

合成氨工学

第二卷

合成氨原料气的净化

姜圣阶等编著

石油化学工业出版社

合成生物学

第二卷

合成生物学导论

张松海 主编

科学出版社

合成氨工学

第二卷

合成氨原料气的净化

姜圣阶等编著

石油化学工业出版社

“合成氨工学”这部书是在我国无产阶级文化大革命以前开始组织编写的。1966年出版了第一卷《合成氨原料气的制取》，写出了第二卷《合成氨原料气的净化》和第三卷《气体压缩和氨的合成》。

在无产阶级文化大革命的推动下，我国合成氨工业不仅在产量上获得了飞跃发展，而且技术水平也有很大提高。为了进一步提高本书质量，在南京化学工业公司及其所属研究院、设计院、氮肥厂的负责同志支持下，组织了一定力量，对已写出的第二卷和第三卷进行了修改、补充，使书中内容能够反映当前国内外合成氨工业的技术进展情况。关于已出版的第一卷，拟即组织修订再版。

本书是“合成氨工学”第二卷《合成氨原料气的净化》。书中阐述了合成氨原料气的除尘、脱硫、一氧化碳变换、脱二氧化碳以及脱少量一氧化碳和少量二氧化碳的基本原理、工艺流程、主要设备构造和工艺操作条件以及有关催化剂的性能等。

本书由姜圣阶同志主持编著，参加本卷编写、修改、整理工作的有朱世勇、是本仁、吴锡军、张洪等，参加审查工作的有黄以恪、伍宏业等。

本书可供从事合成氨工业生产、设计、科研方面的技术人员和中高等院校无机物专业师生阅读参考。

合成氨工学
第二卷
合成氨原料气的净化
姜圣阶等编著

石油化学工业出版社 出版

(北京安定门外和平北路16号)

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 850 × 1168 $\frac{1}{32}$ 印张 11 $\frac{7}{8}$
字数 311 千字 印数 1—10,900
1976年3月第1版 1976年3月第1次印刷
书号 15063·化23 定价 1.45元

毛主席语录

鼓足干劲，力争上游，多快好省地建设社会主义。

在生产斗争和科学实验范围内，人类总是不断发展的，自然界也总是不断发展的，永远不会停止在一个水平上。因此，人类总得不断地总结经验，有所发现，有所发明，有所创造，有所前进。

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。

目 录

概述	1
第九章 原料气中固体杂质的清除	4
第一节 粉尘的清除	4
(一) 煤气的初步除尘	4
(二) 煤气的精细除尘	7
第二节 炭黑的清除	17
第三节 液滴的清除	20
参考文献	27
第十章 合成氨原料气的脱硫	28
第一节 砷碱法	30
(一) 脱硫和再生的反应机理	30
(二) 工艺流程	34
(三) 主要设备	39
第二节 改良砷碱法	43
(一) 改良砷碱法脱除硫化氢的特点	43
(二) 工艺流程	49
(三) 与砷碱法的比较	50
第三节 蒽醌二磺酸钠法与萘醌法	51
(一) 蒽醌二磺酸钠法	51
(二) 萘醌法	64
第四节 氨水催化法	66
(一) 氨水对苯二酚催化法	66
(二) 氨水苦味酸催化法	74
第五节 烷基醇胺法	76
(一) 乙醇胺溶液	77
(二) 二异丙醇胺(ADIP)溶液	85

(三) 二甘醇胺溶液	87
第六节 环丁砜法脱硫	87
(一) 基本原理	87
(二) 工艺流程	92
(三) 工艺操作	93
(四) 操作数据	94
第七节 其他物理溶剂吸收法	96
(一) 聚乙二醇二甲醚法	96
(二) 磷酸三丁酯法	98
第八节 干法脱硫	100
(一) 氢氧化铁法	100
(二) 活性炭法	105
(三) 氧化锌法	113
(四) 锰矿脱硫	118
(五) 分子筛脱硫	119
(六) 钴-钼加氢脱硫	120
第九节 脱硫方法的选择与对比	126
参考文献	132
第十一章 一氧化碳的变换	134
第一节 一氧化碳变换的物理化学基础	135
(一) 变换反应的化学平衡	137
(二) 变换反应的动力学	146
第二节 一氧化碳变换催化剂	157
(一) 概述	157
(二) 铁铬系催化剂	158
(三) 钴钼系催化剂	173
第三节 一氧化碳中温变换的工艺流程和主要设备	179
(一) 一氧化碳中温变换的工艺流程	179
(二) 一氧化碳中温变换的主要设备	183
第四节 一氧化碳的低温变换	195

(一) 一氧化碳低温变换的流程	196
(二) 低温变换催化剂	197
(三) 低温变换的反应动力学	202
参考文献	206
第十二章 原料气中二氧化碳的脱除	210
第一节 加压水洗法	211
(一) 吸收原理	211
(二) 洗涤水的脱气再生和氨氢气体的回收	217
(三) 加压水洗的工艺流程和主要设备	221
第二节 热钾碱溶液吸收二氧化碳	224
(一) 基本原理	225
(二) 工艺流程和主要设备	230
(三) 工艺操作条件	232
第三节 含砷热(钾)碱溶液吸收二氧化碳	235
(一) 基本原理	235
(二) 工艺流程	241
(三) 工艺操作条件	243
第四节 有机胺催化热碱法脱除二氧化碳	245
(一) 基本原理	246
(二) 溶液成分与浓度	252
(三) 工艺流程和主要设备	257
(四) 工艺操作条件	263
(五) 工艺操作指标	265
第五节 氨水吸收二氧化碳	265
(一) 基本原理	266
(二) 工艺流程	270
(三) 主要设备	272
(四) 防腐措施	274
(五) 工艺操作条件	275
(六) 用氨水脱除焦炉气中的二氧化碳	277

第六节	乙醇胺溶液吸收二氧化碳	278
(一)	吸收原理	278
(二)	乙醇胺溶液的再生	284
(三)	工艺流程	285
(四)	工艺操作指标	287
第七节	环丁砜溶液吸收二氧化碳	288
(一)	基本原理	288
(二)	主要操作条件	289
(三)	工艺操作数据	292
第八节	低温甲醇法脱除二氧化碳	292
(一)	吸收原理	293
(二)	工艺流程	298
(三)	工艺操作数据	300
第九节	其他脱除二氧化碳的方法	301
(一)	N,2-甲基吡咯烷酮法	301
(二)	碳酸丙烯酯法	302
(三)	聚乙二醇二甲醚法	303
(四)	联尿法	303
(五)	其他催化热碱法	304
(六)	用两种不同的净化剂联合脱除二氧化碳的方法	305
(七)	几种常用的脱除二氧化碳的方法主要技术经济指标对比	307
(八)	几种常用的脱除二氧化碳的净化剂的原料及其制备方法简介	310
第十节	原料气中少量二氧化碳的脱除	311
(一)	苛性钠溶液吸收二氧化碳	311
(二)	氨水吸收二氧化碳	316
	参考文献	316
第十三章	原料气中少量一氧化碳的清除	318

第一节	铜氨液的种类、组成及性质	318
(一)	氯化亚铜氨液	319
(二)	蚁酸亚铜氨液	319
(三)	碳酸亚铜氨液	319
(四)	醋酸亚铜氨液	320
第二节	铜氨液吸收一氧化碳的理论基础	322
(一)	吸收一氧化碳的反应平衡	322
(二)	吸收一氧化碳的反应速度	325
(三)	影响吸收能力的各种因素	327
(四)	铜洗后气体的净化度	331
(五)	铜氨液对原料气中其他成分的吸收	331
第三节	铜氨液再生原理	333
(一)	再生反应	333
(二)	再生条件的讨论	334
(三)	铜氨液的氧化和还原	337
第四节	醋酸铜氨液的制备	341
(一)	制备原理	341
(二)	制备方法	342
第五节	醋酸铜氨液洗涤与再生过程的工艺流程和 主要设备	342
(一)	工艺流程	342
(二)	主要设备	344
第六节	甲烷化法清除少量一氧化碳	356
(一)	甲烷化法的基本原理	356
(二)	甲烷化催化剂	362
(三)	甲烷化法的工艺流程和设备	362
(四)	甲烷化法的工艺操作条件	364
第七节	液氮洗涤法	366
参考文献	370

概 述

无论采用哪一种原料和任何制气方法所制得的原料气中，除氮和氢外，还含有相当数量的、合成氨所不需要的各种杂质，这些杂质的成分和多少，随着原料及制气方法的不同而异。

表（Ⅱ-0-1）为不同原料和不同制气方法所制得的原料气的组成。

由表可见，在各种合成氨原料气中，除有用成分氮和氢外，尚有不同数量的硫化氢、有机硫化合物、二氧化碳、一氧化碳以及其他气体，这些气体如不预先加以清除，不仅徒然增加压缩这些气体的动力消耗，而且对氨的生产有着极大的危害性，例如，原料气中的硫化合物，能使合成氨催化剂、低温变换催化剂永久中毒，并腐蚀机械设备和管道；二氧化碳、一氧化碳和氧等，不仅影响催化剂的正常使用，而且影响合成氨的生产过程。因此，为使生产得以正常进行和确保各种催化剂的安全使用，以及避免不必要的动力消耗，就必须按照合成氨生产过程的工艺要求，在原料气进入合成氨系统以前的某些过程中，逐步地将其中的硫化合物、二氧化碳、一氧化碳等杂质清除掉。此外，在天然气、油田气、石油加工气、焦炉气等气体烃和轻油中所含的硫化氢和有机硫化合物（二硫化碳、硫氧化碳、硫醇、噻吩等），都能使加氢催化蒸汽转化的催化剂永久中毒。因此，如采用这些方法转化气体烃和轻油时，必须首先对气体烃和轻油进行脱硫处理。

在以固体燃料或以重油（包括原油）为原料制得的原料气中，尚含有一定数量的粉尘或炭黑等固体杂质，也必须予以清除。

原料气的净化，就是清除原料气中对合成氨无用或有害物质的过程。

表 (II-0-1) 不同原料、不同气化方法制得的原料气的组成

原料名称	原料气的制造方法	原料气的组成, % (体积)						
		氢	氮	硫化氢	有机硫	一氧化碳	二氧化碳	甲烷
无烟煤或 焦炭	固定层间歇气化法 1. 水煤气 2. 半水煤气	45~50	4~7	0.2~0.5	~150毫克/米 ³	38~40	6~7	0.2
		36~37	21~22	0.2~0.3	~120毫克/米 ³	30~35	6~9	0.2
褐煤	沸腾层气化法 1. 水煤气 2. 半水煤气	42	1.57	0.2	~250毫克/米 ³	28.6	26	1.5
		33.2	19.1	0.2	~200毫克/米 ³	25~28	20	1.5
褐煤 烟	粉煤气化法	33.3	1.5	0.1	有	53.0	12.0	有
		27.2	2.5	1.5	有	57.1	11.8	有
天然气	加压两段催化蒸汽转化法	57~59	22~23	1.5 (转化制气前)	200毫克/米 ³ (转化制气前)	10~13	10~11	0.2~0.3
	加压催化部分氧化法	66.1	0.6			20~23	8.5	0.5
	1. 用氧	51.8	22.3			1.77	7.3	0.5
	2. 用富氧空气 综合法	57~60				25~26	4.5	4~6
石油加工气	加压两段催化蒸汽转化法	54~55	22~23	1~5 (转化制气前)	400毫克/米 ³ (转化制气前)	12~13	9~10	0.3
油田气	加压两段催化蒸汽转化法	54~55	22~23	1.5 (转化制气前)	150毫克/米 ³ (转化制气前)			
焦炉气	部分氧化法	55.73	22.95	1.2	220毫克/米 ³	15.07	5.66	0.6
重油或原油	加压部分氧化法	44~47	0.3~1.2	0.3~1.3	400~ 1900毫克/米 ³	45~48.8	3.4~6.4	

原料气净化的步骤，大致可以分为两种类型：

一种是脱硫（脱无机硫和有机硫）——一氧化碳中温及低温变换——脱二氧化碳——脱少量一氧化碳和少量二氧化碳（甲烷化法）。

这一类型多用于以天然气、油田气、石油加工气等气体烃或轻油为原料，采用蒸汽催化转化法制取原料气的流程，且脱硫过程在转化制气前进行。

另一种是除尘（或除炭黑）——脱硫——一氧化碳中温变换——脱二氧化碳——脱少量一氧化碳（铜氨液洗涤法）——脱少量二氧化碳（碱洗法或氨洗法）。

这一类型多用于以固体燃料为原料制取原料气的流程，其脱少量一氧化碳多采用铜氨液洗涤法。也可用于以重油、原油或焦炉气等为原料采用部分氧化法制原料气的流程，其中脱少量一氧化碳多采用液氨洗涤法，脱硫、脱二氧化碳多采用甲醇洗涤法。

关于净化的具体方法，因发展很快，方法很多，应根据原料气中杂质的成分和数量，净化剂来源以及各个过程的工艺要求等因素进行选择，拟在以下各章作具体论述。

第九章 原料气中固体杂质的清除

第一节 粉尘的清除

固体燃料气化所制得的原料气中的粉尘主要是飞灰和固体燃料的微粒。这些粉尘随着气体而被带出炉外。被带出的粉尘数量和颗粒大小随燃料的种类和燃料的气化方法而异。不同固体燃料气化过程中所夹带的粉尘含量的数据，列于表（II-9-1）。

表（II-9-1） 不同固体燃料在气化过程中
所夹带的粉尘的含量

固体燃料的种类	发生炉类型	煤气中粉尘的含量，克/标准米 ³
粒度为25~75毫米的焦炭	固定层煤气发生炉	~6
粒度为25~75毫米的无烟煤	固定层煤气发生炉	~16
粒度为2~10毫米的褐煤半焦	沸腾层煤气发生炉	200~250
粒度为90微米的粉煤	柯柏斯-托切克粉煤气化炉	90~150

气体中大量粉尘的存在，会给以后的生产过程带来困难。例如：引起设备和管道的堵塞、系统阻力的增加和造成鼓风机、压缩机等机械过早地磨损；此外，粉尘在气体流过的设备中沉降，会把这些设备中的催化剂、拉西环或其它类型的填料堵塞而需要经常清理、更换。因此，在进行原料气净化时，必须首先将气体中的粉尘除去。除尘方法的选择应根据气体制造的方法决定。

（一）煤气的初步除尘

在固定层煤气发生炉的生产流程中，集尘器和洗气塔是作为除尘装置而设置的。集尘器是利用惯性原理而将粉尘捕集的，一

般只有收尘作用。洗气塔则同时进行煤气的除尘和冷却。洗气塔内装有填充物，填充物可以是栅状木格条，可以是焦炭，也可以是整齐排列的拉西环。气体在洗气塔内迂回流经被水润湿的填充物时，气体中的粉尘被水润湿，然后被水冲下，经洗涤后的气体中的含尘量可降至100毫克/标准米³以下。一般情况下，在栅条填料的洗气塔中的平均实际气速（操作状态下，塔底流速与塔顶流速的平均值）可取1~2.5米/秒；每米²塔截面淋水量是15米³/小时（这是根据冷却要求确定的）。为了便于进行检修，栅条可分成几段安装，并在各段间设置人孔作检修用。由于气体在进入洗气塔时所含粉尘较多，因此最下面一段可考虑用厚100毫米、宽10毫米、木条间距15毫米的栅板，上面几段可用厚100毫米、宽10毫米、木条间距10毫米的栅板。

净化后煤气中各种大小微粒的百分含量大致如下：

小于10微米的尘粒	30%
10~50微米的尘粒	65%
50~100微米的尘粒	5%

在沸腾层煤气发生炉的生产系统中，煤气中携带大量煤粉，其含碳量在30~60%之间，这部分煤粉应在除尘过程中加以回收。出沸腾层煤气发生炉的煤气，经回收热量后，顺次流经组式及复式旋风除尘器，后经水封去洗气塔。在这种系统里，由于煤气中含尘较多，故一般多采用所谓串级式洗气塔，其结构如图（I-9-1）所示。

国内某厂选用的此种塔的直径为2500毫米、高15600毫米。按沸腾层发生炉正常生产能力为16000标准米³/小时半水煤气，则气体的空塔速度为0.9米/秒，气体在塔内的停留时间为17秒。每1000标准米³煤气洗涤水用量约8米³左右，经洗涤后煤气中含尘量为0.5~1克/标准米³。

旋风分离器的工作原理是分散于气体中的固体微粒在离心力的作用下有较大的离心惯力，该力足以克服气体阻力飞向器壁，微粒碰到器壁而下落，并聚集于旋风分离器的锥形底内，然后间

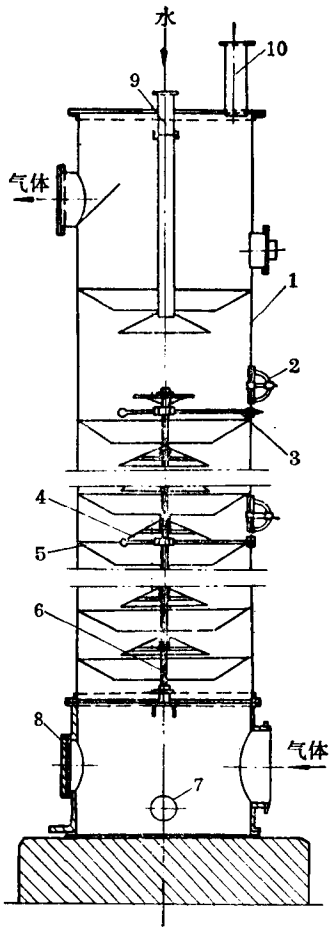


图 (II-9-1) 串级式洗气塔
 1—塔身；2—手孔；3—拉杆；4—
 分液盘；5—集液盘；6—支承杆；
 7—水出口；8—人孔；9—水入口；
 10—放空口

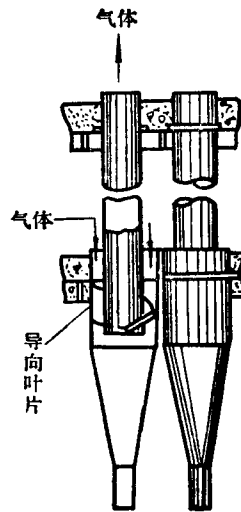


图 (II-9-2) 复式旋风分离器的元件

歇地排出器外。旋风分离器的一些主要参数之间的关系可用下式表示：

$$d_{\pm} = 3 \sqrt{\frac{g\mu[(D/2)-(d/2)]}{\pi \cdot \phi \cdot w \cdot \gamma_{\pm}}} \quad (\text{I-9-1})$$

式中 d_{\pm} ——尘粒直径；
 g ——重力加速度；
 ϕ ——尘粒在器内的运动圈数；
 μ ——气体的粘度；
 D ——旋风分离器的直径；
 d ——气体出口管的外径；
 w ——气体在器内假想线速度；
 γ_{\pm} ——尘粒的重度。

上式表示了给定尺寸的旋风分离器可能分离的最小尘粒直径。由上式可以看出，气体在器内的线速度愈大，分离器的直径愈小，则分离能力愈高。目前所使用的旋风分离器就是根据上述原理来设计的。组式旋风分离器是由六个或八个直径为600~750毫米的普通型旋风除尘器并联组成的。复式旋风分离器是由数十或上百个直径为100~150毫米的分离元件组成的一个整体，每个元件中装有几个导向叶片，如图（II-9-2）所示。

为了保证气体能均匀地分配到各元件中，一般要求与气体方向一致的一排内的元件数小于8个，与气流方向垂直的一排的元件数小于12个。气体在顺次流经这些除尘器时，其除尘效率可达90%以上，剩下的粉尘粒度大部分小于50微米。

（二）煤气的精细除尘

煤气经不同方法的初步除尘后，根据用来输送煤气的鼓风机的技术条件，以及下一工艺过程的净化要求，尚需进一步除尘。如湿法脱硫对气体中含尘的要求是20毫克/标准米³，干法脱硫则为5毫克/标准米³以下。煤气鼓风机安装的位置一般多在脱硫系统之前，用以克服脱硫和变换系统设备的阻力。大能量的煤气输送