



HUAGONG
GONGYIXUE

化工工艺学

(第 四 版)

谭世语 魏顺安 主编



重庆大学出版社

<http://www.cqup.com.cn>

此书由重庆大学教材建设基金资助出版

化工工艺学

(第四版)

谭世语 魏顺安 主 编

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、化学肥料、硫酸与硝酸、纯碱与烧碱、基本有机化工的主要产品、天然气化工、石油加工、煤的化学加工共8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。

本书可作为高等院校化学工程与工艺专业教材,也可供化学和相关专业的化工工艺课程选用,还可供从事化工生产和设计的工程技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

化工工艺学/谭世语,魏顺安主编.—4版.—重

庆:重庆大学出版社,2014.8

ISBN 978-7-5624-8407-3

I. ①化… II. ①谭…②魏… III. ①化工过程—工
艺学—高等学校—教材 IV. ①TQ02

中国版本图书馆CIP数据核字(2014)第153674号

化工工艺学

(第四版)

谭世语 魏顺安 主 编

责任编辑:何 明 版式设计:何 明

责任校对:邹 忌 责任印制:赵 晟

*

重庆大学出版社出版发行

出版人:邓晓益

社址:重庆市沙坪坝区大学城西路21号

邮编:401331

电话:(023) 88617190 88617185(中小学)

传真:(023) 88617186 88617166

网址:<http://www.cqup.com.cn>

邮箱:fxk@cqup.com.cn(营销中心)

全国新华书店经销

自贡兴华印务有限公司印刷

*

开本:787×1092 1/16 印张:26.75 字数:668千

1998年3月第1版 2015年1月第4版 2015年1月第15次印刷

印数:33 584—36 583

ISBN 978-7-5624-8407-3 定价:53.00元

本书如有印刷、装订等质量问题,本社负责调换

版权所有,请勿擅自翻印和用本书

制作各类出版物及配套用书,违者必究

第四版前言

随着社会进步和经济发展,社会将更需要的是应用型教育,经济建设也更需要的是应用型人才,因此,应用型的本科教育需要更加注重对传授知识的应用和实际工作能力的培养。化工工艺学是化工类专业极为重要的专业课程之一,在学习理论基础课和专业基础课后,通过对化工工艺学的学习来认识、理解化工过程,解释、分析化工工艺,学习、培养化工技能。

本教材于1998年3月编出第一版,至今已经过2次修订完善,发行了2万余册。根据本教材在使用中反馈回来的意见和建议,为了更好地适应化工设备与工艺的进步发展和各院校执行卓越工程师计划的教学改革,在保持本教材原有的专业内容丰富、突出典型工艺特色的基础上,对其进行修订再版。本版中,对快速发展的煤化工在近几年出现的新工艺、新设备进行了补充;为了便于学生对主要内容的学习和掌握,为每章增加了10~20道思考题;并对天然气化工和石油加工中的部分内容进行删减;同时,对教材中的表述、图表、公式进行了核查和修正,力求严谨。

本教材由重庆大学化学化工学院化工系集体编写和修订,各章执笔人分别为:魏顺安(第1章、第2章)、陈红梅(第3章、第4章)、张红晶(第5章)、谭世语(第6章)、王丹(第7章)、周志明(第8章)。魏顺安和谭世语任本次改版的主编,在各章节初稿完成后,进行通读、补充和修改定稿。

梁仁杰教授作为本书第一版的主编,为本书的定型和出版做出了巨大贡献,在此表示深深的怀念和敬意!薛荣书教授为本书前三版的编写和出版尽心尽力,在此也表示由衷的谢意!

由于编者水平有限,再版中也难免存留诸多错误和不当之处,恳望广大读者批评指正。

编 者

2014年10月

第三版前言

基于“拓宽专业面,改善学生知识结构”的本科人才培养要求,本教材在1998年编写之初版就确定了宽专业覆盖面的基本原则,让化学工程与工艺专业的学生尽可能多地了解本专业不同工艺领域的典型化工工艺过程与特点,扩展学生的专业知识面。

本教材在使用多年的基础上,根据化学工程学科和化学工业的技术发展,以及教材使用中反馈回来的情况,于2004年修订再版。第二版剔除了第一版中明显落后的工艺,补充一些新技术新工艺,增加了基本有机化工一章,由此明显改进了教材的工艺结构体系,拓展了专业覆盖面,适应了更多读者的需要。

本版仍然延续第一、二版以化工主要产品为线索的编写特点,着重讲述生产方法与化学原理、工艺条件与典型流程、关键设备与结构特征,并保留了原教材体系。为适应化学工程学科和化学工业的技术发展与进步,本版对一些新的工艺原理、工艺过程和技术参数进行了更新和补充,增加了一些重要设备的详细介绍,使工艺学的内容进一步得到完善;并根据第二版使用的反馈信息,对所引用的原理、公式和图表都进行了认真清理、核查和修正,力求以更加科学与准确的方法来加以表达。

本教材由重庆大学化学化工学院化学工程系集体编写和修订完成。各章执笔人为:魏顺安(第1章,第2章)、张红晶(第5章,第1章,第3章部分内容)、陈红梅(第3章,第4章)、周志明(第9章,第4章部分内容)、谭世语(第6章,第9章部分内容)、薛荣书(第7章,第8章以及第2章部分内容)。各章初稿完成后,由谭世语和薛荣书通读和修改定稿。

梁仁杰教授作为本书第一版的主编,为本书的定型和出版作了巨大贡献,在此表示深深的谢意。

由于编者水平有限,尽管对本教材进行了第三次修订,但其中仍可能存在错误和不当之处,恳切希望广大读者批评指正。

编 者

2009年4月

第二版前言

本教材第一版自1998年出版以来,化学工程学科和化学工业都发生了很大的变化,出现了很多新技术新工艺,原教材有些工艺技术已落后。为了适应这种变化和发展的需要,我们对化工工艺学第一版进行了修订,以满足更多读者的需求。

本书第二版仍然保留了第一版以化工主要产品为线索的编写特点,着重讲述生产方法与化学原理、工艺条件与典型流程、关键设备与结构特征。为了适应更多化学工程与工艺专业方向的需要,我们增加了基本有机化工的主要产品一章,在原硫酸一章中增加了硝酸的内容,其余章节在内容上也有较大调整。对于传统的无机工业生产,采用了简述方式并增加了新工艺新方法。对于天然气化工、石油化工和煤化工,重新组织内容,新增了大量先进技术和新工艺,并结合现代工业发展趋势,加强了工艺改进和技术革新的讨论。

第二版章节安排更兼顾了学科的逻辑联系性,按合成氨、化学肥料、硫酸与硝酸、纯碱与烧碱、基本有机化工的主要产品、天然气化工、石油炼制、石油产品加工、煤的化学加工的顺序安排。在内容上强调了全书的统一连贯性,避免了不必要的重复;注意了资料的新颖性,凡工业中已经或正准备淘汰的方法和工艺都从教材中删除,增加了有突出节能和经济效益以及环境效益的新工艺和新方法;强调了化工工艺与环境保护结合和清洁生产工艺的开发。

第二版力求以更精炼的语言来描述化工生产过程,留下较广阔的思维空间以培养学生的自学能力和启发学生处理现代化工生产问题的思想。第二版的理论叙述更注意与国家标准和学科标准结合,经验公式也选用了最常用最可靠的公式。

本书是由重庆大学化学化工学院化学工程教研室集体编写和修订完成的。各章执笔人为:魏顺安(第1,2章)、张红晶(第5章,第1,3章部分内容)、陈红梅(第3,4章)、周志明(第9章,第4章部分内容)、谭世语(第6章,第9章部分内容)、薛荣书(第7,8章以及第2章部分内容)。各章初稿完成后,由薛荣书和谭世语通读全书,统一公式和变量表达并修改定稿。

本书由张胜涛教授和陶长元教授审稿,两位教授对本书初稿提出了许多宝贵意见和建议,编者对此深表谢意。

梁仁杰教授作为本书第一版的主编为本书的定型和出版做了巨大贡献,在此表示深深的谢意。

由于编者水平有限,书中错误和不当之处在所难免,恳切希望广大读者批评指正。

编 者

2004年5月

第一版前言

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	3
1.2.1 甲烷蒸汽转化反应的热力学分析	3
1.2.2 甲烷蒸汽转化反应的动力学分析	5
1.2.3 过程析碳及处理	5
1.2.4 气态烃类蒸汽转化催化剂	6
1.2.5 甲烷蒸汽转化的生产方式	7
1.3 原料气的净化	12
1.3.1 原料气的脱硫	13
1.3.2 一氧化碳变换	18
1.3.3 二氧化碳的脱除	24
1.3.4 少量一氧化碳的脱除	29
1.4 氨的合成	32
1.4.1 氨合成反应的热力学基础	32
1.4.2 氨合成反应的动力学基础	35
1.4.3 氨的合成工艺与设备	41
思考题	52
第2章 化学肥料	54
2.1 氮肥	54
2.1.1 尿素	54
2.1.2 硝酸铵	69
2.2 磷酸和磷肥	74
2.2.1 磷酸	74
2.2.2 酸法磷肥	79
2.3 钾肥	83
2.3.1 氯化钾的生产	83
2.3.2 硫酸钾的生产	85
2.4 复合肥	87
2.4.1 磷酸铵	87
2.4.2 硝酸钾	88

2.4.3	复混肥料	88
2.4.4	微量元素肥料	89
	思考题	90
第3章	硫酸与硝酸	91
3.1	硫酸	91
3.1.1	概述	91
3.1.2	从硫铁矿制二氧化硫炉气	93
3.1.3	炉气的净化与干燥	99
3.1.4	二氧化硫的催化氧化	106
3.1.5	三氧化硫的吸收	115
3.1.6	废热利用	119
3.1.7	三废治理与综合利用	121
3.2	硝酸	124
3.2.1	概述	124
3.2.2	稀硝酸生产过程	125
3.2.3	浓硝酸的生产简介	140
3.2.4	尾气的治理和能量利用	143
3.2.5	硝酸的毒性、安全和贮运	144
	思考题	144
第4章	纯碱与烧碱	146
4.1	纯碱	146
4.1.1	概述	146
4.1.2	氨碱法制纯碱	146
4.1.3	联合制碱法生产纯碱和氯化铵	166
4.2	烧碱	174
4.2.1	概述	174
4.2.2	电解制碱原理	175
4.2.3	隔膜法电解	178
4.2.4	离子交换膜法电解	182
4.2.5	产物的分离和精制	184
4.2.6	电解法制碱生产安全	188
4.2.7	我国烧碱生产技术进展	189
	思考题	190
第5章	基本有机化工的主要产品	192
5.1	概述	192
5.1.1	基本有机化学工业在国民经济中的作用	192

5.1.2	基本有机化学工业的原料	193
5.1.3	基本有机化学工业的主要产品	193
5.2	乙烯系列主要产品	197
5.2.1	聚乙烯	197
5.2.2	环氧乙烷	203
5.2.3	乙醛	209
5.3	丙烯系列主要产品	213
5.3.1	聚丙烯	213
5.3.2	丙烯腈	219
5.4	碳四系列主要产品——丁二烯	223
5.4.1	丁烯氧化脱氢制丁二烯的生产原理	224
5.4.2	丁烯氧化脱氢制丁二烯的生产工艺条件	225
5.4.3	丁烯氧化脱氢制丁二烯的工艺流程	227
5.5	芳烃系列主要产品	228
5.5.1	苯乙烯	228
5.5.2	对苯二甲酸	234
5.6	涤纶	239
5.6.1	聚酯纤维的生产方法	240
5.6.2	聚酯纤维生产的工艺条件	241
5.6.3	聚酯纤维生产的工艺流程	242
	思考题	243
第6章	天然气化工	245
6.1	天然气的组成与加工利用	245
6.1.1	天然气的组成与分类	245
6.1.2	天然气的物理化学性质	246
6.1.3	天然气的加工利用途径	247
6.2	天然气的分离与净化	248
6.2.1	采出气的分离	249
6.2.2	天然气的脱水	255
6.2.3	天然气脱硫及硫磺回收	269
6.3	天然气转化合成甲醇	275
6.3.1	甲醇性质及制备原理	276
6.3.2	合成甲醇生产工艺	277
6.4	天然气制乙炔	280
6.4.1	乙炔的性质、用途及生产方法	280
6.4.2	部分氧化法	281
6.4.3	电弧法	283
6.5	天然气的氯化加工	284

6.5.1	甲烷氯化物的性质和用途	284
6.5.2	甲烷的氯化反应	285
6.5.3	甲烷氯化生产工艺	287
6.6	天然气的其他直接化学加工	290
6.6.1	天然气合成氢氰酸	290
6.6.2	天然气硝化制硝基甲烷	291
6.6.3	天然气制二硫化碳	292
6.6.4	天然气直接氧化制甲醛	293
	思考题	295
第7章	石油加工	296
7.1	原油及其产品的组成与一般性质	296
7.1.1	原油的元素组成	296
7.1.2	原油及其产品的馏分和馏分组成	297
7.1.3	原油的烃类组成	297
7.1.4	原油中的非烃化合物	299
7.1.5	原油中的胶状沥青状物质	300
7.1.6	原油中的固体烃	301
7.2	原油的预处理和精馏	301
7.2.1	原油的预处理	301
7.2.2	原油的精馏	304
7.3	渣油热加工	308
7.3.1	基本原理和工艺简介	308
7.3.2	工艺流程	309
7.3.3	主要操作条件	309
7.3.4	焦化产品分布	310
7.4	催化裂化	310
7.4.1	催化裂化的化学反应	311
7.4.2	催化裂化催化剂	313
7.4.3	催化裂化操作因素分析	314
7.4.4	催化裂化工艺流程	316
7.4.5	催化裂化产品特点	318
7.5	加氢裂化	319
7.5.1	基本原理	319
7.5.2	加氢裂化工艺流程	320
7.6	加氢精制	321
7.7	催化重整	322
7.7.1	催化重整的基本原理	323
7.7.2	催化重整过程的主要影响因素	323

7.7.3	典型催化重整工艺流程	324
7.8	润滑油的生产	329
7.8.1	润滑油的分类和使用要求	329
7.8.2	润滑油的使用性能与化学组成的关系	330
7.8.3	润滑油的一般生产过程	331
7.8.4	丙烷脱沥青	332
7.8.5	溶剂精制	336
7.8.6	脱蜡	339
7.8.7	白土精制	341
	思考题	343
第8章	煤的化学加工	344
8.1	煤及其转化利用	344
8.1.1	煤的组成及我国煤炭资源	344
8.1.2	煤的转化利用	345
8.2	煤的气化	346
8.2.1	概述	346
8.2.2	煤气化基本原理	348
8.2.3	煤气化炉原理和分类	350
8.2.4	固定床气化法	351
8.2.5	沸腾床气化法	357
8.2.6	气流床气化法	358
8.2.7	煤气化联合循环发电(IGCC)	364
8.2.8	煤气加工	365
8.2.9	多联产技术系统	366
8.3	煤的液化	366
8.3.1	煤的间接液化——F-T 合成液体燃料	366
8.3.2	煤的直接液化	375
8.3.3	甲醇转化制汽油	390
8.4	煤的焦化	391
8.4.1	炼焦概述	391
8.4.2	煤的成焦过程	391
8.4.3	配煤及焦炭质量	395
8.4.4	现代焦炉和炼焦新技术	398
8.4.5	煤气燃烧和焦炉热平衡	405
8.4.6	炼焦化学产品概述	407
	思考题	411
	参考文献	412

第 1 章 合成氨

人类使用化学肥料的历史并不长,大约在 19 世纪中叶,才出现生产过磷酸钙的工厂。氮肥工业的起步又要比磷肥晚半个世纪,最初为智利的天然硝石和煤焦工业的副产品——硫铵。由于化肥对人类赖以生存的农业有极其重要的作用,所以化肥工业的发展十分迅速。其中氮肥产量增长尤其显著,从 20 世纪 60 年代初到 20 世纪 90 年代初的短短 30 年时间内,世界氮肥产量就增长了近 10 倍。目前我国是世界化肥生产和消费第一大国,但是化肥生产还存在生产能耗大、很多小厂工艺技术陈旧等问题。化学肥料的主要原料是氨,合成氨是化学工业的重要基础。

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(约 79%),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,也是生产硝酸、染料、炸药、医药、有机合成、塑料、合成纤维、石油化工等工业产品的重要原料。因此,合成氨是无机化工的代表,在国民经济中占有十分重要的地位。20 世纪 70 年代以来我国相继引进建成了 29 套 30 kt/a 的大型合成氨装置,使我国的合成氨生产能力有很大提高。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。

1.1.2 生产方法简介

氨是由氮气和氢气在高温高压下催化反应合成的,因此合成氨首先必须制备合格的氢、氮原料气。氢气常用含有烃类的焦炭、无烟煤、天然气、重油等各种燃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,除去氧及其燃烧生成物而制得。

合成氨的生产过程主要包括以下 3 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反应过程有害的

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。

以焦炭或煤为原料合成氨的原则流程如图 1.1 所示。

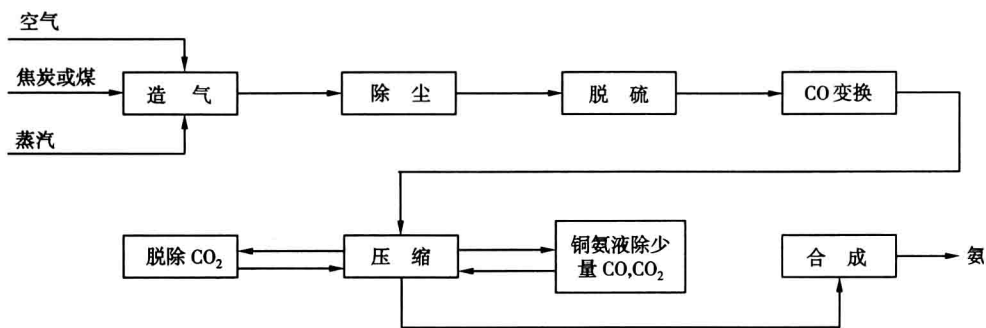


图 1.1 以焦炭或煤为原料合成氨的原则流程

以天然气为原料合成氨的原则流程如图 1.2 所示。

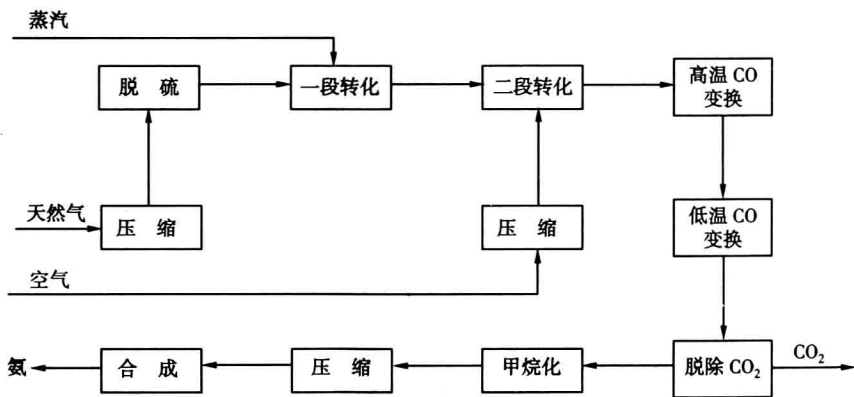


图 1.2 以天然气为原料合成氨的原则流程

以焦炭或煤为原料合成氨的流程是先将焦炭或煤直接气化为水煤气,再经过脱硫、变换、压缩、脱除一氧化碳和二氧化碳等净化后,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。

以天然气为原料的合成氨流程采用加压蒸汽转化法生产以 H_2 , N_2 , CO , CO_2 为主的半水煤气,经变换、脱除二氧化碳和甲烷化,以获得合格的氮氢混合气,然后在催化剂及适当的温度、压力下合成氨,这是我国目前大型合成氨厂普遍所用的流程。该流程热利用率和自动化程度高,生产成本较低。

除以上两种典型流程外,还有焦炉气深度冷冻法、以重油为原料加压部分氧化法、以轻油为原料等制氨流程。

本章重点介绍在我国广泛应用的以天然气及气态烃为原料的合成氨流程。

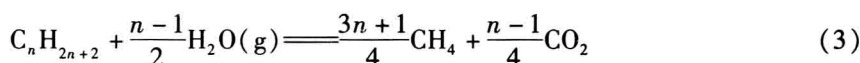
1.2 原料气的制取

从焦炭、无烟煤等固体燃料制氢方法将在第8章煤的化学加工中介绍,这里介绍以天然气及气态烃为原料的制氢方法。

气态烃原料以甲烷为主要成分,在蒸汽转化过程中,甲烷进行如下反应而制得氢气:



但气态原料烃一般是各种烃的混合物,除甲烷以外还有 C_2H_6 、 C_3H_8 等其他高级烷烃。在蒸汽转化过程中这些高级烷烃进行如下反应:



生成甲烷后再与蒸汽发生反应。在高温条件下,这些高级烃类与水蒸气反应的平衡常数都非常大,可以认为高级烃的转化反应是完全的。有的原料还有微量烯烃,在有氢气的条件下先转化为烷烃,再进行上述反应。因此,气态烃的蒸汽转化过程可用甲烷蒸汽转化来代表。

此外,在一定条件下还可能发生如下副反应:



主反应是过程所希望的,副反应则是需抑制的,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 甲烷蒸汽转化反应的热力学分析

(1) 反应平衡常数

甲烷蒸汽转化制氢的两个可逆反应式(1)和式(2),其平衡常数分别表示如下:

$$K_{p1}^{\ominus} = \frac{p(\text{CO})p^3(\text{H}_2)}{p(\text{CH}_4)p(\text{H}_2\text{O})(p^{\ominus})^2} \quad (1.2.1)$$

$$K_{p2}^{\ominus} = \frac{p(\text{CO}_2)p(\text{H}_2)}{p(\text{CO})p(\text{H}_2\text{O})} \quad (1.2.2)$$

式中, $p(\text{CH}_4)$ 、 $p(\text{H}_2\text{O})$ 、 $p(\text{CO})$ 、 $p(\text{CO}_2)$ 、 $p(\text{H}_2)$ 分别为系统处于反应平衡时甲烷、水蒸气、一氧化碳、二氧化碳和氢气等组分的分压,Pa; $p^{\ominus}$ 为标准大气压,101 325 Pa。

烃类蒸汽转化是在加压和高温下进行的,但压力不太高,3~4 MPa,可以只考虑温度对平衡的影响。 $K_{p1}^{\ominus}$ 与 $K_{p2}^{\ominus}$ 与温度的关系可用下式分别计算:

$$\ln K_{p1}^{\ominus} = -\frac{23\,892.4}{T} + 3.306\,6 \ln T - 2.210\,4 \times 10^{-3}T - 1.288\,1 \times 10^{-6}T^2 + 1.209\,9 \times 10^{-10}T^3 + 3.253\,8 \quad (1.2.3)$$

$$\ln K_{p2}^{\ominus} = \frac{4865.8}{T} - 1.1187 \ln T + 3.6574 \times 10^{-3} T - 1.2817 \times 10^{-6} T^2 + 2.1845 \times 10^{-10} T^3 + 0.56861 \quad (1.2.4)$$

式中 T ——热力学温度, K。

(2) 平衡组成

根据反应平衡常数, 可以计算出平衡条件下气体的组成。若进气中只含甲烷和水蒸气, 设 n_m 和 n_w 分别为进气中甲烷和水蒸气的量, kmol; x 为甲烷蒸汽转化反应(1)中转化的甲烷量, kmol; y 为变换反应(2)转化的一氧化碳的量, kmol; 则平衡常数与浓度的关系如下:

$$K_{p1}^{\ominus} = \frac{(x-y)(3x+y)^3 \left(\frac{p}{p^{\ominus}}\right)^2}{(n_m-x)(n_w-x-y)(n_m+n_w+2x)} \quad (1.2.5)$$

$$K_{p2}^{\ominus} = \frac{y(3x+y)}{(x-y)(n_w-x-y)} \quad (1.2.6)$$

给定温度后, 可计算出 $K_{p1}^{\ominus}$ 与 $K_{p2}^{\ominus}$, 两个方程有 x, y 两个未知数, 联立上述二式即可求得平衡条件下的组成。

(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有温度、压力和水碳比(原料气中水蒸气对甲烷的摩尔比), 影响关系如图 1.3 所示。温度对甲烷转化的影响最大, 例如 3 MPa 压力下, 当原料气中 $n(\text{H}_2\text{O}) : n(\text{CH}_4) = 3$ 时, 在 700 °C, 平衡时甲烷的体积分数为 24%, 在 800 °C 时就达到 7%。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设备的生产能力, 并增大能耗。加压对甲烷的转化不利, 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力, 这样就比压缩转化后的气体节省了很多压缩功。

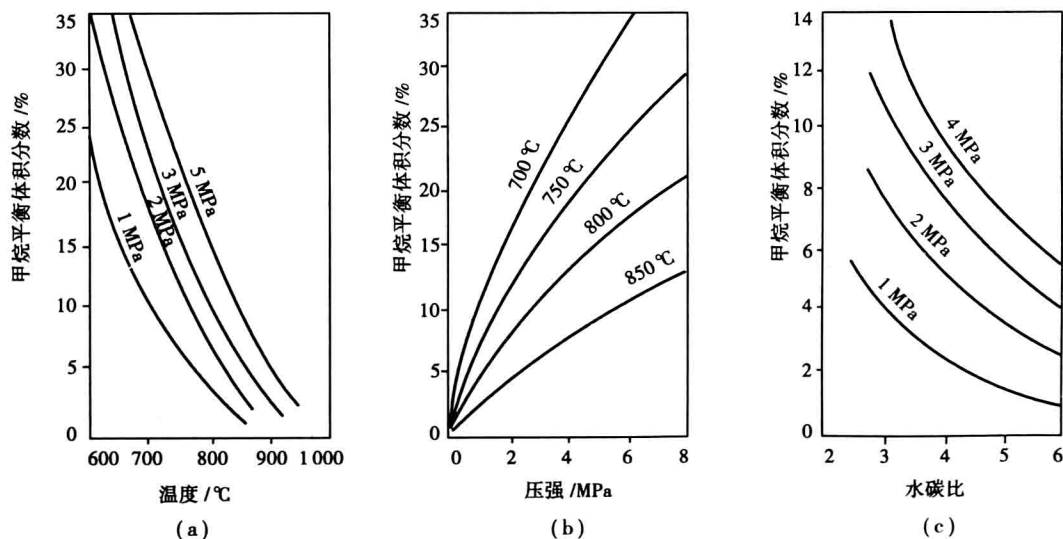


图 1.3 影响甲烷蒸汽转化平衡组成的因素

(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)

总之,从热力学角度分析,甲烷蒸汽转化反应尽可能在高温、高水碳比以及低压下进行。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。

1.2.2 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,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。但从已发表的几种表达式不同的动力学方程(表 1.1)来看,甲烷的反应级数为一级这点是一致的。

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/℃
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	$r = k \frac{p(\text{CH}_4)}{p^{0.5}(\text{H}_2\text{O})}$	Ni-Al ₂ O ₃		
5	$r = kp(\text{CH}_4)$	Z-105	0.1 ~ 2.6	600 ~ 850
6	$r = kp(\text{CH}_4)p(\text{H}_2\text{O})$	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,气体的扩散速度对反应速率有显著的影响。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 表明,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槽沟的圆柱状都将会提高转化反应的速率。

1.2.3 过程析碳及处理

在工业生产中特别要注意,在转化反应的同时可能会有反应(4)、反应(5)和反应(6)的析碳反应发生。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,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(4)为吸热、体积增加的可逆反应,反应(5)和反应(6)为放热、