

合成氨厂工人读物

原料气的净化 工艺与操作

鲁南化肥厂 山东省化工设计院 编



3.26

化学工业出版社

合成氨厂工人读物

原料气的净化工艺与操作

鲁南化肥厂 编
山东省化工设计院

化学工业出版社

本书是“合成氨厂工人读物”的气体净化部分。书中详细地阐述了改良蒽醌二磺酸钠法(A.D.A.法)脱硫化氢和氧化锌法脱有机硫、一氧化碳中温变换和低温变换、氨基乙酸热钾碱法脱二氧化碳、甲烷化法脱少量一氧化碳和二氧化碳的基本原理、工艺条件选择、工艺流程和主要设备、操作管理和事故处理等。同时,为使读者全面了解合成氨原料气的净化技术,书中还简要地介绍了各种脱硫、脱二氧化碳、脱少量一氧化碳和二氧化碳的方法,以及对这些方法的技术经济评价。

参加本书初稿编写等有关工作的有鲁南化肥厂裴秀堂、韩文(执笔)、曾庆纯、朱景力、蔡川泰(审查)、魏晚桃(绘图)等。初稿完成后,由山东省化工设计院王祥光进行了全面修改(包括插图)和整理。石家庄化肥厂为编写本书作过不少工作并为一些章节提供了草稿。

本书可作为氮肥厂工人技术读物,也可供氮肥厂技术人员和化工中等专业学校师生参考。

合成氨厂工人读物 原料气的净化工艺与操作

鲁南化肥厂 编
山东省化工设计院

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787×1092¹/₃₂印张6⁵/₈插页1字数144千字印数1—9,950

1980年1月北京第1版1980年1月北京第1次印刷

书号15063·3133定价0.55元

概 述

用不同的原料、不同的造气方法制得的合成氨原料气中，除含有合成氨所需要的氢和氮外，还含有一些对合成氨无用的，甚至是有害的气体杂质，如无机硫化物、有机硫化物、一氧化碳、二氧化碳等。这些杂质如不预先加以清除，不仅徒然增加压缩或输送它们的动力消耗，而且将要加剧设备和管道的腐蚀，并引起变换、氨合成催化剂的中毒等。因此，在原料气进入氨合成系统之前的某些过程中必须逐步把它们清除掉。从原料气中清除这些有害气体的过程叫做原料气的净化。

由于制取原料气的原料和方法的不同，原料气中杂质的种类和数量也不一样，因而采用的净化方法和工艺流程也不相同。而且，还由于其它种种原因（如净化剂的来源、各个过程的工艺要求等），就是杂质的组成相同的原料气也有不同的净化方法和流程。

现将国内外合成氨生产中一般采用的净化流程简介如下：

（1）以煤、焦为原料，在固定层煤气发生炉中制取的合成氨原料气的净化流程：

原料气→脱硫→一氧化碳中温变换—压缩→水洗或碳化脱除二氧化碳→醋酸铜氨液洗涤（和碱液洗涤）脱除少量一氧化碳和二氧化碳。

（2）以气态烃（如天然气）为原料制取的合成氨原料气的净化流程：

天然气→脱硫→蒸汽转化(造气)→中温变换→干法(氧化锌)
 脱硫→低温变换→活化热钾碱法(或乙醇胺法)脱除二氧化碳→甲烷化
 法脱除少量一氧化碳和二氧化碳。

(3) 以重质燃料油(重油或渣油)为原料采用部分氧化法和煤的加压气化制取的合成氨原料气的净化流程:

原料气→脱硫→中温变换→低温甲醇洗脱硫、脱二氧化碳→液氮
 洗脱除少量一氧化碳和二氧化碳。

在上述三种流程中,也有原料气不经脱硫即直接送入中温变换系统的做法(中温变换后仍须进行脱硫),但中温变换催化剂必须采用耐硫催化剂。

上述三种类型的净化流程也还不是一成不变的,例如在我国某些以天然气或重质燃料油为原料的合成氨厂也有采用第一种净化流程的,某些以煤、焦为原料在固定层煤气发生炉中造气的合成氨厂也有采用第二种流程的。

本书拟对各种不同原料气的净化方法作一般介绍,重点介绍以上述第二种净化流程为基础的净化方法。

目 录

概述

第一章 硫化氢和有机硫的脱除	1
第一节 脱硫方法简介	1
一、湿法脱硫.....	1
二、干法脱硫.....	13
第二节 改良蒽醌二磺酸钠法脱硫的 基本原理和工艺条件的选择	19
一、脱硫反应的基本原理.....	19
二、工艺条件的选择.....	20
第三节 改良蒽醌二磺酸钠法脱硫 的工艺流程和主要设备	27
一、工艺流程.....	27
二、主要设备.....	29
第四节 改良蒽醌二磺酸钠法脱硫系统的操作管理	35
一、正常操作的工艺指标.....	35
二、正常操作条件的控制.....	36
三、脱硫系统的开停车.....	39
四、不正常操作及事故处理.....	44
第五节 氧化锌法脱硫的工艺生产操作	47
一、基本原理.....	47
二、脱硫剂.....	49
三、工艺条件的选择.....	50
四、工艺流程、设备和操作.....	51

II

第二章 一氧化碳的变换.....55

第一节 一氧化碳变换的原理.....55

一、一氧化碳变换反应的热效应.....55

二、一氧化碳变换反应的化学平衡.....56

第二节 一氧化碳变换的催化剂.....60

一、中温变换催化剂.....61

二、低温变换催化剂.....69

第三节 一氧化碳变换工艺条件的选择.....73

一、操作压力.....73

二、反应温度.....74

三、最终变换率与残余一氧化碳含量.....77

四、蒸汽添加量.....77

第四节 中温变换的工艺流程、设备及操作管理.....78

一、中温变换的工艺流程.....78

二、主要设备及其维修要点.....81

三、中温变换系统的开停车.....86

四、中温变换系统的正常操作.....98

五、事故处理.....102

第五节 低温变换的工艺流程、主要设备及操作管理.....104

一、低温变换的工艺流程.....104

二、低温变换的主要设备.....105

三、低温变换系统的开停车.....107

四、低温变换系统的正常操作.....111

五、事故处理.....111

第三章 原料气中二氧化碳的脱除.....113

第一节 脱除二氧化碳的方法简介.....113

一、加压水洗法.....114

二、低温甲醇法.....114

三、碳酸丙烯酯法.....	115
四、热钾碱法.....	116
五、含砷热钾碱法.....	117
六、二乙醇胺热钾碱法.....	118
七、二乙醇三胺热钾碱法.....	120
八、乙醇胺法.....	122
九、环丁砜法.....	123
第二节 氨基乙酸热钾碱法脱二氧化	
碳的原理及工艺条件的选择.....	125
一、基本原理.....	125
二、工艺条件的选择.....	134
第三节 氨基乙酸热钾碱法脱二氧	
化碳的工艺流程及主要设备.....	142
一、工艺流程.....	142
二、主要设备.....	146
第四节 脱二氧化碳系统的操作管理.....	152
一、脱二氧化碳系统的开停车.....	152
二、正常操作管理.....	157
三、不正常操作及事故处理.....	163
第四章 原料气中少量一氧化碳和二氧化碳的清除.....	168
第一节 脱除少量一氧化碳、二氧化碳方法简介.....	168
一、铜氨液—碱（氨）液洗涤法.....	168
二、液氮洗涤法脱一氧化碳.....	173
第二节 甲烷化法的基本原理和工艺条件.....	175
一、基本原理.....	175
二、工艺条件的选择.....	189
第三节 工艺流程及主要设备.....	191
一、工艺流程.....	191
二、主要设备.....	192

IV

第四节 系统的正常操作管理	194
一、系统的开车	194
二、系统的停车	199
三、甲烷化炉正常操作控制	200
第五节 不正常操作及事故处理	202
一、不正常操作	202
二、事故处理	203

第一章 硫化氢和有机硫的脱除

第一节 脱硫方法简介

从气体中脱除硫化物的方法很多，就脱硫剂的物理形态而言，可分为湿法脱硫和干法脱硫两大类。

一、湿法脱硫

湿法脱硫多用于脱除气体中硫化氢。是利用某些化学药剂的溶液选择吸收气体中的硫化氢。

在湿法脱硫中，由于溶液与硫化氢的反应性质不同，又可分为化学吸收法、物理吸收法和物理化学吸收法等三种。

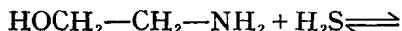
(一) 化学吸收法

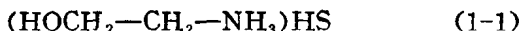
化学吸收法有中和法和湿式氧化法两种。

1. 中和法 利用弱碱性溶液吸收硫化氢。溶解后的硫化氢与弱碱发生可逆反应生成硫氢化物，然后用空气吹过富含硫氢化物的脱硫溶液，将其中的硫化氢解吸出来（或用蒸汽加热富液逐出硫化氢）以使脱硫溶液再生。在这类方法中有烷基醇胺法、氨水法或碱液中和法等。

(1) 烷基醇胺法 所用吸收剂有一乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、异丙醇胺等。

一乙醇胺，化学式为 $\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ （简称MEA）。它在这些胺类中碱性是最强的，因此在与硫化氢进行化学反应时速度最快，吸收能力也最大，其反应式是：

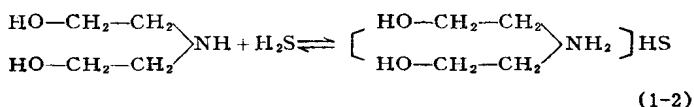




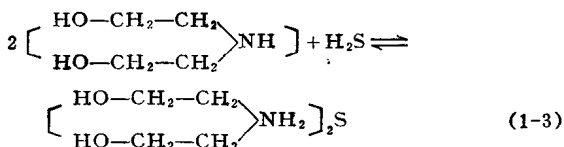
由于以煤、焦为原料制得的合成氨原料气中硫氧化碳、二硫化碳、氰化物和氧的含量一般较高，而一乙醇胺很容易与这些化合物形成不能再生的降解产物，引起一乙醇胺的损耗，所以在以煤、焦为原料的氨厂用得很少。此法在天然气脱硫中用得较多。

二乙醇胺，化学式为 $\begin{matrix} \text{HOCH}_2 \\ \text{HOCH}_2 \end{matrix} \rangle \text{NH}$ (简称DEA)。它的

碱性比MEA弱，与硫化氢的反应是：



或者：



二乙醇胺不与硫氧化碳、二硫化碳生成降解产物，再生时蒸汽消耗量较少，腐蚀性也小。但由于其碱性较弱，与硫化氢的反应速度慢，用它脱硫时溶液循环量和动力消耗都要比一乙醇胺高一些。二乙醇胺对硫化氢的吸收选择性也差，在吸收硫化氢的同时也大量吸收二氧化碳，故在半水煤气和变换气的脱硫中也不宜使用这种方法。二乙醇胺被广泛用于天然气、石油裂解气的脱硫。

在二氧化碳与硫化氢同时存在时，三乙醇胺(简称TEA)可以选择性地脱除硫化氢。但三乙醇胺的碱性更弱，与硫化氢的反应速度也最慢，反应生成物不稳定，溶剂的价格贵，

因此很少用于工业生产。

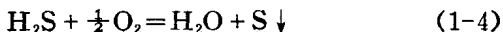
二异丙醇胺，化学式为 $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2 \\ \text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2 \end{array} \text{NH}$ (简称 ADIP)。与乙醇胺相比，二异丙醇胺对硫化氢吸收选择性较好，蒸汽消耗量低，与硫氧化碳、二硫化碳、二氧化碳生成降解产物少，同时还可以脱除气体中的硫氧化碳。但当气体中含有氧和氰化物时也会引起二异丙醇胺的降解损失。二异丙醇胺吸收硫化氢的速度也比一乙醇胺慢。

(2) 氨水或碱液中和法 用氨水或碳酸盐作吸收剂吸收硫化氢，用空气气提法再生。这种方法的工艺流程和设备都较简单，因而在我国小型合成氨厂中得到广泛应用。由于气体净化度低，副反应大，硫容量小，不宜用于大型装置。

中和法的共同问题是不能直接回收硫磺。

2. 湿式氧化法 湿式氧化法是利用一种含有活化剂的弱碱性溶液吸收硫化氢。溶液吸收硫化氢形成硫氢化物，然后通过液相中的氧化还原反应把硫氢化物氧化成元素硫，即可使脱硫液获得再生。湿式氧化法有氨水液相催化法、改良砷碱法、改良蒽醌二磺酸钠法(改良 A. D. A. 法)、蒽醌法、氨水苦味酸法、铁碱(氨)法、EDTA络合铁法、氧化煤法、栲胶法等。

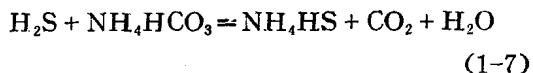
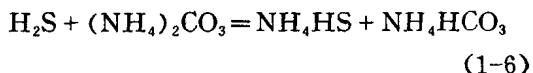
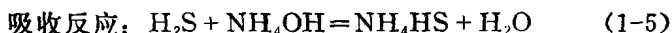
上述湿式氧化法脱硫液的碱源可以是氨水，也可以是碳酸钠。活化剂依次是对苯二酚、三氧化二砷、蒽醌、蒽醌、苦味酸、三氧化二铁、氧化煤第一馏分和栲胶。湿式氧化法吸收硫化氢的反应与中和法基本相同，稍有不同的仅在于湿式氧化法液相中进行着一系列的氧化还原反应。随着活化剂的不同，氧化还原的类型也各异。



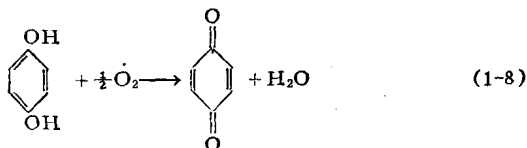
与中和法相比，湿式氧化法反应速度快、气体净化度高、副反应少、能直接回收硫磺。

(1) 氨水液相催化法 该法采用一定浓度的氨水溶液，并添加少量对苯二酚以吸收半水煤气中的硫化氢。吸收硫化氢以后的溶液，在再生塔内与空气接触，硫化氢即被氧化成元素硫。经分离出硫磺后的溶液可循环使用。

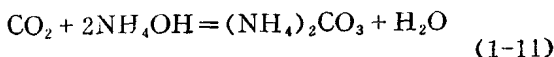
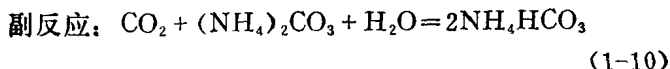
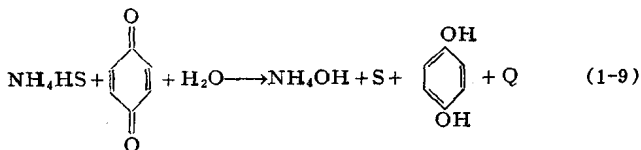
吸收、再生过程中的主要反应如下：

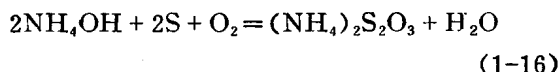
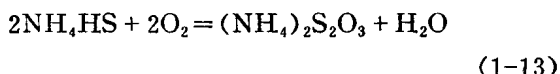


再生反应：对苯二酚在碱性溶液中被空气氧化后生成对苯醌。



对苯醌把硫氢化铵氧化成元素硫，活化剂与吸收液获得再生：





脱硫液能同时吸收硫化氢和二氧化碳，但吸收速度不同，吸收硫化氢进行得很快，硫化氢在氨溶液中的含量很快就达到最大值，而吸收 CO_2 较为缓慢。当气体中硫化氢和二氧化碳在短间接接触时，硫化氢优先被选择吸收，故此法也称为短时间选择吸收法。

式(1-5)为主要反应，由于硫化氢的二级离解常数很小，因而形成中性硫化铵的反应很少，吸收的硫化氢几乎全部转化为硫氢化铵。

一般情况下正常生产的控制指标如下：

吸收液组成：	NH_3	8.5~17.5克/升
	CO_2	18.0~28.0克/升
	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$	<120克/升
	对苯二酚	0.15~0.3克/升
吸收时液气比：		10~25升/标准米 ³
原料气中 NH_3 含量：		0.5~1.5克/标准米 ³
再生塔中溶液停留时间：		20~30分钟
再生用空气量：		8.5~13.5米 ³ /公斤硫
脱硫液温度：		18~32℃

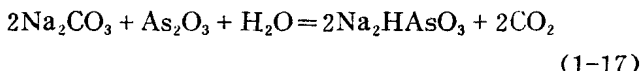
氨水液相催化法脱硫的效率很高，可达98%以上，且回收的硫磺纯度可达99%左右，但未脱硫的气体中二氧化碳含量较高时，会影响脱硫效果。据试验，原料气体中含 CO_2 达10%以上时，不宜采用此法脱硫。

(2) 砷碱法 砷碱法是湿式氧化法中历史最悠久的一

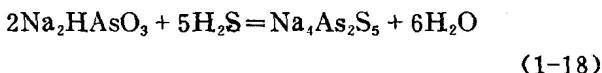
种。采用含砷的碱液脱除原料气中硫化氢。

砷碱法的脱硫过程如下：

① 砷碱液的配制 把粉末状的亚砷酸酐溶于热的纯碱溶液中，即可制新鲜砷碱液。



新鲜砷碱液脱硫性能差，必须进行熟化处理，即使含硫化氢的原料气与新鲜砷碱液接触，产生下列反应：

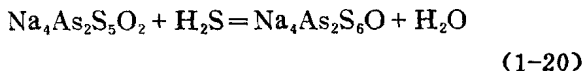


然后使空气与溶液接触，硫代亚砷酸钠即氧化成氧硫代砷酸钠，三价砷转变为五价砷：



所得的溶液即为操作时使用的吸收液。

② 砷碱液的脱硫与再生 原料气与脱硫液在吸收塔内逆流接触，气体中的硫化氢被溶液吸收：

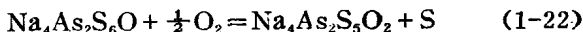


若气体中硫化氢含量很高或气液在吸收塔内接触时间很长则可能发生如下反应：



反应式 (1-21) 比式 (1-20) 的反应速度缓慢得多。

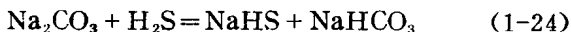
吸收硫化氢后的溶液在再生塔内通入空气进行氧化再生，同时析出元素硫。



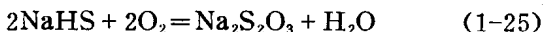
再生后的溶液恢复了对硫化氢的吸收能力，送往吸收塔

循环使用。

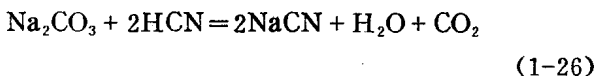
③ 砷碱法脱硫的副反应 在吸收过程中原料气中的硫化氢与溶液中过剩的碳酸钠发生如下反应：



在再生塔中硫氢化钠被氧化成硫代硫酸钠：



当原料气中有氰化氢存在时，在吸收过程中也能被溶液吸收而生成氰化钠：



再生过程中氰化钠又与硫反应生成硫氰化钠：

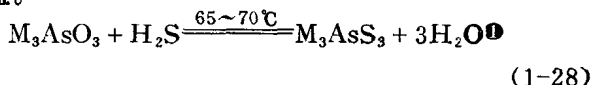


由于副反应而生成的硫代硫酸钠和硫氰化钠在溶液中不断积累，溶液的比重和粘度都会相应增加，有可能产生盐析效应，使脱硫过程恶化。提高温度虽能防止盐析，但会使副反应加剧。在实际生产中，当溶液中硫代硫酸钠和硫氰化钠达到一定浓度（一般为 200~300 克/升）时，就需要从系统中排出部分溶液。排出的溶液务须处理，以防污染环境并回收有用的化工原料。

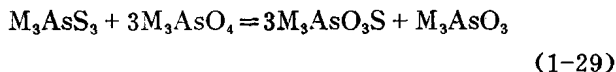
本法的脱硫效率可达90%以上，回收的硫磺纯度也很高（99%以上），但副反应大（相当于硫化氢含量的20%），故砷碱液的消耗较高，而且只适用于二氧化碳含量在15%以下的气体的脱硫。

（3）改良砷碱法 改良砷碱法亦称 G-V 法，是在砷碱法基础上发展起来的。脱硫液可以是含砷的钠碱液，也可以是含砷的钾碱液；溶液中除含有五价砷外，而且含有大量的三价砷。脱硫的简单原理如下：

吸收：原料气中硫化氢与溶液中亚砷酸盐反应生成三硫代亚砷酸盐。

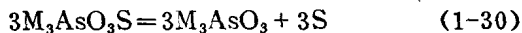


熟化：上述吸收反应瞬间即可完成，但三硫代亚砷酸盐极易分解成桔黄色的三硫化二砷沉淀，特别是在原料气中二氧化碳含量和吸收温度较高等情况下更甚，故必须将三硫代亚砷酸盐进行熟化。由于溶液中存在着五价砷形式的砷酸盐，此时如控制好温度和 pH 值，三硫代亚砷酸盐即与其反应生成稳定的、溶解度较大的一硫代砷酸盐：



这样，就可使吸收了硫化氢的溶液在酸化时不致析出三硫化二砷而只析出元素硫，在氧化时也可减少生成硫代硫酸盐的副反应。所以，熟化过程很重要，在操作中一定要保证熟化反应完全进行。

酸化：酸化过程就是使吸收了硫化氢的溶液获得再生的过程。一般办法是降低溶液的 pH 值（即提高溶液的酸度）和降低温度即可使一硫代砷酸盐分解成元素硫，并变成亚砷酸盐：



提高溶液的酸度的做法通常是使溶液与二氧化碳接触，所以把这个步骤称之为酸化。

氧化：溶液经过吸收硫化氢并与二氧化碳接触将部分砷酸盐转化为亚砷酸盐。这样，溶液中的砷酸盐在吸收、熟化

① 式中 M 表示碱金属离子 (Na^+ 或 K^+) 或 NH_4^+ 离子。在通常情况下， M_3 中有两个原子是氢 (H^+)。以下各式均相同。