

GONG YI QI TI DE JING HUA

〔苏联〕 Т. А. 谢苗诺娃
И. Л. 列伊捷斯 主编

工艺气体的净化

化学工业出版社

工 艺 气 体 的 净 化

第 二 版

〔苏联〕 T.A.谢苗诺娃 И.Л.列伊捷斯 主编

南京化学工业公司研究院 译

化 学 工 业 出 版 社

本书阐述用于生产合成氨和其他产品的工艺气体净化方法。书中详细地介绍了工业上广泛采用的一乙醇胺脱除二氧化碳和硫化氢的方法；用水、碱液和有机溶剂吸收二氧化碳和硫化物的方法；干法脱除硫化氢和催化精细脱除含氧杂质的方法。对新的净化方法特别是净化天然气中的高级烃类、裂解气中的氮氧化物和乙炔等均予以详尽叙述。书中还详细地论述了气体净化吸收过程的物理化学基础，并介绍了用于每一种具体净化方法的工艺流程、设备配置和计算方法等。

本书由南京化学工业公司研究院朱世勇、陆锦、陈铁中、刘敏健、赖昌辉等译出，江宝枢、邢麟初校，化工部科技情报所潘裕缙审订。

本书可供化工、石油及有关环境保护等部门的科技人员阅读，也可供各有关大专院校师生参考。

Под редакцией

Т.А.Семенов и Л.Лейтеса

ОЧИСТКА

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ГАЗОВ

Издание второе, переработанное и дополненное

Москва

Издательство «ХИМИЯ», 1977.

工艺气体的净化

第二版

〔苏联〕Т.А. 谢苗诺娃 И.Л. 列伊捷斯 主编

南京化学工业公司研究院 译

*

化学工业出版社出版

（北京和平里七区十六号楼）

通县张家湾曙光印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

*

开本 787×1092 1/16 印张 21 1/2 字数 538 千字 印数 1—5,700

1982年9月北京第1版 1982年9月北京第1次印刷

统一书号 15063·3375 定价 2.20元

目 录

绪论	1
第一章 生产氨合成气的主要流程	3
第二章 气体净化过程的原理	14
1 吸收法净化气体的原理	14
吸收过程的物理化学原理	14
物理吸收	14
化学吸收	19
工艺配置的原理	22
不循环过程	22
循环过程	23
气体净化吸收剂	25
吸收过程的工艺计算与热力学最佳化原理	26
吸收过程的工艺计算	27
物理吸收动力学	33
吸收塔的动力学计算	35
连续式相接触设备	35
阶梯式相接触设备	38
伴有化学反应的吸收动力学理论基础	39
有化学反应过程的吸收塔动力学计算	44
设备结构原理	46
填料吸收塔	46
板式吸收塔	52
2 吸附净化法的原理	56
吸附静力学	56
吸附动力学	56
工业吸附剂	58
吸附法的优缺点	60
3 催化净化法原理	60
参考文献	63
第三章 脱除天然气中的高级烃类	68
1 利用涡流效应脱除天然气中的高级烃类	68
2 用催化裂解加氢法脱除天然气中的高级烃类	72
参考文献	75
第四章 用吸收法脱除气体中二氧化碳和硫化物	76
1 水洗法脱除二氧化碳	76
2 用乙醇胺水溶液净化气体	80
乙醇胺的物理-化学性质	80
用乙醇胺水溶液吸收 CO_2 的机理	82
CO_2 和 H_2S 在乙醇胺水溶液中的溶解度	86

吸收过程的设备配置和动力学计算	94
一乙醇胺净化吸收塔的计算实例	110
一乙醇胺溶液脱除二氧化碳的工艺流程	115
一乙醇胺溶液的再生和净化过程中的热量消耗	119
利用分流净化流程时的热量消耗	132
乙醇胺与气体组分的副反应	140
溶液起泡和防止起泡的方法	145
设备的腐蚀和防止腐蚀的方法	146
一乙醇胺溶液的蒸馏	149
溶液的过滤	152
一乙醇胺净化过程中的消耗系数	153
二乙醇胺溶液净化气体	153
3 二异丙醇胺水溶液净化气体	155
4 聚胺水溶液净化气体	157
5 二甘醇胺溶液净化气体	161
6 用烷基醇胺的有机溶液净化气体	161
常温甲醇《Amisol》法	164
环丁砜《Sulfinol》法	166
7 碳酸盐溶液净化	168
热钾碱溶液净化	169
用二乙醇胺活化的热碳酸钾溶液净化气体	172
用含砷热钾碱溶液《Gimmarco-Vetrocoke》法净化	176
8 有机溶剂物理吸收	179
N-甲基吡咯烷酮《Purisol》法	181
聚乙二醇二甲醚《Selexol》法	184
冷甲醇《Rectisol》法净化	184
9 气体净化方法的选择	190
参考文献	191
第五章 用催化法和吸附法脱除气体中硫化物	199
1 硫化氢的脱除	199
氧化铁吸收剂净化	199
氧化锌吸收剂净化	201
活性炭净化	204
合成沸石净化	206
2 有机硫的脱除	208
有机硫化物的催化加氢和氧化	209
催化剂	210
加氢过程的动力学和机理	211
过程的工艺设备配置	212
有机硫化物的催化氧化	213
活性化学吸附剂精细脱除气体中的有机硫化物	213
氧化锌吸收剂净化	213
固体吸收剂吸收硫化物过程的模拟	216
吸收剂脱硫用设备	220

铁碱吸收剂净化	221
活性炭净化	222
合成沸石净化	224
参考文献	226
第六章 吸收法脱除气体中的硫化物	230
1 碱液脱除硫醇和其他硫化物	230
2 物理吸收法脱除天然气中的硫化物	234
磷酸三丁酯《Estasohan》法	235
3 借助涡流效应在烃类冷凝时脱除天然气中的硫化物	237
参考文献	239
第七章 脱除气体中的一氧化碳	241
1 铜氨液脱除一氧化碳	241
工艺设备的配置	246
2 液氮洗涤法脱除一氧化碳	250
参考文献	255
第八章 催化和吸附法脱除合成气中含氧化合物	256
1 催化法脱除碳氧化物和氧	256
一氧化碳与水蒸汽的变换	257
催化剂	257
反应动力学和机理	263
一氧化碳变换过程的模拟	264
工艺设备的配置	267
催化加氢法脱除一氧化碳、二氧化碳和氧	275
催化剂	276
碳氧化物和氧的加氢过程的动力学和机理	279
工艺设备的配置	281
选择性氧化法催化精细脱除一氧化碳	284
催化剂	285
过程的动力学和机理	286
工艺设备的配置	287
2 吸附法精细脱除二氧化碳	290
CKT 活性炭吸附 CO ₂	292
吸附过程的工艺原理	294
参考文献	296
第九章 脱除气体中一氧化氮和乙炔	301
1 一氧化氮在“空容积”中的氧化	303
2 催化加氢法脱除一氧化氮和乙炔	304
催化剂	305
过程的动力学和机理	308
工艺设备的配置	308
3 吸附法脱除一氧化氮	310
参考文献	312
第十章 吸收法脱除气体中乙炔	315

热解气中炭黑的脱除	315
1 提取乙炔的选择性溶剂	317
2 用甲酰胺二甲胺和 N-甲基吡咯烷酮分离乙炔的工艺流程.....	318
从热解气中分离乙炔过程的计算	322
3 低温甲醇吸收法分离乙炔	330
4 低温液氨吸收法分离乙炔	332
参考文献	336

绪 论

近来苏联和其他国家合成氨生产的发展速度正在迅速增加。

生产氨的主要原料是天然气、油田气、液态烃类和焦炉气。而由固体燃料和电解水法所得的氢制造氨的比重日益减少。在采用现代方法制氨时，气体净化过程具有非常重大的意义。在制氨的各个工序中，要脱除工艺气体中的一些杂质，例如：硫化物、二氧化碳和一氧化碳、乙炔、氮氧化物、氧等等。这些杂质在气体中的含量不同对过程亦有着不同程度的影响。例如：硫化物会使氨合成用的所有的催化剂严重中毒；原始烃类中所含的硫化物会使甲烷催化转化的操作恶化，能导致温度升高并增加氧耗量。当利用以管式炉无氧催化转化甲烷法为基础的最经济的方法生产氨时，天然气中硫化物的含量不应超过1毫克/米³。

含氧化合物——一氧化碳和二氧化碳以及氧可使氨合成催化剂剧烈中毒；在现代流程中，在直接送去合成的气体中它们的总含量不应超过20厘米³/米³。为了在可靠的条件下进行氨合成过程，对在空气分离装置前的焦炉气中和液氮洗涤设备前的变换气中所存在的乙炔和氮氧化物也要作严格的限制。

从本书第一版问世（1969年）以来，合成氨工业生产已发生了重大的变化。现在制取合成气的主要方法是先经两段预先精细脱除硫化物的天然气管式炉转化法制原料气，随后进行一氧化碳低温变换、精细吸收脱除二氧化碳和含氧杂质的甲烷化。

装置的单系列生产能力急剧地增加。新的经济的气体净化方法业已开发出来并运用于工业，它改进了一系列净化过程的工艺，特别是脱除气体中二氧化碳过程和一氧化碳变换过程。

在这同一期间，对于氮素工业来讲，一些气体净化的方法，诸如用铜氨液和液氮洗涤法脱除一氧化碳、从气体中脱除大量硫化氢的方法等等，在很大程度上已失去了它们的现实意义。因此，在修订本书时，侧重叙述新的净化方法。较详细地探讨了气体净化吸收过程的基础，其中包括用于每一种具体净化方法的过程的设备配置。对于催化和吸附过程的设备配置及其计算方法问题给予了极大的注意。

在许多情况下，在过程的某些工序里，虽然从工艺气体中需要脱除的是同样的组分，但是它们的脱除方法却可能是极不一样的。因此，作者认为：在专门章节中把脱除相同杂质的方法结合在一起介绍是最为合理的。

在本书中阐明了各种净化过程的理论问题，当然不可能对所有的已知净化过程均进行详尽地说明，因此，主要侧重工业上最有发展前途的和广泛采用的方法。

书中有关催化和吸附净化方法各节是由Т.А.谢苗诺娃（Семенова）、М.И.马尔基娜（Маркина）、Е.Н.哈尔科夫斯卡娅（Харьковская）和С.П.谢尔盖耶夫（Сергеев）所编写的；有关吸收方法各节是由И.Л.列伊捷斯（Лейтес）、Ю.В.阿克谢利罗德（Аксельрод）、Е.Н.哈尔科夫斯卡娅和С.П.谢尔盖耶夫编写的。

各章执笔人员如下：第一章——Т.А.谢苗诺娃、М.И.马尔基娜；第二章——И.Л.列伊捷斯、Ю.В.阿克谢利罗德、С.П.谢尔盖耶夫、Т.А.谢苗诺娃、М.И.马尔基娜；第三章——И.Л.列伊捷斯、Е.Н.哈尔科夫斯卡娅；第四章——И.Л.列伊捷斯、Ю.В.阿克谢利罗德；第五章——Т.А.谢苗诺娃、М.И.马尔基娜、Е.Н.哈尔科夫斯卡娅、С.П.谢尔盖耶夫；第六章——И.Л.列伊捷斯；第七章——Е.Н.哈尔科夫斯卡娅、И.Л.列伊捷斯；

第八章——Т.А.谢苗诺娃、М.И.马尔基娜、Е.Н.哈尔科夫斯卡娅、С.П.谢尔盖耶夫；
第九章——Т.А.谢苗诺娃、М.И.马尔基娜、С.П.谢尔盖耶夫；第十章——С.П.谢尔盖耶夫。

本书的主编为 Т.А.谢苗诺娃和 N.Л.列伊捷斯。

在本书中列有苏联氮素工业和有机合成产品研究设计院 (ГИАП) 工作人员的研究成果，作者谨向他们以及参加本书原稿付印前的编辑工作的人员深表谢意。

第一章 生产氨合成气的主要流程

根据原料和动力来源、运输及供水条件、生产上的经济问题，可采用各种不同流程来生产合成氨用的工艺气体——合成气。

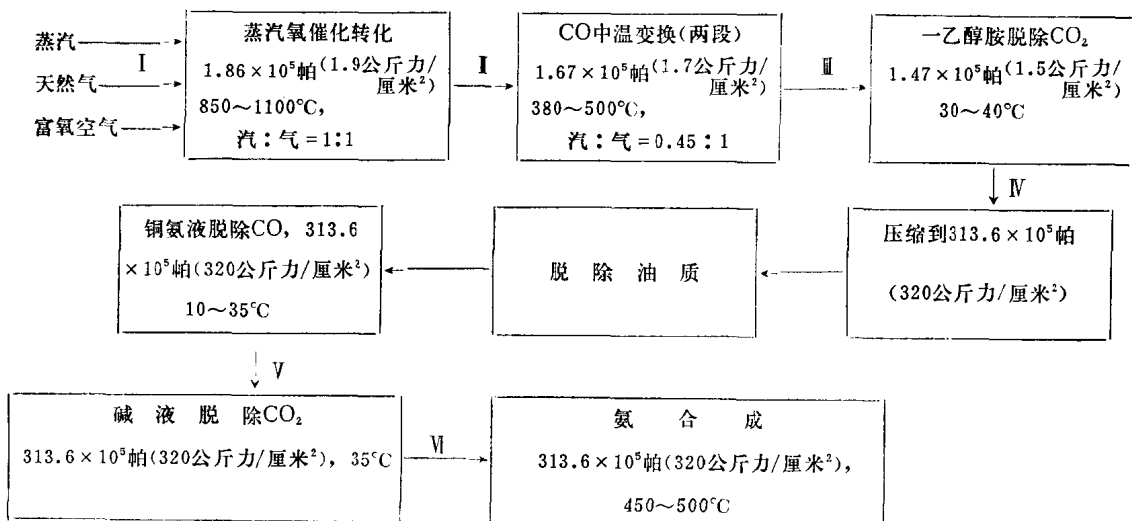
本章简要地叙述最普遍采用的、主要以天然气为原料的合成氨工业生产流程。

制取及加工合成气的方法用流程来表示（流程1~11）。对于每一种流程均列出了工艺参数和各个工序的气体平均组成。

每一种流程都包括有为制取含氢气体所必需的原料的净化与加工（例如：甲烷转化及随后的一氧化碳变换）；脱除制得气体中的二氧化碳、一氧化碳；将气体压缩到氨合成过程所需的压力；氨合成。在许多情况下，还必须脱除其他杂质。根据合成氨生产流程的不同，在每个工序里对气体的净化度提出一定的要求。例如，在送去与氨合成催化剂接触的气体中，含氧杂质不应大于 $20\text{厘米}^3/\text{米}^3$ ，不允许存在硫和砷的化合物以及油质。

流程1~3描述了天然气蒸汽氧催化转化法生产合成氨的流程。转化反应在常压条件下于竖式反应炉内进行。随后，在中温铁铬催化剂上进行一氧化碳的两段变换，而变换气的进一步加工则按不同方式进行。在每个具体条件下，选择合理的组合方法脱除气体中的一氧化碳及二氧化碳。

在流程1中，大部分二氧化碳在略大于一大气压的压力下，用一乙醇胺溶液脱除。随后，将气体压缩，脱除油质并送往铜氨液脱除一氧化碳工序。该工序或如图中所示那样在 $313.6 \times 10^5\text{帕}$ （320公斤力/厘米²）压力下进行，或者采用 $117.6 \times 10^5\text{帕}$ （120公斤力/厘米²）压力。二氧化碳的最终脱除是在配置于铜氨液洗涤设备后面的碱液洗涤塔内进行的。然后，将净化后的氮氢混合气送入氨合成工序。铜氨液与碱液洗涤的组合保证氮氢混合气中含氧杂质的极限允许含量不大于 $20\text{厘米}^3/\text{米}^3$ ，这样可使气体毋需经过预催化即可送去氨合成。

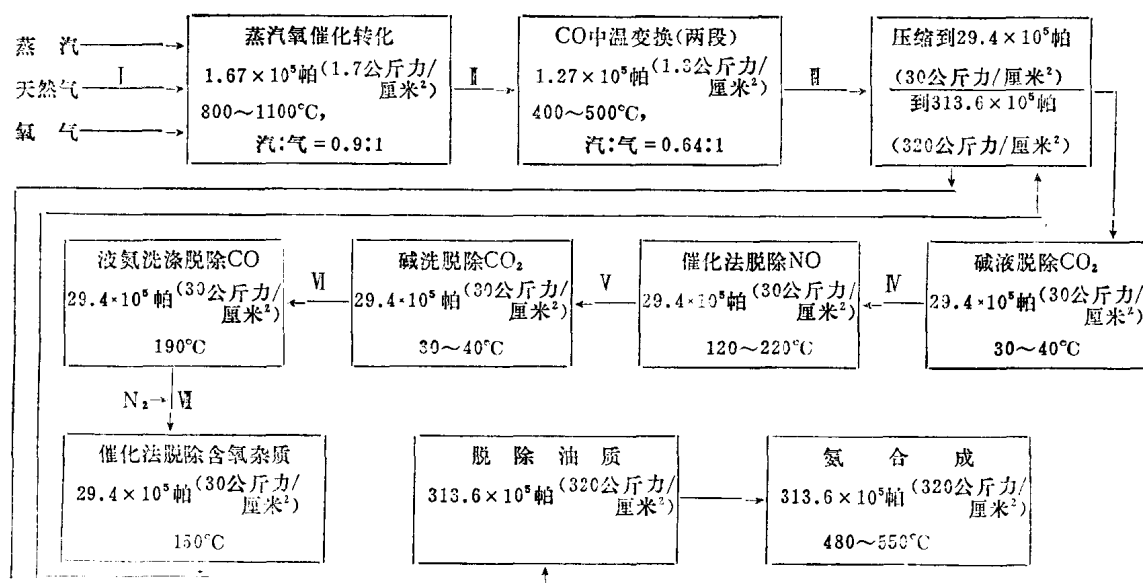


流程1 天然气蒸汽氧常压催化转化法制取氨合成气

气体组成, %	I	II	III	IV	V	VI
H ₂	—	51.90	56.5	70.10	74.6	74.6
N ₂	1.5~2.0	22.40	18.5	23.0	24.5	24.5
CO	—	17.90	3.5	4.4	20厘米 ³ /米 ³	10~20厘米 ³ /米 ³
CO ₂	0.1~0.5	6.90	20.8	1.6	300厘米 ³ /米 ³	1~5厘米 ³ /米 ³
CH ₄	92~98	0.50	0.4	0.5	0.5	0.5
C ₂ H ₆	0.25~3.5	—	—	—	—	—
C ₃ -C ₈	0.15~2.0	—	—	—	—	—
Ar	—	0.40	0.30	0.4	0.4	0.4
S _总 , 毫克/米 ³	≤50	—	—	—	—	—
其中包括: C ₂ H ₅ SH	≤20	—	—	—	—	—
H ₂ S	≤30	≤17	≤15	<1	痕量	痕量

在流程2中,二氧化碳是在 $27.4 \times 10^5 \sim 29.4 \times 10^5$ 帕(28~30公斤力/厘米²)的压力下,被碱液从气体中脱除,而一氧化碳则用液氮洗涤。为了使液氮洗涤装置操作的安全条件得到保证,在装置前,安装一台催化反应器用以氢化危险混合物氮氧化物(氮氧化物含量不应超过0.02厘米³/米³)。

在氮氧化物催化加氢时所形成的二氧化碳可直接在洗涤装置前的碱液洗涤塔中除去,在排出气体中的二氧化碳浓度不要大于10厘米³/米³。随后,按以下工序进行:液氮洗涤气体,含氧化合物加氢,压缩,脱除油质及氨合成。按照这个流程,加氢设备只有在含氧杂质的含量显著地超过标准时才予以开动。

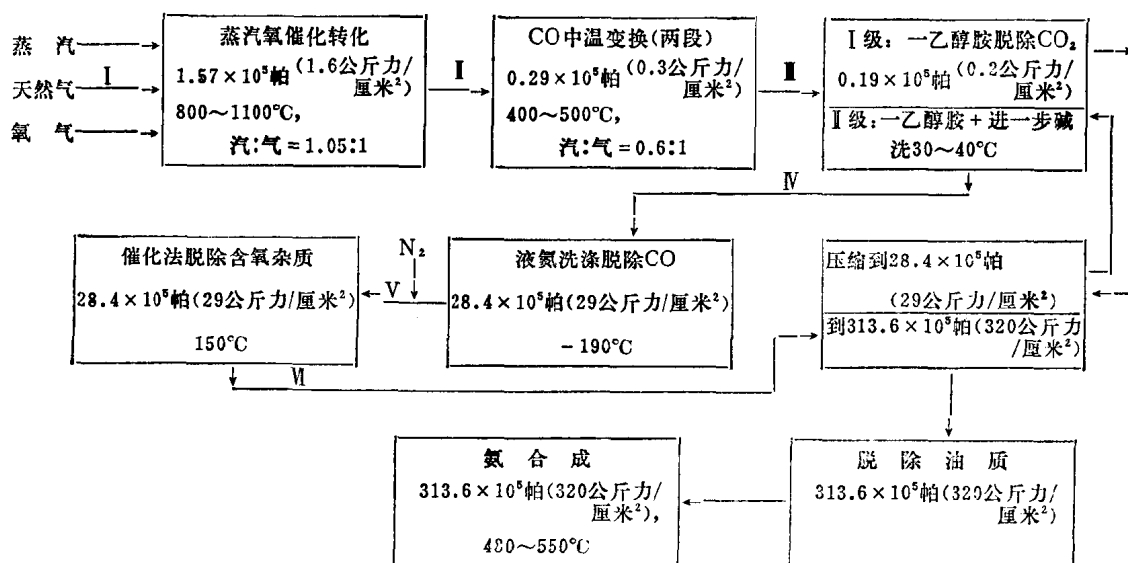


流程2 天然气蒸汽常压催化转化法生产合成气

气体组成, %	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
H ₂	—	66.10	71.60	93.0	93.0	93.0	75.0	75.0
N ₂	1.5~2.0	0.60	0.50	0.70	0.70	0.70	24.9	24.9
CO	—	23.30	3.8~4.5	4.80	4.80	4.80	20 厘米 ³ /米 ³	<10~20 厘米 ³ /米 ³
CO ₂	0.1~0.5	8.60	23.0	40 厘米 ³ /米 ³	≤200 厘米 ³ /米 ³	5~10 厘米 ³ /米 ³ 不大于 厘米 ³ /米 ³	5 厘米 ³ /米 ³	1~5 厘米 ³ /米 ³
CH ₄	92~98	0.5	0.40	0.50	—	0.5	—	—
C ₂ H ₆	0.25~3.5	—	—	—	—	—	—	—
C ₃ ~C ₆	0.15~2.0	—	—	—	—	—	—	—
Ar	—	0.90	0.70	1.0	1.0	1.0	100 厘米 ³ /米 ³	100 厘米 ³ /米 ³
S _总 , 毫克/米 ³ ...	≤50	—	—	—	—	—	—	—
其中: C ₂ H ₅ SH ...	≤20	—	—	—	—	—	—	—
H ₂ S	≤30	≤17	≤15	<1	<1	痕量	痕量	痕量
O ₂ , 厘米 ³ /米 ³	—	—	—	≤500	≤100	≤100	5.0	<1
NO, 厘米 ³ /米 ³	—	—	—	0.1~1	不大于0.02	0.02	≤0.01	痕量

在流程3中,把两级一乙醇胺净化气体中的二氧化碳与用液氮洗涤一氧化碳结合起来。在用一乙醇胺溶液净化的系统中,规定用冷凝液的闭路循环,因而使气体中氮氧化物含量不超过允许的标准。这就有可能取消氮氧化物及乙炔的催化加氢工序。

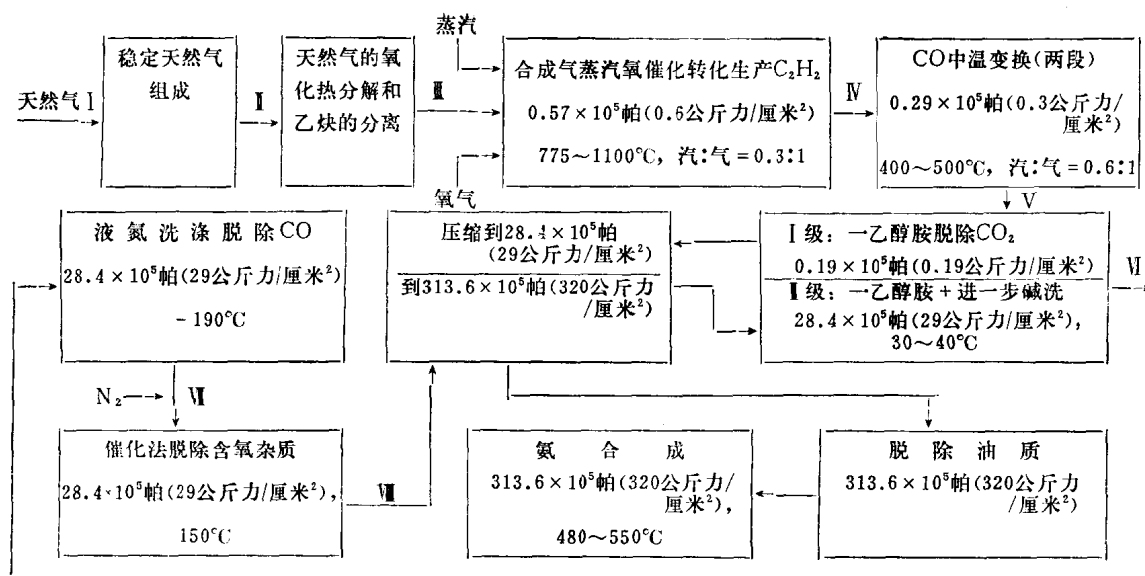
为了补充脱除氮氢混合气中的含氧杂质,在压力为 29.4×10^5 帕(30公斤力/厘米²)下,利用了催化加氢脱除这些杂质的方法。净化后,将气体压缩到合成压力,脱除油质并送往氨合成塔。



流程3 天然气蒸汽氧常压催化转化法制取氨合成气

气体组成, %	I	II	III	IV	V	VI
H ₂	—	67.0	71.6	92.0	75.0	75.0
N ₂	1.5~2.0	0.1	0.1	0.1	25.0	25.0
CO	—	20.5	3.8	4.9	20厘米 ³ /米 ³	10~20厘米 ³ /米 ³
CO ₂	0.1~0.5	9.7	22.2	5~10厘米 ³ /米 ³	5厘米 ³ /米 ³	1~5厘米 ³ /米 ³
CH ₄	92~98	2.0	1.7	2.2	—	—
C ₂ H ₆	0.25~3.5	—	—	—	—	—
C ₃ -C ₆	0.15~2.0	—	—	—	—	—
Ar	—	0.7	0.6	0.8	100厘米 ³ /米 ³	100厘米 ³ /米 ³
S _总 , 毫克/米 ³	≤50	—	—	—	—	—
其中包括: C ₂ H ₅ SH ...	≤20	—	—	—	—	—
H ₂ S	≤30	≤17	≤15	1~5	<1	痕量
O ₂ , 厘米 ³ /米 ³	—	—	—	20~25	达5	<1厘米 ³ /米 ³
NO, 厘米 ³ /米 ³	—	—	—	不大于0.02	0.01	痕量

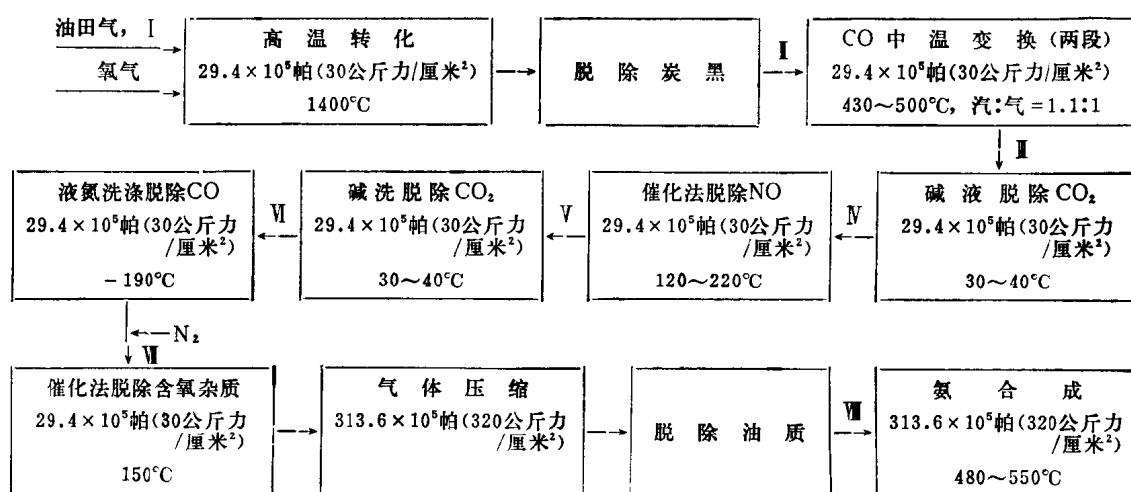
在既生产合成气同时又生产乙炔的情况下, 在流程 4 中, 包括有稳定天然气组成 (脱除高级烃类)、甲烷氧化热解和乙炔分离工序。在其他方面和流程 3 没有区别。



流程 4 兼生产乙炔的氨合成气的生产

气体组成, %	I	I	II	IV	V	VI	VII	VIII
H ₂	—	—	57	66.8	71.2	90.7	75	75
N ₂	1.5~2	1.5~2	2.2	1.9	1.7	2.1	25	25
CO	—	—	28	20.2	3.8	4.8	20厘米 ³ /米 ³	10~20厘米 ³ /米 ³
CO ₂	0.1~0.5	0.1~0.5	5	8.9	21.4	5厘米 ³ /米 ³	1~5厘米 ³ /米 ³	1~5厘米 ³ /米 ³
CH ₄	92~98	92~98	7	2.0	1.7	2.2	—	—
C ₂ H ₆	0.25~3.5	0.25~3.5	C ₂ H ₂ = 0.1 C ₂ H ₄ = 0.3 C ₃ H ₄ = 0.2	—	—	—	—	—
C ₃ -C ₆	1.4~1.6	1.4~1.6		—	—	—	—	—
C ₆ 和C ₆ 以上	0.06~0.43	0.006		—	—	—	—	—
Ar	—	—	—	0.2	0.2	0.2	100厘米 ³ /米 ³	100厘米 ³ /米 ³
S _总 , 毫克/米 ³	≤50	≤50	—	—	—	—	—	—
其中包括: C ₂ H ₅ SH	≤20	≤20	—	—	—	—	—	—
H ₂ S	≤30	—	≤17	≤17	≤15	<1	痕量	痕量
O ₂ , 厘米 ³ /米 ³	—	—	—	—	—	20~25	5	<1
NO, 厘米 ³ /米 ³	—	—	—	—	—	不大于0.02	0.01	痕量

流程 5 和 6 都是采用高温非催化甲烷转化法加工天然气或油田气, 这种方法所制得的气体含有炭黑, 它要在进一步加工工艺气体之前脱除掉, 为此目的, 要在加压下用热水洗涤制得的气体。在中温变换催化剂上使一氧化碳经过两段变换之后, 气体要用碱液洗涤(流程5)或用活化过的含砷热钾碱溶液来脱除二氧化碳(流程6)。

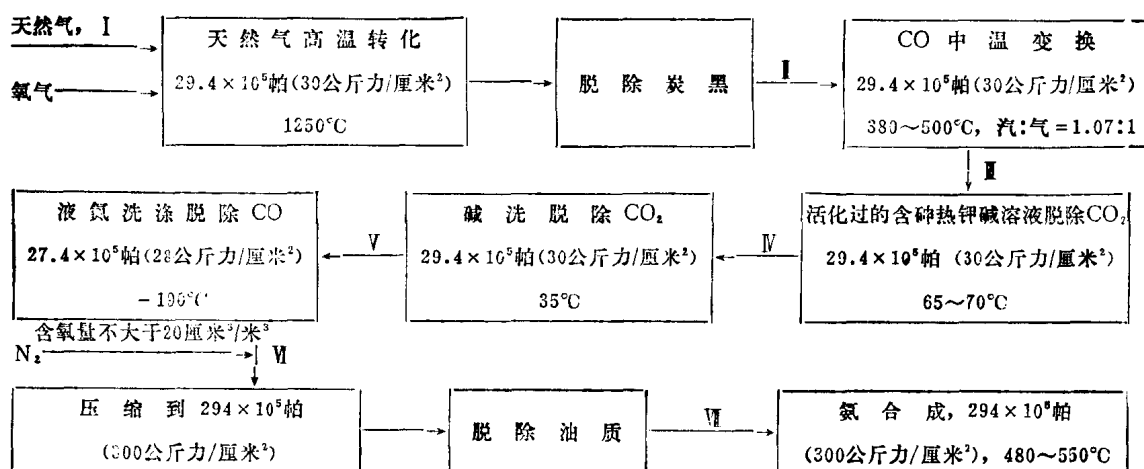


流程 5 油田气高温转化法生产合成气

气体组成, %	I	I	II	IV	V	VI	VII	VIII
H ₂	—	56~58	67~67.5	89	89	89	75	75
N ₂	1.5~2.0	N ₂ + Ar = = 4.4~5	N ₂ + Ar = = 3.6~3.8	4.5	4.5	4.5	25	25
CO	—	35.5~37	3.5~4	5.0	5.0	5.0	20厘米 ³ /米 ³	10~20厘米 ³ /米 ³
CO ₂	0.1~0.5	1.2~2.0	25~30	≤40厘米 ³ /米 ³	≤200厘米 ³ /米 ³	5~10厘米 ³ /米 ³	5厘米 ³ /米 ³	1~5厘米 ³ /米 ³
CH ₄	92~98	0.3~1.0	0.4~0.5	0.5~0.6	0.5~0.6	0.5~0.6	—	—
C ₂ H ₆	0.25~3.5	} 炭黑 1~2毫克/米 ³	—	—	—	—	—	—
C ₃ -C ₆	0.15~2.0		—	—	—	—	—	—
Ar	—	—	—	1.2	1.2	1.2	100厘米 ³ /米 ³	100厘米 ³ /米 ³
O ₂ , 厘米 ³ /米 ³	—	—	—	≤500	≤100	≤100	5	<1
NO, 厘米 ³ /米 ³	—	—	—	0.2~0.5	不大于0.02	不大于0.02	0.01	痕量

用液氮洗涤气体方法进一步脱除一氧化碳。在采用碱液洗涤时, 先进行氮氧化物的催化加氢, 再用碱液进一步脱除二氧化碳。所制得的氮氢混合气再经过催化法脱除含氧杂质, 压缩, 脱除油质, 然后送去氨合成。

用于无氧甲烷蒸汽转化的新型高活性催化剂、一氧化碳变换用的低温催化剂、甲烷化催化剂和用来精细脱除天然气中硫化物的催化剂与吸收剂的开发, 使得有可能按流程 7 及 8 来制取氨合成气。



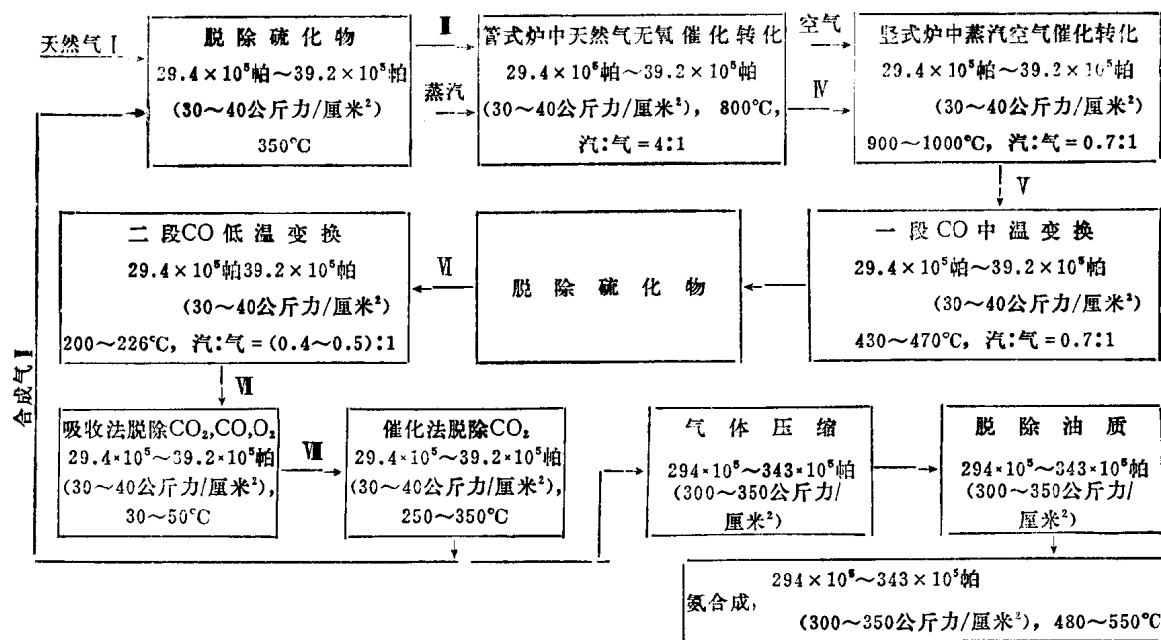
流程 6 天然气高温转化法生产合成气

气体组成, %	I	II	III	IV	V	VI
H ₂	—	53~60	63	88.5	88.5	75
N ₂	1.5~2.0	2.6	2.0	N ₂ + Ar = 3.0	N ₂ + Ar = 3.0	25
CO	—	33~34	4.0	5	5	10~20 厘米 ³ /米 ³
CO ₂	0.1~0.5	2~2.5	23~24	500 厘米 ³ /米 ³	5~10 厘米 ³ /米 ³	1~5 厘米 ³ /米 ³
CH ₄	92~98	1.8~2.5	2.3	3.5	3.5	—
C ₂ H ₆	0.25~3.5	炭黑 ≤0.2 毫克/米 ³	—	—	—	—
C ₃ -C ₆	0.15~2.0		—	—	—	—
S _A , 毫克/米 ³	≤50	H ₂ S ≤17 毫克/米 ³	H ₂ S ≤17 毫克/米 ³	—	—	—
其中包括: C ₂ H ₅ SH	≤20			—	—	—
H ₂ S	≤30	≤17	≤15	<1	<1	痕量
O ₂ , 厘米 ³ /米 ³	—	—	—	20~25	20~25	5

这种流程既可用于天然气的加工 (流程 7), 也可用于低含硫量轻质汽油馏分 (即所谓石脑油) 的加工 (流程 8)。该馏分的代表性组成 (%) 如下:

烃类

芳香烃.....	5
环烷烃.....	7.9
链烷烃.....	87.1
链烯烃.....	0.01
硫化物, ppm.....	50



流程 7 天然气管式炉无氧催化转化法生产合成气

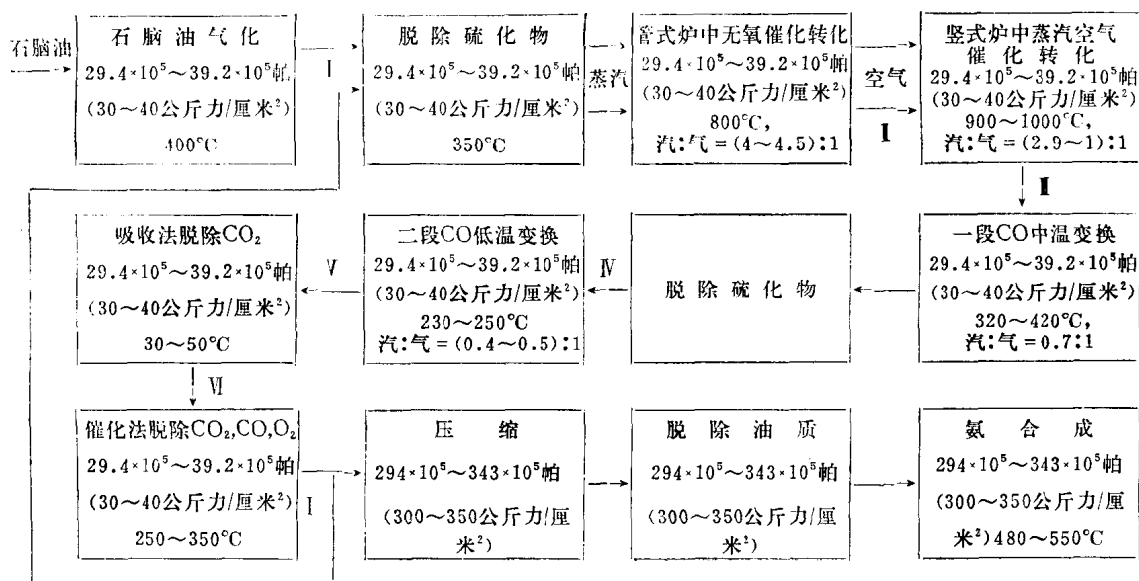
气体组成, %	I	I	II	IV	V	VI	VI	VII
H_2	—	74.30	6.7	71.20	56.80	60.50	61.30	74.60
N_2	1.5~2.0	24.80	2.4	1.10	29.60	20.60	20.20	24.60
CO	—	$\leq 20 \text{厘米}^3/\text{米}^3$	—	9.70	12.10	2.60	0.2~0.6	0.3~0.8
CO_2	0.1~0.5	$\leq 5 \text{厘米}^3/\text{米}^3$	0.1~0.5	10.50	8.10	15.80	17.70	100厘米 ³ /米 ³
CH_4	92~98	0.60	84.5~89.7	7.50	0.20	0.18	0.18	0.22
C_2H_6	0.25~3.5	—	0.2~3.1	—	—	—	—	—
$\text{C}_3\text{--C}_4$	0.15~2.0	—	0.2~1.8	—	—	—	—	—
Ar	—	0.30	0.3	—	0.20	0.27	0.27	0.33
$\text{S}_{\text{总}}$, 毫克/米 ³	≤ 50	—	< 1	—	—	—	—	—
其中包括: $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$...	≤ 20	—	—	—	—	—	—	—
H_2S	≤ 30	痕量	—	0.2~0.3	0.2~0.3	0.2	痕量	痕量

这两个流程的主要特点在于当用石脑油为原料时,在脱硫前,要预先将石脑油气化。

原料加工时,首先要精细脱除硫化物,即将有机硫化物加氢转化为硫化氢,随后吸收之。在送入管式炉里的烃类转化催化剂上的气体中允许硫化物含量不大于1毫克/米³。脱除了硫化物的气体进入一段转化工序,在这里,于 $29.4 \times 10^5 \sim 39.2 \times 10^5 \text{帕}$ ($30 \sim 40 \text{公斤力/厘米}^2$) 压力下,烃类物质与蒸汽在管式炉中进行催化转化作用。然后,在立式炉中进行蒸汽空气催化转化(第二段转化)及进行两段一氧化碳变换。

第一段一氧化碳变换在中温催化剂上实现,第二段在低温催化剂上实现。在许多情况下,在两段变换之间,规定要进行精细脱除硫化物及氯,这些对第二段所用的低温催化剂有很大影响。

按照这个流程,为了从变换气中脱除二氧化碳,采用了惯用的吸收方法。在低温催化剂上深度变换后(残余的一氧化碳含量为0.2~0.6%),有可能用加氢转化为甲烷的方法来代替惯用的从气体中脱除一氧化碳的方法。



流程 8 石脑油管式炉无氧催化转化生产合成气

气 体 组 成 , %	I	II	III	IV	V	VI
H ₂	74.5	65.20	53.80	57.90	58.80	74.2
N ₂	25.0	0.70	21.50	19.60	19.20	24.9
CO	10~20厘米 ³ /米 ³	9.10	12.50	2.40	0.2~0.6	0.3~0.8
CO ₂	1~5厘米 ³ /米 ³	16.30	11.80	19.70	21.30	100厘米 ³ /米 ³
CH ₄	0.7	8.70	0.20	0.20	0.20	0.20
Ar	0.3	0.2	0.20	0.20	0.20	0.30
S _总 , 毫克/米 ³	痕量	0.2~0.3	0.2~0.3	≤0.2	痕量	痕量

甲烷化在压力大约为 29.4×10^5 帕 (30公斤力/厘米²) 和温度为 $300 \sim 400^\circ\text{C}$ 下进行, 而且, 在一氧化碳甲烷化反应同时, 变换气中二氧化碳和氧也被加氢转化。净化气进一步被压缩、脱除油质并送入氨合成塔。目前, 按所叙述的流程建造的生产能力为日产 900~1500 吨的单系列装置已得到了广泛采用。这是由于开发和使用了透平压缩机的缘故。

与天然气和石脑油相比, 焦炉气、重油及煤是用得不太普遍的原料。

流程 9 示出了用煤 (或其他固体燃料) 气化制取工艺气体的过程。加工这类原料所制得的气体要在旋风除尘器、以水喷淋的洗涤塔、湿式电除尘器中进行多级除尘。然后, 用一乙醇胺溶液脱除气体中硫化氢及部分二氧化碳。这个净化过程要在一氧化碳变换工序之前进行。一氧化碳变换后的气体用大家所熟知的吸收方法来净化: 用水吸收二氧化碳、用铜氨液洗涤一氧化碳。为了最终脱除二氧化碳, 在铜氨液净化之后, 气体还要在压力为 $302.8 \times 10^5 \sim 313.6 \times 10^5$ 帕 (310~320 公斤力/厘米²) 条件下, 用氨水溶液洗涤。为了保证氮氢混合气达到所要求的纯度, 在氨合成前, 需要在预催化设备中对含氧杂质进行催化加氢反应 [该过程的压力为 $294 \times 10^5 \sim 313.6 \times 10^5$ 帕 (300~320 公斤力/厘米²)]。