

# 合成氨

## 第二分册

〔美〕 A.V. 斯拉克 G.R. 詹姆斯主编

化学工业出版社

113.2

2

# 合成氣

第二版

（原） 吳大猷 著 吳大猷、吳大猷、吳大猷

化學工業出版社

# 合 成 氨

## 第 二 分 册

〔美〕A.V.斯拉克 G.R.詹姆斯主编

大连工学院外文师资班译

化 学 工 业 出 版 社

Fertilizer Science and Technology Series, Vol.2

AMMONIA (IN FOUR PARTS)

PART II

*edited by A.V. Slack and G.Russell James*

*Marcel Dekker, Inc., (New York 1973)*

合 成 氨

第二分册

大连工学院外文师资班译

\*

化学工业出版社出版

(北京和平里七区十六号楼)

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850×1168  $1/32$ 印张  $7\frac{5}{8}$ 字数201千字印数1-19,250

1979年3月北京第1版 1979年3月北京第1次印刷

书号15063·3051 定价0.74元

## 内 容 提 要

本书是《合成氨》的第二分册，为第一分册的续篇。本分册包括两章：第四章详细的讲述了一氧化碳高温变换及低温变换催化剂的类型、性能及制法，变换反应动力学及设计计算方法与操作，并重点探讨了以部分氧化法合成气为原料时变换装置的蒸汽平衡与最佳化设计要点。第五章介绍了气体净化的各种方法，分别阐述了脱二氧化碳、一氧化碳与硫化物的各种方法。并附有乙醇胺及碳酸钾水溶液的有关数据图表。

本书由大连工学院外文师资班翻译。由大连工学院化工系赵修仁、俞裕国等同志校。

书号：15063 · 3051

定价：0.74元

# 目 录

|                                                            |    |
|------------------------------------------------------------|----|
| <b>第四章 一氧化碳变换</b> .....                                    | 1  |
| I. CO变换催化剂 D. 艾伦.....                                      | 1  |
| A. 导言.....                                                 | 1  |
| B. 催化剂的类型.....                                             | 1  |
| C. 高温及低温变换催化剂的应用.....                                      | 1  |
| D. 催化剂的制造.....                                             | 4  |
| E. CO变换反应速度方程式 .....                                       | 8  |
| F. 各种因素对催化剂活性的影响.....                                      | 11 |
| 参考文献.....                                                  | 14 |
| II. 一氧化碳变换的设计和操作——石脑油和<br>天然气蒸汽转化法 D.J. 鲍嘎斯及 J.S 坎普贝尔..... | 14 |
| A. 导言.....                                                 | 14 |
| B. 催化剂的选用.....                                             | 16 |
| C. 动力学速度方程式的推导.....                                        | 23 |
| D. 催化剂的活性和寿命.....                                          | 27 |
| E. 催化剂的还原和氧化.....                                          | 39 |
| F. 气体的分布状态.....                                            | 44 |
| G. 装置和设备.....                                              | 46 |
| 参考文献.....                                                  | 50 |
| III. 一氧化碳变换的设计和操作——部分氧化法<br>哲英未山.....                      | 52 |
| A. 蒸汽平衡和工艺布置.....                                          | 52 |
| B. 变换炉系统的设计.....                                           | 56 |
| C. 变换炉的操作.....                                             | 78 |
| 参考文献.....                                                  | 80 |

## 第五章 气体净化.....81

### I. 二氧化碳的脱除.....81

#### A. 概述 H. 瑟基尔.....81

参考文献..... 106

#### B. 热钾碱法 J. H. 菲尔德..... 107

参考文献..... 112

#### C. 本菲尔法 H. E. 本森 ..... 112

参考文献..... 115

#### D. 卡太卡博法 A. G. 埃克梅耶 ..... 115

#### E. G-V法 G. 吉马尔柯 ..... 119

参考文献..... 128

#### F. 一乙醇胺(MEA)法 J. M. 杰克逊 ..... 129

参考文献..... 141

#### G. 三乙醇胺, 双溶剂法 S. 斯特列卓夫 ..... 142

参考文献..... 143

#### H. 水洗法 F. 别格纳 ..... 144

参考文献..... 152

#### I. 砒-胺法 K. E. 查凯尔..... 153

参考文献..... 163

#### J. 冷甲醇法(Rectisol) W. 林德及G. 朗凯 ..... 163

K. N, 2-甲基吡咯烷酮(Purisol)法(简称 NMP法)

L. W. 台来..... 170

#### L. 碳酸丙烯酯(Flour)法 T. P. 考克 ..... 174

参考文献..... 176

#### M. 胺溶液和碳酸钾溶液的数据 S. 斯特列卓夫 ..... 177

参考文献..... 200

### II. 一氧化碳的脱除..... 201

#### A. 铜液洗涤法 H. Y. 阿尔戈德 ..... 201

参考文献..... 217

#### B. 甲烷化法 J. R. 菲立浦..... 218

|                                 |     |
|---------------------------------|-----|
| C. 低温净化法 H. C. 罗来斯 .....        | 224 |
| 参考文献 .....                      | 231 |
| II. 脱硫 .....                    | 231 |
| A. 天然气脱硫 R. 哈柏梅尔及 W. D. 朗 ..... | 231 |
| B. 石脑油在转化前的脱硫 K. 克茹特加德 .....    | 236 |



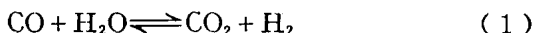
## 第 四 章

### 一 氧 化 碳 变 换

#### I. CO变换催化剂

##### A. 导言

有些化学反应，已被公认为是典型的。水煤气的变换反应：



就是一个极好的例子。这个反应因多种原因而具有其典型性。这是一个简单的反应，体积没有变化，平衡不受压力变化的影响，而副反应也可以忽略不计。这些因素使水煤气变换反应成为在实验室里易于进行研究的一种反应。但是不仅在实验室里对水煤气变换反应感到兴趣，这一反应成为工业上的重要制氢方法已有五十多年了。随着氨的生产、石油的加工、有机化学制品的生产和其它工业用途对氢日益增长的需求，水煤气变换反应也越来越重要了。

##### B. 催化剂的类型

有两种基本类型的催化剂用来加速由CO和H<sub>2</sub>O生成H<sub>2</sub>的反应。较老的高温变换催化剂是以氧化铬做促进剂的氧化铁催化剂。较新的低温变换催化剂是由氧化锌和氧化铜所组成，也可含有氧化铝。工业上采用的水煤气变换催化剂的典型组分和物理性质列于表4-1和表4-2。

工业上应用的各种高温CO变换催化剂的化学成分相似，因此活性也会相似。低温变换催化剂的成分变化很大，而试验表明其活性变化与常用的高温催化剂相比要大。

##### C. 高温及低温变换催化剂的应用

低温CO变换催化剂于1962年<sup>[1]</sup>用于工业。同年11月第一套装置<sup>[1]</sup>投产。这一发展使氨厂和氢厂的设计工作者增加了设计的灵活性,同时,有助于提高新的、大型的、单系列氨厂的经济性。

使用低温变换催化剂的优点已由包括莫埃(Moe)<sup>[2]</sup>和哈柏梅尔(Habermehl)<sup>[3]</sup>在内的几个作者论述过了。因为在较低温度下,平衡更有利于CO变换成H<sub>2</sub>。因此,使用低温变换催化剂可使用户得到很多好处:

1. 减少水蒸汽的需要量。用低温变换催化剂时,不论是单独使用还是与高温变换催化剂结合起来用,都只需要较少量的水蒸汽就能达到相同的CO变换率。

表 4-1 工业用高温变换催化剂的性质

|                        | 催 化 剂 X                          | 催 化 剂 Y                            | 催 化 剂 Z                          |
|------------------------|----------------------------------|------------------------------------|----------------------------------|
| 化学组分, % (重量)           |                                  |                                    |                                  |
| Fe                     | 56.5                             | 57.3                               | 57.5                             |
| Cr                     | 6.0                              | 5.7                                | 5.6                              |
| C                      | 2.0                              | 4.0                                | 3.0                              |
| S                      | 0.07                             | 0.08                               | 0.19                             |
| 比表面, 米 <sup>2</sup> /克 | 66                               | —                                  | —                                |
| 堆密度, 磅/英尺 <sup>3</sup> | 70                               | 100                                | 70                               |
| 颗粒大小, 英寸               | $\frac{1}{4} \times \frac{1}{4}$ | $\frac{3}{16} \times \frac{3}{16}$ | $\frac{1}{4} \times \frac{1}{4}$ |

表 4-2 工业用低温变换催化剂的性质

|                                | 催化剂 V                            | 催化剂 W                            | 催化剂 X                            | 催化剂 Y                             | 催化剂 Z                            |
|--------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|
| 化学组分, % (重量)                   |                                  |                                  |                                  |                                   |                                  |
| CuO                            | 31.2                             | 15.3                             | 15.8                             | 27.4                              | 28.2                             |
| ZnO                            | 62.2                             | 32.0                             | 33.7                             | 40.0                              | 57.2                             |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0                                | 36.2                             | 40.5                             | 17.2                              | 16.1                             |
| S                              | 0.02                             | 0.06                             | 0.06                             | 0.06                              | 0.05                             |
| 比表面, 米 <sup>2</sup> /克         | 48                               | 65                               | 79                               | 140                               | 112                              |
| 堆密度, 磅/英尺 <sup>3</sup>         | 85                               | 91                               | —                                | 46                                | 85                               |
| 颗粒大小, 英寸                       | $\frac{1}{4} \times \frac{1}{8}$ | $\frac{1}{4} \times \frac{1}{8}$ | $\frac{1}{4} \times \frac{1}{8}$ | $\frac{3}{16} \times \frac{1}{8}$ | $\frac{1}{4} \times \frac{1}{8}$ |

2. 每单位烃原料可产较多的氢气。用低温变换催化剂可以使更多的 CO 变换成氢。这不仅提高了氢的产量, 而且降低了甲烷化炉进口气中 CO 含量, 从而减少了甲烷化炉中氢的消耗量。因此, 每多变换一个分子的 CO, 氢的产量就增加四个分子。由于在氨合成塔的合成气中, 惰性气体含量较低, 又可以进一步节省 2~4 个分子氢。

3. 降低设备费用。因为氢的产量高了, 为得到一定生产率所需要的原料烃也少了, 转化炉、热交换器等等设备的尺寸就可以减小。

4. 降低合成回路的压力。由于进入合成回路的原料气中的惰性气体含量减少, 这一部分装置可以在 2,000~2,300 磅/英寸<sup>2</sup> (141~178 公斤/厘米<sup>2</sup>) 的压力下有效地操作, 从而降低了压缩费用。

使用低温变换催化剂时, 优点多于缺点。但是, 在使用这些催化剂时, 有一些不利因素必须要考虑到。硫和卤素很容易使低温变换催化剂中毒。因此, 必须采取特殊的预防措施, 以确保卤素和硫化物不进入系统。低温变换催化剂对温度失常和装置中出现的其它事故也都比高温变换催化剂敏感。

有几种流程能用于 CO 变换。这些流程可以总的概括为如图 4-1 至图 4-4 所示的变换流程 (参看本章第三节部分氧化法流程的变化)。

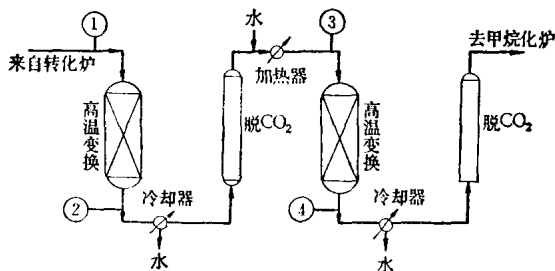
1. 高温变换—冷却—脱除 CO<sub>2</sub>—加热—高温变换—冷却—脱除 CO<sub>2</sub>
2. 高温变换—冷却—高温变换—冷却—脱除 CO<sub>2</sub>
3. 高温变换—冷却—低温变换—冷却—脱除 CO<sub>2</sub>
4. 低温变换—冷却—脱除 CO<sub>2</sub>

图 4-1 和图 4-2 表示全部采用高温变换催化剂的 CO 变换过程, 这代表了低温变换催化剂出现前的典型过程。图 4-3 综合使用了高温及低温变换催化剂。这是目前新氨厂使用的流程。这种流程比所列的其它任何流程都更经济。图 4-4 表示在工厂中低温变换

催化剂作为唯一的CO变换催化剂时怎样使用。这个流程在小型氢厂中用过，但没有在氨厂或大型氢厂中使用过。在大型厂中使用低变催化剂为唯一的CO变换催化剂以前，必须提高其使用寿命和对操作事故的抵抗能力。

#### D. 催化剂的制造

一般说来，有关制造催化剂的程序极少发表，即使发表也是专利的。总之，制造的窍门是催化剂制造者唯一的畅销项目。由于催化剂的成分不能保密，因此，把催化剂的组分配方制成有用产品的方法在工业上是严加保密的。有些有关的资料可以从专利和发表的资料中慢慢搜集得到，从而有可能概略地阐述高温及低温CO变换催化剂的制法。



| 典型操作条件                               | ①       | ②       | ③       | ④         |
|--------------------------------------|---------|---------|---------|-----------|
| 干气组分, 分子%                            |         |         |         |           |
| H <sub>2</sub>                       | 56~58   | 60~62   | 71~73   | 73~74     |
| CO                                   | 11~13   | 1.6~2.5 | 1.9~3.0 | 0.15~0.30 |
| CO <sub>2</sub>                      | 9~11    | 17~18   | 0.1~0.5 | 0.25~0.8  |
| N <sub>2</sub> , AR, CH <sub>4</sub> | 差额      | 差额      | 差额      | 差额        |
| H <sub>2</sub> O/干气比                 | 0.6~1.2 | —       | 0.3~0.8 | ~         |
| 温度, °F                               | 650~750 | 750~800 | 620~680 | 630~700   |
| 压力, 磅/英寸 <sup>2</sup> (表压)           | 10~400  | 10~400  | 10~400  | 10~400    |

图 4-1 流程图

(两段高温变换催化剂床，在床层间脱除CO<sub>2</sub>的CO变换装置)

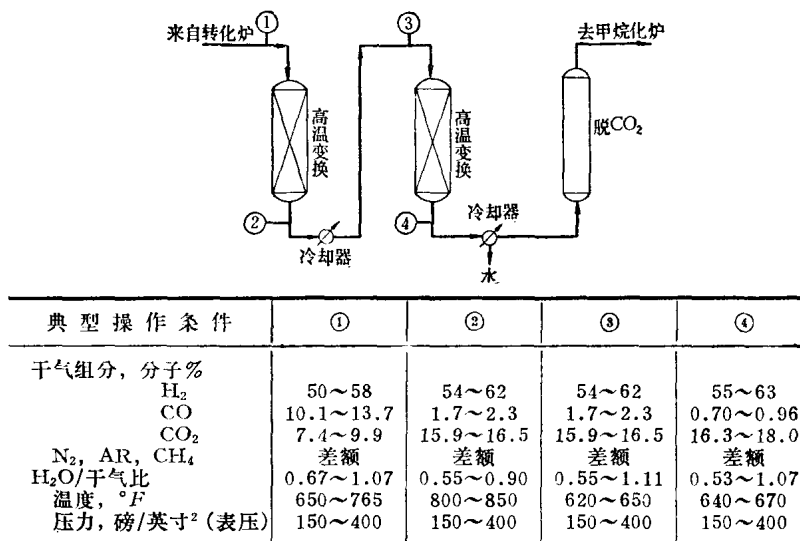


图 4-2 流程图

(两段高温变换催化剂床, 只在床层间冷却的CO变换装置)

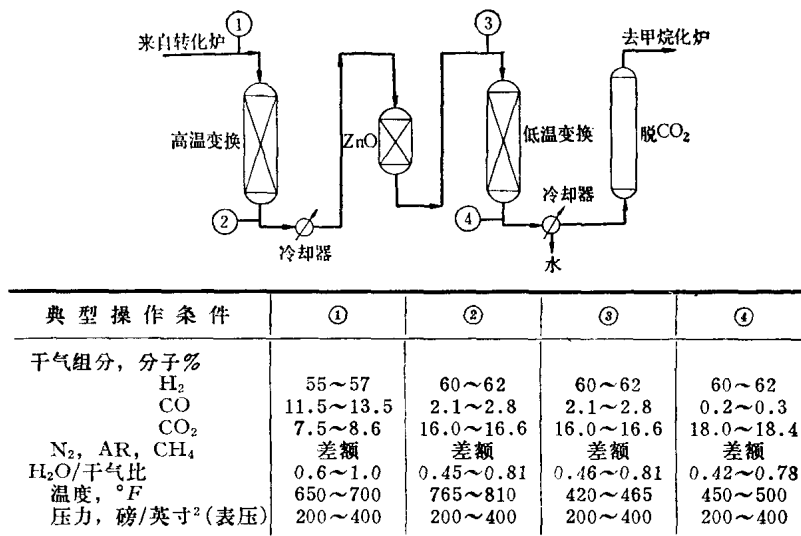
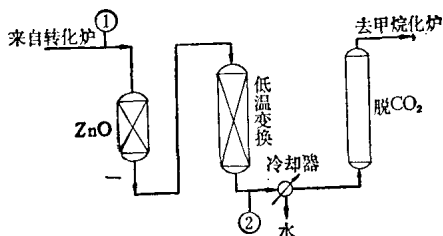


图 4-3 流程图

(一段高温变换催化剂, 一段低温变换催化剂, 只在床层间冷却的CO变换装置)



| 要求的操作条件                              | ①       | ②         |
|--------------------------------------|---------|-----------|
| 干气组分, 分子%                            |         |           |
| H <sub>2</sub>                       | 55~57   | 60~62     |
| CO                                   | 12~14   | 0.2~0.5   |
| CO <sub>2</sub>                      | 7~9     | 18.0~18.4 |
| N <sub>2</sub> , AR, CH <sub>4</sub> | 差额      | 差额        |
| H <sub>2</sub> O/干气比                 | 1.0~1.3 | —         |
| 温度, °F                               | 400~430 | 480~500   |
| 压力, 磅/英寸 <sup>2</sup> (表压)           | 100~400 | 100~400   |

图 4-4 流程图

(只用一段低温变换催化剂的CO变换装置)

### 1. 高温CO变换催化剂的制法

常用的高温变换催化剂是氧化铁和氧化铬的混合物。典型的高变催化剂大约含有55% (重量) 的Fe和6% (重量) 的Cr。工艺过程视使用的原料而异。

制取高温CO变换催化剂的一个方法是用硫酸亚铁和铬酸。先将这两种原料溶解在水里, 然后用泵打到用空气搅动的沉淀槽中。在沉淀槽里, 计量加入氢氧化钠。用蒸汽控制温度, 就生成氢氧化亚铁和氢氧化铬混合物的共沉淀。

混合氢氧化物的浆液送入机械搅拌的洗涤槽中。在槽中, 混合氢氧化物的凝胶用水洗到不含杂质为止。然后把洗过的氢氧化物送入稠厚器中, 增稠后的沉淀送入一个有搅拌器的贮槽。

氢氧化亚铁和氢氧化亚铬的增稠浆液从贮槽中又用泵打到烧天然气的喷雾干燥器中。在那里, 靠适当的温度控制, 氢氧化亚

铁和氢氧化亚铬转化为氧化铁和氧化铬。混合氧化物被收集进储仓中。

从储仓出来的物料又送到造粒混合机。在混合机里涂上润滑剂，然后用旋转打片机将氧化物按所需的尺寸制成片剂，成品装桶贮存。

整个工艺过程都是由温度记录调节器，pH调节记录器和流量调节器来严格控制的。在制作过程中，要不断地取样进行诸如物质的组分和含水量这样一些性质的分析。这个过程的流程如图4-5所示。

## 2. 低温CO变换催化剂的制造

铜基低变催化剂的制造比老的铁基高变催化剂的制造更复杂。整个加工过程的各个工艺条件对最后制成的催化剂的性质有很大的影响。因此，每道工序都要特别的小心，以确保生产出合格的产品。

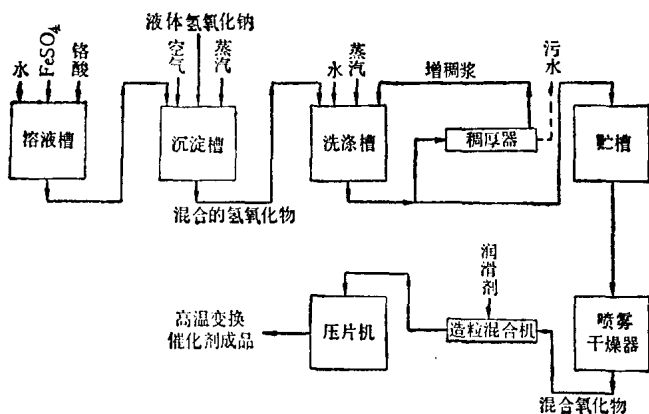


图 4-5 制造高温CO变换催化剂的过程

绝大多数低变CO催化剂是铜和锌的混合物，或者是铜、锌和氧化铝的混合物。最终产品通常是氧化态的，然而至少有一个工厂提供了预还原的稳定形态。在所有的低变催化剂中活性组分是铜，而铜必须是很小的结晶粒。氧化锌和氧化铝用作间隔体或

用作阻滞剂，也就是它们被用来防止铜晶粒的长大。因此，为了更有效地做到这一点，锌和氧化铝二者或其中之一，一定要和铜共同沉淀。低变催化剂的原料可以用任意种类的可溶性铜盐和锌盐，其中包括硫酸盐，硝酸盐和氯化物。一般是用加铝酸钠的方法而得到氧化铝。

生产低变催化剂的第一个步骤就是将可溶的铜盐、锌盐、氧化铝盐配成溶液。通常锌盐和铜盐是放在一个槽子的溶液中配制。而氧化铝溶液是在单独的槽中配制。

铜盐和锌盐的溶液及铝酸钠溶液用泵送到含有碳酸钠的搅拌着的沉淀槽中。溶液加入的次序由制造者根据温度和pH值来改变。铜、锌和氧化铝的共沉淀物用板筐式压滤机过滤。然后洗涤滤饼以除去钠。

脱钠后把滤饼送到连续带式煅烧炉，在那里烘干。铜和锌转化成氧化物。煅烧后的氧化物送到造粒混合机中，在此加入润滑剂，然后把物料按要求的尺寸压制成片再装桶。典型的流程如图4-6所示。

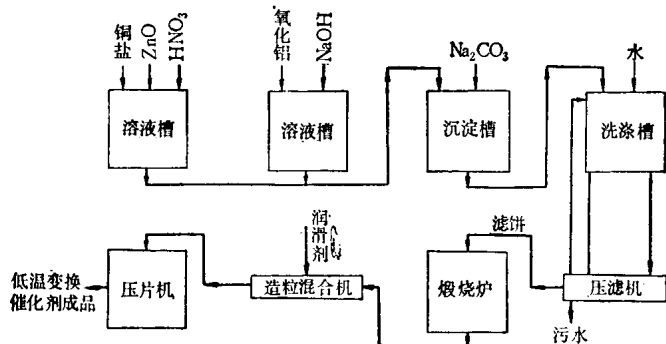


图 4-6 制造低温CO变换催化剂的过程

### E. CO变换反应速度方程式

虽然水煤气变换反应已成为许多研究的对象，且又已用于工业多年了，但是关于动力学参数对反应速度的影响却知道得太少了。工业上的实践已要求提出可用的方程式，使之能够设计出切



实可行的反应系统。工业上采用的速度方程式是在很少考虑反应动力学理论方面问题的情况下提出的。这意味着，这些资料是关于CO变换催化剂的作用方面的，而关于它为什么具有这些性质却知道得很少。

用于水煤气变换反应的大多数速度方程式是用经验方法提出的。采用这种方法时，首先要得到足够的实验室数据。这些数据变化范围应包括最广的工业使用条件。然后提出了一个“最适合”这些数据的数学方程式。在方程式中加入一个安全系数以弥补催化剂活性的减退和基础数据的不精确和不可靠性。

使用比较早的速度方程式之一是洛皮希勒 (Laupichler)<sup>[4]</sup>提出的。这个速度方程式假定此反应与CO浓度和其平衡浓度之差为一级。已用于反应器设计的这个方程式的一种形式是：

$$k = SV_w \log[(CO_i - CO_{eq}) / (CO_o - CO_{eq})] \quad (2)$$

式中  $SV_w$  是  $\frac{\text{进口的干气和水蒸汽的体积}}{(\text{小时})(\text{催化剂体积})}$ ，

$CO_i$  是进口的CO浓度；

$CO_o$  是出口的CO浓度；

$CO_{eq}$  是CO平衡浓度；

$k$  是反应速度常数。

用式(2)计算容易，但有一些不确切处。而由莫埃<sup>[5]</sup>提出的速度方程式，显得更精确些。这个速度方程式可表达如下：

$$\frac{k}{SV} = \frac{K}{S} \ln \left[ \left( \frac{2WX - U - S}{2WX - U + S} \right) \left( \frac{-U + S}{-U - S} \right) \right] \quad (3)$$

式中  $SV$  表示每小时每单位体积催化剂所通过湿气的体积；

$K$  是化学平衡常数；

$W = K - 1$ ，  $S = \sqrt{U^2 - 4WV}$ ；

$U = K(A + B) + (C + D)$ ，  $V = K(AB) - (CD)$ ；

$A$ 、 $B$ 、 $C$ 、 $D$  是CO、 $H_2O$ 、 $CO_2$ 、 $H_2$ 各自的初始浓度，以分子分数计；

$X$  是变换掉的一氧化碳，以分子分数计；