

苏联 德·伊·奥罗契柯著

液体燃料綜合过程 理論基礎

下 册

石油工業出版社

內 容 提 要

本書接上冊敘述了人造液體燃料生產方面諸化學過程的控制原則。

書中介紹了反應設備的熱交換流程，熱載劑及冷卻劑的採用，反應設備的結構特點及流程，反應設備的操作效率；還特別着重地闡述雙分子反應、可逆反應及複雜反應的控制以及切換-循環過程反應設備的操作。

本書供石油工業設計機構的工程師、技術員、高等學校的師生及科學工作者應用，也可供有關反應設備和化學動力學方面的工程技術人員參考。

Д. И. ОРОЧКО

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ВЕДЕНИЯ
СИНТЕЗОВ ЖИДКИХ ТОПЛИВ

根據蘇聯國立石油燃料科技書籍出版社

1951年列寧格勒版翻譯

統一書號：15037·33

液體燃料綜合過程理論基礎

下 冊

施 俠譯 楊光華校訂

*

石油工業出版社出版（地址：北京六鋪炕石油工業部十号楼）

北京市書刊出版營業證可証出字第083号

北京市印刷一厂排印 新華書店發行

*

850×1169 $\frac{1}{2}$ 開本 * 印張8 $\frac{1}{2}$ * 163千字 * 印1—3,100册

1956年7月北京第1版第1次印刷

定價(10)1.50元

目 錄

第二篇 反应設備的热工特性及其構造特性

第三章 反应設備中之換热方案、冷却剂及热

载体279

§ 1. 对热载体之要求279

§ 2. 反应設備中採用的換热原則279

1. 直流式反应設備中換热方案及換热条件之特点279

2. 反应区內的連續換热285

3. 固态热载体之应用286

4. 反应設備中之分段換热292

5. 混合式热载体294

§ 3. 選擇換热方案及热载体的基本原則300

第四章 反应設備的式样及其構造特性301

§ 1. 反应設備的構造分类301

§ 2. 關於評價反应設備構造的原則311

§ 3. 絕热式反应設備312

1. 無內保护層的單層構造312

2. 具有內保护層的反应設備以及多層式反应設備的結構321

§ 4. 多变反应設備324

1. 用階式(分段)換热的系統324

2. 連續換热之反应設備325

§ 5. 切换-循环过程反应設備及使用固态热载体 的反应設備的特
殊構造337

§ 6. 關於合理地增高設備中压力的問題340

§ 7. 反应塔結構的一般評價346

第三篇 工業过程的控制原則

第五章 反应設備的工作效率349

§ 1. 關於評價反应設備工藝效率的标准問題349

§ 2. 放热过程反应设备的工作效率	351
1. 均相及非均相催化过程	351
2. 絕热式反应设备	352
3. 使用階式控制的多变操作法	361
4. 反应区内連續換热的多变设备	373
5. 复雜多变系統	337
6. 高度放热变化的特征	391
§ 3. 吸热过程反应设备的操作效率	394
1. 吸热反应的主要特点	394
2. 絕热系統	395
3. 均相过程中絕热塔之操作	398
4. 多段式多变系統	402
5. 催化过程連續換热式多变系統	405
6. 热变化所用的多变设备	408
7. 热过程的复雜多变系統	423
8. 使用固体热載体的多变设备	428
§ 4. 双分子过程、可逆过程以及复雜过程的控制	434
1. 在双分子过程中原料濃度間的比例問題	434
2. 可逆过程的补充条件	436
3. 操作条件对复雜过程目的產物間比例的影响	437
4. 关于未轉变原料的循环問題	442
§ 5. 关于循环-切换过程反应设备的操作	444
1. 交替諸过程的結合及其控制原則	444
2. 催化剂再生的特点	449
3. 新式工業化循环-切换过程的主要特性	453
§ 6. 多相过程的反应设备	457
§ 7. 关于不同条件下各式反应设备的適用問題	468
1. 关于工業上应用控制过程的各种方法的可能性 問題	468
2. 具有不同机理諸过程的反应器	470

第六章 關於反应設備的式样及其控制原則的选用	
問題	472
§ 1. 關於选定反应設備的式样及其計算所需的最少原始資料	472
§ 2. 实验数据的可用性以及过渡系数	474
§ 3. 關於催化剂的活性及穩定性的測定	477
§ 4. 關於反应設備的結構以及原理流程的选擇問題	480
§ 5. 關於計算复雜反应設備的某些特点	484
結論	487
符号、特殊記号及标号	490
文献	497

第二篇 反应設備的热工特性 及其構造特性

第三章 反应設備中之換热方案、冷却剂及热載体

§ 1. 对热載剂的要求

用以調節反应設備中温度条件的冷却剂及热載体，首先应在过程操作条件下，化学上是完全穩定的，不產生積沉物，不引起設備的腐蝕且易於沿管綫輸送。除此之外，它們应具有高的比热，当其在沸騰状态下应用时，則应具备大的汽化潛热。

因此，用作低温过程的热載剂，可为未达沸騰状态的各种液体、凝縮蒸汽及其他物質。在 $260-360^{\circ}\text{C}$ 之中温作業中，可採用化学上最穩定的化合物(在較高的压力下操作)。在更为嚴厉的条件下(即 $t > 350^{\circ}\text{C}$)，採用惰性气体，其中包括烟道气、熔鹽及固态热載体。表 19 中列有应用最廣的热載剂及其性質与应用条件。

在热效应較小的放热变化中，常採用原料混合物或某一反应組分以排除釋出的热量。

此处不去列述此种冷却剂，因为为此必須討論許多种不同的过程，但应指出，有一种方案是採用混合式換热法，冷却組分分批導入以同时使反应向我們所希望的方向進行(見第二章 §6 之 4)。

§ 2. 反应設備中採用的換热原則

1. 直流式反应器中換热方案及換热条件之特点

在討論用以控制过程条件的某些热載剂是否適用問題以

前，應該先決定反應區內許可的溫度波動範圍，並選定與反應混合物進行換熱的方案。

反應系統中之主要冷卻劑及熱載體

表 19

熱載劑之名稱	反應器中操作溫度 之許可極限，°C	在循環熱載劑系統 中壓力之許可極限 絕對壓力
氮	自-35至+10	真空或5以下
丙烷	自-10至+10	2.2—6.0
異丁烷	自 1 至+10	2.4—3.1
水及飽和水蒸汽	自 30至 232	1—32
瓦斯油(得自含臘石油)	自 200至 300	1
聯苯[284]	260—350	1—6
氧芴[284]	260—350	1—5.5
陀烏荖尔米特“A”：75%二苯 醚及25%聯苯[284,285,286]	260—350	1—5.5
矽酐 DC-701[287]	320及以上	1.0及以上
水銀①	320—500	自1至5.7
熔鹽 HTS:40%NaNO ₂ ，7% NaNO ₃ 及53%KNO ₃ [288]	143—540②	1
烟道氣	420—1000③	1
熔融鋁鎂或矽酸鋁	不限(1500以下)	4.5以下
催化劑-熱載體(矽酸鋁或 其他)	400—580及以上	1.5—30

如前所述，在工業實踐中應用二種原則上不同的換熱方法：

- (1) 連續式，直接在反應區中換熱；
- (2) 分段式，在特設之段間管式換熱器中，或採用與熱載

①工業上不將水銀用作熱載體；只有在極其特殊的場合下才採用之。

②極限溫度 540°C 系根據文獻記載的數據[288]；實際上採用熔鹽時，其受熱溫度不超過 480—500°C。

③當操作溫度在 520—1000°C 之範圍內時，必須採用耐熱合金；在 420—520°C 間可用低合金鋼；作業在 420°C 以下時可用碳鋼。

剂相混的方法間歇地排除或導入热量。

为闡明起见，表20中列有应用最廣的發动机燃料綜合过程中換热设备的特性及其操作条件。

反应区内温度呈曲綫分佈，而温度自一种数值轉为另一种数值时比較平穩，这是連續換热的特征。在分段式換热方案中，温度的改变永远具有折綫特性，沿反应混合物的流动方向，其波动的振幅單調地漸次变小。

几乎所有过程的速度顯著不均，反应物沿途所釋出或吸收的热量也顯著不均，因此很难实现反应区内之理想換热，所以在大多数場合下，不可避免地温度的改变呈曲綫形狀。

圖 69 及圖 70 列有烯烴加氫过程及环烷基汽油臨氫改質过程現有关系的实例。在最簡單的場合下，釋出的或吸收的反应热与所达之轉变率成正比例(圖 69)。在平行及順次反应中，关系便趨复雜，而在轉变率最高的反应区中甚至反应热自負值

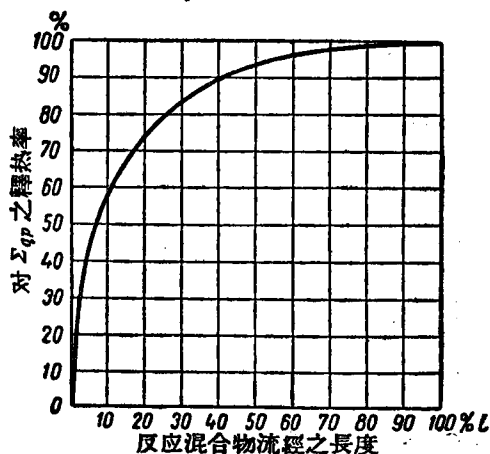


圖 69 汽油(含烯烴93.5%)加氫时釋出的热量
註: 过程以(2.1.60)式表示, 其 $\beta=1$; $y_0=0.065$, 規定轉变率 $y=0.986$ 。曲綫繪制时 $t=\text{常数}$ 。

各种过程反应設

序 号 №	过 程 名 程	每單位轉变原料之热效 应, 仟卡/公斤
1	2	3
	(一) 热过程	
1	高压下瓦斯油之热裂化	自-70至-250
2	里格罗因的改質	—
3	煤油馏分之高温热解	自-400至-500
4	異丁烷之煙化(新己烷之合成)	—
5	烯烴之叠合	+550以下
	(二) 催化过程	
6	烏特利式催化裂化(固定床):	
	(1) 运轉	自-50至-130
	(2) 再生	+8000
7	TCC式催化裂化:	
	(1) 反应噐	自-50至-130
	(2) 再生噐	+8000
8	流化床催化裂化:	
	(1) 反应噐	自-50至-130
	(2) 再生噐	+8000
9	臨氫改質及 DHD:	
	(1) 运轉	自-60至-180
	(2) 再生	+8000
10	正丁烷脫氫成丁二烯	-1000
11	烯烴之非選擇性叠合	約+550
12	異丁烯之選擇性叠合	約+500
13	異辛烯之加氫	+245以下
14	苯与丙烯之煙化	—
15	異丁烷与烯烴之煙化	約+250
16	乙醇之硫酸合成(制造噐基硫酸酯)	—
17	甲烷之轉化	—
18	CO之轉化	—
19	自 CO 及 H ₂ 合成噐类	+300③
20	甲醇及異丁醇之合成	—
21	石油基瓦斯油气相破坏加氫	+200
22	煤糊液相破坏加氫	+450
23	石油基殘油之液相破坏加氫	自+90至+150

①正号(+)表示常採用的方法, 而負号(-)表示那些不用的方法。

②括号中者为不常应用的方法及輔助的方法, 此种輔助的方法 与本过程其他

③第3縱列第19号中所列之反应热效应系以 1 公尺³原料气在 0°C 及 760 公厘

备 中 之 換 热 方 法

表 20

过 程 条 件		換 热 方 法			
最高操作温度 ℃	最高操作 压力 表压	連 續 式		分 段 式	
		穿过金屬 表 面	与固态热載 体相接触	穿过金屬 表 面	与原料混合物 之組分混合
4	5	6	7	8	9
510—530	60—30	+	—	—	(+)
560	60	+	—	—	—
650—700	0	+	+	—	(+)
550	350	+	—	—	+
510以下	自50至100	+	—	—	—
480	3.0	—	+	—	—
580—600	5.0	+	(+)	—	—
480—510	0.5	—	+	—	—
580—600	0.5	—	—	—	+
490—520	0.5	—	+	—	—
620以下	0.5	(+)	+	—	—
550以下	自15至50	—	—	+	—
600以下	自15至50	—	—	+	(+)
600以下	0.1絕對压力	+	+	—	—
250以下	60以下	—	—	+	+
{ 180—200	60以下	+	—	—	—
{ 180—200	160	—	—	—	+
{ 180—200	5—12	+	—	—	—
{ 300—350	200—300	—	—	—	+
150—250	15—40	(+)	—	—	+
0+10	自1至6	+	—	—	—
—	30	—	—	+	—
900	0	+	—	—	—
500	自0至12	+	—	—	(+)
{ 180—200	0	+	—	—	—
{ 250以下	12	+	—	—	—
{ >250	自30	—	+	—	(+)
400	300	+	—	—	+
420—440	300	—	—	—	+
480	自300至700	—	—	—	+
480以下	自300至700	—	—	—	+

主要方法配合使用。

永柱下計算。

轉為正值或者相反。在此种 过程的实例中，有在 高温下使用 $\text{MoO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ 之臨氢改質(圖 70)，顯然，催化裂化、熱裂化及其他过程也可屬於这一类。

在圖 69 及圖 70 中所示的总合热效应曲綫，相应於等温操作的理論条件。若反应区内温度的分佈不均匀，顯然，这些曲

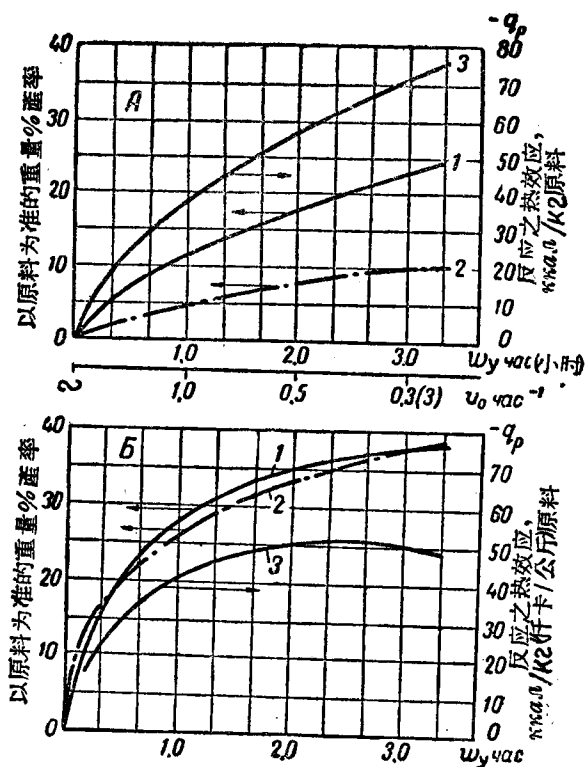


圖 70 汽油(含环烷50%)臨氢改質的热效应(根据阿·阿·伏义荐霍夫及德·伊·奥罗奇柯[289])

A— $t=500^\circ\text{C}$ 及 $P=20$ 表压; B— $t=550^\circ\text{C}$ 及 $P=20$ 表压;
1—芳香烴之產率; 2—气体之產率; 3—反应之热效应。

綫應視新的轉變速度以及过程最終產物產率間之关系而相应改变。

在选定換热方案及热載剂以控制反应 設備 中的 温度 条件时，必須考慮到釋出及吸收反应热时的上述特点。

2. 反应区內的連續換热

鑑於等温条件是許多过程最適宜的条件，因此，应首先討論能使之实现的条件。只有在下列理論上的極限場合下，才能达到反应区内理想的温度恒定：（1）反应混合物及热載剂間的温度差極小（趋近於零）；（2）热載剂各点的温度相同；（3）总傳热系数極大（ $K_{00} \rightarrow \infty$ ）及（4）換热面也極大（ $F_y \rightarrow \infty$ ）。

保証高的傳热系数最为困难，因为必須首先找尋增加表面及反应介質間以及自壁至热載剂的部分傳热系数的方法。就气态介質而言，通常不能圓滿地解决这一問題。欲在單位反应空間中裝設大量換热面也是困难的。解决前面的那二个問題（指温度差及热載剂的温度——譯者）比較簡單，但这也僅对 低温过程的 条件而言，因为在低温过程中可採用沸騰液体及凝縮蒸汽（見表19）。在高的操作温度下，不能保持热載剂的恒温，因为必須採用气体热載剂或其他热載剂，而其比热較小。在此种条件下，若欲趋近於 $t = \text{常数}$ ，則必須採用大量的热載体。

前面已經講到过，反应热的釋出或吸收是不均匀的，因此在所有場合下，欲在反应区内达到理想換热是复雜的。欲使过程等温，則在反应最激烈的区域必須十分激烈地進行換热，而在过程速度緩和的区域，換热亦应緩和。实际上这是很难实现的。

反应介質及催化剂之热阻也引起很大的复雜性，此种热阻往往很大，因其热傳導率不大。在進行放热过程时，这一問題具有特別重大的意义[36, 181, 181a, 182, 183, 184]。將上列諸

困难加以綜合后便可作出下面的結論：在直流式作業中实际上不能达到等温条件，而在反应区内，温度总有多变操作所固有的某些波动。因此，等温条件只能認為是一种理論上的标准，用以評價其他較易的單向过程操作方法的效率。

在可逆放热反应中，關於遵守最適宜的温度条件問題也並不簡單。此处对热載剂的要求是相应地改变了。沸騰液体及凝縮蒸汽已失去其意义，因为热載体的温度必須經常改变，在規定的温度分佈及放热分佈下以及已知的傳热系数下，此种改变必須嚴格地符合每一个反应区内之換热条件。此处比換热面之大小宜为变数，但是从实际的角度上来看，这是十分不便的。

沿反应物的流动方向上，反应热的放出及吸入極其不均匀，这就使選擇热載体、換热方案及各种構造的問題大为复杂化，总之，这种不均匀性使這個問題無法解决。

因此，在反应区内直接採用表面換热的方法，实际上不能保証理論上最適宜的温度分佈，而只能根据具体条件，在某种程度上可能接近於标准条件。

3. 固态热載体之应用

反应設備中控制温度的有趣方法之一是使用固态热載体的連續換热。在化学實踐中，这个方法早已被人知道，但只有近年來(在第二次世界大战期間)，这个方法才獲得廣泛的应用。使用固态热載剂系統的最簡單的例子是根据作業蓄热原則的克魯謝里式气体發生爐[247, 248, 249]，此种爐子用於石油產品的高溫熱解[236]。克魯謝尔設備中的蓄热用填料，系用耐火材料制成。

在战争的年代里，烏特利拟訂丁烷催化脫氫工厂系統的时候以及后来拟訂丁烷裂化的“絕热”方案时，都曾应用了这种原理流程。这种系統中的一部分蓄热剂就是催化剂本身，其中添

加不同体積比例的化学穩定的固態顆粒。

進一步發展便建立了一系列使用移动床粒狀及粉狀催化劑-熱載体的系統。

填充固態固定式熱載体的設備空間之利用率，與熱载体（填料）的比重、比熱、熱傳導率、粒度及其幾何形狀有關。其缺點是各塊磚、管件或顆粒之受熱不均，這是因為通常所用蓄熱物料的热傳導率較低，因此，應該尽可能降低每塊填料之厚度及自由孔道的間隔。在這種条件下，熱載体的重量加料相同時，固態物受熱的不均勻性自應減輕，同時以反應器-再生器單位空間為基準的換熱面自應增大。

填料孔道寬度及填料磚厚度之影响

表 21

(按特陵克斯[290])

孔道 尺寸 公尺	磚塊厚度 公 尺	塊之截面 (包括壁 在內) 公尺 ²	塊之受熱面 公尺 ² /公尺長	反 應 室 之 受 熱 面 公尺 ² /公尺 ³	固態物佔据 之空間 公尺 ³ /公尺 ³	設備中之自 由空間 公尺 ³ /公尺 ³
0.089	0.032	0.0146	0.356	24.4	0.46	0.54
0.089	0.064	0.0234	0.356	15.2	0.66	0.34
0.114	0.032	0.0213	0.456	21.4	0.39	0.61
0.114	0.064	0.0319	0.456	14.3	0.585	0.415
0.140	0.32	0.0296	0.560	18.9	0.34	0.66
0.140	0.64	0.0416	0.560	13.5	0.53	0.47

表 21 說明粗填料塊徑改變之影响。

石油產品高溫熱解氣體發生爐中，通常填入磚塊或塊徑較大的特種填料。丁烷催化脫氫反應器及其他切換-循環過程的反應器中則裝以餅狀催化劑，其中混入熔制而成的蓄熱用惰性物料(粒度約4—6公厘)。

在使用 TCC 式移动床催化劑的系統中，粒度稍小，但大致還相差不大，約2.5—5.0公厘。

流化床催化剂之顆粒則極細，它們能通過 250 孔的篩網，各粒之平均直徑約 50 微米[291]。近年來開始採用較粗的粉粒，它們能通過 100 孔的篩網，相當於 $d_{cp} \cong 0.15$ 公厘，在個別場合下應用相當小的球形顆粒，其直徑約為 0.35—0.5 公厘。

隨着固體熱載體粉粒度之增加，以單位體積原始物料為基準的顆粒數目及換熱面，按下列方程式而顯著增加：

$$n = 1.91 \times 10^9 \times d^{-1}, \quad (3,2,1)$$

$$F_y = 6 \times 10^3 \times d^{-1}, \quad (3,2,2)$$

式中 n ——粉碎 1 公尺³ 原始物料所得的顆粒數(假設顆粒呈球形)； d ——顆粒之直徑(公厘)； F_y ——各顆粒之總表面積(公尺²/公尺³)。

為清楚地說明起見，在圖 71 上表示了物料粉碎度對於比(單位)換熱面的增加的影響。在實際條件下，顆粒的形狀與球形有某些差別，因此實際表面積將永遠超過計算所得之數值。根據格羅斯及棲密爾里的觀察[292]，用石英鍍銀的方法算得的校正系數，對於不同的石英粉碎度而言，平均約等於 2。

當粒度為 4—6 公厘時(特別是粉狀催化劑)，固態粒狀熱載體之表面積極大，因而對換熱條件及整個系統的操作起有利的影響。正如計算(第二章 § 8 之 3)所示，當反應物料與催化劑-熱載體接觸時，發生如此強烈的換熱，乃至其溫度幾乎立即拉平，反應器各區的溫度彼此之間基本上沒有差別。

蓄熱式操作的特征是：不論沿設備的長度，或在任何規定的瞬間，溫度是不斷改變的(見圖 58)。與循環運轉的方案不同，採用固態移動床熱載體時，反應器中確立一定的溫度分佈，形式上乃相應於熱效應較小(與全部反應熱相較)的過程的絕熱條件。此時可建立通常放熱過程所特有的吸熱過程條件，相反地亦可建立通常吸熱過程所特有的放熱過程條件。在第二章 § 8 之 3 中已經說明，在這種條件下，具有決定性意義的是：(1)

固态热载体流与反应物流总热容量(或称为水值)間之关系,
(2)选用的流动方案及(3)设备中之水力学条件。

粒狀物料与原料逆流时十分独特,此时只当進行换热的物
流間之水值不等时,才能确立固定的条件。

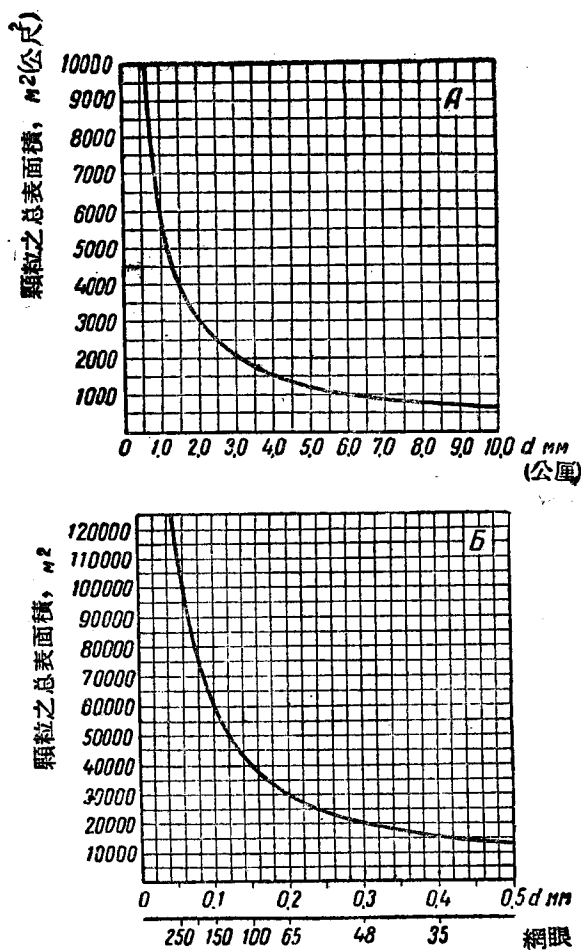


圖 71 顆粒之总表面积, 公尺²/公尺³ 粉碎物料
A—顆粒之表面积; B—粉狀物粒之表面积。

逆流时反应区内的温度，可由下列(2,8,24)关系式表示：

$$\Delta_{B,B} t_{ad} = \frac{Q_p}{W_{\pi} - W_{\tau}},$$

式中 $\Delta_{B,B} t_{ad}$ ——形式上类似於絕热条件的温度差； Q_p ——系統中总共吸收或放出的反应热； W_{π} ——反应混合物之水值($\Sigma G_{\pi} C_{\pi}$)及 W_{τ} ——固态热载体之水值($\Sigma G_{\tau} C_{\tau}$)。

上式表明，只当 $W_{\tau} > 2W_{\pi}$ 的时候，固态物料才起热载体的作用，而且在这种条件下， Δt 前之符号应於真絕热过程时的相反。換句話說，在逆流方案中，当固体热载体供給反应热时，吸热过程中温度將上昇；而当热载体排除反应热时，放热过程中温度随着轉变率之增大而降低，这种现象通常是吸热过程所固有的。

当数值 $W_{\tau} < 2W_{\pi}$ 时，逆流作業中固态热载剂起有害的作用，因为在此种条件下，反应区内之温度差並不减小而有害地增大。

必須指出，在 TCC 式催化裂化的逆流作業中，通常 W_{π} 顯著地超过 W_{τ} ，因此，移动床催化剂不能作热载体。在这种条件下，使用移动床催化剂只能解决下列的化学-工藝問題：使反应設備中操作条件穩定(这具有十分重要的意义)以及維持催化剂的活性在相同的水平上^①。

在並流式换热中，关系較為簡單。任何用量的固态热载剂皆可降低反应区内的温度差，这个温度差可表示如下式(2,8,23)：

$$\Delta_{A} t_{ad} = \frac{Q_p}{W_{\pi} + W_{\tau}}.$$

在使用流化床催化剂的系統中，通常催化剂与反应物平行

①为使活性穩定起見，通常不断導入若干新的催化剂[293]。