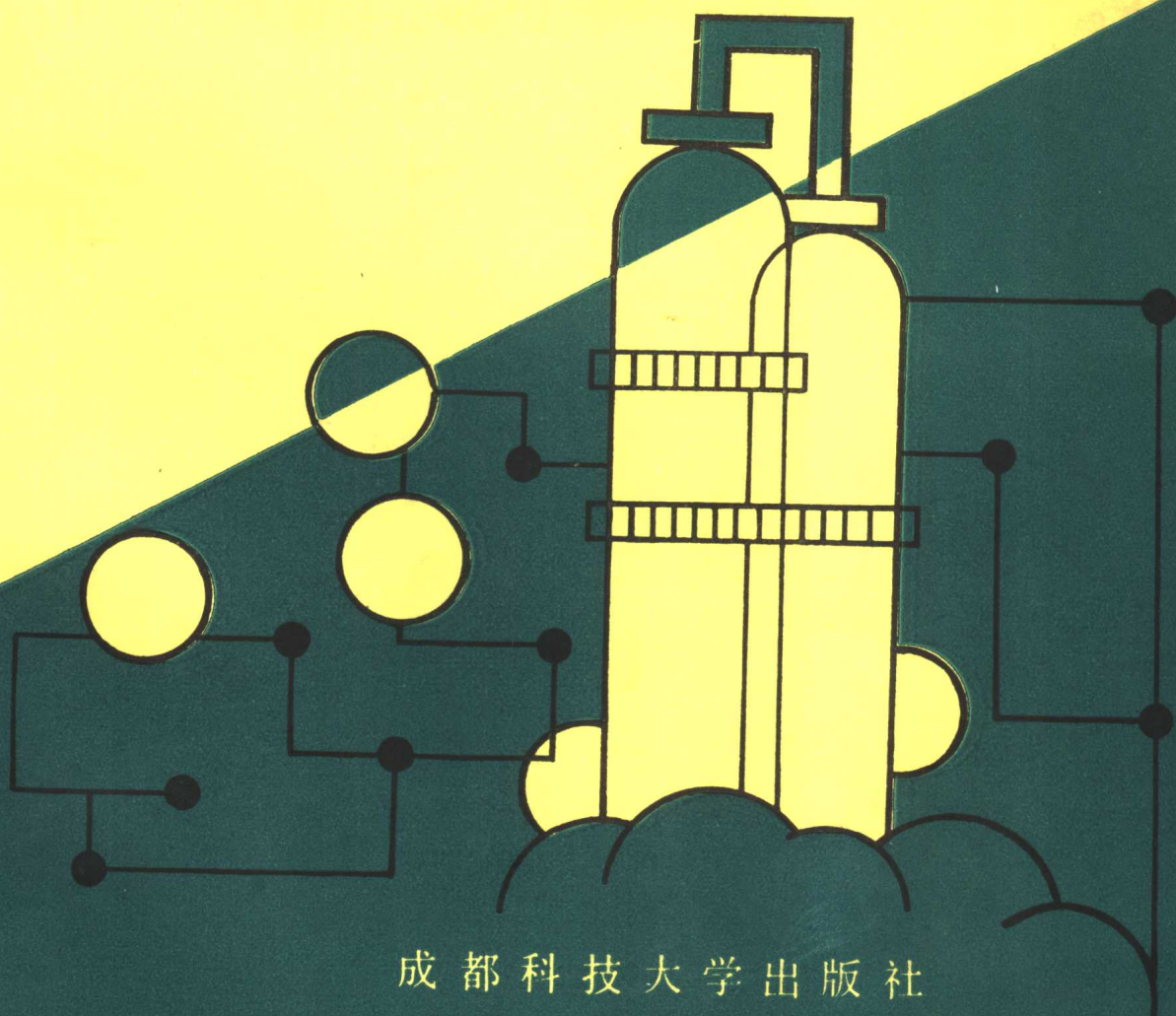


小氮肥生产工艺

XIAODANFEI SHENGCHAN GONGYI

姜德村 编



成都科技大学出版社

小氮肥生产工艺

姜德村 编

江苏工业学院图书馆
藏书章

成都科技大学出版社

一九八八年一月 成都

内 容 提 要

本书比较详细地介绍以煤焦、天然气为原料的小氮肥厂生产过程的基本原理、工艺流程、工艺条件、主要设备、操作要点及简要的工艺计算等,适当介绍近年来比较成熟的新工艺和新技术,内容比较新颖、全面,注意理论与实际的结合。为目前比较详尽介绍小氮肥生产的一本技术工人培训教材。

本书主要作为小氮肥厂化工中级技术工人的培训教材;也可供小氮肥厂领导和工程技术人员参考。

小 氮 肥 生 产 工 艺

姜 德 村 编

成都科技大学出版社出版、发行

四川省新华书店经销

四川省简阳县美术印制厂印刷

开本: 787×1092 1/16 印张: 18.5

1988年1月第1版 1988年1月第1次印刷

印数: 1-17000册 字数: 42万

ISBN7-5616-0122-0/TQ·12(课)

定价: 4.45元

前 言

本书是根据化工部教育司《关于编写化工中级技术工人教学计划、教学大纲的意见》和《化工工人技术等级标准》对化工中级工应知应会的要求。结合以煤焦和天然气为原料的小化肥厂情况，而编写的教科书；同时也适用于小氮肥厂职工自学。

根据当前小氮肥生产的实际情况，本书除了阐述小氮肥生产过程的基本原理、工艺流程及主要设备、工艺条件、生产操作要点和化工生产的基本工艺计算外，还介绍了全厂生产、能耗分析等。全书力求作到层次清楚、重点突出、理论联系实际和通俗易懂。为了满足不同类型小氮肥厂技术工人培训的需要，本书不仅讲述以煤焦、天然气为原料的小氮肥厂的各种生产方法，也注意介绍了新工艺、新技术。

本书由四川泸州化工学校姜德村编写，成都科技大学刘中正、党洁修主审；另外，四川省化肥公司龙以祥、四川省化工设计院刘运根、成都化肥厂苟能西、广汉氮肥厂叶祖泉、绵阳市氮肥厂宦国侨、重庆氮肥厂唐勇亦参加了审阅。

在编写过程中，曾得到四川省化工厅教育处、四川省有关氮肥厂的领导和工程技术人员的热情支持与大力帮助；泸州化工学校游锡文等同志为本书的编写作了大量的工作；在此一并致谢。

由于编者水平有限，加之时间仓促，书中存在的错误和不妥之处难免，希望读者批评指正。

编 者

1987年10日

目 录

第一章 绪 论..... (1)

第一节 合成氨工业在国民经济中的地位..... (1)

第二节 小氮肥工业简介..... (1)

第二章 烃类蒸汽转化制合成氨原料气..... (5)

第一节 甲烷蒸汽转化反应的基本原理..... (5)

第二节 烃类蒸汽转化催化剂..... (11)

第三节 烃类蒸汽转化的工业生产方法..... (15)

第四节 天然气连续蒸汽转化..... (16)

第五节 天然气间歇催化转化..... (31)

习 题 (44)

第三章 固体燃料气化制合成氨原料气..... (45)

第一节 固体燃料气化的基本原理..... (45)

第二节 制取半水煤气的工业方法..... (49)

第三节 工艺条件的选择..... (52)

第四节 工艺流程和主要设备..... (56)

第五节 生产操作要点..... (59)

第六节 原料煤消耗和热能回收..... (61)

第七节 粉煤成型与气化..... (63)

第八节 固体燃料气化制气的计算..... (67)

习 题 (76)

第四章 原料气的脱硫..... (78)

第一节 概述..... (78)

第二节 干法脱硫..... (79)

第三节 湿法脱硫..... (88)

第四节 脱硫方法选择..... (100)

第五节 有关脱硫的计算..... (100)

习 题 (103)

第五章	一氧化碳变换	(105)
第一节	一氧化碳变换的基本原理	(105)
第二节	变换催化剂	(111)
第三节	一氧化碳变换的工艺条件	(115)
第四节	工艺流程及主要设备	(118)
第五节	变换系统的热能回收	(122)
第六节	生产操作要点	(125)
第七节	变换的工艺计算	(132)
习 题		(137)
第六章	碳 化	(139)
第一节	基本原理	(139)
第二节	碳化的工艺条件	(145)
第三节	工艺流程及主要设备	(146)
第四节	生产操作要点	(149)
第五节	氨与二氧化碳的平衡	(151)
第六节	碳化的工艺计算	(155)
习 题		(164)
第七章	原料气中少量一氧化碳的脱除	(166)
第一节	铜液吸收法	(166)
第二节	甲烷化法	(182)
第三节	铜洗和甲烷化的工艺计算	(190)
习 题		(194)
第八章	气体的压缩	(196)
第一节	压缩机的工作原理	(196)
第二节	压缩系统的工艺流程及设备	(206)
第三节	生产操作要点	(209)
第四节	压缩系统的计算	(211)
习 题		(213)
第九章	氨的合成与冷冻	(214)
第一节	氨合成的基本原理	(214)
第二节	氨合成催化剂	(219)
第三节	氨合成的操作条件	(224)
第四节	氨合成的工艺流程及主要设备	(228)

第五节	生产操作要点.....	(236)
第六节	合成塔的物料和热量衡算.....	(242)
第七节	冷 冻.....	(249)
习 题		(253)
第十章 小氮肥生产综述.....		(255)
第一节	小氮肥生产流程及生产特点.....	(255)
第二节	生产平衡.....	(257)
第三节	小氮肥厂的调度工作.....	(260)
第四节	小氮肥的总能耗及节能措施.....	(260)
第五节	给水处理.....	(268)
第六节	小氮肥厂的安全生产.....	(272)
第十一章 小氮肥发展方向.....		(275)
第一节	联 碱.....	(275)
第二节	联 尿.....	(277)
第三节	联 醇.....	(279)
第四节	合成氨尾气的综合利用.....	(280)
第五节	甲 胺.....	(282)
第六节	过氧化氢.....	(283)
第七节	复混肥料.....	(284)
主要参考文献.....		(288)

第一章 绪 论

第一节 合成氨工业在国民经济中的地位

氨主要用于制造化肥。氨本身就是一种高效肥料，液氨含氮82.3%，美国已大规模将其作为肥料，直接施入土壤中以供植物吸收，效果很好。目前，世界上大多数国家是把氨加工成各种含氮肥料，如尿素、碳酸氢铵、氯化铵及复合肥料等。可见，合成氨工业是氮肥和复合肥料的基础。

氨不仅对发展农业有着重要的意义，而且也是工业的重要原料。基本化学工业的硝酸、纯碱及各种含氮无机盐类，石油加工、制冷工业、生产氨基塑料、丁腈橡胶等，都必须以氨和氨的化合物或衍生物作为原料或作为工作介质，而广泛采用。

现代国防工业也需要氨，如三硝基甲苯、硝化甘油、硝化纤维等各种含氮炸药；尖端技术如导弹、火箭的推进剂和氧化剂等都离不开氨。

合成氨工业的迅速发展，也促进了高压、催化、特殊金属材料、固体燃料气化、低温等科学技术的发展。同时，尿素和甲醇的合成、石油加氢、高压聚合等工业，也是在合成氨工业的基础上发展起来的。所以合成氨工业在国民经济中占有十分重要的地位，氨及氨加工工业已成为现代化学工业的一个重要部门。

第二节 小氮肥工业简介

一、概述

第一个合成氨厂，是1913年在德国奥堡建成的。第一次世界大战以后，合成氨工业在世界范围内有了迅速的发展。

我国合成氨工业的建立始于30年代。解放前我国氮肥工业同其它工业一样，技术十分落后，生产水平很低。解放前夕只有大连化学厂和南京永利宁厂两家氮肥厂，年产氮肥五千七百吨（以纯氮计），而且仅有硫酸铵一个品种。

解放后，党和政府十分重视氮肥工业的发展，制定出一系列行之有效的方针、政策，促进了氮肥工业的迅速发展。一九八三年，我国合成氨产量达到了1671.1万吨，仅次于苏联，居世界第二位。

1958年，为了适应农业发展的迫切需要，根据党中央关于加速建设化肥工业的指示，在化工部的直接领导下，我国著名化学家侯德榜带领一批科研人员开展了碳酸氢铵生产的研究工作，完整地提出了碳化法合成氨流程制碳酸氢铵的新工艺。其后，由上海化工设计院设计成功年产2000吨合成氨配8000吨碳酸氢铵的装置，并建成第一座示范厂，生产出了第一批碳酸氢铵产品（简称碳铵）。与此同时大连化学厂也建成年产800吨合成氨生产氨水的小型装置。随后在全国陆续建成六合、温江等十三套小氮肥装置。但因产量低，消耗高，亏损大，

不能正常生产。1960年，丹阳化肥厂建成。针对生产中出现的問題，认真总结经验，采取了措施。增添一些设备，修改工艺指标和操作规程，加强企业管理，从而在1963年过了“技术关”和“经济关”达到了设计水平，为小氮肥厂实现工业化生产提供了科学依据。不少的厂也按此办理，将800吨型的生产能力提高到3000吨，2000吨型的生产能力提高到5000吨。因此促进了小氮肥厂的迅速发展。

从1969年至1978年的十年间，全国建成小氮肥厂1225个；到1979年全国小氮肥厂增加到1533个，当年产氨658.4万吨，占全国合成氨总产量的55.6%。其后全国小氮肥厂煤电供应不足，时开时停，消耗高，经济效益不佳。因此，小氮肥厂面临生产危机。1969年，福建永春化肥厂首先利用无烟煤粉，制成石灰碳化煤球用以代替无烟块煤试烧成功，解决了原料不足的难题，当年产量翻了一番，经济效益显著提高，该厂的经验及时得到了推广，全国约有800多个厂家采用了石灰碳化煤球或其它粉煤成型工艺。各地小氮肥厂也结合自己的实际情况，寻找新的原料来源。四川等省的小氮肥厂广泛采用天然气作为原料生产合成氨。这是小氮肥厂闯过了“原料关”的第二次重大突破。

各小氮肥厂从实践中认识到：提高经济效益的根本途径是节能挖潜、配套成龙，进行技术改造，采用新技术，推动技术进步等。经过几年努力，各小氮肥厂的生产能力得到显著的提高。

目前，小氮肥在技术进步方面，正从以下几方面进行努力：

1. 继续提高碳铵质量，同时开展碳铵改性技术的开发研究。
2. 走联合的道路，与磷肥厂合作横向联系，开发适合于当地土壤和适销对路的化肥。
3. 积极采用新工艺、新设备、新催化剂，取代落后工艺，取代能耗高的设备和催化剂进一步降低能耗。
4. 推行现代化科学管理，将微机应用于生产经营管理，提高自动化水平，提高经济效益。
5. 开发新的化工产品，发展多种经营。

二、小氮肥生产的原料和产品

（一）生产合成氨的原料

氨合成的反应物是氮和氢。所以要生产合成氨，首先要解决氮气和氢气的来源。

氢气的来源主要是水和碳氢化合物。最简便的方法是电解水。但此法由于电能消耗大和成本高而受限制。现在工业上普遍采用焦炭、煤、天然气、重油等原料与水蒸气作用的方法，以获得合成氨生产需要的氢气。

氮气可以从空气中取得，方法有两种：一种是物理的方法，即在低温下将空气液化、分离而得氮；另一种是用化学的方法，此法是使空气中的氧和碳氢化合物作用生成容易与氮分离的碳氧化合物，除去碳氧化合物后，就可获得氮。通常，氮气和氢气是在同一工序（原料气制备）中同时获得的。

从上述可知，生产合成氨除了用廉价的水和空气作原料外，还需各种能源。不同原料生产合成氨的经济指标如下表所示。

从表1-1可以看出，以气体原料生产合成氨，不论从建厂投资或生产成本等方面来看，优越性都很显著。因此，凡是有天然气或焦炉气的地区，应予以优先选用。但采用哪种原料，除

了看合成氨生产的经济指标外，还应从国民经济各个部门的供求关系和合理利用资源等方面综合权衡而定。

(二) 小氮肥厂的产品

目前，小氮肥厂生产的主要产品有：碳酸氢铵、液氨、尿素、纯碱、氯化铵、甲醇、硝酸、硝铵等。现将几个主要产品的质量指标列于下表供参考。

表1-1 不同原料生产合成氨的经济指标

原 料	建厂投资, %	每生产一吨氨成本, %
煤 焦	100	100
褐 煤	120~130	110~120
电 解 水	150~170	120~130
重 油	90	90
焦 炉 气	85~90	55~70
天 然 气	85~90	46~60

表1-2 小氮肥厂主要产品的质量指标

产 品 名 称	控 制 项 目	一 级 标 准	
液 体 氨	NH ₃ , %	>99.8	
	H ₂ O, %	< 0.2	
碳 酸 氢 铵 (农 用)	N, %	>17.1	
	H ₂ O, %	< 3.5	
尿 素	N, %	>46.2	
	水分含量, %	< 0.5	
	缩二脲含量, %	< 1.0	
	铁 (Fe ₂ O ₃) 含量, %	< 0.002	
	游离氨 (NH ₃) 含量, %	< 0.015	
纯 碱	Na ₂ CO ₃ , %	>98.5	
	NaCl, %	< 1.0	
	水不溶物, %	< 0.15	
	Fe ₂ O ₃ , %	< 0.01	
	Na ₂ SO ₄ , %	< 0.08	
	灼烧失重量, %	< 0.5	
氯 化 铵		(农业用)	(工业用)
		>98.5	>99.5
		< 3.0	< 0.2
		—	< 0.02
		—	< 0.02
		—	< 0.003
		< 1.0	< 1.0

三、小合成氨生产过程简述

合成氨的生产步骤基本上可分为三个阶段：原料气的制备；原料气的净化；氨的合成。

(一) 原料气的制备

1. 利用固体燃料（焦炭或煤）的燃烧，并使水蒸气分解，从而制得含氢气、氮气、一氧化碳、二氧化碳的气体混合物，然后将氮、氢以外的气体清除掉，即可制得纯的氢氮混合气。

2. 利用气体燃料（如重油、轻油等）的高温裂解或水蒸气转化、部分氧化等方法，可制得含氮气、氢气、一氧化碳的混合物，用作合成氨原料。

3. 利用气体燃料如天然气，可采用水蒸气连续催化转化法、间歇催化法和部分氧化法制得合成氨原料气。

（二）原料气净化

原料气制备所得的气体中，含有一定量的硫化物（包括硫化氢和各种有机硫如COS、CS₂等）、二氧化碳、一氧化碳以及灰尘、焦油等杂质，为防止管道设备阻塞和催化剂中毒，必须在氨的合成阶段以前将其除净。

原料气中机械杂质的除去方法，应根据杂质的组成不同而采用不同的方法。由于所用方法的不同，就使得目前合成氨生产工艺流程产生较大差异。如脱除硫化物的方法有干法（如钴—钼加氢转化法、活性炭、氧化锌法等）、湿法（氨水中和法、碳酸盐法等）两大类。从原料气中清除一氧化碳，一般是先将一氧化碳转换成二氧化碳和氢气，对未转化的微量一氧化碳再用铜氨液洗涤法或甲烷化法清除。清除二氧化碳的方法也很多，目前一般采用碳酸盐溶液、氨水等进行洗涤。

（三）氨的合成

在合成氨厂中氨的合成是非常关键的部分。经过前面两个阶段之后，获得纯净的氢氮混合气，经过加压后进入合成塔。目前大多数氨合成反应的压力为15.0~32.0兆帕。

由于在上述三个阶段中所采用的压力不同，因此合成氨工艺流程中，还须设置压缩工序，用压缩机将气体按不同需要压缩到应有压力。压缩机为多段压缩，一般为5~7段。

第二章 烃类蒸汽转化制合成氨原料气

气体烃的蒸汽转化研究工作,早在二十年代就已开始。三十年代初期,工业上已经用甲烷为原料与蒸汽进行催化转化制取氢气。第二次世界大战期间,合成氨工业开始采用天然气做原料。与固体燃料气化法制合成氨原料气比较,由于此法具有操作连续、建厂投资省、能量消耗低等优点,五十年代后,有这种资源的国家大多数改用气态烃代替焦炭(或煤)制氨,在解决了抗析碳的催化剂问题后,气态烃蒸汽转化法得到了更广泛的采用。

在早期,烃类转化都是在常压下进行。1953年开始提压。以后随着耐高温、高强度合金的发展,压力逐步上升,目前最高可达3.9兆帕。

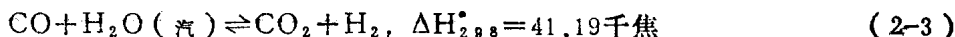
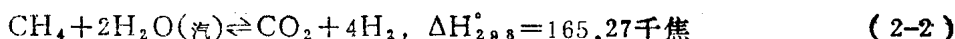
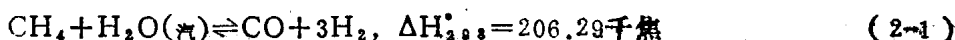
60年代我国合成氨工业开始采用天然气做原料。70年代初,有天然气资源的省小氮肥厂也广泛采用天然气蒸汽转化制成氨原料气。

气态烃的主要成分是甲烷。目前气态烃的蒸汽转化方法,可分为间歇催化法和连续催化转化法,其催化转化的原理基本相同。

第一节 甲烷蒸汽转化法的基本原理

一、甲烷蒸汽转化过程的化学反应

甲烷蒸汽转化过程,主要包括以下反应:

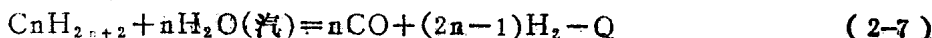


这三个反应中,反应(2-2)可看作是反应(2-1)和(2-3)的叠加,所以决定甲烷蒸汽转化反应平衡的是(2-1)和(2-3)这两个独立反应。

在一定的条件下,甲烷蒸汽转化过程中,可能发生下列析碳反应:



对于甲烷的同系物,例如乙烷(C_2H_6)、丙烷(C_3H_8)、丁烷(C_4H_{10})等,与蒸汽转化反应,可以在较低温度下进行,反应通式为:



由于气态烃中主要组分是甲烷,并且其它烃类转化反应与甲烷基本相同,因此这里只介

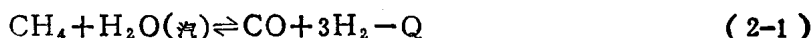
绍甲烷蒸汽转化反应的基本原理。

由(2-1)可知, 甲烷蒸汽转化反应是吸热、可逆、体积增大的反应。

二、甲烷蒸汽转化的化学平衡和反应速度

(一) 甲烷蒸汽转化的化学平衡

1. 化学平衡常数



上面二式均为可逆反应。前者吸热; 后者放热。这两个反应的平衡常数分别为:

$$K_{P1} = \frac{P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2}^3}{P_{\text{CH}_4} P_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (2-8)$$

$$K_{P2} = \frac{P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2}}{P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (2-9)$$

式中 P_{CH_4} 、 $P_{\text{H}_2\text{O}}$ 、 P_{CO} 、 P_{CO_2} 、 P_{H_2} ——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, 兆帕。

在压力不太高的条件下, 化学反应的平衡常数仅为温度的函数。不同温度下, 平衡常数 K_{P1} 和 K_{P2} 的数值如表2-1所示*。

从表2-1数据可知, 由于甲烷蒸汽转化反应为可逆吸热反应, 其平衡常数 K_{P1} 随温度的升高而急剧增大, 温度愈高, 平衡时CO和H₂含量愈高, 而甲烷的残余量愈小。一氧化碳变换应为可逆放热反应, 其平衡常数 K_{P2} 则随温度的升高而减少, 即温度愈高, 平衡时CO₂和H₂含量愈少, 甚至使变换反应不能进行。但在转化操作中, 气体中总含有一定数量的CH₄、CO、CO₂、H₂和H₂O等成份。

表2-1 甲烷蒸汽转化和变换反应平衡常数

温度, °C	$K_{P1} = \frac{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2}^3}{P_{\text{CH}_4} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}}$	$K_{P2} = \frac{P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{H}_2}}{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}}$
300	6.378×10^{-8}	39.22
400	5.732×10^{-5}	11.70
500	9.442×10^{-3}	4.878
600	0.5029	2.527
700	12.14	1.519
800	1.644×10^2	1.015
900	1.440×10^3	0.7328
1000	8.99×10^3	0.561

在工业生产中, 甲烷转化反应虽不能达到平衡, 但在一般情况下, 可以接近平衡。讨论化学平衡常数的目的是为了计算平衡组成以及研究影响平衡组成的因素。

2. 平衡组成的计算

根据气体的原始组成、温度和压力, 由平衡常数 K_{P1} 和 K_{P2} 可算出转化气的平衡组成。但计算过程非常复杂, 不属于本书讨论的范围。目前平衡组成的计算, 均借助于电子计算机求解, 将计算结果制成图。当原料为纯甲烷时, 在不同水碳比、温度和压力条件下, 转化气的平衡组成如图2-1所示。利用这套图可求出不同条件下转化气的平衡组成; 反之, 也可根据转化气的平衡组成, 找出相应的反应条件。这套图虽然是以纯CH₄作原料得出的, 如果原料含高级烃或其它惰性气体(N₂), 但为量不多时, 也可以用来近似计算。

* 目前不同文献提供的反应(2-1)和(2-3)的平衡常数值都有差异, 此表为其中一组数据。

例2-1 一段转化炉出口温度822℃，压力为3.033兆帕(表)，求水碳比为3.5时甲烷转化气的成份。

在(A)图下部左侧压力坐标上查出3.033兆帕，然后从此点引一水平线，与822℃的温度线交于一点，自此点作垂线，与水碳比为3.5的曲线相交。该点的纵坐标示出甲烷含量为7.0% (干基)。

用同样的方法，由(B)图查出CO含量为10.8%，由(C)图查出CO₂含量为9.5%。

H₂含量由总量减去上述各组分含量而得： $100 - (7.0 + 10.8 + 9.5) = 72.7\%$ ，因此，上述条件下平衡组成(干基)为：

CH₄……7.0%

CO……10.8%

CO₂……9.5%

• H₂……72.7%

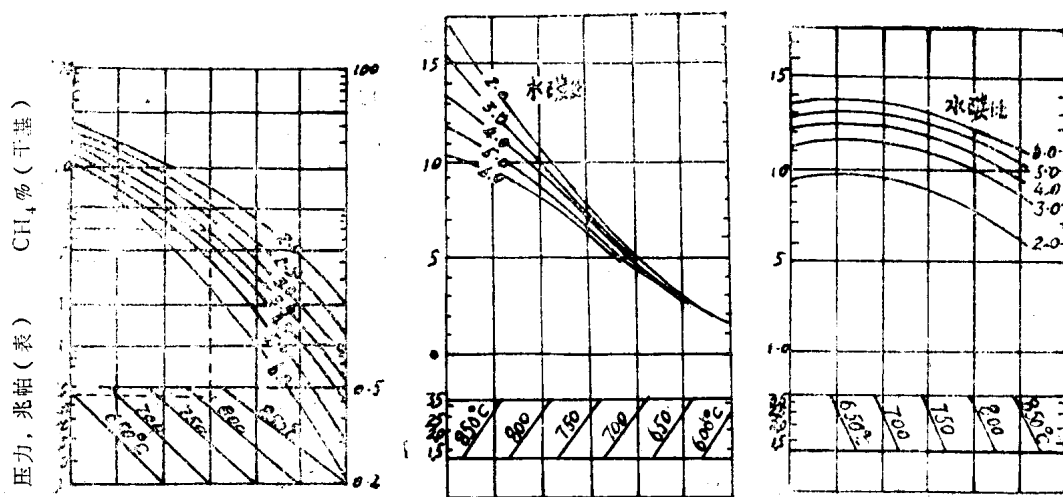


图2-1 甲烷转化气的平衡组成(原料为100%CH₄)

3. 影响甲烷蒸汽转化反应平衡组成的因素。

实际生产中甲烷蒸汽转化反应并没有达到平衡。但从图2-1可以看出各因素对反应平衡的影响。

(1) 水碳比

所谓水碳比H₂O/C，是指进口气体中水蒸气与含烃原料中碳分子总数之比。这个指标表示转化操作所用的工艺蒸汽量。在给定的条件下，水碳比愈高，甲烷平衡含量愈低。由图2-1可见，在1.96兆帕、800℃和水碳比为2时，甲烷平衡含量约12%；水碳比提高到4，平衡含量便降低到4%；如果水碳比提高到6，则平衡含量仅有2%。因此，水碳比对甲烷平衡含量的影响很大。

(2) 温度

甲烷蒸汽转化反应是吸热可逆反应，一定条件下，温度增加，甲烷平衡含量下降。不同的

甲烷平衡含量所需的温度，示于表2-2中。表2-2 水碳比为2时温度与甲烷平衡含量的关系

由表看出，当甲烷平衡含量为0.5%时，若水碳比为2，压力为0.98~3.92兆帕，反应温度至少要在950℃以上。因此，从减少残余甲烷含量考虑，操作中转化温度应该高一些好。

(3) 压力

甲烷转化为体积增大的可逆反应，增高压力，甲烷平衡含量也随之增大。由图2-1可知，在H₂O/C为3、温度为800℃的条件下，当压力由0.68兆帕增加到2.94兆帕时，甲烷平衡含量由2%增至12%。

甲烷平衡含量，体积%	5.0	2.0	1.0	0.5	0.2
压力，兆帕	温度，℃				
0.098	／	700	／	／	800
0.98	800	870	910	950	1000
1.98	870	950	1000	1030	1100
3.84	940	1020	1080	1130	1200

从上述影响化学平衡的因素看，甲烷蒸汽转化应尽可能在高温、高水碳比及低压的条件下进行。但是，在相当高的温度下反应的速度仍然很慢，需用催化剂来加快反应。为此应从反应速度方面加以讨论，以便为催化剂的选择和工艺条件的确定，提供理论依据。

二、甲烷蒸汽转化的反应速度

甲烷蒸汽转化反应速度的研究，早在三十年代末期就已开始。已发表了不少文章。但由于甲烷蒸汽转化比较复杂，而各人的研究方法、实验条件和处理方法也不尽相同，至今没有一个公认的甲烷蒸汽转化反应速度方程式。但从文献报导的各种反应速度方程式中，可得出影响甲烷蒸汽转化反应速度的因素如下：

1. 在无催化剂时，即使在相当高的温度下，甲烷蒸汽转化反应速度也是很慢的。当有催化剂存在时，能大大加快反应速度，在600~800℃时反应速度很高。

2. 甲烷蒸汽转化的反应速度随反应温度升高而加快。

3. 有关文献报导，氢对甲烷蒸汽转化反应有阻碍作用，所以反应初期转化反应速度快，随着反应的进行，氢气含量增加，反应速度就逐渐减慢下来。

4. 甲烷蒸汽转化反应是属于气—固相催化反应，反应物首先从气相主体扩散至催化剂表面，又由催化剂外表面通过毛细孔扩散到内表面，在内表面上进行吸附、化学反应、脱附，产物从内表面上通过毛细孔扩散至外表面，然后再进入气相主体中。经研究证明：反应物由催化剂外表面通过毛细孔扩散到内表面的内扩散过程，对甲烷蒸汽转化反应速度有很大的影响，因此，采用粒度较小的催化剂，减少扩散的影响，能加快反应速度。

三、转化过程的析碳与除碳

在工业生产中要特别注意转化过程生成炭黑，因为炭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中残余甲烷增多，同时局部反应区产生过热，甚至还会使催化剂粉碎而增大床层阻力。因此，必须了解转化过程的析碳和防止炭黑生成以及除碳的方法。

(一) 析碳的化学反应

进行甲烷蒸汽转化反应的同时，可能有析碳反应(2-4)、(2-5)和(2-6)产生。





此外，含烃原料往往含有比甲烷的碳数更多的烷烃，甚至还有烯烃。这些烃类的析碳反应如下：



(二) 影响析碳的因素

根据对析碳过程热力学和动力学进行的研究可知。

1. 同一烷烃中，烷烃含碳数愈多，析碳反应愈易发生。
2. 高温下各种烃都是不稳定的，温度愈高，析碳愈易。
3. 反应式(2-4)、(2-5)和(2-6)是可逆反应，从化学平衡可知：

(1) 温度对反应的影响

因为反应(2-4)为吸热可逆反应，(2-5)、(2-6)为放热的可逆反应，所以，随着温度的提高，反应(2-4)裂解析碳的可能性增加，而按反应(2-5)和(2-6)析碳的可能性减少。

(2) 压力对反应的影响

因为反应(2-4)为体积增加的可逆反应；而反应(2-5)和(2-6)为体积缩小的可逆反应，随着压力的提高，反应(2-4)裂解析碳的可能性增加。

(3) 气体的组成

上面讨论了温度、压力对反应的析碳有不同的影响，究竟析不析碳，依赖于此复杂反应系统的平衡。为了控制这几个反应不会有碳析出，可以通过气体组成(用水碳比表达)和选择适当的温度、压力来解决。在此把有碳析出时的水碳比称为理论最小水碳比。可以通过在一定的条件，这些反应的平衡常数及各元素的物料平衡，计算出甲烷蒸汽转化过程的最小水碳比，所得结果列于表(2-3)。

含烃原料不同，蒸汽转化条件不同，析碳的最小水碳比也随之不同。图2-4给出甲烷、石脑油在不同温度下的最小水碳比。

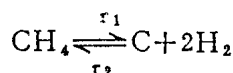
表2-3 甲烷、石脑油于不同温度下的理论最小水碳比

温度, °C	理论最小水碳比 H ₂ O/CH ₄	温度, °C	理论最小水碳比 H ₂ O/CH ₄
426	0.89	706	1.11
537	1.35	816	0.99
565	1.38	926	0.97
595	1.40	982	0.95

4. 催化剂最终是否会积碳？这不仅要考虑上面从化学平衡角度讨论的问题，而且还应考虑

考虑析碳速度和除碳速度谁大谁小的问题。从析碳速度来看,反应(2-5)CO歧化反应生成碳的速度,比同一条件下甲烷裂解反应(2-4)生成碳的速度要快3~10倍;从除碳速度来讲,碳与水蒸气的反应(2-6)要比碳与二氧化碳(2-5)的速度快2~3倍,而碳与氢的反应速度很慢,仅为其 $\frac{1}{1000}$ 。但碳与二氧化碳作用,即式(2-5)的逆反应速度,比由一氧化碳歧化反应生成碳的速度约快10倍。

综上所述,析碳反应主要是甲烷裂解反应,因此只讨论甲烷裂解反应中,析碳速度 r_1 与除碳速度 r_2 在一定条件下谁大谁小的问题。



若 $r_1 > r_2$, 则有碳析出; 若 $r_1 < r_2$, 则无碳生成。

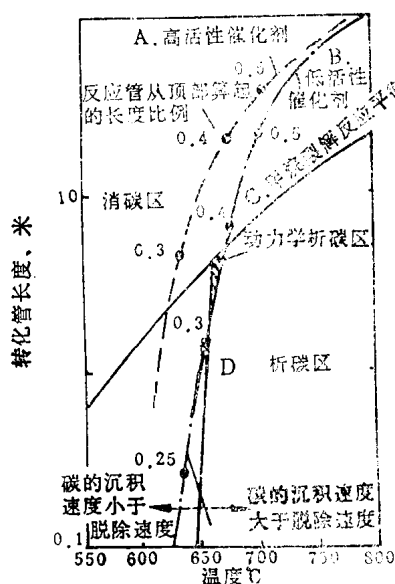


图2-3 甲烷转化管内析碳区范围

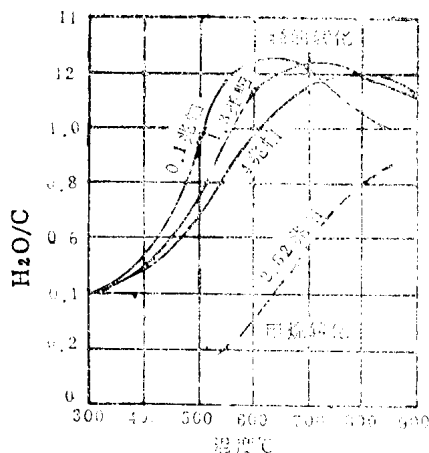


图2-2 最小水碳化
虚线—甲烷 实线—石脑油

甲烷化反应管中的析碳范围如图2-3所示。曲线A、B分别代表高活性和低活性催化剂在转化管不同高度的气体组成,曲线C为甲烷裂解反应的平衡线,曲线D为沉积速度和脱除速度相等时的气体组成线。图中等速线D右侧为 r_1 大于 r_2 ,属于碳生成区;而左侧 r_1 小于 r_2 ,属于不析碳区。从图2-3看出:

(1) 用高温活性催化剂时,从动力学上看不析碳(见曲线A);而用低活性催化剂时,存在析碳问题(见曲线B)。

(2) 析碳部位不在反应管进口端,而在距离进口30~44%的区间。因为进口处,虽然气体中甲烷含量高,但温度较低,这时碳的沉积速度 r_1 小于碳的脱除速度 r_2 ;离进口30~40%这一段,由于温度升高,析碳反应速度大于除碳反应速度,因而有碳析出。

由于碳沉积在催化剂表面,降低了活性,致使转化气不合格;而且炭黑堵塞气体流动空间,渗透胀裂催化剂,使催化剂层阻力增大,生产能力下降;管内吸热反应减少,会造成炉管温度急剧上升或局部过热,从而严重影响炉管使用寿命,甚至烧坏炉管。

为了防止炭黑的生成,必须注意:

(1) 在转化过程中水蒸气用量,应大于生产条件(温度和压力)下理论最小水碳比。在操作中保证水碳比在工艺指标范围内。

(2) 选择合适的温度、压力等工艺条件(见工艺条件的选择)。

(3) 选用低温活性好、热稳定性好的催化剂,以避免进入动力学可能析碳区。

(4) 防止原料气和水蒸气带入有害物质,保证催化剂具有良好的活性。