

石油高职教育“工学结合”教材

SHIYOU GAOZHI JIAOYU GONGXUE JIEHE JIAOCAI

化工装置操作与控制

王彦伟 杜明刚 主编
白术波 主审

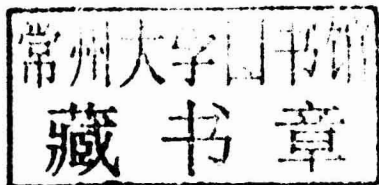


石油工业出版社
Petroleum Industry Press

石油高职教育“工学结合”教材

化工装置操作与控制

王彦伟 杜明刚 主编
白术波 主审



石油工业出版社

内 容 提 要

本书介绍了通用的石油化工生产装置的操作与控制过程。详细阐述了合成气生产装置、烃类热裂解装置、芳烃转化装置、甲醇生产装置、乙酸生产装置、乙酸乙酯生产装置的反应原理、操作条件选择、工艺流程评述及主要设备结构。每个装置均设计了与化工生产实践紧密联系的学习任务,通过理论知识介绍、经验知识传授、任务训练与拓展、练习与思考,强化对各化工装置操作与控制的理解和技能的提升。

本书适于各类高职高专院校的石油化工工艺专业使用,也可作为化学工程和相关专业的化工工艺课程教材,并可供从事化工生产、管理、科研和设计的工程技术人员参阅。

图书在版编目 (CIP) 数据

化工装置操作与控制/王彦伟,杜明刚主编.

北京:石油工业出版社,2011.5

石油高职教育“工学结合”教材

ISBN 978-7-5021-8289-2

I. 化…

II. ①王… ②杜…

III. ①石油化工-化工设备-操作-高等学校:技术学校-教材

②石油化工-化工设备-控制-高等学校:技术学校-教材

IV. ①TE96

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2011) 第 024305 号

出版发行:石油工业出版社

(北京安定门外安华里 2 区 1 号 100011)

网 址:www.petropub.com.cn

编辑部:(010) 64523574 发行部:(010) 64523620

经 销:全国新华书店

印 刷:石油工业出版社印刷厂

2011 年 5 月第 1 版 2011 年 5 月第 1 次印刷

787×1092 毫米 开本:1/16 印张:13.25

字数:340 千字

定价:25.00 元

(如出现印装质量问题,我社发行部负责调换)

版权所有,翻印必究

前 言

本书按照《化工类专业人才培养方案》的要求，从转变传统教育思想出发，以培养学生的知识、素质与能力为目标，重组了课程体系，重点加强对学生实践操作技能的培养，通过典型化工装置生产过程的训练，使学生学会将已掌握的理论知识运用到化工生产实际操作中去，解决化工生产过程的训练控制问题。

考虑职业教育教学的特点，按照以就业为导向，以应用能力培养为主线的教学实施模式，以“突出能力、强化素质、理论够用、实践为重”为基准，本书内容适时、适度、实用、实际，做到了任务设置符合岗位要求，训练内容符合技能培养。从便于自学和实际应用出发，本书在每个学习情境中提出了“学习目标”，列出了“学习标准”；通过对工作过程分析，确定了学习任务，学习工作原理和经验知识后，进行操作技能训练，课后思考与练习可加强对基础理论和操作训练的掌握，提高分析、解决化工生产实际问题的能力。学生通过完成任务所需的获取信息、设计方案、制定操作规程、操作训练、评价总结等实践过程，可掌握职业技能、获得专业知识。

本书主要任务是使学生掌握重要化工产品生产的反应过程，具备工艺条件调节能力、设备的使用维护能力、工艺流程图的读取与绘制能力，具有化工生产规范操作意识、安全生产和环保意识。通过典型化工装置操作技能训练，使学生能进行典型产品生产的开停车操作、事故处理、工艺参数调节控制，取得“化工操作工”和“化工总控工”职业资格，能够胜任化工生产操作和设备操作维护等岗位的工作。

本书力求体现加强基础、面向实际、便于自学、引导思维、启发创新的原则，使学生获得广博的化工装置操作知识，培养理论联系实际的能力，为将来从事化工生产操作打下牢固的基础。

本书以典型的化工装置为载体，选取典型化工产品合成气、乙烯、芳烃、甲醇、乙酸、乙酸乙酯作为生产操作训练的内容，对各种产品的生产过程均介绍多种方法。如合成气原料气的制备分别以石油、煤、天然气为起始原料，深冷分离流程有顺序分离流程、前脱乙烷分离流程、前脱丙烷分离流程，催化加氢脱除炔烃可分为前加氢技术和后加氢技术。学生分小组讨论后通过对工艺流程、能量消耗、操作难易等的比较，要求能正确表达观点，通过学生现场讲解进行考核。学生在讨论和比较中，形成能力的递增，强化职业素质的提升。

在基于石油化工产品生产过程设计的教学情境中，以化工典型装置仿真模拟实训中心、石油化工综合技能实训中心、校外实训基地等校外实训基地为依托，由主讲教师、兼职教师、实训技师共同按照真实与虚拟的石油化工产品生产环境组织教学。教学中理论知识讲授

与仿真模拟实训、生产性实训同步进行，实现“教学做一体化”。具体实施内容按认识生产装置—了解工艺流程—熟悉主要设备构造—明确生产要求—理解工艺控制指标—制定生产计划—依据规程进行开停车操作、事故处理—评价总结的全过程来组织教学。

本书由王彦伟、杜明刚担任主编；学习情境一由大庆职业学院王彦伟和黑龙江省北大荒股份有限公司浩良河化肥分公司王永江编写，学习情境二由大庆职业学院于德水和大庆石化公司刘全夫编写，学习情境三由大庆职业学院陈国庆和大庆炼化公司张桂莲编写，学习情境四由大庆职业学院闫星宇和大庆油田化工股份有限公司张俊庆编写，学习情境五由大庆职业学院宋春辉和大庆油田化工股份有限公司秦俭编写，学习情境六由大庆职业学院王金龙和大庆油田化工股份有限公司杜明刚编写；全书由大庆职业学院王彦伟统稿定稿，大庆职业学院白术波主审。

本书在编写过程中，得到了大庆职业学院各级领导，北京东方仿真软件技术有限公司、浙江中控科教仪器设备有限公司、大庆石化公司、大庆炼化公司、大庆油田化工股份有限公司的技术人员的大力支持和协助，在此一并致谢。

由于编者水平和学识有限，书中不当之处敬请广大读者批评指正。

为了向任课教师备课提供全方位的教学资源服务，将为使用本教材的学校和教师免费提供与本书配套的课程标准、授课计划、授课教案和习题解答（以上均为电子版）等教学辅助资料光盘。联系方式：白术波，邮箱：baishubo1970@yahoo.com.cn。

编 者
2011 年 1 月

目 录

学习情境一 合成气生产装置	1
任务一 合成气原料气的制备	6
任务二 合成气原料气的净化	29
任务三 氨的合成	43
任务四 尿素的生产	51
学习情境二 烃类热裂解装置	72
任务一 热裂解过程的化学反应	75
任务二 裂解生产工艺	84
任务三 裂解气的净化与压缩	94
任务四 裂解气的分离	104
任务五 热裂解装置工艺操作	114
学习情境三 芳烃转化装置	122
任务一 芳烃转化过程的认识	124
任务二 芳烃歧化与烷基转移	134
任务三 C_8 混合芳烃的异构化	140
任务四 芳烃烷基化	144
任务五 芳烃的脱烷基化	148
任务六 C_8 芳烃的分离	152
学习情境四 甲醇生产装置	159
任务一 甲醇生产装置的认识	160
任务二 制定甲醇生产计划	161
任务三 甲醇生产装置的操作控制	170
学习情境五 乙酸生产装置	177
任务一 乙酸生产装置的认识	178
任务二 制定乙酸生产计划	179
任务三 乙酸生产装置的操作控制	184
学习情境六 乙酸乙酯生产装置	190
任务一 乙酸乙酯生产装置的认识	191
任务二 制定乙酸乙酯生产计划	192
任务三 乙酸乙酯生产装置的操作控制	199
参考文献	206

学习情境一 合成气生产装置

学习目标

能力目标	知识目标	素质目标
(1) 依据不同原料制备合成气原料气的能力； (2) 能进行合成气原料气的净化方法选择； (3) 具备温度、压力、流量、液位检测等仪表的使用能力； (4) 掌握合成氨和尿素的生产原理； (5) 熟练进行合成氨和尿素装置的开车、正常运行、停车操作； (6) 具备生产操作中事故判断与处理能力； (7) 掌握相关设备的使用与维护	(1) 掌握合成气原料气的制备方法； (2) 掌握合成气原料气的净化方法； (3) 理解合成气的生产工艺：合成氨和尿素的生产原理、操作条件、工艺流程； (4) 了解氨和尿素的性质、用途	(1) 化工生产安全和环保意识； (2) 具有事业心和责任感，能吃苦耐劳、踏实肯干； (3) 养成化工生产中 5S 管理素质； (4) 具有严谨、细致的职业素质与团队精神； (5) 认同石油企业文化和工作方式，具有对工作精益求精的科学求实精神

学习情境设计

一、工作过程分析

1. 工作过程组成

- (1) 明确各小单元的工作任务、考核标准；
- (2) 进行工作准备、制定实施方案；
- (3) 工作过程实施，工作成果检验，进行工作总结。

2. 工作任务

- (1) 合成气生产过程中工艺参数的调节；
- (2) 反应器的自动控制运行；
- (3) 设备的操作、控制与维护；
- (4) 生产工艺流程图的识别与绘制；
- (5) 合成气生产过程中异常现象诊断；
- (6) 合成气生产过程中事故的判断与处理。

3. 明确考核标准

参考职业资格标准。

二、工作准备

1. 理论阐述（为什么这样做？工作原理）

- (1) 合成气原料气的制备方法；
- (2) 合成气原料气的净化方法；
- (3) 氨和尿素的性质；
- (4) 氨和尿素的用途及市场需求；
- (5) 氨和尿素生产过程的影响因素；

(6) 氨和尿素生产设备；
 (7) 氨和尿素生产过程的工艺流程。

2. 操作要领（经验知识传授，注意事项）

(1) 离心泵、压缩机等生产设备的使用方法；
 (2) 合成气制备和净化过程中事故的现象、产生原因与处理方法；
 (3) 氨合成过程中事故的现象、产生原因与处理方法；
 (4) 尿素生产过程中事故的现象、产生原因与处理方法。

3. 操作方案（实际做）

(1) 合成气原料气制备的开车、停车步骤；
 (2) 合成气原料气净化的开车、停车步骤；
 (3) 氨合成的开车、停车步骤；
 (4) 尿素生产的开车、停车步骤。

三、工作实施（步骤、过程、方法、应用）

(1) 按操作规程进行冷态开车、正常运行、正常停车操作；
 (2) 检查、维护设备的运转情况；
 (3) 进行流量、液位、温度、压力等工艺参数控制；
 (4) 记录和填写操作报表；
 (5) 处理氨合成、尿素生产过程中的异常现象和事故。

四、成果检验

(1) 仿真模拟实训操作分数；
 (2) 实验、实训的操作质量；
 (3) 小组成员配合默契程度。

五、工作总结
 获得的经验和教训。

学习标准

学习任务	知识标准	能力标准
合成气原料气的制备	(1) 固体燃料气化； (2) 烃类蒸汽转化； (3) 重油部分氧化； (4) 合成气原料气的制备生产操作方法与过程	(1) 能依据不同原料制备合成气原料气； (2) 具备检测仪器的使用能力； (3) 熟练进行合成气制备装置的开停车操作； (4) 能对事故进行判断与处理； (5) 能对三种原料气制备方法进行比较
合成气原料气的净化	(1) 合成气原料气的脱硫； (2) 一氧化碳变换； (3) 二氧化碳的脱除； (4) 合成气原料气的最终净化； (5) 合成气原料气的净化生产操作	(1) 能进行合成气原料气的净化方法选择； (2) 具备检测仪器的使用能力； (3) 熟练进行合成气净化装置的开停车操作； (4) 具备生产操作中事故判断与处理能力
氨的合成	(1) 氨的性质、用途及市场需求； (2) 氨合成催化剂； (3) 氨合成过程的影响因素； (4) 氨合成设备； (5) 氨合成过程的工艺流程	(1) 具备制定氨的合成操作计划的能力； (2) 具备检测仪器的使用能力； (3) 会进行合成氨生产装置的开停车操作； (4) 具备生产操作中事故判断与处理能力； (5) 能叙述氨合成的工艺流程
尿素的生产	(1) 尿素的性质； (2) 尿素的用途及市场需求； (3) 尿素生产方法； (4) 尿素生产过程的影响因素； (5) 尿素生产设备； (6) 尿素生产过程的工艺流程	(1) 能制定尿素生产操作计划； (2) 具备检测仪器的使用能力； (3) 会进行尿素生产装置的开停车操作； (4) 具备生产操作中事故判断与处理能力； (5) 能叙述尿素生产的工艺流程

合成气指氢气和一氧化碳的混合气。合成气中 H_2 与 CO 的比值随原料和生产方法的不同而异，其 H_2 与 CO 物质的量比为 $0.5\sim 3$ 。合成气是有机合成原料之一，也是氢气和一氧化碳的来源，在化学工业中有着重要作用。制造合成气的原料多种多样，许多含碳资源如煤、天然气、石油馏分、农林废料、城市垃圾等均可用来制造合成气。合成气可以转化成液体和气体燃料、大宗化学品和高附加值的精细有机合成产品，实现这种转化的重要技术是 C_1 化工技术。凡包含一个碳原子的化合物，如 CH_4 、 CO 、 CO_2 、 HCN 、 CH_3OH 等参与反应的化学，称为 C_1 化学，涉及 C_1 化学反应的工艺过程和技术称为 C_1 化工。自从 20 世纪 70 年代后期以来， C_1 化工得到世界各国的极大重视，已有多种 C_1 化工过程实现工业化。今后，合成气的应用前景将越来越宽广。

合成气的应用途径非常广泛，在此列举一些主要实例。

一、工业化的主要产品

1. 合成氨

20 世纪初，德国人哈伯 (F. Haber) 发明了由氢气和氮气直接合成氨的方法，并于 1913 年与博茨 (C. Bosch) 创建了合成氨工艺，由含碳原料与水蒸气、空气反应制成含 H_2 和 N_2 的粗原料气，再经精细脱除各种杂质，得到 $V_{H_2} : V_{N_2} = 3 : 1$ 的合成氨原料气，使其在 $500\sim 600^\circ C$ 、 $17.5\sim 20MPa$ 及铁催化剂作用下合成为氨。近年来，该过程已可在 $400\sim 450^\circ C$ 、 $8\sim 15MPa$ 下进行，反应为：



氨的最大用途是制造氮肥，氨还是重要的化工原料，它是目前世界上产量最大的化工产品之一。

2. 合成甲醇

将合成气中 H_2 与 CO 的物质的量比调整为 2.2 左右，在 $260\sim 270^\circ C$ 、 $5\sim 10MPa$ 及铜催化剂作用下可以合成甲醇。主要反应式为：



甲醇可用于制造乙酸、乙醚、甲醛、甲酸甲酯、甲基叔丁基醚 (MTBE) 等产品；由甲醇脱水或者由合成气直接合成生成的二甲醚 (CH_3OCH_3)，其十六烷值高达 60，是极好的柴油机燃料，燃烧时无烟， NO_x 排放量极低，被认为是 21 世纪新燃料之一。此外，目前正在开发的有甲醇制汽油 (MTG)、甲醇制低碳烯烃 (MTO)、甲醇制芳烃 (MTA) 等过程。

3. 合成乙酸

首先将合成气制成甲醇，再将甲醇与 CO 羰基化合成乙酸。反应为：



1960 年德国的 BASF 公司将甲醇羰基化合成乙酸的工艺工业化，此方法比正丁烷氧化法和乙醛氧化法更经济。BASF 公司的工艺需要 $70MPa$ 高压，乙酸收率 90% 。1970 年，美国 Monsanto 推出了低压法工艺，开发出一种新型催化剂 (碘化物促进的铑配位化合物) 使甲醇羰基化反应能在 $180^\circ C$ 、 $3\sim 4MPa$ 的温和条件下进行，乙酸收率高于 99% ，现已成为生产工业乙酸的主要方法。由此，也带动了有关羰基过渡金属配位化合物催化作用的基础研究，促进了合成气化学和 C_1 化工的发展。

4. 烯烃的氢甲酰化产品

烯烃与合成气 (CO / H₂) 或一定配比的一氧化碳及氢气在过渡金属配位化合物的催化作用下发生加成反应, 生成比原料烯烃多一个碳原子的醛。合成气与不同烯烃可以合成不同产品, 例如, 丙烯与合成气反应生成正丁醛, 反应为:



正丁醛进一步用于醇醛缩合和加氢生产 2-乙基己醇, 2-乙基己醇用于制造聚乙烯的增塑剂邻苯二甲酸酯; 乙烯与合成气反应生成丙醛, 进一步合成正丙醇或丙酸; 长链烯烃与合成气反应生成长链醇, 其中 C₁₃~C₁₅ 直链脂肪醇用于生产易被生物降解的洗涤剂。

烯烃氢甲酰化反应需要采用过渡金属的羰基配位化合物催化剂, 过渡金属一般用钴和铑, 反应在液相中进行, 属于均相催化反应。使用钴催化剂 HCo(CO)₄ 时, 要求温度约 120~140℃、压力约 20MPa; 使用磷改性的铑催化剂 [例如 HRh(CO)(Ph₃P)₃, 其中 Ph 代表苯基] 时, 活性很高, 大约在 100℃、1~2MPa 条件下反应, 而且生成直链醛的选择性很高。

5. 合成天然气、汽油和柴油

在镍催化剂作用下, CO 和 H₂ 进行甲烷化反应, 生成甲烷, 称为合成天然气 (SNG), 热值比 CO 和 H₂ 高。缺乏天然气的地区, 可以以煤为原料用甲烷化法生产高热值的合成天然气 (城市煤气) 替代天然气。由煤制造合成气, 然后通过费托 (Fischer-Tropsch) 合成可生产液体烃燃料。例如, 在 200~240℃、2.5MPa 以及铁催化剂作用下合成烃类 (即 SA-SOL 工艺), 生成的烃类主要是由许多链长不一的烷烃组成的混合物, 主要反应式为:



然后将这些烃类产物分离, 再加工为汽油、柴油和蜡。近年来, 出现了改良费托合成二段法, 即用钴基催化剂高选择性地合成直链烷烃馏分, 然后用分子筛裂化制取高辛烷值汽油, 或加氢裂化制取高十六烷值的优质柴油。国内外均有一定规模的装置新建或投产。

二、合成气应用新途径

在合成气基础上制备化工产品的新途径有三种: 将合成气转化为乙烯或其他烃类, 然后进一步加工成化工产品; 先合成为甲醇, 然后将其转化为其他产品; 直接将合成气转化为化工产品。这些新应用中, 有的正在研究, 有的已进入工业开发阶段, 有的已具有一定生产规模。

1. 直接合成乙烯等低碳烯烃

近年来的研究致力于将合成气一步转化为乙烯等低碳烯烃:

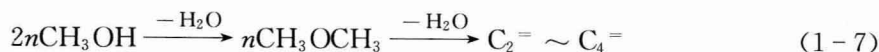


因副反应多, 尚未达到实用要求, 需要研制活性及选择性均较高的催化剂, 以提高烯烃的收率。

2. 合成气经甲醇再转化为烃类

近年来开发了一类新型催化剂, 对甲醇选择性转化为芳基汽油具有高活性。这是一种名为 ZSM-5 的择形分子筛, 在 370℃ 和大约 1.5MPa 下能使甲醇选择性转化, 生成沸点大部分在汽油范围的烷烃和芳烃混合物 (C₅~C₁₀), 此法称为 Mobil 工艺。其中芳烃占汽油的

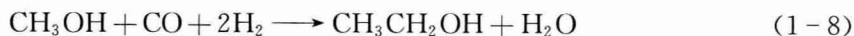
38.6%，辛烷值为 90~95，在质量和产量方面均高于 SASOL 法生产的汽油。Mobil 工艺已在新西兰工业化，将甲醇转化为汽油的过程首先在两个反应器内进行，第一反应器中装有脱水催化剂，使甲醇脱水生成二甲醚；第二反应器中装有 ZSM-5 催化剂，将二甲醚转化为烯烃，反应为：



然后，这些烯烃进行烷基化和脱氢环化反应生成 $\text{C}_5\sim\text{C}_{10}$ 链烷烃、环烷烃和芳烃的混合物，即为汽油。在改进的 H-ZSM-5 催化剂作用下， $\text{C}_2\sim\text{C}_4$ 烯烃的选择性已达到 78%；在 H-ZSM-34 催化剂（一种属丝光沸石—菱钾沸石族的分子筛）上，于 370℃ 和 0.1MPa 转化含水甲醇时，选择性为 89%，但是这种催化剂容易积炭失活，使用寿命很短，制造成本也高，尚未工业化。

3. 甲醇同系化制乙烯

在均相羰基金属配位化合物催化剂存在和 200℃、20MPa 下，甲醇与合成气反应，主要产物是乙醇。反应为：



羰基钴 $\text{Co}(\text{CO})_8$ 催化剂在用碘化钴作促进剂和二苯膦基烷烃作配位体时，可使生成乙醇的选择性达到 90%。近来还有以钌 (Ru) 或铑 (Re) 代替钴的羰基金属配位化合物催化剂，可进一步提高选择性。反应 (1-8) 称为甲醇的同系化，也可称为氢烷基化。乙醇催化脱水生成乙烯是已经成熟的技术，反应为：



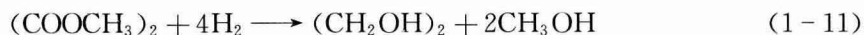
乙烯是重要的有机化工原料，传统上由石油馏分热裂解制取，用合成气制取可扩大乙烯的来源。

4. 合成低碳醇

将合成甲醇的铜基催化剂加钾盐及助催化剂进行改性后，可以于 250℃ 和 6MPa 下将合成气转化为 $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ 的低碳混合醇，它们可作汽油的掺烧燃料，也可以经脱水生成低碳烯烃，该过程即将工业化。合成低碳醇的催化剂也可以用钴或铑的羰基配位化合物。

5. 合成乙二醇

乙二醇是合成聚酯树脂、表面活性剂、增塑剂、聚乙二醇、乙醇胺等的主要原料，它还可作为防冻剂，用量相当大。目前工业上生产乙二醇的方法是乙烯环氧化生成环氧乙烷，然后水合为乙二醇。有多种由合成气合成乙二醇的方法处于研究开发阶段，其中经甲醇氧化羰基合成草酸二甲酯，然后进一步加氢合成乙二醇被认为是一条可与石油化工路线相竞争的工艺，其反应为：



煤化工生产的大宗有机化学品能与石油化工竞争的不多，到目前为止仅乙酸一个产品。甲醇经羰基合成乙酸的方法已成功地与乙醛氧化法相竞争，成为生产乙酸的重要方法。下一个能与石油化工竞争的工艺是通过羰基合成，由甲醇、CO 和氧反应合成草酸二甲酯，进一步加氢合成乙二醇。乙酸和乙二醇都是大宗有机化学品，这一原料路线的变更对今后化学工业的发展有重要意义。

6. 合成气与烯烃衍生物羰基化产物

在羰基钴或铑的配位化合物催化剂作用下, 不饱和的醇、醛、酯、醚、缩醛、卤化物、含氮化合物等化合物中的双键都能进行羰基合成反应, 但官能团不参与反应。羰基合成除可采用上述不饱和化合物为原料外, 一些结构特殊的不饱和化合物, 甚至某些高分子化合物也能进行羰基合成反应, 如萜烯类或甾族化合物的羰基合成产物可用做香料或医药中间体。不饱和树脂的羰基合成是制备特种涂料的一种方法。

任务一 合成气原料气的制备

理论知识准备

一、固体燃料气化

固体燃料气化是指用氧或含氧化剂对固体燃料(指煤和焦炭)进行热加工, 使其转化为可燃性气体的过程, 简称为“造气”。气化所得到的可燃性气体称为煤气, 进行气化反应的设备称为煤气发生炉。

煤气的成分取决于燃料和气化剂的种类以及气化条件。工业上按照所用气化剂各异可得到下列几种不同的煤气:

(1) 空气煤气, 是以空气作为气化剂所制得的煤气, 其成分主要为氮和二氧化碳。

(2) 水煤气, 是以水蒸气作为气化剂所制得的煤气, 主要成分为氢气和一氧化碳, 两者含量之和可达到 85% 左右。

(3) 混合煤气, 是以空气和水蒸气同时作为气化剂所制得的煤气, 其配比量以维持反应能够自热进行为原则。

(4) 半水煤气, 以适量空气(或富氧空气)与水蒸气作为气化剂, 所得气体的组成符合 $n_{(\text{CO}+\text{H}_2)}/n_{\text{N}_2}=3.1\sim 3.2$, 以满足生产合成氨对氢氮比的要求。

(5) 合成天然气, 以水蒸气和氢气作为气化剂, 生产主要含 CH_4 的高热值煤气, 该煤气成分与天然气相似。

本节主要讨论煤气化法制取半水煤气的生产工艺及其基本原理。

1. 固体燃料气化的基本原理

固体燃料煤在煤气发生炉中由于受热分解放出低相对分子质量的碳氢化合物, 而煤本身逐渐焦化, 此时可将煤近似看作碳。碳再与气化剂空气或水蒸气发生一系列化学反应, 生成气体产物。

1) 以空气为气化剂

以空气为气化剂时, 碳和氧之间发生如下反应





2) 以水蒸气为气化剂

以水蒸气为气化剂时，碳和水蒸气发生如下反应



这些反应中，碳与水蒸气反应的意义最大，它参与各种煤气化过程，此反应为强吸热过程。碳与二氧化碳的还原反应也是重要的气化反应。碳燃烧反应放出的热量与上述的吸热反应相匹配，对自热式气化过程有重要的作用。加氢气化反应对于制取合成天然气很重要。气化生成的混合气称为水煤气。以上均为可逆反应，总过程为强吸热过程。

2. 制取半水煤气的工业方法

制取半水煤气的方法很多，有各种不同的分类方法。按气化反应性质可分为：以水蒸气为气化剂的蒸汽转化法，以纯 O_2 或富 O_2 （有时也同时加入水蒸气）空气作为气化剂的部分氧化法。按气化炉床层形式又可分为：移动床（又称固定床）、流化床、气流床和熔融床。按排渣的形态还可分为：固体排渣式和液体排渣式。

1) 半水煤气生产的特点

由半水煤气特性知道，它的组成中 $(\text{CO} + \text{H}_2)$ 与 N_2 的物质的量比为 3.1~3.2。据其反应过程可以看出，以空气为气化剂时，可得含 N_2 的吹风气，以水蒸气为气化剂时，可得含 H_2 的水煤气。从气化系统的热平衡看，碳和空气的反应是放热的，而碳和水蒸气的反应是吸热的。如果外界不提供热源，而是通过前者的反应热为后者提供反应所需的热，并能维持系统自热平衡的话，事实上不可能获得组成合格的半水煤气。反之，若欲获得组成合格的半水煤气，该系统就不能维持自热平衡。为了解决供热和制备合格半水煤气这一矛盾，通常采用下列方法：

(1) 间歇制气法。先将空气送入煤气发生炉以提高燃料层的温度，此时生成的气体（吹风气）大部分放空。然后送入水蒸气进行气化反应，燃料层温度逐渐下降。在所得的水煤气中配入部分吹风气即成半水煤气。如此间歇地送空气和水蒸气重复变化进行，是目前比较普遍采用的补充热量的方法。

(2) 富氧（或纯氧）空气气化法。此法不用空气来加氮，可以进行连续制气。在实际生产中，存在各种热损失。因此，移动床连续气化法所需富氧空气的氧含量约为 50%，而 O_2 和 H_2O 的体积比为 0.5~0.6。当以纯氧为气化剂时，为制得合成氨原料气，应在后续工序中补加纯 N_2 ，以使氢氮比符合工艺要求。

(3) 外热法。主要是利用核反应余热或其他廉价高温热源，用适当的介质作为载热体，直接加热反应系统或预热气化剂，以提供气化过程所需热量。

2) 间歇式制取半水煤气的工作循环

间歇式煤气发生炉为移动床气固反应设备。煤、炭从炉顶部加入，经干燥层和干馏层，进入气化层（吹风时为氧化层和还原层），然后进入底部的灰渣层，再由炉底排出。

间歇气化时，自本次开始送入空气至下一次再送入空气时止，称为一个工作循环，每个工作循环一般包括五个阶段。

(1) 吹风阶段。由煤气发生炉底部送入空气，提高燃料层温度，吹风气放空。

(2) 一次上吹制气阶段。水蒸气由炉底送入，经灰渣层预热、进入气化层进行气化反应、生成的煤气送入气柜。随着反应的进行，燃料层下部温度下降，上部温度升高，造成煤气带走的显热增加。因此，操作一段时间后需更换气流方向。

(3) 下吹制气阶段。水蒸气自上而下通过燃料层进行气化反应，煤气由炉底引出，经回收热量后送入气柜。由于煤气下行时经过灰渣层温度下降，从而减少了煤气带走的显热损失，使燃料层温度均衡。

(4) 二次上吹阶段。水蒸气自炉底送入，目的是要将存在于煤气发生炉底部的煤气排净，为下一循环吹入空气作好安全准备。

(5) 空气吹净阶段。此阶段的目的是要回收存在于煤气发生炉上部及管道中残余的煤气，此部分吹风气亦应加以回收，作为半水煤气中 N_2 的来源。

间歇式制取半水煤气各阶段气体的流向如图 1-1 所示，阀门开闭情况见表 1-1。

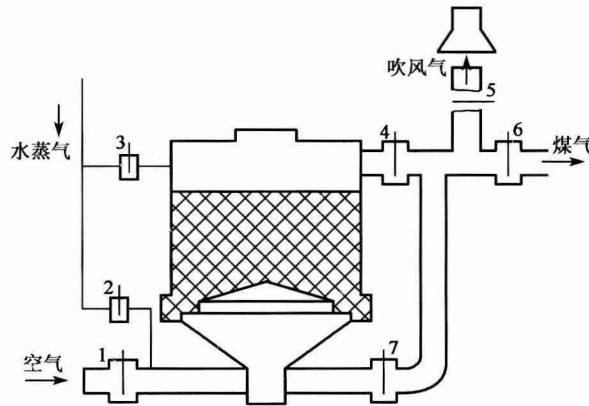


图 1-1 间歇式制取半水煤气各阶段气体流向示意图

1~7—阀门

表 1-1 阀门开闭情况

阶段 \ 阀门	1	2	3	4	5	6	7
吹风	○	×	×	○	○	×	×
一次上吹	×	○	×	○	×	○	×
下吹	×	×	○	×	×	○	○
二次上吹	×	○	×	○	×	○	×
空气吹净	○	×	×	○	×	○	×

○—阀门开启；×—阀门关闭。

3) 制气的工艺条件

(1) 温度。燃料层温度沿着炉子的轴向而变化，以氧化层温度最高。操作温度一般指氧化层温度，简称炉温。从化学平衡角度看，高炉温时煤气中 CO 和 H_2 含量高， H_2O 含量低；从动力学角度看，高炉温有利于加快反应速度。总的表现为水蒸气分解率高、煤气产量大、质量好。但炉温的高低是由吹风阶段确定的，高炉温意味着吹风气温度高， CO 含量高，造成热损失大。为解决这一矛盾，在工艺条件上，常增大风速以降低吹风气中 CO 含量。操作温度的高限为燃料的熔点温度。实际操作中，炉温要较熔点温度低 $50^\circ C$ 。

(2) 吹风速度。在吹风和制气的辩证关系中，吹风是直接决定放热的一方。吹风量一

定，吸热一方的水蒸气量就随之而定。吹风是矛盾的主要方面，应强调提高对吹风风量和吹风百分比重要性的认识，以确定合适的吹风百分比及其风量。

在氧化层中，碳的燃烧反应速度很快，属扩散控制。而在还原层中，CO₂的还原反应速度很慢，属动力学控制。因此，提高吹风速度，可使氧化层反应加快，且使CO₂在还原层停留时间减少，从而降低吹风气中CO含量，减少热损失。但是，炉内的高限温度受到燃料软化温度的限制，吹风总量越大，每一循环气化层温度变化也相应增大。所以，过量吹风不能提高气化层温度，不利于制气反应的进行。

(3) 蒸汽用量。蒸汽用量是改善煤气质量和提高煤气产量的重要手段之一，随着蒸汽的流速和加入的延续时间而改变。在上吹制气时，炉温较高，煤气的产量及质量均高。但随气化过程的进行，气化层温度迅速下降并上移，造成出口煤气温度升高，热损失变大。故上吹一定时间后，要进行蒸汽下吹，以保持气化层处于正常位置。为使气化层温度始终处于高限条件下，蒸汽用量必须合适。一般，蒸汽用量随炉子大小而异。如内径为2.74m的煤气炉，蒸汽用量为5~7t/h；内径为1.98m的煤气炉，蒸汽用量为2.2~2.8t/h。蒸汽用量过大，将导致其分解率下降；反之，产气量将减小，气化层温度高，容易引起炉子结疤。

(4) 循环时间及其分配。一个工作循环所需的时间，称为循环时间。一般地讲，循环时间长，气化层温度、煤气的产量和质量波动大；循环时间短，气化层温度波动小，煤气的产量和质量波动也小，但阀门开闭占用的时间多，影响煤气炉气化强度。而且阀门由于开闭频繁，易于损坏。一般循环时间等于或略少于3min，不随意调整。在操作中可由改变循环中各阶段的时间分配来改善煤气炉的工况。

各阶段时间的分配，随燃料的性质和粒度的大小而异。在一般情况下，二次上吹和空气吹净阶段的时间，以能够排净煤气炉下部空间和上部空间的残余煤气为原则。后者还兼有调节煤气中N₂含量的作用。吹风时间，以能维持制气所必需的热量有限，其长短决定于燃料的灰熔点及空气流速等。上、下吹制气阶段时间分配以维持气化层稳定、煤气质量高和热能的合理利用为原则。而吹风和制气阶段的时间分配，要根据炉内的热平衡确定，关键是确定吹风时间。不同燃料气化的循环时间分配的百分比大致范围列于表1-2。

表 1-2 不同燃料循环时间分配示例

燃料品种	吹 风	上吹制气	下吹制气	二次上吹	空气吹净
无烟煤，粒度 25~75mm	24.5~25.5	25~26	36.5~37.5	7~9	3~4
无烟煤，粒度 15~25mm	25.5~26.5	26~27	35.5~36.7	7~9	3~4
焦炭，粒度 15~50mm	22.5~23.5	24~26	40.5~42.5	7~9	3~4
石灰碳化煤球	27.5~29.5	25~26	36.5~37.5	7~9	3~4

(5) 其他条件。在制气过程中，要根据燃料的性质如粒度和灰熔点来确定吹风时间、吹风量、蒸汽用量以及燃料层高度；视炉温情况调整制气各阶段的时间分配；根据气体的成分，调节加氮空气量或空气吹净时间。维持气化层位置的相对稳定防止因局部温度过高而造成严重结疤或其他事故。做到综合考虑、及时处理，提高制气效率。

4) 工艺流程和主要设备

间歇式制取半水煤气的工艺流程由煤气发生炉、余热回收装置、煤气的除尘设备、降温和储存设备等组成。由于间歇制气的吹风气必须放空，故备有两套管路以交替使用。由于每个工作循环中有五个不同阶段，因此，流程中必须安装足够的阀门，并自动控制阀门的开

闭。下面以带有燃烧室的制气流程为例作介绍。带有燃烧室的制气流程属于固定层煤气发生炉制半水煤气的系统，如图 1-2 所示。

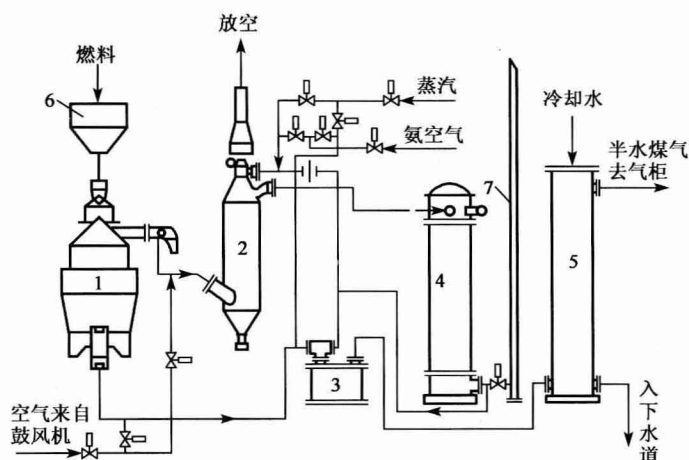


图 1-2 固定层煤气发生炉制半水煤气工艺流程

1—煤气发生炉；2—燃烧室；3—水封槽（洗气箱）；4—废热锅炉；
5—洗气塔；6—燃料储仓；7—烟囱

固体燃料由加料机从煤气发生炉顶间歇加入炉内。吹风气经鼓风机自下而上通过燃料层，再经燃烧室及废热锅炉回收热量后由烟囱放空。燃烧室中加入二次空气，将吹风气中的可燃性气体燃烧，加热燃烧室内蓄热砖格子，使其温度升高。燃烧室盖子具有安全阀的作用，当系统发生爆炸时可以泄压，以减轻对设备的破坏。蒸汽上吹制气时，半水煤气经燃烧室及废热锅炉回收余热后，再经洗气箱和洗气塔进入气柜。下吹制气时，蒸汽从燃烧室顶部进入，经预热后自上而下流经燃料层。由于温度较低，可直接由洗气箱经洗气塔进入气柜。二次上吹时，气体流向与上吹相同。空气吹净时，气体经燃烧室、废热锅炉、洗气箱和洗气塔后进入气柜，此时燃烧室不必加入二次空气。在上、下吹制气时，如配入加氮空气，其送入时间应稍迟于水蒸气的送入，并在蒸汽停送之前切断，以避免空气与煤气相遇时发生爆炸。燃料气化后，灰渣经旋转炉蓖由刮刀刮入灰箱，定期排出炉外。

其他流程与上述流程基本相同。在小型合成氨厂，近年推广应用造气蒸汽自给新技术，除利用传统的措施外，在燃烧炉产生的高温烟气系统里设置蒸汽过热器，可有效提高过热蒸汽温度；同时，设置烟气余热锅炉回收高温燃烧气余热，产生低压饱和蒸汽，使吹风气潜热回收率显著提高。

造气工序的主要设备为煤气发生炉。当前生产中， $\phi 2740\text{mm}$ 和 $\phi 3000\text{mm}$ 的煤气发生炉主要用于中型合成氨厂，而 $\phi 2260\text{mm}$ 的煤气发生炉主要用于小型合成氨厂。

二、烃类蒸汽转化

烃类蒸汽转化法是以气态烃和石脑油为原料生产合成氨最经济的方法，具有不用氧气、投资省和能耗低的优点。

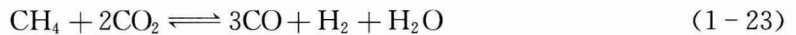
烃类蒸汽转化是使烃类与蒸汽的混合物流经管式炉管内催化剂床层，管外加燃料供热，使管内大部分烃类转化为 H_2 、 CO 和 CO_2 。然后将此高温气体（ $850\sim 860^\circ\text{C}$ ）送入二段炉。此处送入合成氨原料气所需的加氮空气，以便转化气氧化并升温至 1000°C 左右，使 CH_4 的

残余含量降至约 0.3%，从而制得合格的原料气。

烃类蒸汽转化是在加压条件下进行的，随着耐高温、高强度合金钢的研制成功，压力不断提高，目前已达 4.5~5.0MPa。

1. 气态烃蒸汽转化的化学反应

气态烃原料是各种烃的混合物，主要成分为 CH₄，此外还有一些其他烷烃和少量烯烃。当与蒸汽作用时，可以同时进行若干反应。不论何种低碳烃与水蒸气反应都要经历甲烷蒸汽转化阶段，因此气态烃的蒸汽转化可用甲烷蒸汽转化表述。



其中，反应 (1-20) ~ 反应 (1-25) 为主反应，反应 (1-26) ~ 反应 (1-28) 为副反应。

2. 烃类蒸汽转化催化剂

烃类蒸汽转化反应是吸热的可逆反应，高温对反应平衡和反应速度都有利。但即使温度在 1000℃ 时，其反应速度仍然很低。因此，需用催化剂来加快反应的进行。

由于烃类蒸汽转化过程是在高温下进行的，且存在析炭问题，因此要求催化剂除具有高活性、高强度外，还要具有较好的热稳定性和抗析炭能力。

(1) 催化剂的活性组分。处于元素周期表上第Ⅷ族的过渡元素，对烃类蒸汽转化反应一般都有活性。但从性能和经济方面考虑，以镍为最佳。在制备的镍催化剂中，镍是以 NiO 状态存在的，其含量为 4%~30%，使用前还原为金属镍状态。单位质量催化剂的活性以镍的含量为 15%~35% 时最高。

(2) 载体和助催化剂。催化剂的载体应具有使镍的晶体尽量分散、达到较大的比表面并阻止镍晶体熔结的特性，起分散和稳定活性组分微晶的作用。镍的熔点为 1455℃，而转化温度在其半熔温度以上，分散的镍微晶在这样高的温度下很易活动，相互熔结。因此，作为催化剂的载体要能耐高温、机械强度高。一般载体的熔点要在 2000℃ 以上，且多为金属氧化物。这类载体有氧化铝（熔点 2015℃）、氧化镁（熔点 2800℃）。

用于提高活性、延长寿命和增加抗析炭能力的助催化剂有氧化铝、氧化镁、氧化钾、氧化钙、氧化铬、氧化钛和氧化钡等。它们起到使镍高度分散、晶粒变细、抗老化和抗析炭等作用。

3. 工业生产方法

在工业生产中，以烃为原料，采用蒸汽转化法制取合成氨原料气时，大多采用二段转化流程。

1) 转化过程的分段

甲烷在氨合成过程中为惰性气体，它在合成回路中逐渐积累而有害无利。因此要求转化