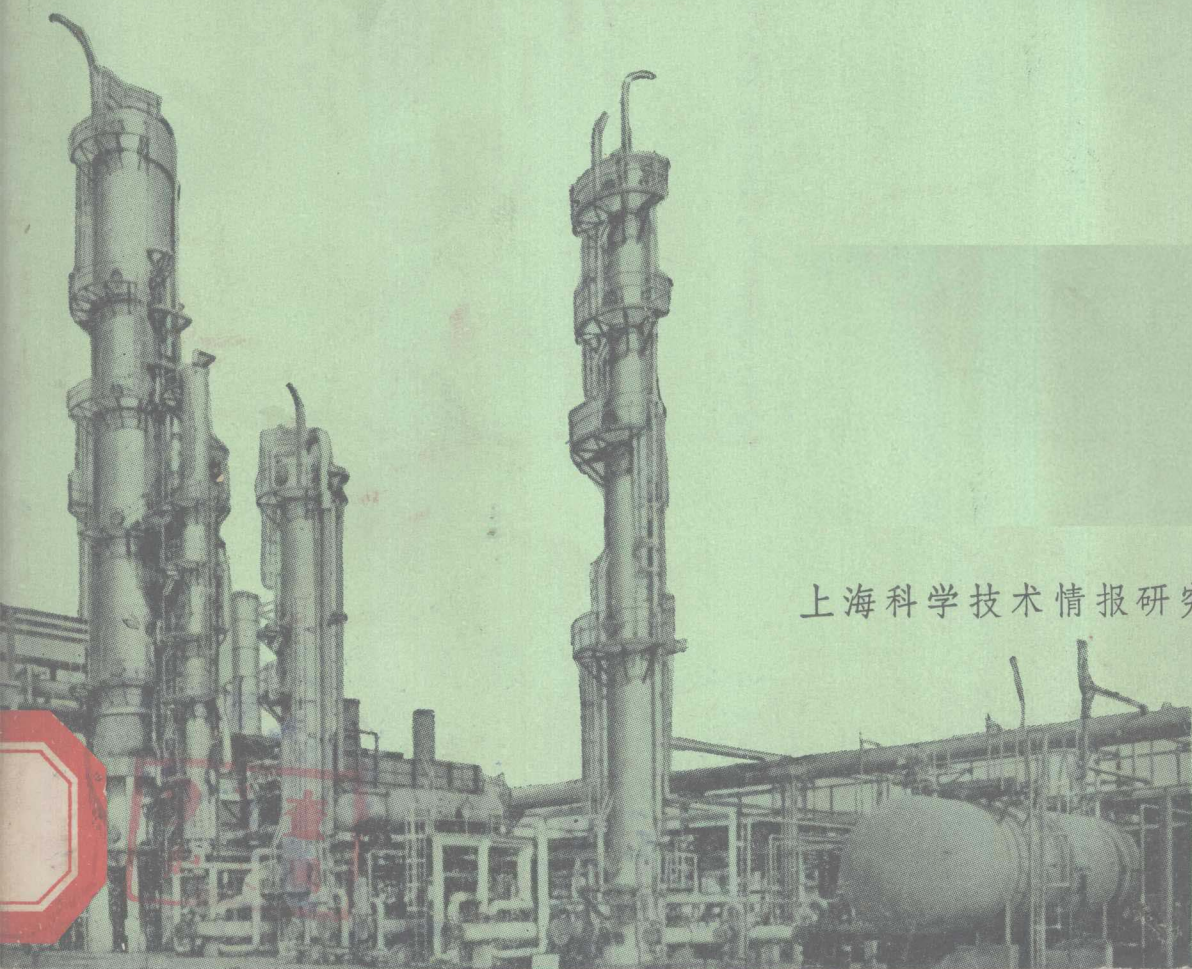


国外石油化工

8. 其他部分

上海科学技术情报研究所



国外石油化工

8. 其他部分

*

上海科学技术情报研究所出版

新华书店上海发行所发行

上海商务印刷厂印刷

*

开本: 787×1092 1/16 印张: 4.5 字数: 112,000

1972年5月出版

代号: 1634048 定价: 0.50元

(只限国内发行)

毛主席語錄

中国人民有志气,有能力,一定要在不远的将来,赶上和超过世界先进水平。

我们不能走世界各国技术发展的老路，跟在别人后面一步一步地爬行。我们必须打破常规，尽量采用先进技术，在一个不太长的历史时期内，把我国建设成为一个社会主义的现代化的强国。

我们一定要有无产阶级的雄心壮志，敢于走前人没有走过的道路，敢于攀登前人没有攀登过的高峰。

备战、备荒、为人民。

目 录

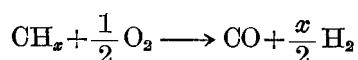
一、从天然气／石油制氨	(1)
蒸汽转化法	(2)
部分氧化法	(11)
合成气的加工与精制	(19)
二、综合利用	(28)
甲烷的利用	(28)
合成气及其应用	(31)
石脑油的氧化	(34)
石蜡氧化	(35)
石油蛋白	(37)
三、石油化工厂的“三废”处理	(39)
石油化工厂的废水处理	(39)
石油化工厂的废气处理	(45)
石油化工厂的废渣处理	(49)
四、石油化工设备及材料	(51)
热裂解装置的加热炉	(51)
离心压缩机	(54)
容器和塔	(57)
涡轮膨胀装置的应用	(59)
用于石油化工的管材及其特性	(60)
乙烯生产中低温装置管材的选用	(66)
塑料在石油化工中的应用	(67)

一、从天然气/石油制氨

合成氨的原料中,氢一向要从水中制取,所采用的方法则是电解或在高温下与焦炭反应。用电解法制氢,每吨氨耗电为10,450度,很不经济。长期以来,绝大部分氢是用焦炭和水作原料的。每吨氨平均需用1.4吨焦炭。它的热值利用率仅为40%。

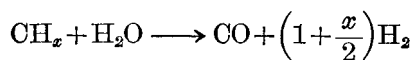
第二次世界大战以后,开始把气态烃或液态烃作为氨的原料。其制取的方法很多,大致可分为部分氧化法和蒸汽转化法两类。

部分氧化法是将烃类和氧或富氧反应生成一氧化碳和氢。



这一方法需要和空分设备联在一起。因此,建厂费用和成本较高。但是,它的优点是任何原料(从甲烷到重柴油)都可使用。比起只能用低级烃类作原料的蒸汽转化法,有它有利的一面。

蒸汽转化法是将烃类和蒸汽在催化剂存在下进行重整。



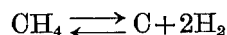
这一方法,氢的来源,不但来自水,而且也来自烃。最初,由于催化剂的限制,这种方法的原料仅限于C₄以下。高级烃会使催化剂结碳,降低活性。当时由于没有廉价的脱硫方法,原料只限于使用无硫的天然气。到了五十年代,由于催化剂、脱硫方法和耐高温金属材料的进展,蒸汽转化法便成为由甲烷到石脑油制合成氨的主要途径。

这两类方法近几年来都在进行研究和改进。部分氧化法的趋势是提高压力。其中BASF法和新Texaco法的压力都已提高到

82~100大气压。据说可以节约下一步压缩的能量^[1]。对氧化生成的炭黑采用沸水急冷,并用全循环的方法来改善原料的利用率。采用液氮洗涤来代替铜液去除最终残留的一氧化碳。

在蒸汽转化法方面,也趋向于提高气化压力^[2]。目前设计压力已达到34大气压(500磅/吋²),设备趋向大型化,并不断改善催化剂的性能,以达到廉价、高效、抗毒的要求。西德BASF厂正在中试规模试用抗硫催化剂。据报道,用的是Pt-Ni催化剂。

波兰正在试用一种既用空气又用蒸汽的混合方法^[3]。它的优点是,在原料中掺入一部分空气,不需外加热,而且提高了合成气中的含氮量,有利于氨的合成。另一种是既不用空气又不用蒸汽的海普罗(Hypro)法^[4]。它是一种催化裂解法。



碳和催化剂一起从反应塔下放出,进入再生塔,经燃烧成为CO和CO₂,同时回收催化剂。反应中不加蒸汽或氧气,省掉了CO变换和H₂精制的工序。

根据目前水平,这两类方法的相对成本比较如下^[5]:

	石脑油 转 化 (电 力 传 动)	石脑油 转 化 (蒸 汽 涡轮机 传 动)	燃料油 部分氧 化 (电 力 传 动)	燃料油 部分氧 化 (蒸 汽涡轮 机传动)
原料与燃料	44	48	33	40
电 力	13	—	26	14
其它公用事业费用	5	7	5	6
劳动力	6	7	4	5
折旧(五年摊算)	32	38	32	35
氨的相对成本	1.09	1.0	1.15	1.12

以天然气或石油作原料,不仅来源充足,成本比传统方法低 35~55%,而且消除了固体的输送。在压力下气化也可节约合成氨的压缩能量。国外采用煤焦生成合成气的比例正在逐年下降(1939 年为 54%,1953 年为 37%,1969 年为 6.6%);而以油气为原料的比例则逐年上升(1939 年为 1%,1953 年为 26%,1969 年为 81%)。

据 1965 年统计,美国合成氨工业中氢的来源如下^[6]:

蒸汽转化	81%
部分氧化	7%
炼厂气	5%
焦炉气	1%
电解氢	4%
其它	2%

1969 年日本合成氨工业中氢的来源如下^[7]:

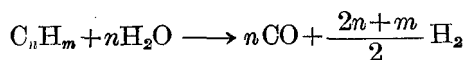
电解氢	0.9%
石油气	7.9%
天然气	10.6%
焦炉气	2.2%
石油废气	16.1%
液化石油气	21.7%
石脑油	41.6%

从上述数字可以看出,气态或液态烃业已取代焦炭和水成为合成氨的主要原料,从而把合成氨工业纳入了石油化工的范围。

下面介绍以天然气或石油作原料来制造合成氨原料气的方法及其动向。关于氨合成部分,此处不作介绍。

蒸汽转化法

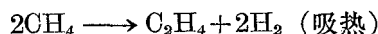
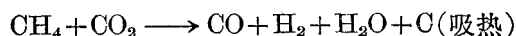
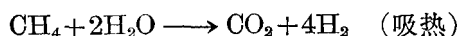
用蒸汽转化法制造合成氨原料氢的反应方程式如下:



用甲烷作原料时,上式可简化为:



这一反应是吸热的。每磅分子甲烷需要热量 97,300 英热单位。除主反应外,副反应有:



为了得到尽量多的氢,从外部供应热量是必要的。催化剂采用镍系催化剂。

这种方法早在三十年代就已开始采用,但由于催化剂的水平,直到 1950 年为止原料使用范围仅限于天然气和液化石油气。更高

的馏分将造成结碳。这就促使部分氧化法有了较快的发展。二十年来,蒸汽转化法在原料脱硫、催化剂性能、反应条件、炉型和耐高温材料等方面,多次进行了改进,又用二次转化代替了一次转化,目前已可用于终沸点为 220°C 的石脑油。由于这种方法投资少,成本低,原料取给方便,已成为合成氨工业中原料氢的主要来源。

原料如为天然气,须经脱硫然后和蒸汽混合,预热到一定温度,再进入第一转化器。甲烷在 800~850°C 与蒸汽催化反应生成 CO+H₂。还有 6~8% 左右的甲烷,再与反应气体进行热交换后,同空气混合进入第二转化器(温度为 1,000°C)继续进行转化,使甲烷含量降至 0.3% 以下。

使用液态原料时,除脱硫方法和转化催化剂不同外,设备方面仅需增加一台蒸发器,将液态烃气化。图 1 为一个简化的石脑油转化流程。

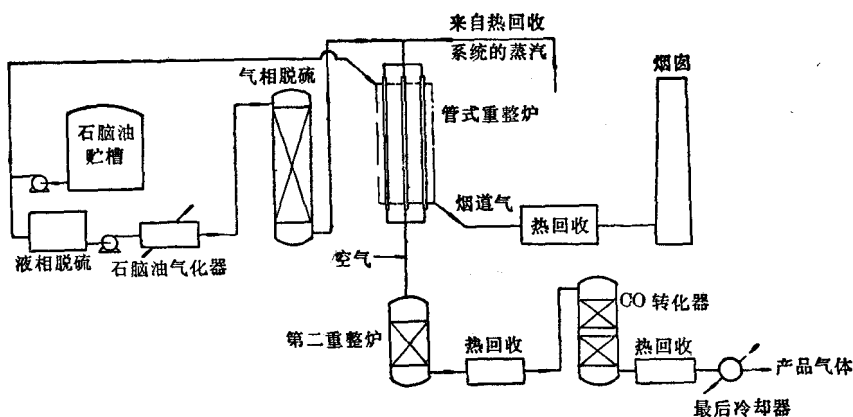


图1. 石脑油重整流程

(一) 原料的预处理^[9]

目前，蒸汽转化法制合成气都采用含镍

催化剂。这种催化剂会由于原料中的某些杂质(主要是硫)的污染而中毒。英国 ICI 公司制订的合成气原料石脑油的规格如下^[8]:

石脑油种类	直 馏
终 沸 点	220°C
总 硫 量	<1,500 ppm
惰性硫化物	<100 ppm
不 饱 和 物	<1%
芳 烃	35%
环 烷	25%

裂解石脑油将在脱硫时造成困难。

经验数据。

超过此值,脱硫就不经济。

指硫、硫化氢、硫醇、二硫化物和硫醚以外的硫化物。

在直馏原料中,很少可能接近此值。

经验数据。更高的含量不一定会造成困难。

经验数据。更高的含量不一定会造成困难。

对液化石油气的要求,范围较广。

对不饱和物的要求,按性质而定。在某些情况下,甚至可以高达 25%。

根据这一情况,国外对合成气原料的预处理,主要针对其中的硫,要求达到 0.5~1 ppm。要达到这一目的,气态原料可以采用吸附方法。活性炭、活化的氧化铁或氧化锌都是常用的吸附剂。这些方法对含硫量较高的原料是不适用的,因为氧化锌和氧化铁吸附后无法再生。在采用活性炭作吸附剂时,除非大量使用,否则将仍有部分硫黄不能吸附。在这种情况下,原料中大部分硫应先利用其它方法脱除,然后再用上述吸附方法。液态原料可以采用加氢脱硫法,有时也采用酸洗方法。气态原料可采用碱洗或胺酸洗涤等方法。

活性炭——如气态原料中含有有机硫和少量的 H_2S , 这一方法是适用的。效果可以降到 1 ppm。吸附器至少应有两只,以便轮流使用。一般情况下,每隔五天轮换一次。再生时通入蒸汽,时间约为 6 小时。采用总硫量为 50 ppm、 H_2S 含量在 1.5 ppm 以下的原料,可以获得满意的结果。但 CS_2 和 COS 不能有效地脱除。

氧化锌和氧化铁——在单独采用这类吸附剂时,只能脱除其中的 H_2S 。吸附剂转化为硫化物。吸附量到 25% 时达到极限,放出氧化物/硫化物,换入新的氧化物。在氢存在时,简单的有机硫可以转换成 H_2S , 然后被上述氧化物吸收。此法可以在 0~50 大气压、20~400°C 下进行。在低温时吸收量是很低的。由于氧化物的耗用量和原料中的含

硫量成正比, 所以, 采用高硫原料是不经济的。这对气体和液体原料都适用, 但液体原料要气化后才能应用。

英国 ICI 公司使用的方法是: 将 H_2S 和简单的有机硫先用一台氧化锌脱硫器脱去, 然后送入 Comox 催化剂床 (钴-钼催化剂), 将顽固的有机硫氢化为 H_2S , 再用第二台氧化锌脱硫器将硫脱除。Comox 床不需经常再生, 但应注意原料气中一氧化碳的含量, 以防止产生甲烷化反应。另一种方法是将原料与氢同时送入 Nimox 床 (镍-钼催化剂), 把所有的硫氢化为 H_2S , 再用 Luxmasse (活化的氧化铁) 吸收。

酸洗法——这种方法适用于含硫量在 1,500 ppm 以下的液体原料。经酸洗后用碱中和, 最后用水洗。含硫量可以降低到原含量的 1/10, 最低可达 50 ppm。由于这一方法建设费用和成本较高, 同时还存在着废酸废碱的处理问题, 因而没有被广泛采用。

碱洗——适用于含硫量不多的气相原料。用 10% NaOH 溶液在填料塔内洗涤。这一方法建设费用较低, 但废液处理费用高。对含硫量高的原料, 成本也是较高的。

胺洗——适用于气体原料。残留 H_2S 可以达到 1 ppm 以下。在塔内对流洗涤。吸附 H_2S 的胺溶液可以用加热法回收。常用的胺是一乙醇胺和二乙醇胺的 10~25% 溶液。三乙醇胺也可以用, 但腐蚀性较强。

SO_2 、 O_2 、 NO_2 和硫醇会与乙醇胺和二乙醇胺生成不易再生的副产品, 因而增加了胺的用量。COS、 CS_2 和 HCN 对乙醇胺有降级效应。气体中含有这些杂质将产生不良的效果。据称 Sulfinol (二异丙胺和环丁砜的混合物) 可以不受这些杂质的影响。高于 C_4 的烃类和胺类会在热交换器管壁上结垢, 降低热交换效率。

加氢脱硫——适用于液态原料。含硫量可以从 1,500 ppm 减到 3 ppm 以下。在 40

大气压左右将液态原料和含氢的气体 (例如合成气) 加热到 $400^\circ C$, 通过 Comox 催化剂使硫和氢反应成 H_2S 。反应后的气体经过冷却、冷凝、低压分离, 氢 (如用合成气, 还可能有氮) 和 H_2S 便一起分出。

将部分脱硫的原料通入气提塔, 使 H_2S 和低沸物从塔顶逸出, 无硫的料便存留于塔底。Comox 催化剂容易结碳或结胶, 需要用氧化法再生。因此, 催化设备至少应有两套, 以备轮流使用 (图 2)。

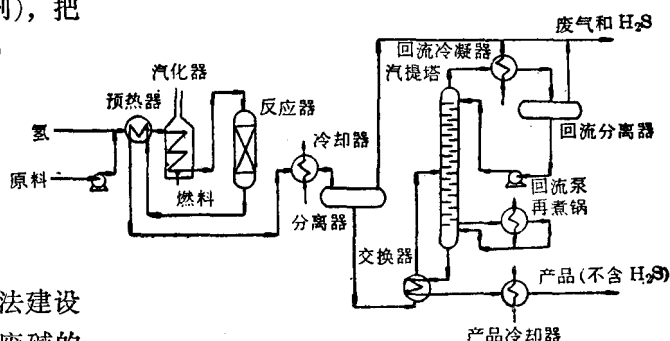


图 2. 加氢脱硫法流程

(二) 蒸汽转化炉的设计

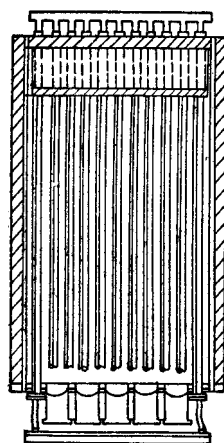
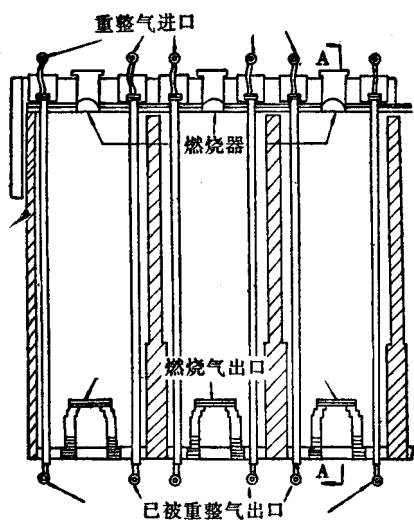
(1) 转化炉

转化一般采用两步反应^[10]。先经管式转化炉 (它是内衬耐火材料的箱形炉)。炉内装置高合金钢管 (管内装满催化剂)。蒸汽和已脱硫的碳氢化合物通过管束群进行反应。反应所需热量由管外燃烧供给。第二转化炉是自热式的。反应热由部分反应物与空气或氧燃烧供给。自热转化炉有较高的热效率, 且结构比较简单, 由催化床及燃烧室组成。催化床装在衬耐火材料的容器内。

管式转化炉有各种不同的设计。现将常用的几种介绍如下:

① 下向燃烧炉 (图 3)

这种方法, 英国早在三十年代就已在 ICI 公司投入生产, 1950 年以后被广泛采用。箱形转化炉壁内衬耐火砖。炉中装有反应管 (管内填充催化剂)。反应管与燃烧器交错排



A-A 截面

图 3. 下向燃烧炉

列^[11]。原料从炉子上部向下流。反应管被下向火焰从外部加热。为了回收废热，设有空气、水蒸气、原料等预热蛇管。

这种方法的优点如下^[12]：

(i) 反应管与火焰是平行的。烟道气能均匀地由导管排出。因此，不会发生火焰冲击管子的现象。

(ii) 在需要预热时，接装强制通风器是很容易的。强制通风器比诱导通风器容易获得正常和稳定的风压。

(iii) 在强制通风时，燃烧器附近不存在温度过高情况。

(iv) 由于管线装置简单，对转化炉的控制方便，只需要一个气流阀或压力阀（安装在进口管的上部）。

(v) 燃烧器的数量可减到最少。

(vi) 炉子的宽度不受限制，但两侧燃烧管的排列却受到限制。

(vii) 液态燃料如滴漏在耐火材料上，不会引起爆炸。

(viii) 回收烟道气热量的设备靠近地面，这样就容易维护，建造费用也较低。

② Foster Wheeler 梯阶式转化炉^[11]

在梯阶式转化炉中心，配置一系列填充

催化剂的管子。燃烧器沿倾斜壁燃烧，从倾斜壁两侧对这些管子加热，使壁温均匀地输送给反应管。在辐射部分，把侧壁分成数段，每段设置燃烧器，使较远部位的反应管也能获得均匀的辐射热。

反应管支架分上、下两部。在反应管出、入口各设置一个很大的歧管。这种歧管，在入口处，使流量均匀分配；在出口处，使反应生成的气体集中在与急冷锅炉相连接的管道中。

对流部分位于辐射部分的上部，是由原料气体预热器、加工蒸汽过热器、热回收蒸汽发生器以及给水预热器等组成。加热管通常是水平装置的，由两侧或中间的管板支撑。如采用图 4 所示的双室式转化炉，它的对流部分则是二室合用的。

增加管数，可以扩大容量，但流量分配比较困难。歧管受热膨胀会造成反应管与歧管连接困难，从而限制了炉的长度。

气体和油都可用作燃料。燃烧时，在侧壁前形成膜状焰。这种装置不需要在侧壁上全面安装燃烧器，仅需分段设置即可。这种设计，燃烧器数量少，运转好，容易保养。目前国外已有一百多个工厂采用此种炉型。

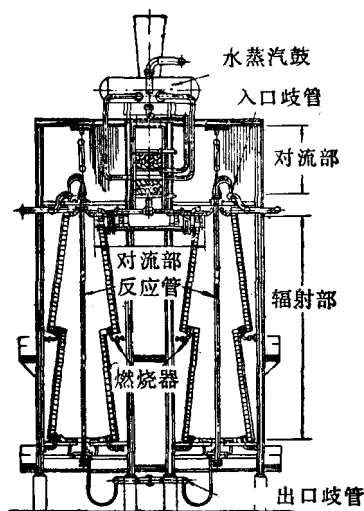
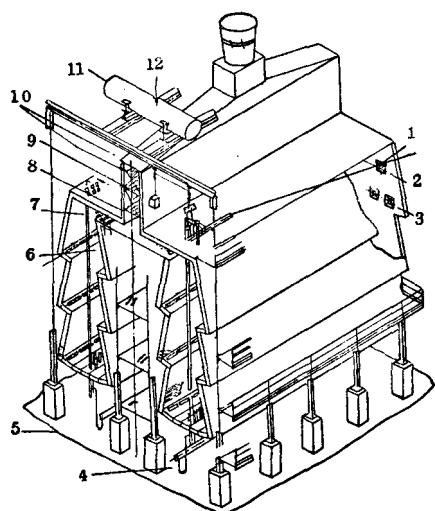


图 4. Foster Wheeler 梯阶式转化炉

1—入口管线；2—防炸阀；3—视镜；4—出口管线；5—炉栅；6—典型燃烧炉；7—蛇管式预热器入口，空气蛇管式加热器；8—蒸汽发生器进口，催化剂管子；9—蒸汽发生器进口；10—进料水蛇管进口；11—蒸汽包；12—蒸汽出口

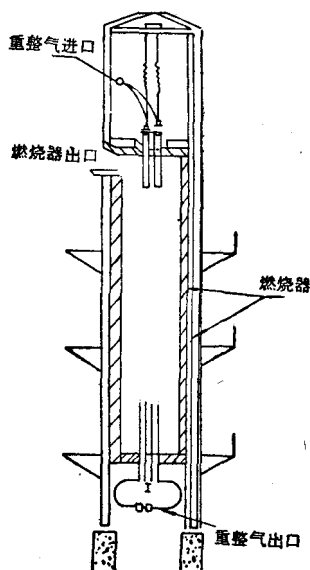
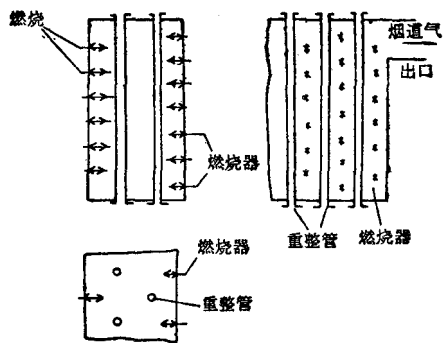


图 5. Selas 侧壁燃烧炉

③ Selas 侧壁燃烧炉(图 5)

Selas 式炉系采用无焰侧壁燃烧辐射方法。它的特点是：

- (i) 热效率高，燃料费用低。
- (ii) 由于加热量和加热温度采用分区控制，调节容易。
- (iii) 一次辐射面广，加热均匀。
- (iv) 可以以少量的过热空气进行完全燃烧。燃料利用率高，无结碳现象。
- (v) 安装面积小。运转、保养容易。

由于它采用特殊辐射喷嘴进行侧面加热，因而与其它向下或向上燃烧法不同。它的上、下部几乎不出现局部过热现象。它是通过反应管全长均匀地进行加热的，所以热效率特别高，反应管寿命也长。

由于采用无焰辐射喷嘴，炉壁与反应管之间的间距可以缩小。因为是侧面加热的，所以反应管可以比其它炉型的长。

④ Chemico 底部燃烧炉^[8](图 6)

⑤ M. W. Kellogg 炉^[11](图 7)

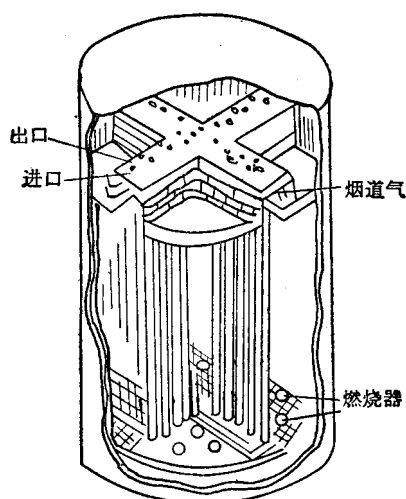


图 6. Chemico 底部燃烧炉

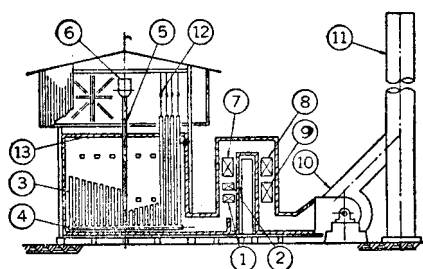
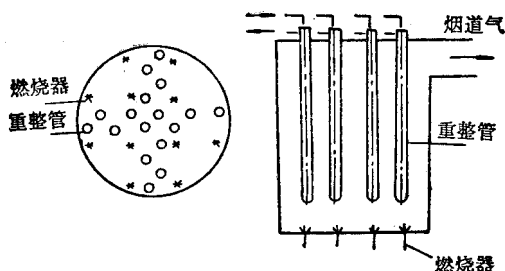


图 7. Kellogg 炉

- 1—混合原料盘管；2—蒸汽-空气蛇管；
3—反应管；4—歧管；5—升液管；
6—流出室；7—过热蒸汽蛇管；8、9—
锅炉进料蛇管；10—抽风机；11—
烟囱；12—吊架；13—拱顶

原料和水蒸气在盘管中加热，然后通过配管从拱顶砖上部送到进口歧管(歧管与反应管之间用盘管连接)。在底部歧管汇合后，通过升液管进入第二转化炉内。底部歧管是用特殊材料保温，以防止热膨胀和应力腐蚀等问题。由辐射部分出来的燃烧气将混合原料盘管、蒸汽-空气蛇管、锅炉进料蛇管等加热。烟道气用抽风机由烟囱排出。

(2) 反应管材料

1950 年以后，国外在转化炉管材方面一般采用不锈钢管。这种材料由于受到应力限制，仅能在略高于常压的情况下运转。目前国外研制成了一种离心浇铸 Incoloy 310 型 25Cr 20Ni 合金钢管。这种钢管的强度和延

性都很好^[12]，壁厚均匀，而且有较高应力值，在 2~3 大气压下使用较为满意。

(三) 催 化 剂

蒸汽转化法在近十年内之所以有重大发展，主要是由于催化剂性能有了较大的提高，解决了结炭问题和耐压强度问题，使原料使用范围扩大到终沸点为 220°C 的石脑油。

(1) 催化剂的组成与配制

据报道，在周期表第八族的原子序数不大于 28 的金属或其氧化物和第六族左边的元素或其氧化物，都可作为转化催化剂，如镍，氧化镍，氧化铬，氧化钴，氧化钨等^[1]。

一般催化剂的组成，主要包括 15~25% 的镍，30~40% 的水凝粘合剂。其余为耐火氧化物材料。

由于所用原料不同，采用的催化剂也有所不同。

以天然气为原料时，第一转化炉采用高含量镍催化剂；第二转化炉有两种催化剂：一种是工业氧化铬催化剂，另一种是高含量镍催化剂，氧化铬装在催化床顶部。采用这类催化剂，转化气在第一、第二转化炉催化床上的停留时间均控制在 2.6 秒左右。经过一次转化后，未转化的甲烷量约为干气的 7.7 克分子%。经过第二次转化后，未转化的甲

烷约为 0.29 克分子%^[8]。

以液态烃为原料而不用氧制取合成气时,通常也采用镍催化剂及几种载体(如氧化镁,高岭土和水凝粘合剂)。这类催化剂可用于连续式的低碳烃转化(如甲烷、丙烷、丁烷等)。水蒸气与碳的比例为 3:1。无结碳现象产生。

如果直馏石油馏份沸点为 30~220°C,也可采用上述催化剂。但有碳沉积在催化剂上的可能。使用大量的过量水蒸气,可以减少结碳,但费用太大。

在 700~800°C、0~50 大气压条件下,通常采用镍为活性元素的催化剂,以耐火氧化物为载体,以及一种水凝粘合剂。氧化硅在催化剂组份中的含量不应超过 5% (重量)。

含有氧化铝(特别是 γ -氧化铝)的耐火氧化物材料效果较好。载体可以完全是氧化铝,但最好是氧化铝及氧化镁的混合物。“Ciment Fondu”(一种人造水泥或高铝水泥——译者注)是一种特别适宜的水凝粘合剂,但它的组成未见报道。

但是,使用这些以酸性氧化物为载体的催化剂时,由碳氢化合物热分解引起的结碳现象,看来是不可避免的^[11]。据称在催化剂中添加碱或碱土金属作为助催化剂,可以完全防止碳的析出。

用于石脑油转化的镍催化剂的配制方法如下:

将可溶性镍盐的水溶液与耐火氧化物或耐火氧化物粉末混合,使镍沉淀(这种沉淀加热后可生成 NiO),然后进行洗涤、过滤、干燥、研磨,再与水凝粘合剂混合,最后打片。催化剂可压成圆柱形或环状,一般可使用五年^[8]。

例:将 10.9 公斤 MgO、26.7 公斤 $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ 加到含 5.7 公斤 $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 的水溶液中,加入足够量的碳酸钠,使镍沉淀。氧化镁、氧化铝及镍的浆状物经过滤、洗涤,在 400°C 干燥,然后磨细,与 40% (重量)的

“Ciment Fondu”混合,最后打片。这种催化剂含 2% 氧化硅。用这种方法制备的催化剂,在水蒸气与碳之比为 4:1、总压 180 磅/吋²、温度 700°C 左右的条件下操作时,无结碳现象,残留甲烷约为 6~8%。

据报道,以少量 MgO 掺入镍催化剂,可以改进活性。离心式制备的氧化铝载体可以增加稳定性^[3]。

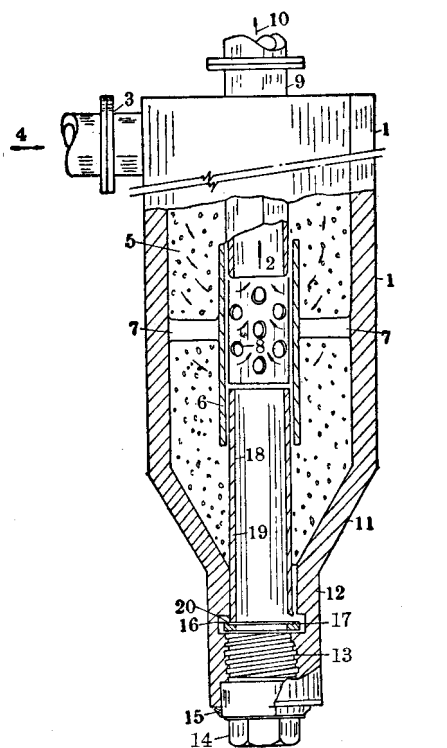


图 8. 催化剂装置图

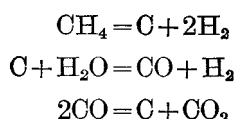
1—管子; 2—溢流管; 3—上部进口; 4—进口气流; 5—催化剂; 6—外部同心轴环; 7—托架; 8—孔; 9—上部出口; 10—转化气出口; 11—圆锥形缩小部分; 12—下部封口颈; 13—弹簧; 14—塞子; 15—焊封; 16—沟槽; 17—弹簧环; 18—套管; 19—排水孔; 20—下部凸缘

(2) 催化剂的破碎和中毒

转化催化剂活性的减退,主要是由于破碎和中毒。破碎会导致压力降增大;而硫、砷、卤化物的中毒则会导致转化率降低。

在多数情况下,催化剂强度的降低会引起催化剂破裂。而一般的催化剂都是氧化

镍, 在使用过程中氧化镍会被还原成镍, 因此, 强度不可避免地要降低。ICI 公司催化剂的强度降低与钾的挥发也有关系。催化剂表面上碳的沉积和消失, 也是催化剂破裂的一个原因。



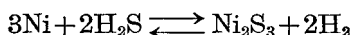
为去除积碳而反复进行的氧化还原，加热的催化剂上水分的蒸发膨胀，以及开车停车时反复进行冷却和升温等，这些都会造成催化剂破裂。

一次转化催化剂的中毒原因对二次转化同样适用。二次转化催化剂的上部接近 $1,000^{\circ}\text{C}$ ，要求耐热更好、机械强度更高的催化剂。用镍催化剂已不能满足这个要求。最近国外采用铬系催化剂。它的耐热性能优良（镍熔点为 $1,452^{\circ}\text{C}$ ，铬为 $1,615^{\circ}\text{C}$ ），和镍一样能促进转化反应。

由于二次转化的温度在 $1,000^{\circ}\text{C}$ 以上,因此,在使用催化剂时必须考虑到硅的挥发。为解决这一问题,最近国外研制了一种含硅 0.2% 以下的催化剂。

原料气中的杂质、硫、砷和卤化物，会引起镍催化剂中毒^[13]，活性减退。其中尤以硫的影响最为显著。因此，必须在原料气进入转化器之前脱除其中的硫。

硫和镍生成硫化镍是中毒的主要原因。



催化剂中含硫达 0.005% 时, 即开始中毒。中毒的催化剂以清淨的原料通过一个时期, 活性可以恢复。如以蒸汽和氢在 750~800°C 进行再生, 恢复速度将更快。

实验结果表明, 蒸汽中含有 5 ppm As_2O_3 , 中毒现象就非常明显, 而且有一部分会吸附在反应管

壁上。因此,在换入新催化剂后,还将继续产生影响。

其它有害的物质还有卤素。在 600°C ，原料中的含氯量达 3,000 ppm 时，六小时后催化剂活性降低到 50%；含氯量为 800 ppm 时，六小时后降低 20%。由于卤素中毒的催化剂以清净的原料通过一个时期，活性可以恢复。

原料中铜和铅也是不允许存在的,因为这些金属都可以和催化剂起作用而积聚起来。根据实际操作经验,石脑油中含铅量不得超过3ppm。催化剂中含铜量达到1%时,活性就差得多。

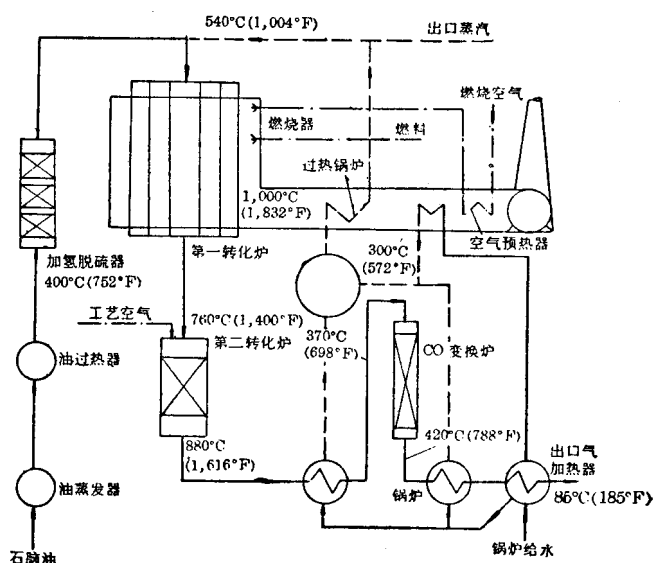
(四) 各种方法简介

(1) ICI 法(图 9)

蒸汽转化法从石脑油制合成气的方法是由英国 ICI 公司发展的。所用催化剂为 46-1^[8] 或 C-11^[10]。这种高活性镍催化剂对原料要求很高,含硫量要在 1ppm 以下,在蒸汽/碳的比例较低的情况,能防止结碳。

ICI 法的原料系采用终沸点为 220°C 的直馏石脑油。

第一转化炉内使用的催化剂有两类。第

图 9. ICI 转化炉流程图^[8]

一类是以耐火材料为载体的高活性镍催化剂,适用于 $C_3 \sim C_4$ 的烃化物。这类催化剂可用于 950°C 、50 大气压的操作条件。第二类转化催化剂含低量的镍,以耐火材料作载体,并用一种碱金属或碱土金属作助催化剂(最好的助催化剂是钾)。这类催化剂适用于终沸点为 220°C 及含芳烃在 35% (重量) 以下的石脑油。

从第一转化炉出来的气体,与空气混合后进入第二转化炉。第二转化炉系内衬耐火材料的中碳钢容器,中装催化剂床。未反应的烃类与蒸汽继续进行反应。空气将一部分原料燃烧,以提供反应所需的温度,因此不必

从外部加热。

(2) Selsas 法制氢^[14](图 10)

采用无焰侧壁辐射式转化炉,用天然气、炼厂气、丙烷、丁烷、石脑油及类似的烃类为原料制造高纯度氢。将脱硫的原料与蒸汽混合后,用镍催化剂进行重整。操作温度为 $1,700^\circ\text{C}$ 。

(3) Foster Wheeler 法^[11](图 11)

此法与 ICI 法相同,但采用梯阶式转化炉。原料也可采用无硫气体或石脑油。

(4) 波兰的新合成气方法(图 12)

这种方法是将甲烷在催化转化前先和一定量的空气混合。这样不仅能得到较低的残

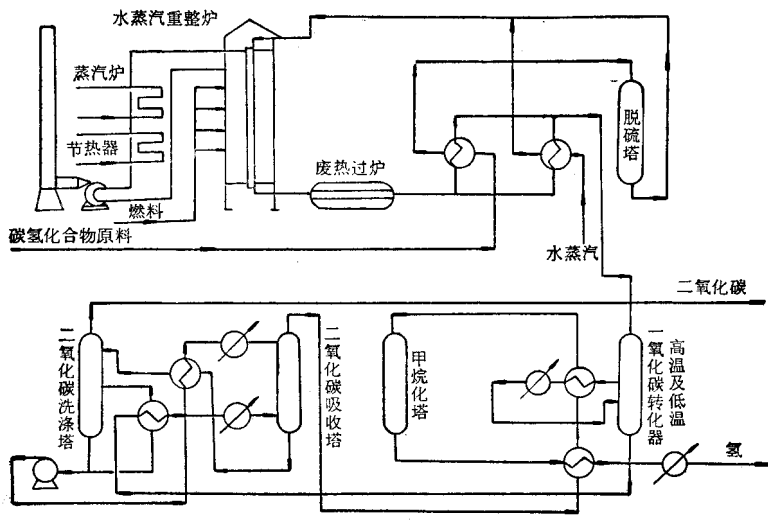


图 10. Selsas 法制氢流程图

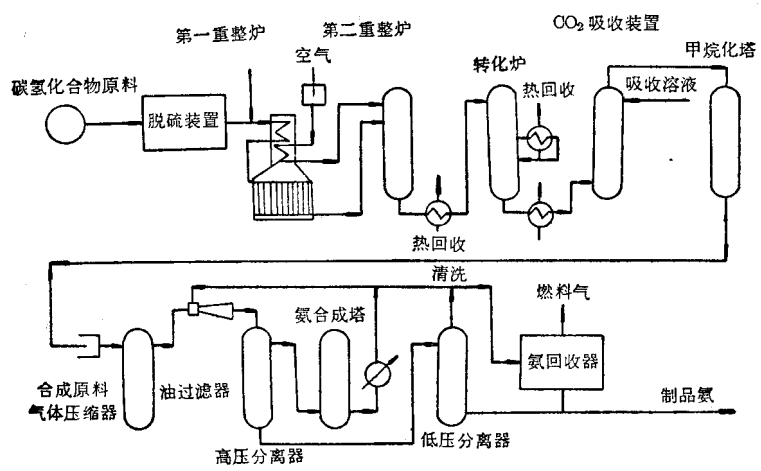


图 11. Foster Wheeler 法流程图

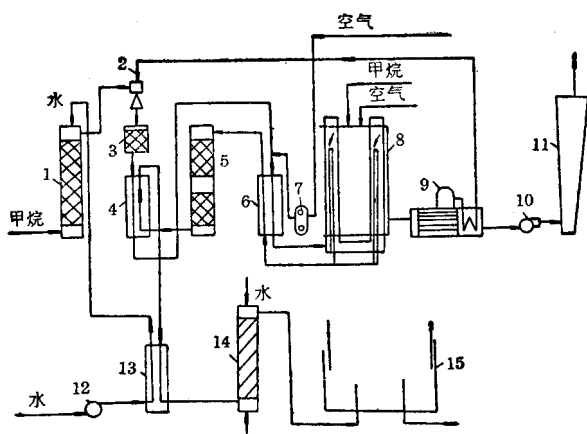


图 12. 波兰的新合成气方法流程图

余甲烷含量，而且比通常用的蒸汽转化法有很多优点^[16]：

- (i) 加热反应器的热量消耗低；
- (ii) 单位装置体积的产量多；
- (iii) 气体中含氮量高；

(iv) 反应器中出来的气体一氧化碳浓度较高；

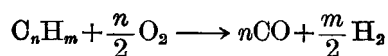
(v) 由于没有必要除尽气体中的甲烷和氩，因此，氢和氩损失少。

这种方法的流程(图 12)是：天然气进入洗净塔 1 内用水饱和后，进入喷射器 2，与导入的水蒸气混合，然后经过过滤器 3 进入低温热交换器。在低温热交换器中加热到 270°C，在热交换器 6 内进一步加热到 500°C。在气体进入管式反应器 8 前，先将空气鼓入管式反应器。

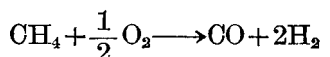
反应器由 60 根长 7.6 米、内径 156~168 毫米不锈钢管组成。从反应器出来的气体经高温热交换器、一氧化碳变换炉、低温热交换器、水预热器、冷却器进入接收器 15。蒸汽经排风机和烟囱 11 放入大气以前，先回收热量，供废热锅炉 9 使用。

部 分 氧 化 法

由于早期的蒸汽转化法存在结碳等问题，合成气工业中出现了以氧通入反应器的部分氧化法。它的反应式如下：



以甲烷为原料时，上式可简化为：



原料有一部分燃烧，从内部提供反应所需热量，因而部分氧化法有时也称为“自热法”。

部分氧化法又可分为催化和非催化两类。催化部分氧化法虽然具有温度低、耗氧少等优点，但结碳问题对使用催化剂总是不利的，因此，部分氧化法中最广泛使用的德士古(Texaco)法和谢耳(Shell)法都是非催化型的。

非催化部分氧化法的主要优点是：

(i) 可用多种烃作原料。天然气、炼厂气以至渣油、焦油都可使用。而且在半小时内便可改变原料品种。

(ii) 由于不用催化剂，允许原料有较多的杂质。

(iii) 供热量较少。

(iv) 由于通入氧，生成的碳和焦油较少。这是因为碳大多氧化为碳的氧化物，在部分燃烧达到足够高的温度时，碳和用来控制反应温度的蒸汽起作用。

(v) 用空分装置产生的液氮洗涤，可提高合成气的纯度，减少合成塔的放气量。

(vi) 氮在氨合成工段前才送入，可以缩小设备规模。

(vii) 反应器可用耐火材料代替金属材料。其他设备可用碳钢。

这种方法的主要缺点是需要添置空分装置生产氧，大大增加了投资费用。

部分氧化法可以用空气操作，但最大压力限制在 7 公斤/厘米²左右。

有人认为^[17]，部分氧化法的最佳操作压力为 30 公斤/厘米²。在该压力以下，燃料和耗电量随压力增长而下降。在 30~60 公斤/厘米²之间，则投资费用的增加抵销了运转费用的降低。压力在 60 公斤/厘米²以上时，投资继续提高，而运转费用下降极微。气化压力对合成氨成本的影响列于表 1。

表 1. 气化压力对合成氨成本的影响

	I	II	III
氨生产能力(公吨/日)	600	600	600
气化压力(大气压)	30	60	90
投资费(百万西德马克)	40.3	42.3	44.4
燃料(公斤/公吨氨)	906	893	885
电(瓩时/公吨氨)	1153	1111	1086
冷却水(米 ³ /公吨氨)	295	273	265
锅炉给水(公吨/公吨氨)	2.2	2.3	2.4
催化剂和化学品(西德马克/公吨氨)	3	3	3

合成氨工业中第一台部分氧化装置是在常压下操作的。目前压力一般为 20~45 大气压。BASF 公司最新设计的装置为 82 大气压。美国试用过 100 大气压。假若压力有可能提高到 150 大气压的话，合成气就可以不经过压缩直接送入低压合成塔。

(一) 非催化部分氧化法

(1) 谢耳(Shell)法^[18~20](图 13)

原料和氧分别经预热后进入反应器。一部分原料燃烧，提供热量，使其余的原料转化为合成气。为了提高热效率，采用螺旋管废热锅炉。反应生成气经碳洗涤器(捕集器)除去碳，然后送入水洗塔冷却。碳呈料浆状送入碳分离器。分离出的碳可作为燃料。采用液体原料时，碳生成量为 2~3%；而以天然气为原料时则低于 0.05%。

谢耳法的主要设备：

(i) 气化反应器。适用于气体或液体原料，内衬耐火材料(硅线石或刚铝石)和隔热材料，能耐 1,300~1,500°C 的高温和 40 公斤/厘米²的压力。

(ii) 废热锅炉。能从含碳的反应生成气中回收热量。

(iii) 洗涤工段。可基本上完全去除生成气中的碳。

(iv) 碳回收设备。用以净化废水并有效地处理残余的碳。

如容许(或需要)生成气中含较多的氮，可用空气作为氧化剂。

此法可用天然气至重燃料油的任何石油馏份作原料，甚至沥青也可以用。

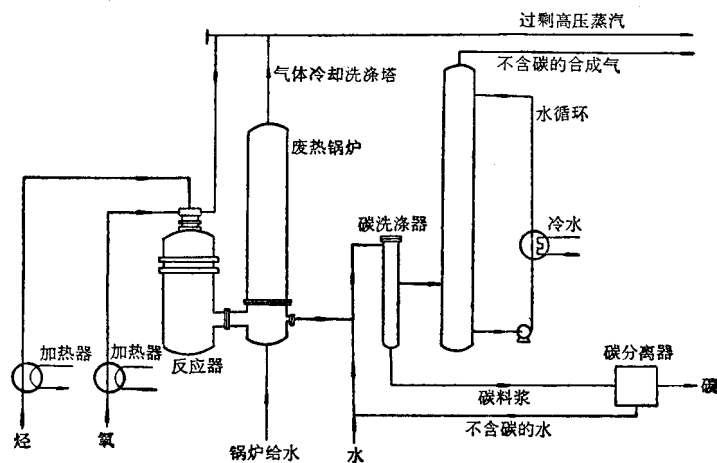


图 13. 谢耳法流程图

现将此法所用设备的结构介绍如下:

① 喷嘴

虽然气体原料所用的分布器与液体原料的进料喷枪大不相同,但可以采用通用的喷嘴,根据双旋涡混合原理生成火焰。图 14 是油原料喷嘴。该喷嘴经添加气体喷枪即可适用于轻质气态烃,从而在改换原料时不必将反应器冷却。

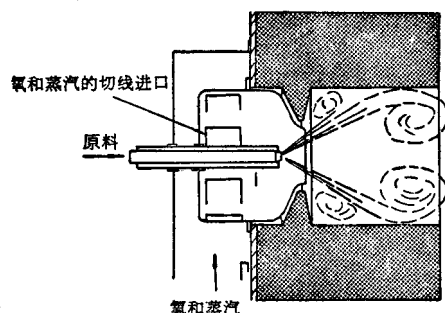


图 14. 谢耳法反应器内的喷嘴

在火焰中有三个反应产生:一部分燃料与氧完全燃烧;原料裂化;裂化产物蒸汽转化。热反应产物的循环保证了放热的燃烧反应同吸热的裂化和转化反应在同一有限空间同时进行。

在上述条件下,正常火焰温度在 $1,300\sim 1,500^{\circ}\text{C}$ 之间,足以使生成气的残余甲烷量降至 0.3% (体积)。这对以后的化学合成是一个重要因素。

② 热量回收装置

气化反应器产生的热量大多加以回收,用以产生蒸汽。由于气体含碳,设计了一种特殊结构的燃烧管型废热锅炉(图 15)。该装置操作稳定,情况良好,运转多年仍不需要进行机械清理。

锅炉备有一支或几支螺旋管,热气体流过其中,蒸汽在其外围产生。蒸汽压力最好高于气化压力,以便用于气化阶段作为调节剂(缓和剂)。产生的蒸汽,只有少量作为调节剂,大部分用来满足一氧化碳变换工段的需要。当残余的碳按燃料形式回收时,此法的热效率可以高达 $93\sim 95\%$ 。

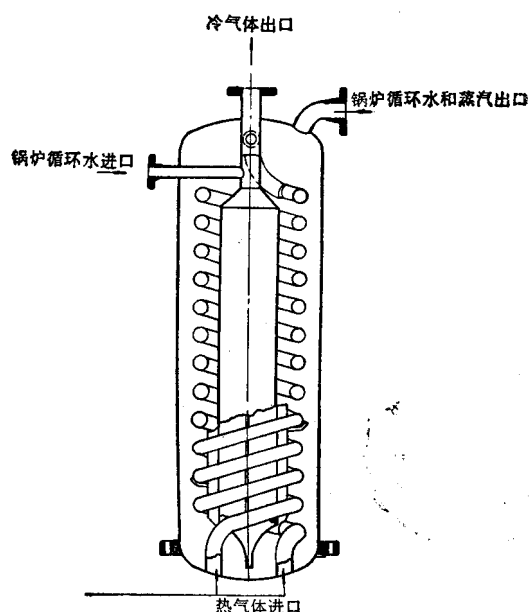


图 15. 谢耳法用的废热锅炉

③ 碳的脱除装置

为了防止碳粒蔽塞一氧化碳变换催化剂,必须去除合成原料气中的残余碳。最终气体中的含碳量要求每标准米³在 10 毫克以下,甚至 5 毫克以下。

在需要脱硫的场合,也应去除碳。如果含碳量不降低,脱硫溶液就会产生泡沫。

谢耳法所用的水洗过程能有效地脱除碳,尤其是在高压操作时,效率更高。碳粒不仅为水滴捕集,而且在气体冷却至露点以下时还可作为冷凝的核心。

在加工压力为 30 公斤/厘米²的工业装置中,碳可以脱除到 1 毫克/米³以下。多喷淋器水洗装置可以用最少的水将碳脱除至要求的水平。

④ 碳回收装置

碳成为含 $1\sim 3\%$ 的碳-水料浆离开上述水洗工段进入混合设备,使料浆与粗柴油接触形成碳粒附聚物,并生成基本上不含碳的水相。由于水洗工段用水量少,因而碳附聚设备紧凑,动力消耗低。附聚的碳呈碳/油丸粒状,含水量不超过 5% ,粒度为 $3\sim 5$ 毫米。这种丸粒具有良好的燃烧性能,可作锅炉燃