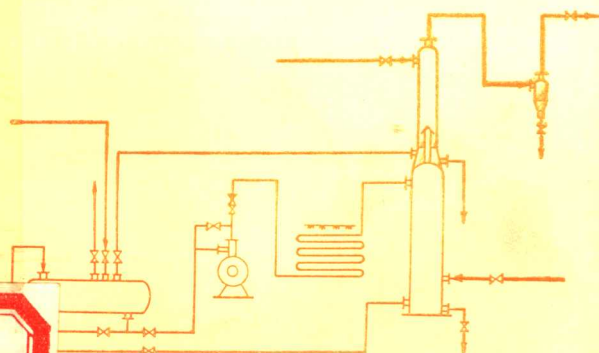


农业机械化丛书

小型合成氨生产新工艺

原料气的净化

河南省巩县回郭镇化肥厂编



0.26

96

石油化学工业出版社



农业机械化学丛书

小型合成氨生产新工艺

原料气的净化

河南省巩县回郭镇化肥厂编

石油化学工业出版社

回郭镇化肥厂是河南省巩县回郭镇公社办的一个年产2000吨合成氨的小型氮肥厂。该厂在党的领导下，以阶级斗争为纲，坚持党的基本路线，贯彻执行毛主席“独立自主、自力更生”的伟大方针，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。为宣传、推广该厂在这两方面的工艺及生产操作经验，我们约请该厂编写了这套“小型合成氨生产新工艺”的小册子，共分两个部分出版：第一部分为原料气的净化，第二部分为氨的合成。

本书为“小型合成氨生产新工艺”的第一部分，介绍中温变换、水洗、氧化锌脱硫、低温变换、碳化和甲烷化的原理、工艺流程、主要设备及操作管理等。

本书可供氮肥厂的操作工人和技术人员，中专和高等化工院校师生参考。

农业机械化丛书
小型合成氨生产新工艺

原料气的净化

河南省巩县回郭镇化肥厂编

*

石油化学工业出版社 出版

(北京和平里七区十六号楼)

燃料化学工业出版社印刷二厂 印刷

新华书店北京发行所 发行

*

开本 $787 \times 1092 \frac{1}{32}$ 印张 $3 \frac{1}{2}$

字数 71 千字 印数 1—11,400

1976年4月第1版 1976年4月第1次印刷

书号 15063·化79 定价 0.26元

只限国内发行

绪 论

在氮肥工业中，氨的合成工序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

II

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 < 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 < 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 < 10ppm, 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 < 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。

第二种流程, 流程短, 投资较少, 小氮肥厂广泛采用,

① ppm 为百万分之一。

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，同时铜液须减压、升温、再生重新使用，故操作比较复杂。而且还要耗费一定量的铜。

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，着重对第五种流程作一扼要介绍，分别对中温变换、水洗、氧化锌脱硫、低温变换、碳化、甲烷化等整个净化过程的原理、设备及操作，加以叙述。

目 录

绪论

第一章 气体净化的工艺流程及方法1

第一节 净化过程的工艺流程1

第二节 净化过程所采取的方法4

第二章 中温变换5

第一节 一氧化碳变换的基本原理和触媒5

第二节 操作条件的选择11

第三节 中温变换的工艺流程和设备17

第四节 原始开车22

第五节 操作管理29

第六节 正常开停车及长期停车35

第三章 水洗37

第一节 水洗原理及操作条件选择37

第二节 工艺流程和设备40

第三节 操作管理43

第四节 开停车及事故处理45

第四章 氧化锌脱硫47

第一节 氧化锌脱硫剂及脱硫原理48

第二节 工艺条件选择和脱硫设备49

第三节 原始开车52

第四节 操作管理及长期停车53

第五章 低温变换55

第一节 低温变换原理及工艺条件选择56

第二节 低温变换触媒及其还原58

第三节	工艺流程和设备	63
第四节	操作管理	65
第五节	触媒的中毒、衰老和钝化	69
第六章	碳化	71
第一节	碳化原理	71
第二节	碳化的生产过程和设备	72
第三节	工艺条件选择	77
第四节	操作管理	79
第五节	不正常现象及事故处理	83
第七章	甲烷化	85
第一节	工艺流程和设备	86
第二节	甲烷化触媒及其还原	87
第三节	正常操作	92
第四节	事故处理及触媒的钝化	96
第八章	安全技术要点	98

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 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 上段触煤层内进行反应。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，移去部分反应热量，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

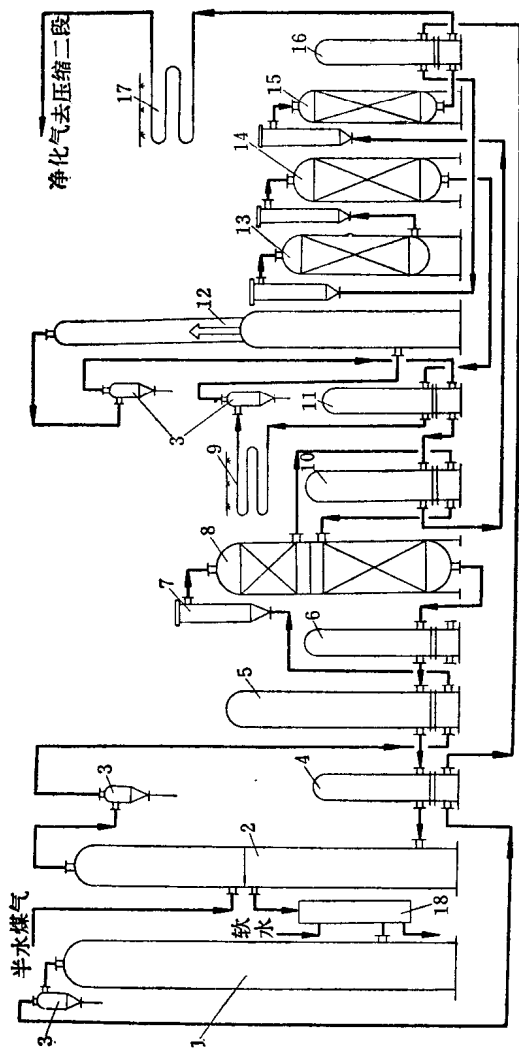


图 1 净化过程工艺流程示意图

1—水洗塔, 2—饱和热水塔, 3—汽水分水器, 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—中温变塔, 9—低变冷却排管, 10—中间换热器, 11—低变换热器, 12—碳化塔, 13—氧化锌脱硫塔, 14—低温变塔, 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

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℃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2~5%， $H_2S < 15\text{ppm}$ 。

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220~240℃，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0.3~0.5，混合气进入低温变换炉14进行反应，出口气中 $CO < 0.4\%$ 。

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℃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，气体中的氨在上段回收后从塔顶引出。出口碳化气中二氧化碳 $< 0.3\%$ ， $NH_3 < 0.3\%$ 。

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℃后，继续进中间换热器与管内约500℃的中变气换热，将气体温度加热至300℃左右，进入甲烷化炉15反应，反应后氮氢混合气中 $CO + CO_2 < 10\text{ppm}$ ，在甲烷化换热器降温后，到淋洒式甲烷化冷却排管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，给合成工序输送合格的氮氢混合气。围绕着这一任务，本流程净化分别采取以下措施。

1. 气体中硫化物清除的方法

(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

氧在触媒层先氧化触媒，然后被氧化的触媒遇还原剂氢和一氧化碳，使氧化的触媒还原，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。

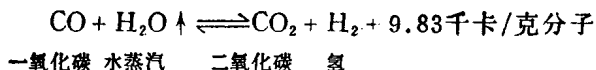
为此，半水煤气中的一氧化碳，在合成前必须设法除去。由于半水煤气中一氧化碳含量较高，如果不加利用实在可惜，而且直接清除也很不容易。在有触媒存在的条件下，使半水煤气和水蒸汽按一定比例通过触媒层，在适宜的温度和压力下，使半水煤气中的一氧化碳和水蒸汽，发生化学反应，转化成氢和二氧化碳，生成的氢则正是合成氨生产所需要的原料气，同时生成的二氧化碳也比较容易清除了。工业上把这一举两得的过程，称为一氧化碳的变换。

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，中变气的一氧化碳含量应控制在4~5%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，反应式如下：



从上式可以看到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，实际上两个方向的反应是同时进行的，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没有体积变化。

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：因变换反应为一等容反应，故压力对化学反应平衡没有影响，但是提高压力，可以加快反应速度。因为加压时，可使参加反应的物质浓度增加，即可使单位容积中参加反应的分子增多，碰撞的机会增加，因而反应速度增加。这样就使单位体积触媒的生产能力增加。因此加压变换比常压变换提高了生产能力，采用加压是合理的。

(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。因为化学反应的原理是活化分子之间碰撞的结果，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；另一方面更重要的是，由于某些参加反应的分子获得了足够的能量而成为活化分子，使活化分子的百分数大大增加，由于这两个原因，反应物在单位时间内的有效碰撞次数增加很多，这样就促进了反应速度。实验测定，一般的化学反应在恒压下和一定温度范围内，温度升高 10°C ，反应速度可增加 $2 \sim 4$ 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气，二氧化碳和氢气作用，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，反应物的浓度起着极大的主导作用。根据质量作用定律的原理，如果在化学反应平衡的条件下，增加反应物质的浓度，同时也会使生成物的浓度增加。尽管分子之间的每一次碰撞并不一定都会发生反应，但是肯定地说，碰撞的机会愈多，发生反应的机会也愈多，那么，反应进行得就快。我们以一氧化碳和水蒸汽为例来说明这个问题。假设在某一温度下，单位体积内有两个一氧化碳分子和两个水蒸汽分子，那么它们之间的碰撞机会是 $2 \times 2 = 4$ 次，如图2所示，图中每一条线代表一次碰撞机会。如果在同样温度下，一氧化碳分子数不变，水蒸汽分子增加到4个，那么，它们之间的碰撞机会是 $2 \times 4 = 8$ 次，如图3所示，

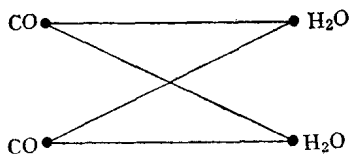


图 2

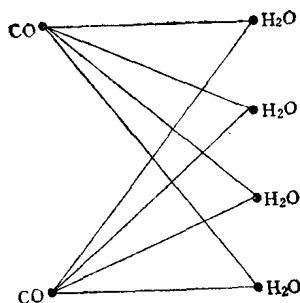


图 3

这样反应速度相应增加到原来的 2 倍。由此可见，在恒温下，反应速度和反应物各以其分子的系数为方次的浓度的乘积成正比。在一氧化碳变换的过程中，我们的目的是要尽可能地减少一氧化碳的浓度，尽可能地增加氢的浓度，要增加生成物的浓度，就必须增加反应物的浓度。在一氧化碳含量一定的情况下，当反应达到平衡时，只有增加水蒸汽的含量，才能使平衡沿着减少一氧化碳的方向移动，在工业上总是采取增加水蒸汽，来加大反应物的浓度，给平衡施以外力，从而打破反应的平衡，推动反应向右进行，使反应进行的完全，从而提高变换率。

(4) 触媒催化：触媒在化学上也叫催化剂，是一种能够改变反应途径，降低活化能，加快反应速度，而在反应中本身的化学组成和化学性质不发生任何变化的物质。使用触媒能够加快反应速度，在没有触媒条件下，即使把温度升高到 1000°C ，水蒸汽用量大大增加，变换反应仍然进行得非常缓慢。这是由于水分子中 $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ 联系的两个单键的结合能（即键能）非常大，要破坏 $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ 两个键能，必须

用超过水分子结合能成倍的能量，才能达到目的。实验测定，如果把水的温度升高到 2000°C ，仅有 2 % 的水分子发生分解，供给这样大的能量，用提高温度是微不足道的。经过长期实践，发现触媒能够降低活化能，从而加快了反应速度。

一氧化碳变换反应在触媒存在的条件下，是这样进行的：当大量半水煤气和水蒸汽向触媒表面扩散时，首先水分子里的氧以化合态被触媒的活性表面所吸附，氢气同时分解出来进入气相中；氧吸附在触媒的活性表面，生成氧原子的吸附层。当半水煤气中的一氧化碳撞击到触媒活性表面的氧原子吸附层时，一氧化碳就与氧开始发生氧化反应，反应后生成的二氧化碳离开触媒的活性表面，扩散到气相中，变换反应即完成一次。而后，触媒活性表面又吸附水分子，变换反应又继续进行。

二、中温变换触媒

对一氧化碳变换反应能起催化作用的物质很多，铁、铜、镍、锰、钴等金属的氧化物还原后都可以。氧化钴活性很高，但易中毒，价格太贵；氧化铜活性温度低，虽然有较高的转化率，但不能转化大量的一氧化碳；氧化镍活性很高，但易于产生甲烷的副反应；氧化铁单独使用时，活性温度很窄，耐热性差。工业上用的触媒，必须符合以下条件：

1. 活性好，且使用温度范围广泛，活性温度低；
2. 机械强度高，使用寿命长，成本低，易于制造；
3. 耐高温（ 500°C 以下），且能抗毒；
4. 能抑制副反应产生。

根据以上要求，在氧化铁触媒中添加适量其它金属氧化物，制成以氧化铁为主体的多组分复合触媒，基本符合上述条件，目前运用比较广泛的中温变换触媒为铁铬触媒和铁