

农业机械化丛书

原料气的净化

(修订本)

河南省巩县回郭镇公社化肥厂编

石油化学工业出版社

化学工业出版社

（第二版）

原料气的净化

（第二版）

（第二版）



化学工业出版社



农业机械化丛书

小型合成氨厂生产新工艺

原料气的净化

回郭镇公社化肥厂是河南省巩县回郭镇人民公社办的一个小型氮肥厂。该厂在合成氨原料气的净化方面，采用了氧化锌脱硫、低温变换和甲烷化的新工艺；在氨的合成方面，采用了高压水吸收氨和分子筛脱除微量水等新技术。为交流、推广该厂在这两方面的工艺及生产操作经验，我们于一九七六年初出版了这套《小型合成氨厂生产新工艺》的小册子，共分为两个部分：第一部分为原料气的净化；第二部分为氨的合成。

本书为《小型合成氨厂生产新工艺》的第一部分——原料气的净化（修订本）。书中介绍了一氧化碳中温变换和低温变换、氧化锌脱硫、水洗和氨洗（碳化）脱除二氧化碳、甲烷化法脱除少量一氧化碳和二氧化碳的基本原理、工艺流程、主要设备和操作管理等。

本书可供氮肥厂的工人和技术人员，以及厂办“七·二一”工人大学和中、高等化工院校师生参考。

农业机械化丛书
小型合成氨厂生产新工艺
原料气的净化
（修订本）
河南省巩县回郭镇公社化肥厂编

*

石油化学工业出版社出版
（北京和平里七区十六号楼）
石油化学工业出版社印刷厂印刷
新华书店北京发行所发行

*

开本 $787 \times 1092^{1/32}$ 印张 $3^{11/16}$ 字数79千字印数1—16,250

1978年7月北京第1版 1978年7月北京第1次印刷

书号15063·化289 定价0.27元

限国内发行

《农业机械化丛书》

出版说明

在全国人民高举毛主席的伟大旗帜，贯彻执行以华主席为首的党中央抓纲治国的战略决策，团结战斗的大好形势下，为了大力宣传毛主席关于“农业的根本出路在于机械化”的教导，普及农业机械化知识，提高农业机械化队伍的思想、技术水平，发挥亿万群众的积极性和创造性，大搞农业技术改革，加快农业机械化的步伐，以适应普及大寨县和一九八〇年基本上实现农业机械化的需要，中央和地方有关出版社联合出版这套《农业机械化丛书》。

《农业机械化丛书》包括耕作机械、农田基本建设机械、排灌机械、植物保护机械、运输机械、收获机械、农副产品加工机械、化肥、农药、塑料薄膜、林业机械、牧业机械、渔业机械、农村小型电站、半机械化农具、农用动力、农机培训、农机管理、农机修理、农机制造等二十类。可供在生产队、公社、县从事农业机械化工作的贫下中农、工人、干部、知识青年和技术人员参考。

本书属于《农业机械化丛书》化肥类。

目 录

绪论	1
第一章 气体净化的工艺流程及方法	4
第一节 净化过程的工艺流程	4
第二节 净化过程所采取的方法	7
第二章 中温变换	8
第一节 一氧化碳变换的基本原理和触媒	8
第二节 操作条件的选择	14
第三节 工艺流程和主要设备	20
第四节 原始开车	26
第五节 操作管理	34
第六节 正常开停车及长期停车	40
第三章 水洗	43
第一节 水洗原理及操作条件选择	43
第二节 工艺流程和设备	46
第三节 操作管理	49
第四节 开停车及事故处理	51
第四章 氧化锌脱硫	54
第一节 氧化锌脱硫的原理及工艺条件选择	55
第二节 工艺流程和主要设备	57
第三节 原始开车	59
第四节 操作管理及长期停车	60
第五章 低温变换	63
第一节 低温变换原理及工艺条件选择	64
第二节 低温变换触媒及其还原	66

第三节	工艺流程和设备	72
第四节	操作管理	73
第五节	触媒的中毒、衰老和钝化	78
第六章	碳化	80
第一节	氨水的性质及碳化原理	80
第二节	工艺流程和设备	82
第三节	工艺条件选择	86
第四节	操作管理	88
第五节	不正常现象及事故处理	92
第七章	甲烷化	95
第一节	工艺流程和设备	95
第二节	甲烷化触媒及其还原	97
第三节	正常操作	101
第四节	触媒的钝化	106
第五节	事故处理	107
第八章	安全技术要点	109

绪 论

在氮肥工业中，合成氨需要的原料气体是纯净的氮氢气。

在固定层煤气发生炉里，交替地通入空气和水蒸汽所制得的半水煤气中，除合成氨 (NH_3) 生产所需用的氮气 (N_2) 和氢气 (H_2) 以外，还含有 27% 左右的一氧化碳 (CO)，10% 左右的二氧化碳 (CO_2)，以及少量的硫化物和氧气 (O_2) 等。这些都是合成氨生产过程中的有害杂质，如果不把它们除掉，就会严重地腐蚀金属管道和设备，并使一氧化碳变换触媒和氨合成触媒中毒。在一定条件下，采用触媒或其它介质，把半水煤气中的一氧化碳、二氧化碳和硫化氢 (H_2S)、氧等杂质，直接或间接清除掉，从而可获得纯净的氮氢混合气。我们把清除半水煤气中有害杂质这一过程，称为“气体净化”。

小氮肥生产中气体净化采用的方法很多，其中以煤为原料的净化方法，常见的大体上可分为以下几种：

1. 脱硫后的半水煤气，一氧化碳在常压下进行变换（设有变换气柜），变换气经高压机一、二、三段加压至 18 公斤/厘米² 的压力，用水洗法脱去二氧化碳，再经高压机四、五段把压力加压到 130 公斤/厘米²，用铜氨液吸收残余的一氧化碳和二氧化碳，最后经六段加压到 320 公斤/厘米² 的压力，送往合成。

2. 脱硫后的半水煤气，经压缩机一段，使一氧化碳在

4 ~ 5 公斤/厘米²的压力下进行加压变换，采用氨洗法清除变换气中的二氧化碳（碳化），碳化气经压缩机二、三、四段加压至 150 公斤/厘米²的压力，在精炼工序再用铜氨液吸收原料气中少量的一氧化碳和二氧化碳，使氮氢混合气中的一氧化碳与二氧化碳总和小于 30ppm^①后，送往合成。

3. 脱硫后的半水煤气经压缩机一、二段加压至 11~12 公斤/厘米²的压力，用水首先洗去气体中的二氧化碳、硫化氢，经过中温变换和低温变换（低变前设有氧化锌脱硫炉）两次变换后，用水洗涤变换气中二氧化碳，再用氨洗法二次清除水洗气中的二氧化碳，最后经甲烷化炉精制，使微量一氧化碳与二氧化碳总和小于 10ppm，送往合成。

4. 脱硫后的半水煤气，经压缩机一段加压，使一氧化碳在 4 ~ 5 公斤/厘米²的压力下进行中温变换，用氨洗法脱除二氧化碳，碳化气经压缩机二段加压至 11~12 公斤/厘米²的压力，采用氧化锌脱硫，经低温变换进一步转化一氧化碳，再用氨洗法脱去低温变换气中的二氧化碳，甲烷化精制后使残余一氧化碳与二氧化碳总和小于 10 ppm，送往合成。

5. 脱硫后的半水煤气，经压缩机一、二段，加压至 11~12 公斤/厘米²的压力，一氧化碳经中温变换后，用水洗涤掉二氧化碳，再送去用氧化锌脱硫，经过低温变换转化剩余的一氧化碳，用氨洗法清除低变后的 CO₂，甲烷化精制后使残余一氧化碳与二氧化碳总和小于 10ppm，送往合成。

以上五种流程，第一种为老厂使用的流程，新建工厂均已不用。

①ppm为百万分之一。

第二种流程，流程短，投资较少，小型氮肥厂广泛采用，但铜洗工序在 150 公斤/厘米² 压力下进行，对设备要求严格，铜洗工序庞大，同时铜液须再生才能重新使用，故操作比较复杂。

第三、四、五种流程均采用了中低变、甲烷化工艺，代替了铜洗工序。这种流程，设备小、易于制作、投资少、管理方便、操作简单，自动化程度和净化效果都有所提高，在小氮肥工业中很有发展前途。

第三种流程虽然使用了中低变、甲烷化工艺，由于中变直接串低变，中变出口气含有大量二氧化碳，对低变有抑制作用，而且低变前脱硫剂负荷过大，寿命极短，故采用较少。

在本书里，着重介绍第五种流程的原理、设备及操作。

第一章 气体净化的工艺流程及方法

第一节 净化过程的工艺流程

净化过程的工艺流程如图1-1所示。

除尘和脱硫后的半水煤气，经压缩机一、二段加压至 $11\sim 12$ 公斤/厘米²的压力，首先进入饱和塔（饱和热水塔2的上部），在塔内自下而上与塔顶喷下来的热水逆流接触，使半水煤气饱和一部分水蒸汽，出饱和塔气体在气水分离器3除去冷凝水，再补加部分过热蒸汽，使水蒸汽与半水煤气的比在0.8左右，进入第一中变热交换器5的管内，在这里被管外约有 400°C 的高温中变气预热到 350°C ，然后由顶部进入中温变换炉8上段触媒层内进行反应。半水煤气在上段反应后变换率可达70%，这时反应温度已逐渐升到 500°C 左右，为了提高变换率，把上段变换后的高温气体从炉内引出，在中间热交换器10的管内与管外的气体换热，移去部分反应热，温度降至 $350\sim 400^{\circ}\text{C}$ 后进入下段继续反应，通过下段反应可使变换率达85%，出口气CO含量小于5%，反应后气体由中温变换炉底部出去。

出口中温变换气进入蒸汽加热器6管外，把管内饱和蒸汽加热到 350°C 左右后进入第一中变换热器管外，出第一中变换热器的中变气温度降至 $220\sim 240^{\circ}\text{C}$ ，而后进入第二中变换热器与水洗气换热，温度降到 $130\sim 140^{\circ}\text{C}$ 。为了回收中变气中残余的热量，中变气经第二中变换热器4换热后再引入

热水塔（饱和热水塔2的下部），在塔内自下而上与塔顶喷下来的热水逆流接触，使残余热量得到回收，然后进入水加热器18管内与软水换热，把气体温度降至 40°C 以下，进入水洗塔1，在筛板式水洗塔内自下而上与塔顶喷淋下来的一次水逆流接触，在筛板上气体与水广泛接触，变换气中二氧化碳与硫化氢被水洗涤后由塔顶引出。出口水洗气中二氧化碳约 $2\sim 5\%$ ， $\text{H}_2\text{S}<15\text{ppm}$ 。

水洗气在气水分离器3除去雾沫后，进入第二中变换热器4与中温变换气换热之后，到甲烷化换热器16管外与管内热气体换热，气体温度提至 $220\sim 240^{\circ}\text{C}$ ，进入氧化锌脱硫炉13，经氧化锌脱硫剂转化吸附后，出口气体中总硫 $<1\text{ppm}$ 。

在氧化锌脱硫出口气体中配入部分饱和蒸汽，使水蒸汽与变换气的比在 $0.3\sim 0.5$ ，混合气进入低温变换炉14进行反应，出口气中 $\text{CO}<0.4\%$ 。

出口低温变换气进低变换热器11管外与管内的冷气体换热，将温度降至 180°C 后，进入淋洒式低变冷却排管9，使气体降至常温。在气水分离器排除冷凝水后，从碳化塔12底部进入碳化塔，在塔内自下而上与上部喷淋下来的氨水逆流接触，吸收低温变换气中二氧化碳，气体中的氨在碳化塔上段回收后从塔顶引出。出口碳化气中二氧化碳 $<0.3\%$ ，经净氨塔回收后气体中氨 $<0.3\%$ 。

出口碳化气经气水分离器除去雾沫，进入低变换热器与低温变换气换热，将碳化气温度提至 170°C 后，继续进中间换热器与管内约 500°C 的中变气换热；将气体温度加热至 300°C 左右，进入甲烷化炉15反应，反应后氮氢混合气中 $\text{CO} + \text{CO}_2 < 10\text{ppm}$ ，在甲烷化换热器降温后，到淋洒式甲烷

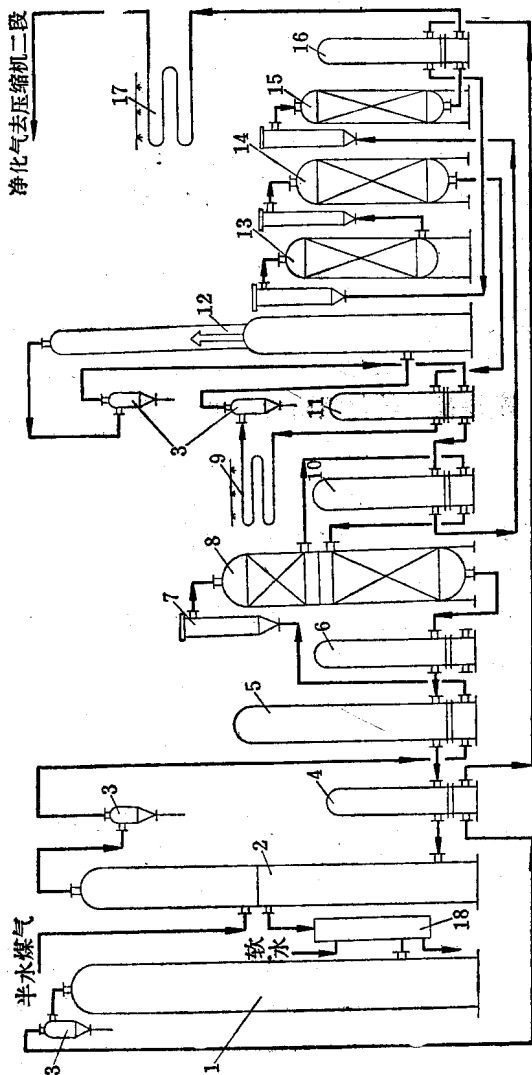


图 1-1 净化过程工艺流程示意图

1—水洗塔, 2—饱和热水塔, 3—汽水分离器, 4—第二中变换热器, 5—第一中变换热器, 6—蒸汽加热器, 7—电加热器, 8—中温变换炉, 9—低温冷却排管, 10—中间换热器, 11—低变换热器, 12—碳化塔, 13—氯化锌脱硫炉, 14—低温变换炉, 15—甲烷化炉, 16—甲烷化换热器, 17—甲烷化冷却排管, 18—水加热器

化冷却排管17，将气体温度降至常温，送压缩机三、四段。

第二节 净化过程所采取的方法

净化工序的任务是将半水煤气经过一系列的净化过程，结合成工序输送合格的氮氢混合气。围绕着这一任务，本净化流程分别采取以下措施。

1. 气体中硫化物的清除

(1) 物理吸收：采用水洗法，可清除大量的无机硫化物。

(2) 化学吸附：采用氧化锌法，可把有机硫化物转化为无机硫化物，然后将无机硫化物吸附掉。

2. 气体中一氧化碳的清除

(1) 中温变换：有铁系触媒存在，在 $450\sim 500^{\circ}\text{C}$ 温度下，一氧化碳与水蒸汽发生反应，生成二氧化碳和氢气。

(2) 低温变换：有铜系触媒存在，在 $180\sim 260^{\circ}\text{C}$ 温度下，一氧化碳与水蒸汽发生反应，生成二氧化碳和氢气。

3. 气体中二氧化碳的清除

(1) 物理吸收：采用水洗法清除中变气中二氧化碳。

(2) 化学吸收：采用氨洗法吸收低变气中二氧化碳。

4. 微量一氧化碳和二氧化碳的清除

采用甲烷化法，即有镍系触媒存在和 $270\sim 400^{\circ}\text{C}$ 温度下，一氧化碳、二氧化碳与氢反应，生成惰性气体甲烷。

5. 气体中微量氧的清除

氧在触媒层将触媒氧化，然后被氧化的触媒遇还原剂氢和一氧化碳而被还原，生成二氧化碳和水蒸汽。

第二章 中 温 变 换

半水煤气中含有26~28%的一氧化碳。在合成氨生产中，一氧化碳不但不是合成氨生产所需要的直接原料，而且对合成触媒有严重的毒害作用，并且在300℃左右有铁系触媒存在的条件下，还能与氢气反应生成无用的甲烷和对合成触媒有毒的水。

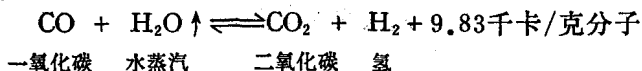
为此，半水煤气中的一氧化碳，在合成前必须设法除去。由于半水煤气中一氧化碳含量较高，如果不加利用实在可惜，而且直接清除也很不容易。在有触媒存在的条件下，使半水煤气和水蒸汽按一定比例通过触媒层，在适宜的温度和压力下，使半水煤气中的一氧化碳和水蒸汽，发生化学反应，转化成氢和二氧化碳，生成的氢则正是合成氨生产所需要的原料气，同时生成的二氧化碳也比较容易清除了。工业上把这一举两得的过程，称为一氧化碳的变换。

变换过程把温度控制在360~550℃操作，称为中温变换。半水煤气经中温变换后的气体，叫中变气，中变气中一氧化碳含量应控制在3%以下。

第一节 一氧化碳变换的基本原理和触媒

一、一氧化碳变换的基本原理

一氧化碳和水蒸汽在有触媒存在和一定温度下起反应，生成二氧化碳和氢气，并放出热量，反应式如下：



从上式可以看出这个反应具有以下特点：

1. 一氧化碳变换反应是一放热反应，上式中9.83千卡/克分子即这一反应所放出的热量。

2. 反应是一可逆反应，反应向右进行，一氧化碳和水蒸汽作用生成二氧化碳和氢，反应向左进行，氢和二氧化碳反应生成一氧化碳和水蒸汽，实际上这两个反应是同时进行的，如果控制一定的反应条件，可使反应向生成氢和二氧化碳的方向进行。

3. 反应是等容反应，即反应前后反应物和生成物的体积没有变化。

如上所述，变换反应为一可逆反应，当反应向左向右两个方向进行的速度相等时，反应即达到了平衡，这时称为化学反应平衡。化学反应进行的快慢程度，称为化学反应速度。在实际生产中，总是希望反应按照我们需要的方向进行，而且要求反应尽可能在很短时间内完成，这里涉及到反应平衡和反应速度。下边将各种因素对反应平衡和反应速度的影响作一讨论。

(1) 压力：变换反应为一等容反应，故压力对化学反应平衡没有什么影响，但提高压力，可以加快反应速度。

我们知道，在气态物质进行反应的过程中，气体的压力与浓度成正比。在一定温度下，对一定的气态反应物施加压力，该反应物的体积就缩小。压力增大一倍，体积就缩小一半。这样，单位体积中参加反应的分子数目就比原来的增多，也就是浓度比原来的增大了，分子与分子的碰撞机会也会增多，因而可以加快反应速度。这样，就使单位体积触媒

的生产能力提高了，因此采用加压变换比常压变换的生产能力要高。

(2) 温度：温度对化学反应速度的影响特别显著。变换反应是放热的，其逆向反应是吸热的。降低温度，平衡向着生成二氧化碳和氢的方向移动；升高温度，平衡则向着生成一氧化碳和水的方向移动。

所以，在变换过程中，为提高变换率，总是在低温下进行。而温度对反应速度的影响却相反，变换反应的速度随着温度的升高而加快。升高温度之所以能够加快反应速度，一方面是由于反应物分子的运动速度增加了，从而增加了单位时间内分子间的碰撞次数。分子与分子的相互碰撞和有效碰撞增加，促进了能量的传递，使一些分子的能量增大了；另一方面更重要的是，由于外界供应的热量，使分子与分子相互碰撞的动能增大，参加反应的分子获得了足够的能量而成为活化分子，于是活化分子逐渐增加，活化分子的增多，促进了分子与分子反应机会的增多。由于这两方面原因，反应物在单位时间内的有效碰撞次数增多了，从而加快了反应速度。实验测定，一般的化学反应在恒压和一定温度下，温度升高 10°C ，反应速度可增加2~4倍。

(3) 反应物浓度：变换反应是一可逆反应，也就是说，一氧化碳和水蒸汽作用可以生成二氧化碳和氢，二氧化碳和氢作用也可以生成一氧化碳和水蒸汽。至于反应究竟向何方向进行，反应物的浓度起着主导作用。根据质量作用定律，如果在化学反应平衡的条件下，增加反应物质的浓度或减少生成物质的浓度，都可以使化学平衡向着正反应方向（即生成物的方向）移动；减少反应物质的浓度或增加生成物质的浓度可以使化学平衡向着逆反应方向（即反应物的方