

高职高专
教材

化工工艺学

◎ 曾之平 主编
王扶明



化学工业出版社
教材出版中心

(京)新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

化工工艺学/曾之平, 王扶明主编. - 北京: 化学工业出版社, 2000

高职高专教材

ISBN 7-5025-3065-7

I. 化… II. ①曾… ②王… III. 化学: 工艺学 - 高等学校: 技术学校 - 教材 IV. TQ

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2000) 第 80025 号

高职高专教材
化 工 工 艺 学

曾之平 主编
王扶明

责任编辑: 何 丽 杨 菁

责任校对: 麻雪丽

封面设计: 于 兵

*

化学工业出版社 出版发行
教材出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

http: //www. cip. com. cn

*

新华书店北京发行所经销

北京管庄永胜印刷厂印刷

三河市东柳装订厂装订

开本 787 毫米×1092 毫米 1/16 印张 25 $\frac{3}{4}$ 字数 589 千字

2001 年 1 月第 1 版 2003 年 5 月北京第 3 次印刷

ISBN 7-5025-3065-7/G·788

定 价: 33.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

前 言

《化工工艺学》是化工类专业极为重要的专业课程之一。在学完基础课和专业基础课后，如何运用所学的理论知识，解决化工过程中的实际问题，真正做到学以致用，历来为读者所关心。本书即为此目的而编写。

《化工工艺学》以典型的基本无机化工和基本有机化工产品为主导，阐述化工反应原理，评价工艺流程，筛选工艺条件，进行工艺计算。意在加强基础理论，提高技能技巧，培养工程观点和分析解决化工过程中实际问题的能力。

考虑到成人高等教育教学的特点，在每章开始提出了“本章学习要求”，列出了需要“熟练掌握”、“理解”和“了解”的内容；并通过思考练习题反复练习以达到熟练掌握和理解的目的。

为照顾不同类型和不同专业的需要，本书部分章节内容列出选学，用“*”号标出（包括部分习题）。因此，本书既可作为各类高职高专化工工艺类专业的教材，也可作为全日制化工工艺类专业的大专教材。

本书由郑州大学曾之平、青岛化工学院王扶明主编，并统稿定稿。参加编写工作的有：张保林（第一、二、三章）、刘金盾（第四、五章）、汤建伟（第六、七、八章）、曾之平（第九、十、十一章）、吴天祥（第十二、十三、十七章）、王扶明（第十四、十五、十六章），赵红坤在书稿整理过程中做了大量的工作。

本书由郑州大学方文骥教授和青岛化工学院丁士均副教授主审。

在编写过程中，得到了郑州大学、青岛化工学院各级领导的大力支持和协助，在此向他们表示谢意。

由于编者水平有限，错误和不当之处望广大读者批评指正。

编者

内 容 提 要

本书从便于自学和实际应用出发,以必需、够用为度,加强基础理论和工程训练,提高分析解决化工实际问题的能力为目的。

全书共十七章,主要介绍了合成氨、常用无机化学肥料、基本无机酸和碱以及烃类的热裂解、裂解气的净化和分离、烃类的催化加氢与脱氢和烃类卤代等典型化工产品的反应原理、工艺流程评述、操作条件选择及反应设备的选型。

本书适用于各类高职高专的化工工艺专业使用,还可供相关专业选用。

目 录

第一章 合成氨原料气的制备	1
本章学习要求.....	1
第一节 固体燃料气化.....	1
一、固体燃料气化的基本原理.....	1
二、制取半水煤气的工业方法.....	4
三、间歇制气法原料煤消耗分析.....	9
第二节 烃类蒸气转化.....	11
一、气态烃蒸气转化的化学反应.....	11
二、甲烷蒸气转化反应热力学.....	12
三、甲烷蒸气转化反应动力学.....	14
四、烃类蒸气转化催化剂.....	18
五、工业生产方法.....	19
第三节 重油部分氧化.....	23
一、重油气化的基本原理.....	23
二、重油气化的工艺条件.....	25
三、工艺流程.....	27
四、主要设备.....	27
思考练习题.....	30
第二章 合成氨原料气的净化	32
本章学习要求.....	32
第一节 原料气的脱硫.....	32
一、干法脱硫.....	32
二、湿法脱硫.....	35
第二节 一氧化碳变换.....	38
一、一氧化碳变换的基本原理.....	39
二、变换催化剂.....	42
三、工艺条件的选择.....	45
四、变换的工艺流程.....	47
第三节 二氧化碳的脱除.....	48
一、概述.....	48
二、物理吸收法脱碳.....	49
三、化学吸收法脱碳.....	51
第四节 原料气的最终净化.....	58
一、铜氨液吸收法.....	58
二、甲烷化法.....	62

三、液氮洗涤法	63
思考练习题	65
第三章 氨的合成	67
本章学习要求	67
第一节 氨合成反应热力学	67
一、氨合成反应的化学平衡	67
二、氨合成反应的热效应	69
第二节 氨合成反应动力学	70
一、动力学方程式	70
二、扩散对反应速度的影响	72
第三节 氨合成催化剂	73
一、化学组成和结构	73
二、催化剂的还原与活性保持	74
第四节 工艺条件的选择	75
一、压力	75
二、温度	75
三、空间速度	76
四、合成塔进口气体组成	77
第五节 氨的分离	77
第六节 氨合成工艺流程	78
第七节 氨合成塔	80
一、结构特点	80
二、主要型式	80
思考练习题	82
第四章 硫酸	84
本章学习要求	84
第一节 概述	84
一、硫酸的性质和用途	84
二、硫酸的生产方法	87
三、生产硫酸的原料	88
四、当代硫酸工业的特点	88
第二节 二氧化硫炉气的制造及净化	88
一、硫铁矿的焙烧	88
二、原料预处理及沸腾焙烧	93
三、炉气的净化及干燥	94
第三节 二氧化硫的催化氧化	98
一、二氧化硫催化氧化的基本原理	98
二、二氧化硫氧化用催化剂	100
三、二氧化硫催化氧化工艺条件的选择	102
四、工艺流程及主要设备	104

第四节 三氧化硫吸收及尾气处理	107
一、三氧化硫吸收的工艺条件	107
二、系统水平衡与发烟硫酸产量	108
三、三氧化硫吸收的工艺流程	108
四、尾气的处理	109
思考练习题	110
第五章 硝酸	112
本章学习要求	112
第一节 概述	112
第二节 稀硝酸的生产	113
一、氨的催化氧化基本原理	113
二、一氧化氮的氧化	120
三、氮氧化物的吸收	124
四、硝酸生产尾气的处理	131
五、稀硝酸生产综述	133
* 第三节 浓硝酸的生产	134
一、从稀硝酸制造浓硝酸	134
二、由氨直接合成浓硝酸	137
思考练习题	140
第六章 氮肥的生产	141
本章学习要求	141
第一节 尿素生产工艺	141
一、尿素的性质	141
二、尿素的生产方法	143
三、尿素的合成	145
四、尿素合成工艺流程	153
* 五、未转化物的回收与循环	158
六、尿素溶液的蒸发和造粒	162
第二节 硝酸铵的生产	164
一、概述	164
二、氨与硝酸中和制造硝酸铵	166
三、稀硝酸铵溶液的蒸发、结晶和干燥	167
四、硝酸铵生产工艺流程	168
思考练习题	170
第七章 磷肥和复合肥料	171
本章学习要求	171
第一节 湿法磷酸	171
一、湿法磷酸生产的基本原理	171
二、二水物法生产湿法磷酸	173
三、湿法磷酸的浓缩	174

第二节 酸法磷肥	175
一、普通过磷酸钙的生产	175
二、重过磷酸钙的生产	178
第三节 热法磷酸和热法磷肥	179
一、黄磷与热法磷酸	179
二、热法磷肥	180
第四节 复合肥料	183
一、磷酸铵	183
二、硝酸磷肥	185
三、复混肥料	188
思考练习题	191
第八章 钾肥	192
本章学习要求	192
第一节 氯化钾的生产	192
一、由钾石盐生产氯化钾	193
二、用光卤石生产氯化钾	195
第二节 硫酸钾的生产	198
一、复分解法生产硫酸钾	198
二、以明矾石生产硫酸钾	199
思考练习题	201
第九章 氨碱法制纯碱	202
本章学习要求	202
第一节 概述	202
一、纯碱的性质和用途	202
二、纯碱的工业生产方法	202
三、制碱的主要原料——氯化钠	204
第二节 石灰石煅烧与石灰乳制备	204
一、石灰石煅烧	204
二、石灰窑及操作指标	205
三、石灰乳的制备	207
第三节 饱和食盐水的精制	208
第四节 精盐水的吸氨	209
一、盐水吸氨的基本原理	209
二、盐水吸氨的工艺流程及工艺指标控制	210
第五节 氨盐水的碳酸化	212
一、碳酸化过程基本原理	212
二、氨盐水碳酸化过程的工艺条件分析	214
三、氨盐水碳酸化流程及碳化塔	216
第六节 重碱的过滤	217
一、重碱过滤分离设备	217

二、真空过滤的流程及控制要点	218
第七节 重碱的煅烧	219
一、重碱煅烧的基本原理	219
二、重碱煅烧设备	221
三、湿法分解	222
第八节 氨的回收	223
一、蒸氨的原理	223
二、蒸氨工艺流程及工艺条件分析	225
思考练习题	227
第十章 联合法生产纯碱与氯化铵	228
本章学习要求	228
第一节 概述	228
一、联合法制碱简介	228
二、联合制碱法工艺流程	228
第二节 联合法制碱的基本原理	230
一、联合制碱相图分析	230
二、循环过程最高产量讨论	230
第三节 制碱与制铵过程工艺条件的选择	232
一、压力	232
二、温度	232
三、母液浓度	233
第四节 氯化铵的结晶	234
一、氯化铵结晶原理	234
二、氯化铵结晶的工艺流程	236
思考练习题	238
第十一章 电解法制烧碱	239
本章学习要求	239
第一节 概述	239
第二节 电解食盐水溶液的基本原理	240
一、电解过程基本定律及电流效率	240
二、槽电压及电压效率	241
三、电能效率	244
第三节 隔膜法电解	245
一、电极反应及副反应	245
二、隔膜法电解工艺流程	246
三、隔膜电解槽的构造	249
* 第四节 水银法电解	250
一、概述	250
二、电极反应及副反应	251
第五节 离子交换膜法电解	252

一、电解原理	252
二、工艺流程	252
三、离子交换膜法电解工艺条件分析	252
思考练习题	254
第十二章 烃类热裂解	255
本章学习要求	255
第一节 概述	255
第二节 热裂解过程的化学反应与反应机理	256
一、烃类热裂解的一次反应	256
二、烃类热裂解的二次反应	259
三、烃类热裂解反应机理及动力学	260
第三节 烃类管式炉裂解生产乙烯	263
一、原料烃组成对裂解结果的影响	263
二、操作条件对裂解结果的影响	265
三、管式炉裂解生产乙烯的工艺流程	272
四、乙烯生产技术展望	279
思考练习题	281
第十三章 裂解气的净化与分离	282
本章学习要求	282
第一节 概述	282
一、裂解气的组成和分离目的	282
二、裂解气分离方法简介	282
第二节 裂解气的净化与压缩	283
一、酸性气体的脱除	283
二、脱水	285
三、脱炔	287
四、压缩与冷冻	288
第三节 裂解气深冷分离流程	290
一、顺序分离流程	290
二、脱甲烷塔及操作条件	292
三、利用冷箱提高乙烯回收率	293
四、脱甲烷系统的改进	295
五、乙烯塔和丙烯塔	297
思考练习题	299
第十四章 催化加氢	301
本章学习要求	301
第一节 概述	301
一、催化加氢反应在化学工业中的应用	301
二、加氢反应类型	303
三、催化加氢反应中氢的来源	303

第二节 催化加氢反应的基本原理	305
一、催化加氢反应的热力学分析	305
二、催化剂	306
三、作用物结构与反应速度之间的关系	307
四、动力学分析及反应条件	309
第三节 一氧化碳加氢合成甲醇	311
一、热力学分析	311
二、催化剂及反应条件	313
三、合成反应器的结构与材质	316
四、一氧化碳加氢合成甲醇工艺流程	317
五、甲醇下游产品的开发与应用	318
思考练习题	321
第十五章 催化脱氢和氧化脱氢	322
本章学习要求	322
第一节 概述	322
一、催化脱氢和氧化脱氢反应在基本有机化学工业中的应用	322
二、催化脱氢反应和氧化脱氢反应的类型及工业应用	322
第二节 烃类催化脱氢反应的基本原理	323
一、热力学分析	323
二、反应过程及催化剂	325
三、动力学分析及反应条件	327
第三节 乙苯催化脱氢生产苯乙烯	330
一、苯乙烯的性质、用途和生产方法简介	330
二、乙苯催化脱氢生产苯乙烯的工艺流程	332
第四节 烃类的氧化脱氢	335
一、氧化脱氢简介	335
二、正丁烯氧化脱氢生产丁二烯	335
思考练习题	342
第十六章 催化氧化	343
本章学习要求	343
第一节 概述	343
一、催化氧化反应在有机化学工业中的地位	343
二、催化氧化反应的分类	344
三、催化氧化反应过程的共性	344
四、氧化剂的选择	345
第二节 均相催化氧化反应	345
一、均相催化自氧化反应	346
二、络合催化氧化反应	351
第三节 非均相催化氧化反应	356
一、非均相催化氧化反应的类型、特点及工业应用	356

二、丙烯氨氧化生产丙烯腈.....	357
思考练习题.....	367
第十七章 卤化	369
本章学习要求.....	369
第一节 卤代烃的应用领域.....	369
第二节 氯代烃类.....	371
一、烃的取代氯化.....	371
二、不饱和烃的加成氯化.....	376
三、烃的氧氯化.....	382
第三节 氟代烃类.....	391
一、氟化方法.....	392
二、四氟乙烯单体的生产.....	394
思考练习题.....	396
参考文献.....	397

第一章 合成氨原料气的制备

本章学习要求

1. 熟练掌握的内容

优质固体燃料气化、气态烃蒸气转化、重油部分氧化等不同原料制气过程的基本原理；原料和工艺路线；主要设备和工艺条件的选择；消耗定额的计算和催化剂的使用条件。

2. 理解的内容

原料气制备反应机理和有关动力学方程的导出；主要设备的结构原理；催化剂的组成及组分的作用。

3. 了解的内容

劣质煤制气和石脑油蒸汽转化制气方法。

第一节 固体燃料气化

固体燃料气化是指用氧或含氧气化剂对固体燃料（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：

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。

水煤气：系以水蒸气为气化剂制得的煤气，主要成分为氢气和一氧化碳，两者含量之和可达到 85% 左右。

混合煤气：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。

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 $(\text{CO} + \text{H}_2) / \text{N}_2 = 3.1 \sim 3.2$ （摩尔比）以能满足生产合成氨对氢氧比的要求。

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。

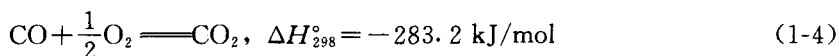
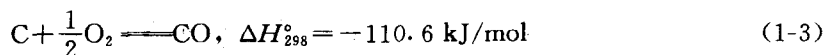
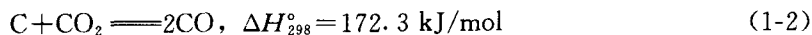
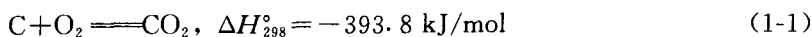
一、固体燃料气化的基本原理

固体燃料煤在煤气发生炉中由于受热分解放出低分子量的碳氢化合物，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的化学反应，生成气体产物。

（一）化学平衡

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：



在同时存在多个反应的复杂反应系统达到平衡时,应根据独立反应的概念来确定平衡组成。一般地说,独立反应数等于反应系统中所有的物质数减去组成这些物质的元素数。如忽略惰气氮,则此系统中含有 O_2 、 C 、 CO 、 CO_2 四种物质,它们都是由 C 、 O 两种元素所组成。故独立反应数应为: $4-2=2$ 。一般可选 (1-1)、(1-2) 两个反应计算其平衡组成。由于系统中 O_2 的平衡含量甚微,故描述该平衡体系可简化为用 (1-2) 式来表示。有关反应的平衡常数参见表 1-1。

表 1-1 反应式 (1-1) 和 (1-2) 的平衡常数

温度/K	$\text{C} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2$	$\text{C} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO}$	温度/K	$\text{C} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2$	$\text{C} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO}$
	$K_{p_1} = p(\text{CO}_2)/p(\text{O}_2)$	$K_{p_2} = p^2(\text{CO})/p(\text{CO}_2)$		$K_{p_1} = p(\text{CO}_2)/p(\text{O}_2)$	$K_{p_2} = p^2(\text{CO})/p(\text{CO}_2)$
298.16	1.233×10^{69}	1.023×10^{22}	1100	6.345×10^{18}	1.236
600	2.516×10^{34}	1.892×10^{-7}	1200	1.737×10^{17}	5.771
700	3.182×10^{29}	2.708×10^{-5}	1300	8.251×10^{15}	2.111×10
800	6.708×10^{25}	1.509×10^{-3}	1400	6.048×10^{14}	6.368×10
900	9.257×10^{22}	1.951×10^{-2}	1500	6.290×10^{13}	1.643×10^2
1000	4.751×10^{20}	1.923×10^{-1}			

为计算平衡组成,设总压为 p ,各组分分压分别为 $p(\text{CO})$ 、 $p(\text{CO}_2)$ 及 $p(\text{N}_2)$,假定 O_2 全部生成 CO_2 并按式 (1-2) 部分的转化为 CO 。设 CO_2 的平衡转化率为 α ,空气中 $\text{N}_2/\text{O}_2=3.76$ (摩尔比),平衡时 CO_2 为 $(1-\alpha)$ mol, CO 为 2α mol,气相总量为 $(4.76+\alpha)$ mol,则:

$$p(\text{CO}_2) = \frac{1-\alpha}{4.76+\alpha}p, \quad p(\text{CO}) = \frac{2\alpha}{4.76+\alpha}p, \quad p(\text{N}_2) = \frac{3.76}{4.76+\alpha}p$$

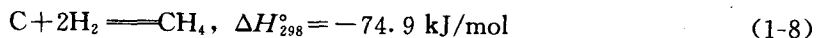
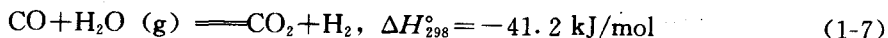
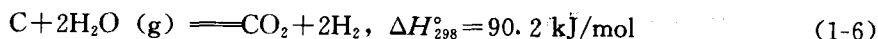
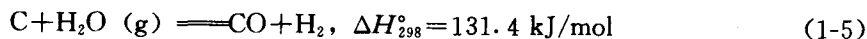
$$K_{p_2} = \frac{p^2(\text{CO})}{p(\text{CO}_2)} = \frac{4\alpha^2 p}{(4.76+\alpha)(1-\alpha)}$$

$$\text{整理得: } \left(1 + \frac{4p}{K_{p_2}}\right)\alpha^2 + 3.76\alpha - 4.76 = 0$$

将不同温度下的 K_{p_2} 值及总压 p 代入上式即可解出 α ,从而求出系统的平衡组成。

2. 以蒸汽为气化剂

以蒸汽为气化剂时,碳和水蒸气发生如下反应:



在上述反应系统中,除 C 和 H_2O 外,产物中还有 H_2 、 CO 、 CO_2 和 CH_4 ,共有 6 种组分,构成 6 种组分的元素为 C 、 H 、 O 三种,故其独立反应数为 $6-3=3$ 。这样,在计算该系统的平衡组成时,可选取反应 (1-5)、(1-7)、(1-8),其反应平衡常数值见表 1-2。

表 1-2 反应式 (1-5)、(1-7)、(1-8) 的平衡常数

温度/K	C+H ₂ O=	CO+H ₂ O=	C+2H ₂ =	温度/K	C+H ₂ O=	CO+H ₂ O=	C+2H ₂ =
	CO+H ₂	CO ₂ +H ₂	CH ₄		CO+H ₂	CO ₂ +H ₂	CH ₄
	$K_{p_5} = \frac{p(\text{CO})p(\text{H}_2)}{p(\text{H}_2\text{O})}$	$K_{p_7} = \frac{p(\text{CO}_2)p(\text{H}_2)}{p(\text{CO})p(\text{H}_2\text{O})}$	$K_{p_8} = \frac{p(\text{CH}_4)}{p^2(\text{H}_2)}$		$K_{p_5} = \frac{p(\text{CO})p(\text{H}_2)}{p(\text{H}_2\text{O})}$	$K_{p_7} = \frac{p(\text{CO}_2)p(\text{H}_2)}{p(\text{CO})p(\text{H}_2\text{O})}$	$K_{p_8} = \frac{p(\text{CH}_4)}{p^2(\text{H}_2)}$
298.16	1.014×10^{-17}	9.926×10^4	7.916×10^8	1100	1.172	0.9444	3.677×10^{-2}
600	5.117×10^{-6}	27.08	1.000×10^2	1200	4.047	0.6966	1.608×10^{-2}
700	2.439×10^{-4}	9.017	8.972	1300	1.155×10	0.5435	7.932×10^{-3}
800	4.456×10^{-3}	4.038	1.413	1400	2.832×10	0.4406	4.327×10^{-3}
900	4.304×10^{-2}	2.204	3.250×10^{-1}	1500	6.566×10	0.3704	2.557×10^{-3}
1000	2.654×10^{-1}	1.374	9.829×10^{-2}				

计算系统平衡组成时,其平衡关系为:

$$K_{p_5} = \frac{p(\text{CO})p(\text{H}_2)}{p(\text{H}_2\text{O})} \quad (1-9)$$

$$K_{p_7} = \frac{p(\text{CO}_2)p(\text{H}_2)}{p(\text{CO})p(\text{H}_2\text{O})} \quad (1-10)$$

$$K_{p_8} = \frac{p(\text{CH}_4)}{p^2(\text{H}_2)} \quad (1-11)$$

在上述三个方程式中共有 5 种气体组分为未知数,因而还需再建立两个独立关系式才能求解。由于气相中各组分的氢和氧元素均来自于水,根据水中氢和氧的物料平衡和压力关系:

$$p(\text{H}_2) + 2p(\text{CH}_4) = p(\text{CO}) + 2p(\text{CO}_2) \quad (1-12)$$

由分压和总压的关系:

$$p(\text{H}_2) + p(\text{CH}_4) + p(\text{H}_2\text{O}) + p(\text{CO}) + p(\text{CO}_2) = p \quad (1-13)$$

根据以上 5 式可求得不同温度、压力下的平衡组成。图 1-1、图 1-2 示出了 0.1013 MPa 和 2.026 MPa 下不同温度条件的平衡组成计算结果。

由图 1-1 可知,在 0.1013MPa 和温度高于 900℃ 时,水蒸气和碳反应的平衡产物中,含有等量的 H₂ 和 CO,其他组分含量接近于零。随着温度的降低,H₂O、CO₂ 和 CH₄ 等的平衡含量逐渐增加。对比图 1-1 及图 1-2 可知,在相同温度下,压力升高,气体中 H₂O、CO₂ 和 CH₄ 含量增加,而 H₂ 及 CO 含量减少。因此,欲制得 CO 和 H₂ 含量高的水煤气,就平衡角度而言,应在低压、高温下进行。

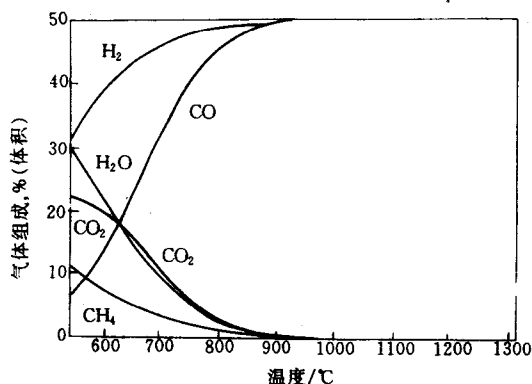


图 1-1 0.1013MPa 下碳-蒸汽反应的平衡组成

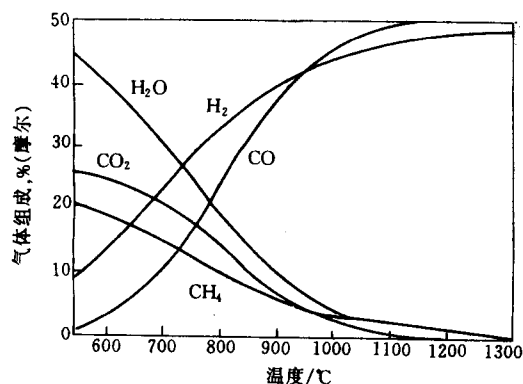


图 1-2 2.026MPa 下碳-蒸汽反应的平衡组成

(二) 化学反应速度

固体燃料中的碳和气化剂在煤气发生炉中所进行的反应,属于气固相系统的多相反应。其反应速度的大小,不仅与碳和气化剂的化学反应速度有关,同时还受气化剂向碳的表面扩散速度的影响。

1. 碳和氧的反应

碳和氧的反应为不可逆的强放热反应。研究表明,碳和氧按式(1-1)反应速度大致可表示为:

$$r_c = ky(\text{O}_2) \quad (1-14)$$

式中 $y(\text{O}_2)$ ——氧的浓度;

k ——反应速度常数。

k 与温度、活化能的关系符合阿累尼乌斯方程式。气化剂一定,反应的活化能取决于燃料的种类、结构和杂质含量。不同燃料的活化能数值一般按无烟煤、活性炭、烟煤、褐煤的顺序递减。

在高温下进行反应, k 值相当大,此时反应属扩散控制。碳和氧的燃烧机理比较复杂,燃烧产物一氧化碳、二氧化碳的量符合经验公式:

$$\frac{c(\text{CO})}{c(\text{CO}_2)} = 2500 \exp(-6249/T) \quad (1-15)$$

式中 $c(\text{CO})$ 、 $c(\text{CO}_2)$ ——分别为燃烧气中 CO 、 CO_2 的浓度;

T ——反应温度,℃。

由上式可知,在温度高于 1000°C 时,燃烧产物主要为 CO ,而在 500°C 以下的低温时,燃烧产物主要为 CO_2 。

根据对碳和氧反应的研究,当反应温度在 775°C 以下时,反应属于动力学控制。高于 900°C 时,反应属于扩散控制。若操作条件界于扩散控制和动力学控制之间,此时反应处于过渡阶段,即整个过程速度将同时受到上述两种因素的明显控制作用。

在碳和氧的反应过程中,燃烧产物 CO_2 还会同床层上部的碳进行如反应(1-2)所示的还原反应。一般认为,碳和二氧化碳之间的反应速度要比碳的燃烧反应速度慢很多。在 2000°C 以下,基本上属于动力学反应控制。反应速度也大致为 CO_2 的一级反应。

2. 碳和水蒸气的反应

碳和水蒸气的反应,在温度为 $400 \sim 1100^\circ\text{C}$ 的范围内,速度仍较慢,属于动力学控制。当温度超过 1100°C 时,反应速度较快,开始为扩散控制。反应速度与气相分压间的关系式为:

$$K(\text{H}_2\text{O}) = \frac{k p(\text{H}_2\text{O})}{1 + K(\text{H}_2\text{O}) p(\text{H}_2\text{O}) + K(\text{H}_2) p(\text{H}_2)} \quad (1-16)$$

式中 $K(\text{H}_2\text{O})$ 、 $K(\text{H}_2)$ ——分别为水蒸气和氢气的吸附平衡常数;

k ——反应速度常数。

不同类型的燃料和水蒸气的反应,其活性大小次序与上述碳和氧的反应情况基本相同。

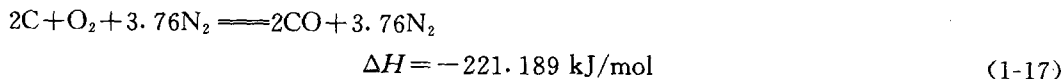
二、制取半水煤气的工业方法

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。

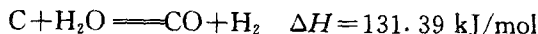
(一) 半水煤气生产的特点

由半水煤气特性知道, 它的组成中 $(\text{CO} + \text{H}_2)$ 与 N_2 的比例为 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, 可得到含 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, 事实上是不可能获得合格组成的半水煤气。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。下面以算例说明。

为简化起见, 以式 (1-2) 表示碳和氧的反应, 以式 (1-5) 表示碳和水蒸气的反应。根据空气中 O_2 和 N_2 的比例, 式 (1-2) 可写成:



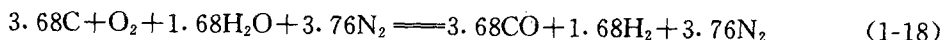
而碳和水蒸气的反应为:



若只考虑基准温度下的反应热, 每消耗 1 mol 氧的反应热可使 x mol 碳和水蒸气进行反应, 则:

$$x = \frac{221.189}{131.390} = 1.68$$

而该系统达到自热平衡时的总反应式为:



根据式 (1-18) 不难算出理想混合煤气的组成为:

$$\text{CO}: 40.35\%, \text{H}_2: 18.42\%, \text{N}_2: 41.23\%$$

由此得:

$$(\text{CO} + \text{H}_2) / \text{N}_2 = 1.43$$

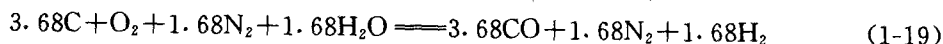
此值远远小于 3.1~3.2。为了解决供热和制备合格半水煤气这一矛盾, 通常可以采用下列方法解决:

1. 间歇制气法

先将空气送入煤气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。然后送入蒸汽进行气化反应, 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蒸汽重变进行, 是目前比较普遍采用的补充热量的方法。

2. 富氧空气 (或纯氧) 气化法

此法不用空气来加氮, 可以进行连续制气。若欲制得合格的原料气, 以 $(\text{CO} + \text{H}_2) / \text{N}_2 = 3.2$ 计, 则式 (1-18) 中 N_2 的计量系数将由 3.76 降至 1.68, 即:



此时, 富氧空气中的最低氧含量为:

$$\frac{1}{1+1.68} \times 100\% = 37.3\%$$

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 $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ 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