

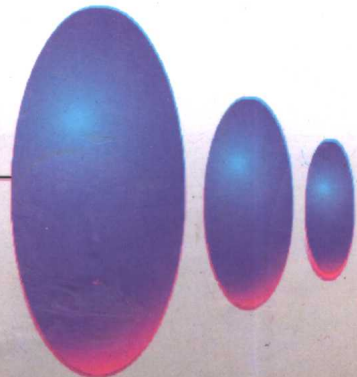


HUAGONG
GONGYIXUE

化工工艺学

梁仁杰 谭世语 周志明 张红晶 薛荣书 编著

重庆大学出版社



化工工艺学

梁仁杰 谭世语 编著
周志明 张红晶 薛荣书

重庆大学出版社

内 容 提 要

本书是适应高等化工类专业教学改革、拓宽专业面需要的一本新教材。其内容为合成氨、硫酸与硝酸、纯碱与烧碱、化学肥料、天然气化工、石油化学与炼制、石油化工基本原料合成、煤化学加工等八章。重点讲述基本原理和主要生产方法、工艺流程、主要设备及工艺计算。本书重点突出,具有一定深度,还注意引入了新技术和新资料。可帮助学生了解现代化工的全貌,并掌握一般过程和方法,有助于增强学生的业务发展和适应能力。

化工工艺学

梁仁杰 谭世语

周志明 张红晶 薛荣书

责任编辑 陈晓阳

重庆大学出版社出版发行

新华书店经销

重庆电力印刷厂印刷

*

开本:787×1092 1/16 印张:30.25 字数:755千

1998年3月第1版 1998年3月第1次印刷

印数:1—3000

ISBN 7-5624-1528-5/TQ·17 定价:29.00元

前 言

编写本书旨在适应高校化工工艺类专业“拓宽专业面,改善学生的知识结构”教学改革的需要。本书内容包括合成氨、硫酸、纯碱与烧碱、化学肥料、天然气化工、石油化学与炼制、石油化工基本原料合成和煤化学加工等。在取材上重点选择在国民经济中具有重要意义的典型化工产品的生产过程,按化工工艺学的体系,着重讲述生产方法与化学原理、工艺条件与典型流程、关键设备的结构与材质,并将不同工艺进行了对比分析。使学生通过本课程的学习,了解现代化工产品生产的全貌,掌握化工生产的一般过程与方法,为进一步开发新工艺、新技术、新产品和新设备提供较多、较为完整的实例,有助于增强学生的业务发展能力和从事各种工作的适应能力。

本书的主要特点是专业覆盖面宽,可满足高校本科化工工艺专业课的教学需要;其次是在精选内容的基础上突出了重点,使本书在拓宽专业覆盖面的情况下仍保持了一定的深度,可达到高校化工工艺专业教学基本要求;第三是本书注意引入新资料和新技术,具有一定的新颖性;此外,本书全面贯彻了我国的法定计量单位,并注意了与基础课的衔接,具有较强的可读性。

参加本书编写的有梁仁杰(第六、七章)、谭世语(第五章)、张红晶(第一、二章)、周志明(第三、八章)、薛荣书(第四章)。梁仁杰和谭世语任主编,负责统稿。全书由曾政权教授审稿。

由于编者的水平有限,书中的错误和缺点在所难免,敬请读者指正。

编 者

1997年3月

目 录

第1章 合成氨	1
1.1 概述	1
1.1.1 氨在国民经济中的作用和发展概况	1
1.1.2 生产方法简介	1
1.2 原料气的制取	2
1.2.1 气态烃类蒸汽转化	2
1.2.2 固体燃料气化	13
1.3 原料气的净化	23
1.3.1 原料气的脱硫	23
1.3.2 一氧化碳变换	32
1.3.3 二氧化碳的脱除	40
1.3.4 少量一氧化碳的脱除	48
1.4 氨的合成	56
1.4.1 氨合成反应的热力学基础	56
1.4.2 氨合成反应的动力学基础	61
1.4.3 氨的合成	67
第2章 硫酸	80
2.1 概述	80
2.1.1 硫酸工业在国民经济中的地位	80
2.1.2 硫酸的性质和规格	80
2.1.3 硫酸的生产方法	81
2.1.4 生产硫酸用的原料	81
2.2 从硫铁矿制二氧化硫炉气	82
2.2.1 硫铁矿的焙烧	82
2.2.2 沸腾焙烧	84
2.2.3 几种焙烧方法	87
2.2.4 焙烧前矿石原料的预处理和炉气除尘	89
2.3 炉气的净化与干燥	90
2.3.1 炉气的净化	90
2.3.2 炉气净制的湿法工艺流程和设备	92
2.3.3 炉气的干燥	97

2.4	二氧化硫的催化氧化	99
2.4.1	化学平衡和平衡转化率	99
2.4.2	二氧化硫催化氧化的动力学	101
2.4.3	二氧化硫催化氧化的工艺条件	104
2.4.4	二氧化硫催化氧化的工艺流程及设备	106
2.5	三氧化硫的吸收	114
2.5.1	发烟硫酸吸收过程的原理和影响因素	114
2.5.2	浓硫酸吸收过程的基本原理和影响因素	115
2.5.3	生产发烟硫酸的吸收流程	117
2.5.4	生产浓硫酸的吸收流程	117
2.6	三废治理与综合利用	118
2.6.1	尾气中有害物的处理	118
2.6.2	烧渣的综合利用	121
2.6.3	硫酸厂排放液的处理和回收	122
第3章	纯碱与烧碱	123
3.1	纯碱工业	123
3.1.1	概述	123
3.1.2	氨碱法制纯碱	124
3.1.3	联合制碱法生产纯碱和氯化铵	151
3.2	电解制烧碱和氯	160
3.2.1	概述	160
3.2.2	电解制碱原理	161
3.2.3	隔膜法电解	167
3.2.4	水银法电解	181
3.2.5	离子交换膜电解	182
3.2.6	氯的加工	184
第4章	化学肥料	185
4.1	氮肥	185
4.1.1	尿素	185
4.1.2	硝酸氨	200
4.1.3	碳酸氢铵	205
4.2	磷酸和磷肥	206
4.2.1	磷酸	206
4.2.2	酸法磷肥	212
4.2.3	热法磷肥	216
4.3	钾肥	217
4.3.1	氯化钾的生产	217

4.3.2 硫酸钾的生产	219
4.4 复合肥	221
4.4.1 磷酸铵	221
4.4.2 硝酸钾	222
4.4.3 复混肥料	222
4.4.4 微量元素肥料	223
第5章 天然气化工	224
5.1 天然气的组成与加工利用	224
5.1.1 天然气的组成与分类	224
5.1.2 天然气的物理化学性质	227
5.1.3 天然气的加工利用途径	229
5.2 天然气的分离与净化	229
5.2.1 采出气的分离	229
5.2.2 天然气的脱水	235
5.2.3 天然气脱硫及硫磺回收	249
5.3 天然气提氮	256
5.3.1 氮气的性质、用途及来源	256
5.3.2 天然气提氮工艺	257
5.4 天然气制炭黑	261
5.4.1 炭黑的性质与用途	261
5.4.2 炭黑生产工艺	262
5.5 天然气转化合成甲醇	267
5.5.1 甲醇性质及制备原理	267
5.5.2 合成甲醇生产工艺	268
5.6 天然气氧化加工	271
5.6.1 天然气氧化热解制乙炔	271
5.6.2 天然气直接氧化制甲醛	274
5.7 天然气的氯化加工	276
5.7.1 甲烷氯化物的性质和用途	276
5.7.2 甲烷的氯化反应	277
5.7.3 甲烷氯化生产工艺	279
5.8 天然气的其它直接化学加工	282
5.8.1 天然气合成氢氰酸	282
5.8.2 天然气硝化制硝基甲烷	283
5.8.3 天然气制二硫化碳	284
第6章 石油化学及炼制	286
6.1 石油的化学组成	286

6.1.1	石油的一般性质	286
6.1.2	石油的烃类组成	289
6.1.3	石油中的非烃化合物	294
6.1.4	石油中的胶状沥青状物质	295
6.1.5	石油中的固体烃	297
6.2	燃料油的生产	298
6.2.1	原油的预处理	298
6.2.2	原油的精馏	299
6.2.3	常减压蒸馏装置	300
6.2.4	延迟焦化	305
6.2.5	催化裂化	307
6.2.6	加氢裂化	319
6.2.7	加氢精制	321
6.2.8	电—化学精制	323
6.3	润滑油生产	324
6.3.1	润滑油的分类和使用要求	324
6.3.2	润滑油使用性能与化学组成的关系	325
6.3.3	润滑油的一般生产流程	327
6.3.4	丙烷脱沥青	327
6.3.5	润滑油的溶剂精制	331
6.3.6	润滑油的脱蜡	333
6.3.7	润滑油的白土精制	337
6.4	炼油厂典型流程	338
6.4.1	燃料型	339
6.4.2	燃料—润滑油型	340
6.4.3	燃料—化工型	340
第7章 石油化工原料合成		344
7.1	石油烃裂解	346
7.1.1	裂解原料	346
7.1.2	烃类裂解反应	347
7.1.3	烃类裂解的转化率、产气率和收率	348
7.1.4	烃类裂解过程的影响因素	349
7.1.5	裂解深度	352
7.2	烃类裂解炉	352
7.2.1	管式裂解炉	353
7.2.2	管式裂解炉型及工艺流程	355
7.3	裂解气的压缩与净化	361
7.3.1	裂解气的压缩	361

7.3.2	裂解气的净化	364
7.4	裂解气分离	370
7.4.1	概述	370
7.4.2	深冷分离法	370
7.4.3	脱甲烷塔和冷箱	373
7.4.4	裂解气深冷分离能量利用	375
7.4.5	乙烯精馏塔和丙烯精馏塔	376
7.5	催化重整	378
7.5.1	催化重整的化学反应	378
7.5.2	重整催化剂	380
7.5.3	重整过程操作因素	381
7.5.4	催化重整工艺流程	382
7.5.5	催化重整的原料和产品	385
7.6	裂解汽油加氢	385
7.6.1	裂解汽油组成	385
7.6.2	裂解汽油加氢反应及工艺条件	387
7.6.3	加氢催化剂	389
7.6.4	裂解汽油加氢工艺	389
7.7	脱烷基制苯	393
7.7.1	脱烷基制苯原料	393
7.7.2	脱烷基反应机理	393
7.7.3	影响反应过程的各种因素	396
7.7.4	脱烷基制苯工艺流程	398
7.7.5	加氢催化脱烷基反应器	402
7.7.6	氢提纯工艺	402
第8章	煤的化学加工	404
8.1	煤及其转化利用	404
8.1.1	煤炭资源	404
8.1.2	煤的性质	404
8.1.3	煤的分类	405
8.1.4	煤的转化利用概述	408
8.2	煤的气化	409
8.2.1	概述	409
8.2.2	煤气化基本原理	411
8.2.3	煤气化炉原理和分类	413
8.2.4	固定床气化法	415
8.2.5	沸腾床气化法	421
8.2.6	气流床气化法	422

8.2.7	煤气化联合循环发电	426
8.2.8	煤气加工	428
8.2.9	煤气化的发展和方法选择	428
8.3	煤的液化	428
8.3.1	费托(FT)合成概述	428
8.3.2	费托合成原理	429
8.3.3	反应器类型	431
8.3.4	费托合成工业生产	432
8.3.5	甲醇转化制汽油及煤的直接液化	444
8.4	煤的焦化	446
8.4.1	炼焦概述	446
8.4.2	煤的成焦过程	447
8.4.3	配煤及焦炭质量	451
8.4.4	现代焦炉和炼焦新技术	455
8.4.5	煤气燃烧和焦炉热平衡	462
8.4.6	炼焦化学产品概述	466
参考文献		473

第1章 合成氨

1.1 概述

1.1.1 氨在国民经济中的作用和发展概况

氮是蛋白质的基本元素,没有氮就没有生命。空气中虽然有大量的氮,但呈游离状态,必须先将它转变为氮的化合物才能被动植物吸收。将空气中的氮转变为氮化合物的过程称为固定氮,20世纪初所提出的合成氨法,就是固定空气中氮的一种方法。

氨是生产硫酸铵、硝酸铵、碳酸氢铵、氯化铵、尿素等化学肥料的主要原料,也是硝酸染料、炸药、医药、有机合成、塑料、合成纤维、石油化工等工业的重要原料。因此,合成氨在国民经济中占有十分重要的地位。

解放前,我国只有两个生产硫酸铵的氮肥厂,最高年产量仅为 22.66 万吨,折合成氨 4.8 万吨。解放后,我国氮肥工业不断发展壮大,迄今已形成大、中、小氮肥厂并存,合成氨原料兼有煤、油、气,产品以碳铵、尿素为主的特点。目前我国大型氮肥厂共 19 个,中型厂 55 个,小型厂千余个。1991 年我国合成氨生产能力为 2201.55 万吨 N,仅次于原苏联,居世界第二位。面临的主要问题是中小型氮肥厂工艺落后,设备陈旧,能耗普遍偏高;引进的大型氮肥厂的国产化水平仍不高,不少关键设备不能立足于国内制造。

1.1.2 生产方法简介

氨的合成,首先必须制备合格的氢、氮原料气。氢气一般常用含有烃类的各种燃料,即通过用焦炭、无烟煤、天然气、重油等为原料与水蒸气作用的方法来制取。氮气可将空气液化分离而得,或使空气通过燃烧,将生成的 CO、CO₂ 除去而制得。

合成氨的生产过程,主要包括以下三个步骤:

(1)造气:即制备含有氢、氮的原料气;
(2)净化:不论采用何种原料和何种方法造气,原料气中都含有对合成氨有害的各种杂质,必须采取适当的方法除去这些杂质;

(3)压缩和合成:将合格的氮、氢混合气压缩到高压,在铁催化剂的存在下合成氨。

以焦炭或煤为原料制成合成氨的原则流程如图 1-1 所示。

以天然气为原料合成氨的原则流程如图 1-2 所示。

以焦炭或煤为原料合成氨的流程是采用间歇的固定层气化法生产半水煤气,经过脱硫、变换、压缩、脱除 CO 和 CO₂ 等净化后,可获得合格的氮氢混合气,并在催化剂及适当的温度、压力下合成氨。我国有丰富的煤炭资源,是合成氨的好原料,这种方法一般在中小型合成氨厂使用。

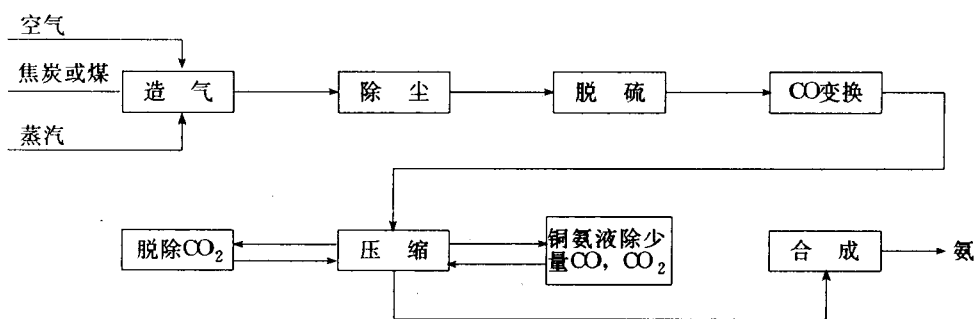


图 1-1 以焦炭或煤为原料制造合成氨的原则流程

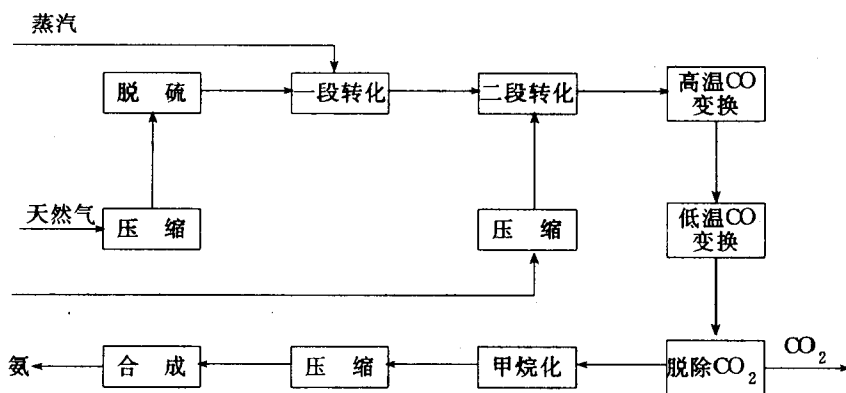


图 1-2 以天然气为原料合成氨的原则流程

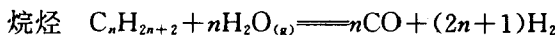
以天然气为原料的合成氨流程是采用加压蒸汽转化法生产半水煤气,经变换,除 CO_2 , 甲烷化,以获得合格的氮氢混合气,然后在催化剂及适当的温度、压力下合成。这是我国目前大型合成氨厂所用的流程。该流程热利用率和自动化程度高,因而生产成本较低。

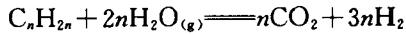
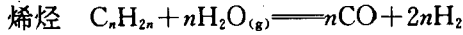
除以上两种典型流程外,还有如焦炉气深度冷冻法,以重油为原料加压部分氧化法,以轻油为原料的制氨法等流程。本章重点介绍在我国广泛应用的上述两种典型流程。

1.2 原料气的制取

1.2.1 气态烃类蒸汽转化

气态烃原料是各种烃的混合物,除主要含有甲烷以外,还有其它烷烃,有的甚至还有少量烯烃。在蒸汽转化过程,其主要进行如下反应:





不论何种低碳烃类与水蒸气反应都需经过甲烷蒸汽转化这一阶段。因此,气态烃的蒸汽转化可用甲烷蒸汽转化代表,其主反应为:



此外,在一定条件下可能发生析碳副反应:



主反应是我们希望的,副反应是需抑制的,这就要从热力学和动力学出发,寻求生产上所需的最佳工艺条件。

1.2.1.1 甲烷蒸汽转化反应的热力学分析

1. 标准平衡常数



$$K_1^\ominus = \frac{(p_{CO}/p^\ominus)(p_{H_2}/p^\ominus)^3}{(p_{CH_4}/p^\ominus)(p_{H_2O}/p^\ominus)} \quad (1.2.6)$$



$$K_2^\ominus = \frac{(p_{CO_2}/p^\ominus)(p_{H_2}/p^\ominus)}{(p_{CO}/p^\ominus)(p_{H_2O}/p^\ominus)} \quad (1.2.7)$$

式中 p_{CH_4} 、 p_{H_2O} 、 p_{CO} 、 p_{CO_2} 、 p_{H_2} 为系统处于平衡时甲烷、水蒸气、一氧化碳、二氧化碳和氢等组分的分压, Pa; p^\ominus 为标准大气压, 101325 Pa。

烃类蒸汽转化是在加压和高温下进行,但压力不太高,故只需考虑温度对标准平衡常数的影响。 K_1^\ominus 与 K_2^\ominus 与温度的关系可用下式分别计算:

$$\begin{aligned} \lg K_1^\ominus = & \frac{-9864.75}{T} + 8.3666 \lg T - 2.0814 \times 10^{-3} T \\ & + 1.8737 \times 10^{-7} T^2 - 13.883 \end{aligned} \quad (1.2.8)$$

$$\begin{aligned} \lg K_2^\ominus = & \frac{2.183}{T} - 0.09361 \lg T + 0.632 \times 10^{-3} T \\ & - 1.08 \times 10^{-7} T^2 - 2.298 \end{aligned} \quad (1.2.9)$$

式中 T 为温度, K。

2. 平衡组成

根据主反应的标准平衡常数,可以计算出平衡条件下气体的组成。若进气中只含甲烷和蒸汽,设 n_m 和 n_w 分别为进气中甲烷和蒸汽的量, kmol; x 为甲烷蒸汽转化反应(1.2.1)中转化的甲烷量, kmol; y 为变换反应(1.2.2)转化的一氧化碳的量, kmol; 则在平衡条件下各组份量和分压分别为:

组分	物质的量/kmol	分压/Pa	备注
CH ₄	$n_m - x$	$\frac{n_m - x}{\Sigma n + 2x} P$	式中 p 为系统压力
CO	$x - y$	$\frac{x - y}{\Sigma n + 2x} P$	
H ₂ O	$n_w - x - y$	$\frac{n_w - x - y}{\Sigma n + 2x} P$	
H ₂	$3x + y$	$\frac{3x + y}{\Sigma n + 2x} P$	
CO ₂	y	$\frac{y}{\Sigma n + 2x} P$	

将表中分压代入(1.2.6)和(1.2.7)式,得:

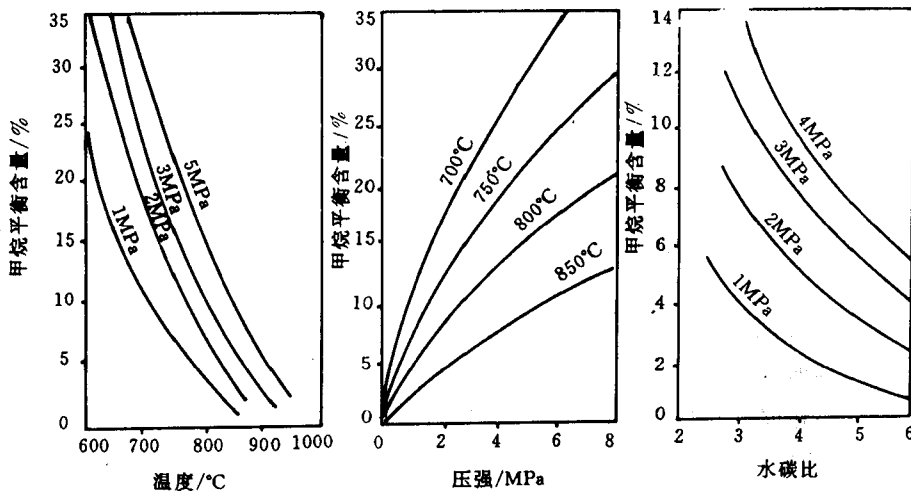
$$K_1^\ominus = \frac{(x - y)(3x + y)^3 (p/p^\ominus)^2}{(n_m - x)(n_w - x - y)(\Sigma n + 2x)} \quad (1.2.10)$$

$$K_2^\ominus = \frac{y(3x + y)}{(x - y)(n_w - x - y)} \quad (1.2.11)$$

利用上两式可求得平衡条件下气相的组成。

3. 影响甲烷蒸汽转化平衡组成的因素

影响甲烷蒸汽转化平衡组成的因素如图 1-3 所示。温度对甲烷的转化有重要作用,例如 1MPa 压强下,当原料气中 H₂O : CH₄ = 2 时,在 627°C,甲烷转化率为 32.9%,在 827°C 时就达到 82.2%。原料气中水蒸气对甲烷的物质的量之比称为水碳比,也是影响转化的重要因素。要得到较高的甲烷转化率,宜选用较高的水碳比,但过高的水碳比明显降低了设备的生产能力,并增大了能耗。加压对甲烷的转化并不有利,但因为转化反应是体积增大的反应,加压转化只需压缩甲烷,水蒸气从锅炉引出时本身具有压强,这样就比压缩转化后气体节省了很多能量。



A. 温度的影响(水碳比=3) B. 压强的影响(水碳比=3) C. 水碳比的影响(800°C)

图 1-3 甲烷蒸汽转化中的影响因素

总之,从热力学角度分析,甲烷蒸汽转化反应尽可能在高温、高水碳比及低压下进行。但是,即使在相当高的温度下,反应速率仍很缓慢,因此就需要催化剂来加快反应。

1.2.1.2 甲烷蒸汽转化反应的动力学分析

1. 动力学方程式

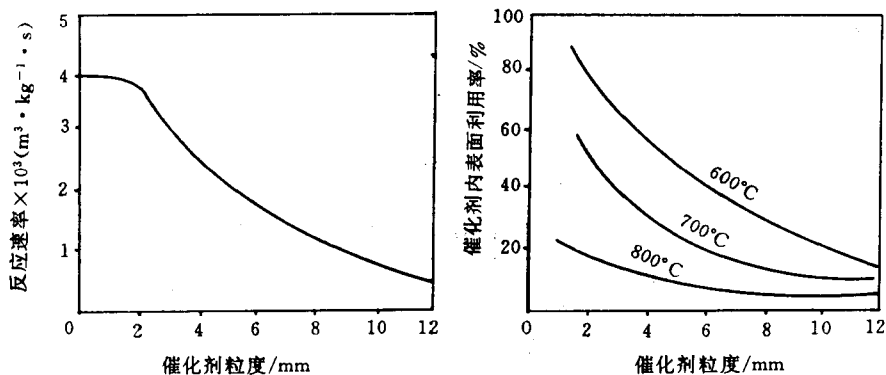
由于甲烷蒸汽转化过程比较复杂,而各人研究方法、实验条件和处理方法不同,动力学方程式的表达也随之不同,迄今还没有一个公认的甲烷蒸汽转化反应的动力学方程式。但从已发表的十多种表达式不同的动力学方程(表 1-1)来看,甲烷是一级反应这点是一致的。

表 1-1 甲烷蒸汽转化反应的动力学方程

序号	反应动力学方程	催化剂	压强/MPa	温度/°C
1	$r = k \frac{p_{\text{CH}_4} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}}{10p_{\text{H}_2} + p_{\text{H}_2\text{O}}}$	Ni-Al ₂ O ₃	0.1	400~700
2	$r = kp_{\text{CH}_4}$	Ni	0.1	340~640
3	$r = k \frac{p_{\text{CH}_4}}{1 + a \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}} + bp_{\text{CO}}}$	Ni	0.1	800~900
4	$r = k \frac{p_{\text{CH}_4}}{p_{\text{H}_2}}$	ГИАЛ-3	0.1	400~500
5	$r = k \frac{p_{\text{CH}_4}}{p_{\text{H}_2}^{0.5}}$	ГИАЛ-3	0.1	600
6	$r = k \frac{p_{\text{CH}_4} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}}$	ГИАЛ-3		600~800
7	$r = k \frac{p_{\text{CH}_4}}{p_{\text{H}_2}} \left(1 - \frac{1}{K_p} \frac{p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2}^3}{p_{\text{CH}_4} p_{\text{H}_2\text{O}}} \right)$	ГИАЛ-3	4.1	600~800
8	$r = k \frac{p_{\text{CH}_4}}{p_{\text{H}_2\text{O}}^{0.5}}$	Ni-Al ₂ O ₃		
9	$r = kp_{\text{CH}_4}$	Z-105	0.1~2.6	600~850
10	$r = k_{p_{\text{CH}_4} p_{\text{H}_2\text{O}}}$	Z-105	3.0	650~800

2. 扩散作用对甲烷蒸汽转化反应的影响

对于甲烷蒸汽转化这种气固催化反应气体的扩散快慢对反应速率是有影响的。经研究发现,在工业反应条件下,外扩散的影响较小,而内扩散有显著影响。图 1-4 指出,随着催化剂粒度增大,反应速率和催化剂内表面利用率明显降低,这也表明了内扩散所起的作用。因此,工业生产中采用较小的催化剂颗粒或将催化剂制成环状或带漕沟的圆柱状都将会提高转化反应的速率。



A. 催化剂粒度对反应速率的影响

B. 催化剂的表面利用率

图 1-4 甲烷蒸汽转化时催化剂粒度的影响

1.2.1.3 过程析碳及处理

在工业生产中特别要注意转化反应的同时,可能会有析碳反应(1.2.3)、(1.2.4)和(1.2.5)产生。这些副反应生成碳黑,会覆盖在催化剂表面,堵塞微孔,使甲烷转化率下降而使出口气体中残余甲烷增多,同时使局部反应区产生过热而缩短反应管使用寿命,甚至还会使催化剂粉碎而增大床层阻力。

从热力学分析可知,反应(1.2.3)为吸热可逆反应,(1.2.4)和(1.2.5)为放热可逆反应。因此,随温度的提高,甲烷裂解析碳的可能性增加,而按(1.2.4)和(1.2.5)反应析碳的可能性减小;因为反应(1.2.3)为体积增加的反应,而(1.2.4)和(1.2.5)为体积缩小的反应,随压力的提高,甲烷裂解析碳的可能性减小,而按反应(1.2.4)和(1.2.5)析碳的可能性增加。由于温度和压力对上述反应的析碳有不同影响,为控制析碳,可通过增加水蒸气用量(适当提高水碳比)以调整气体组成和选择适当的温度、压力来解决。

动力学研究表明,上述三个反应都是可逆反应,在转化过程中是否有碳析出,还取决于碳的沉积(正反应)速率和脱除(逆反应)速率。从碳的沉积速率看,CO 歧化反应(1.2.4)生碳速率最快;从碳的脱除速率看,对于高活性催化剂,碳与水蒸气的反应[即(1.2.5)的逆反应]速率最快,且碳与二氧化碳作用[即(1.2.4)的逆反应]的反应速率比其正反应速率快10倍左右。因此,从动力学分析可知,只有用低活性催化剂时才存在析碳问题。

防止析碳的主要措施是适当提高水蒸气用量(即提高水碳比),选择适宜的催化剂并保持活性良好,控制含烃原料的预热温度不要太高。生产中出现析碳的部位常在距离反应管进口30%~40%的一段。由于这一段甲烷浓度较高,温度也较高,析碳反应速率开始大于脱除碳速率,因而有碳析出。由于碳沉积在催化剂表面对传热不利,有碍甲烷蒸汽转化反应进行,因而在管壁会出现高温区,称为“热带”。可通过观察管壁颜色,或由反应管阻力变化加以判断。若已有析碳,可采取提高水碳比、降压、减量的办法将其除去。当析碳较重时,可停止送原料气,保留蒸汽,提高床层温度,利用(1.2.5)的逆反应除碳。也可采用空气与蒸汽混合物“烧碳”。

1.2.1.4 气态烃类蒸汽转化催化剂

烃类蒸汽转化是吸热可逆反应,在高温下进行反应有利,但即使在1000°C的反应速率也

很慢,必须用催化剂来加快反应。

烃类蒸汽转化催化剂要求耐高温性能好、活性高、强度好、抗析碳性能优。从性能和经济上综合考虑,目前工业转化催化剂都采用镍催化剂,镍是其唯一的活性组分。在制备好的镍催化剂中,镍是以 NiO 状态存在,含量以 4%~30%为宜。一般镍含量高的催化剂活性也愈高。为使镍晶体尽量分散、达到较大的比表面积及阻止镍晶体的熔结,常用 Al₂O₃、MgO、CaO 等作为载体,这些组分同时还有助催化剂作用,可进一步改善催化剂的性能。

镍催化剂通常以 NiO 的形式存在,没有催化活性,使用前必须进行还原。工业生产中,常用的还原剂有氢气和水蒸气或甲烷和水蒸气。加入水蒸气是为了提高还原气流的气速,促使气流分布均匀,同时抑制烃类的裂解。为保证还原彻底,还原温度以高一些为好,一般控制在高于转化的温度。已还原的活性镍催化剂在设备停车或开炉检查时,为防止被氧化剂(水蒸气或氧化)氧化,应当有控制地让其缓慢降温 and 氧化,以免突然氧化而烧坏。

还原的活性镍催化剂对硫、卤素和砷等毒物是很敏感的。硫对镍的中毒属于可逆的暂时性中毒。已中毒的催化剂,只要使原料中含硫量降到规定的标准以下,催化剂的活性就可以完全恢复。硫对镍催化剂的毒害作用如图 1-5 所示。

卤素也是镍催化剂的有害毒物,其作用与硫相似,也是属于可逆性中毒。砷是另一个使镍中毒的毒物,但砷中毒属不可逆的永久性中毒,在砷中毒严重时必须更换催化剂。通常要求原料气中硫、卤素和砷的含量必须小于 0.5×10^{-6} 。

1.2.1.5 甲烷蒸汽转化的生产方式

1. 甲烷蒸汽转化的二段转化

甲烷蒸汽转化常在加压下进行,要使甲烷有高的转化率,一般要求转化气中甲烷少于 0.5%,需采用较高的转化温度,通常在 1000°C 以上,而目前耐热合金钢管还只能达到 800~900°C 以下工作,因此甲烷蒸汽转化时,生产上采用二段转化。从一段转化炉出来的转化气掺合一些加压空气后进入装有催化剂的二段转化炉,配入空气使带入的氮在最终转化气中达到 $(CO+H_2):N_2=3\sim 3.1$ 的要求。在二段转化炉中发生的是部分氧化反应。由于氢与氧间有极快的反应速度,首先发生的是氢的燃烧反应: $2H_2+O_2=2H_2O+482kJ$,这使氧气在催化剂床上的空间就差不多全部被氢气消耗,反应释放出的热量迅速提高炉内的转化温度,使温度高达 1200°C 以上。随即在催化剂床层进行甲烷和一氧化碳与蒸汽的转化反应。二段转化炉相当于绝热反应器,总过程是自热平衡的。二段转化炉内的温度、压强对转化气中残余甲烷含量的影响如图 1-6 所示。由于二段转化炉中反应温度超过 1000°C,即使在稍高的转化压强下,甲烷也可转化得相当完全。

2. 甲烷蒸汽转化的工艺条件

工艺条件对转化反应及平衡组成有明显的影 响。在原料一定的条件下,平衡组成主要由温度、压力和水碳比决定。反应速度还受催化剂的影响。此外,空间速度决定反应时间,从而影 响

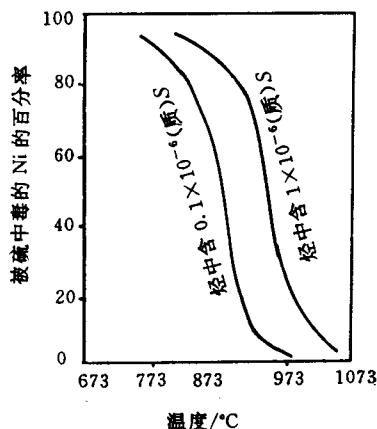


图 1-5 硫对镍催化剂的毒害作用