体滞留量，有时气体滞留量，又分成两部分：动态滞留量，这主要取决于气体流速、液体流速、流体性质以及填充物的性质；以及静态滞留量，这主要取决于填料性质（如填料孔隙度）和流体特性。各个相的滞留量和各种三相反应器装置变量间的关系，将在第六至第九章中讨论。

1-2-4 停留时间分布和轴向混合

在流素通过反应器时，各流素之间发生微量和常量两种传质。对常量混合过程，用各个流素的停留时间分布来表示其特性，通常认为只有常量混合对反应器特性有重要的影响。在三相反应器中，要分别测定每个流动相的停留时间分布，一般可用示踪技术来测定。反应器操作必须要注意停留时间分布的作用。第三章讨论了各种宏观混合模型，通常用它来关联三相反应器中各个相的停留时间分布。

1-2-5 气-液传质和传热

气-液传质对反应器特性的影响，取决于反应系统的性质和反应器中的流动条件。气-液传质系数和气-液界面面积，是表征气-液传质的两个重要参数，这两个参数取决于流动条件、固体填料的性质和状态。在第六至第九章中，讨论了气-液传质系数、气-液界面面积和各种类型反应器系统条件的关系。

估算气-液传质速率，需要有吸收物的溶解度、解吸物的溶解度及溶解度随温度变化的知识（即溶解热的知识）。在有些反应中，如加氢裂化，液体大量汽化，因此，为获得加氢裂化装置中的热平衡，就需估算是温度和压力的函数的油汽化热。对一个给定的反应系统，如果从文献中查不到它的溶解度、溶解热和汽化热数据，则应该用实验方法求得。

1-2-6 液-固传质和传热

像气-液传质一样，液-固传质系数和界面面积，是表征液-固传质特征的两个重要参数。第六至第九章将讨论在各种条件下，估算这些参数的各种相互关系。液-固传质对反应器的

重要性，还是取决于反应特性和流动条件。

在三相反应器的液-固传热系数方面，工作做得很少。在很多工业条件下，往往假定液体温度与邻接的固体颗粒温度相等。

1-2-7 颗粒内部的传质和传热

Satterfield^[64]提出的方法，考虑了颗粒内部传质阻力和传热阻力对有效反应速率的影响，可适用于三相反应器，这里不再重复。阻力的影响程度，取决于反应特性和催化剂性质。应该注意到，与气-固或液-固反应不同，当催化剂颗粒的微孔同时被气相与液相充满时，气-液-固反应器变得很复杂。在这种情况下，根据静态滞留量和催化剂总有效孔容，就能估算催化剂中气相和液相的总传质阻力和传热阻力。

1-2-8 器壁传热

人们对固定床反应器中气-液流动时，流体-器壁间传热情况了解甚少。但对反应物并流向下流过固定床反应器的特殊情况，人们进行了一些研究，这将在第六章中介绍。三相流化床中，淤浆与反应器壁之间传热速率的研究已有过报道，表示传热速率特性的是淤浆和反应器壁之间的对流换热系数。在第九章中，将对三相淤浆反应器传热系数的一些相互关系进行讨论。

1-2-9 本征动力学

对于大多数反应系统，可用幂函数表达式或用Langmuir-Hinshelwood模型，来表达本征动力学。本征动力学应包括详尽的反应机理，和与每一步机理有关的动力学表达式和反应热。对于催化反应，必须要有催化剂失活的知识。第二章讨论了描述气-液反应及气-液-固反应机理的薄膜模型和渗透模型。第四章简单地讨论了加氢脱硫过程催化剂失活的几个模型。

1-3 工业气-液-固反应器的类型

工业上采用的气-液-固反应器，主要分成两种类型，即固体固定型和固体悬浮型（流化床）。虽然固体状态的选择，主要取决于反应系统的性质，但对同一反应系统（如煤液化），往往对固定床和流化床，都进行试验。

1-3-1 固定床气-液-固反应器

固定床气-液-固反应器，大体上能用三种方式操作，随气流和液流的方向而定（见图1-1）。气体和液体能并流向下流动，并流向上流动，或逆向流动（通常是液体向下流动，气流向上流动）。在每种流动条件下，流体动力学、传质和传热条件是不同的，表1-4A列出了这类反应器的应用实例。

滴流床反应器是应用得最广泛的三相反应器之一，这种反应器，对加氢过程特别有利。在滴流床反应器中，液流向下流动，以一种很薄的液膜形式通过填料，而连续气相以并流或逆流的形式，在填料间流动。正常的操作方式是气流和液流并流向下流动。在工业用加氢反应器中，液速最低为3m/h（在标准温度和压力下，相应的气速为542.5~2,712.7m/h），

最高为91.4m/h（在标准温度和压力下，相应的气速为16300~81075m/h）。这样的速度范围，比实验室加氢滴流床反应器所用的速度高一个数量级。

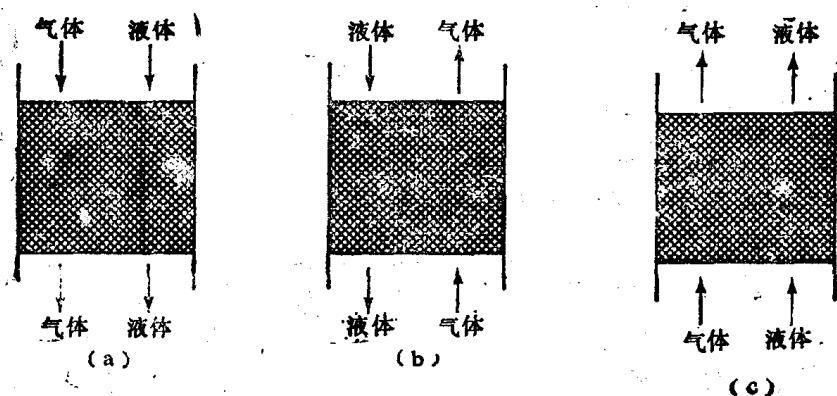


图 1-1 固定床气-液-固反应器类型

(a) 流体并流向下流动固定床；(b) 流体逆向流动固定床；(c) 流体并流向上流动固定床

表 1-4 实 例

A. 固定床反应器

1. 滴流床反应器

- a. 催化加氢脱硫
- b. 催化加氢裂化
- c. 催化加氢精制
- d. 催化加氢如二烯烃加氢，各种石油馏分加氢，润滑油加氢，硝基化合物、胺基化合物、羧酸、苯、 α -甲基苯乙烯的加氢
- e. 酸式亚硫酸钙制备——Jenssen塔操作
- f. 合成丁炔二醇
- g. 山梨糖醇制备
- h. 甲酸在水中氧化
- i. 二氧化硫在活性炭浆中氧化
- j. 苯胺加氢制环己烷

2. 流体并流向上流动反应器

- a. 煤液化(SYNTHOIL反应器)
- b. 费-托(Fischer-Tropsch)反应
- c. 苯乙炔和苯乙烯选择性加氢
- d. 催化加氢脱硫

3. 分段床反应器

- a. 煤液化(Gulf方法)
- b. 发酵反应

B. 气体-液体-悬浮固体反应器

1. 淤浆或流化床反应器

- a. 酸式亚硫酸钙的制备——流化床反应器
- b. 羧酸催化加氢——淤浆反应器
- c. 费-托(Fischer-Tropsch)反应——淤浆反应器
- d. 烯烃催化氧化——淤浆反应器
- e. 烯烃催化水合——淤浆反应器
- f. 乙烯聚合——淤浆反应器
- g. 水处理厂中砂滤器的净化——流化床反应器
- h. 流化结晶过程
- i. 煤液化(H-COAL法, SRC法)——流化床反应器

- j. 用悬浮的石灰石颗粒吸收 SO_2 ——淤浆反应器
- k. 用沸腾淤浆石灰处理白磷, 制备磷酸氢钙
- l. 液相二甲苯异构化——淤浆反应器
- m. α -甲基苯乙烯催化加氢
- n. 亚硫酸钠催化氧化
- 2. 带搅拌的淤浆反应器
 - a. 不饱和脂肪和油脂的催化加氢
 - b. ZnCl_2 催化剂存在下, HCl 与 CH_3OH 反应
 - c. 丙酮加氢

滴流床反应器的优缺点列于表 1-5。工业滴流床反应器是在活塞流条件下操作, 使催化剂充分地润湿, 因此, 在单个反应器中, 可获得高转化率。滴流床反应器的液固比 (或液体滞留量) 很小, 因而使均相反应的影响降至最小, 这一点对加氢脱硫反应是很重要的, 因为, 液体滞留量小, 最大限度地降低了油的热裂化或加氢裂化。在气-液-固操作过程中, 气-液介面和液-固介面的传质 (或传热) 阻力, 都很重要, 应予以分别处理。由于滴流床反应器中液膜很薄, 故这两种阻力能结合起来, 使总的液膜阻力比其它类型的气-液-固操作要小。滴流床通常是在流体并流向下流动的条件下操作, 故无液泛问题。滴流操作产生的压降比鼓泡流操作 (流体并流向上流动或逆向流动) 低, 这使反应器中气体反应物的分压均匀 (如加氢过程中的氢气)。在整个反应器内, 保证催化剂表面有富氢条件是很重要的, 众所周知, 催化剂表面氢量不足, 会引起催化剂很快地失活。

表 1-5 滴流床反应器的优缺点

优点:

1. 流动型式接近于活塞流, 在单个反应器中, 可得到高转化率
2. 液-固比小, 如有均相副反应, 可使它降至最小
3. 液流像一层膜, 因此, 气态反应物扩散到催化剂表面的阻力很小
4. 无液泛问题, 压降比流体并流向上流动反应器及逆流反应器低
5. 如果温升明显, 可以通过循环液体产品, 或从反应器侧面加入“骤冷剂”来控制。由于液体的循环, 使反应器性能更象连续搅拌槽反应器。因此, 需要高转化率时, 不采取液体产品循环
6. 能像部分或完全汽相反应器一样操作, 与反应物汽化有关的能耗, 降至最低
7. 压降较小, 整个反应器内, 反应物分压基本一致
8. 在工业反应器中, 气体和液体分布均匀, 液体能均匀而充分地润湿催化剂

缺点:

1. 热量的径向混合不好
2. 流速低时, 流动可能分布不均匀, 如沟流、旁路, 可能使催化剂润湿不完善, 不利于反应器的操作
3. 催化剂颗粒不能很小, 颗粒内扩散效应显著, 催化剂毛细孔口堵塞, 能引起迅速失活

滴流床反应器能按部分或完全汽相反应器操作, 能使与反应物汽化有关的能耗降至最低。在加氢裂化反应、巴豆醛加氢和环丙烷异构化反应中, 催化剂表面处于混合流状态。当滴流床反应器中温升明显时 (如加氢脱硫反应和加氢裂化反应), 可在沿反应器长度方向, 引入一股或多股“骤冷流体” (一般用氢), 能很容易地控制温升。

滴流床反应器的主要缺点是, 在大型反应器中, 热量的径向混合不好, 从而引起催化剂局部过热, 产生有害的影响, 造成催化剂迅速失活, 并使液膜过量汽化。在滴流床反应器中, 催化剂颗粒不能太小, 否则它会产生很大的起始压降, 并随着催化剂的老化, 加速压降的升高。而大颗粒催化剂, 会产生明显的颗粒内扩散效应, 如加氢脱硫过程中, 催化剂毛细

孔口堵塞，将引起催化剂迅速失活。滴流床反应器在低流速下操作，引起流动分布不均匀，如沟流、旁路，可能引起催化剂润湿不完善，不利于反应器操作。

对于表1-4A列出的一些反应，固定床反应器是在流体并流向上流动的状态下操作。与滴流状态不同，这种操作类型，一般用鼓泡流（在低流速和低气速下）和脉动流（在高气速下）状态来表征，通常，在鼓泡流状态下操作。在SYNTHOIL煤液化工艺中，脉动流和喷淋流两种状态都采用。因此，固体反应物（煤）不会堵塞反应器。在鼓泡流中，气体是分散相，液体是连续相。在脉动流中，气体和流体脉动通过反应器。在喷淋流状态，气体为连续相，液体为分散相。

表1-6为流体并流向上流动和流体并流向下流动反应器的比较。通过比较可以看出，在同样的流动条件下，流体向上流动反应器的混合情况，比流体向下流动反应器更好（在径向和轴向两方面），气液传质系数大，液体滞留量大，液体分布好，液体和固体间的传热好，固体颗粒浓度低，固体堵塞较少（如煤液化），有时催化剂寿命更长。可是与流体向下流动反应器相比，压降较高（反应物的总压和分压），转化率较低（由于轴向混合），均相反应和颗粒内扩散效应较多。在流体并流向下流动操作中，不会产生液泛，可是在流体向上流动的操作中，却可能产生液泛。

表 1-6 流体并流向上流动固定床反应器与流体并流向下流动固定床反应器的比较

1. 流体向上流动反应器压降较大
2. 流体向上流动反应器混合较好，传热好，但是轴向混合大，因此反应物转化率低
3. 流体向上流动反应器在低流速时，性能与鼓泡塔一样，即气体为分散相，液体为连续相，流体向下流动滴流床操作中，气体为连续相，而液体像一层薄膜
4. 流体向上流动反应器压降大，使反应物分压沿反应器长度方向，明显下降
5. 在相似的流动条件下，流体向上流动操作比流体向下流动操作，能获得更高的气-液传质系数
6. 流体向上流动反应器中，液体滞留量大、液-固比高。滞留量大，将使气态反应物传递到催化剂表面时，受到较大的液相阻力，液-固比高，对均相反应起较重要的作用
7. 流体向上流动反应器，在低流速时，将提供很好的液体分布。在相似的操作条件下，其特性较流体向下流动反应器好
8. 如果反应迅速，放热量大，则在流体向上流动反应器中，液-固间的传热更为有效
9. 流体向上流动反应器，必须用适当的机械方法，把催化剂保持固定不动，否则床层会流体化。流体向下流动反应器，靠流动使催化剂紧紧地固定不动，这可能会引起硬度低的催化剂颗粒粘合
10. 流体向上流动反应器比流体向下流动反应器，催化剂微孔易于完全被液体充满，与只有部分被液体充满时相比，催化剂效率系数降低
11. 在流体向上流动反应器中，催化剂受液体较好冲刷，有时可使催化剂较好老化，如果采用固体反应物（如煤液化），则与流体向下流动反应器相比，流体向上流动反应器不易引起固体堵塞
12. 流体向上流动反应器，可能会产生液泛

逆流固定床操作，常用于气-液反应，而不用于气-液-固反应。Danckwerts 提出了使用这种反应器进行反应的实例^[29]。表1-7为气-液-固（催化剂）固定床反应器与气-液-固（惰性相）固定床反应器之间的比较。填充床气-液反应器与气-液-固催化反应器之间的主要差别是：所用填料的性质和大小以及气流和液流速率条件不同。填充床气-液反应器使用无孔隙、大粒径填料，因此能在高气速和高流速下操作，而没有太大的压降。另外，所用填料的外形也设计成具有较大的气-液界面面积的。填充床气-液反应器，常常在接近液泛的条件下操作。

近年来，分段固定床已应用了很多场合，图1-2列出了几个特殊类型的分段固定床反应器。虽然，图中只示出气体和液体并流向上流动，原则上，它们也能以并流向下或是逆流的

形式流动。图 1-2(a) 的分段床反应器，有各种不同的混合区域，并已结合气-液反应对它进行了研究。图 1-2(b) 和 (c) 所示的分段床反应器，用于煤的催化液化^[21]。这些构型只允许三相反应器在催化剂床没有堵塞的情况下操作。反应器的空域象一个混合良好的塔。为了有效地使用催化剂（装在垂直吊篮中），希望在催化剂篮中，有较好的径向混合。在塔的空域内进行剧烈搅动，可获得好的径向混合。显然，为了有效地应用催化剂表面积，网篮的尺寸（直径）不应太大。

表 1-7 气-液-固(催化剂)固定床反应器与气-液-固(惰性相)固定床反应器的比较

1. 气-液-固催化剂(GLSC)反应器中，气体和液体一般为并流流动；在吸收塔气-液-固惰性相(GSLI)中，气-液反应常常在逆流条件下操作
2. 在GSLI反应器中，固体的作用是提供动量传递，使气-液之间产生较好的接触
3. 除了供煤液化用的SYNTHOIL反应器外，GSLI与GLSC(尤其是滴流床)反应器比较，常常在很高的气速和液速（接近溢流）下操作
4. 为了得到高流速，供GSLI反应器用的填料，要比GLSC反应器用的大。GLSC反应器中的催化剂是多孔的，并且要尽可能避免颗粒内扩散影响，而GSLI反应器的填料是无孔的。在催化剂微孔中的液体滞留量（通常称为静态滞留量），可显著地影响反应器的总液体滞留量，而且也影响液相停留时间分布，及GLSC反应器中的返混
5. GLSC反应器中催化剂颗粒的润湿特性，与GSLI反应器中填料的润湿特性有很大的差异。

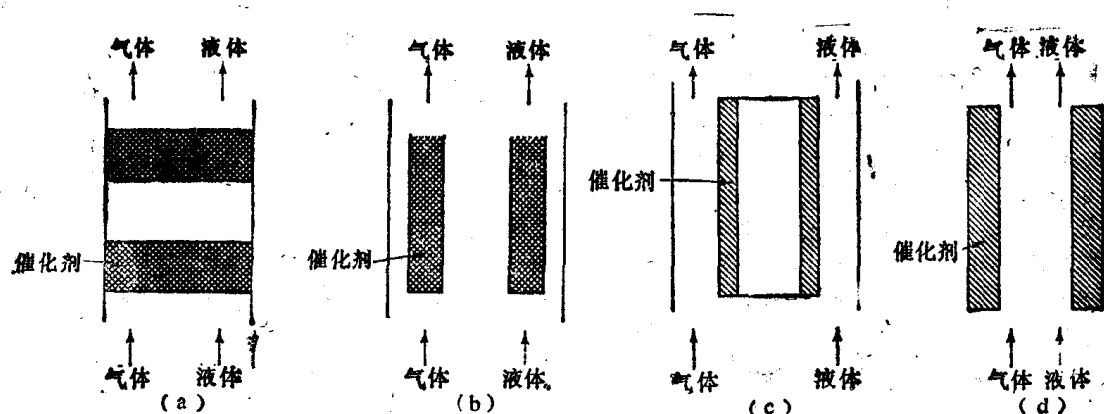


图 1-2 各种型式分段固定床气-液-固反应器

(a) 卧式分段床；(b) 垂直分段床；(c) 环形分段床；(d) 催化剂浸渍在器壁上

分段床反应器的液-固（催化剂）比，可以有更大的灵活性。因此，在均相和非均相反应都可能发生时，分段床反应器的均相和非均相反应速率可以有较大的变化范围。然而，液体滞留量太大，将阻止气体反应物传递到催化剂表面。

如果反应只需要很低的催化活性和充分的混合，则使用图 1-2(d) 所示的分段床反应器型式是很好的。这种反应器有很好的传热特性，故用于强放热反应。如果可能的话，这种反应器将容许更多的均相反应存在。表 1-8 为分段床反应器的一些优缺点。

表 1-8 分段床反应器的优缺点

1. 反应器的混合特性允许有较大灵活性
2. 垂直分段床反应器，三个相传递不会堵塞反应器
3. 液-固(催化剂)比有较大的灵活性。当均相和非均相反应都可能发生时，它允许均相和非均相反应速率在较大范围内变化
4. 液-固比大，会产生更多的均相反应，这是所不希望有的。液体滞留量大，增加了气体传递到催化剂表面的阻力
5. 如果装催化剂的篮子很大，而且垂直悬挂，则篮子内液体分布和混合不好