

化工工人技术理论培训教材



# 合成氨变换

化学工业部人事教育司 组织编写  
化学工业部教育培训中心

化学工业出版社

化学工业出版社出版



# 合成氨变换

化学工业出版社出版  
化学工业出版社营销中心

编著：XXX

化学工业出版社

化工工人技术理论培训教材

# 合 成 氨 变 换

化学工业部人事教育司      组织编写  
化学工业部教育培训中心

化学工业出版社  
· 北 京 ·

# (京)新登字 039 号

## 图书在版编目(CIP)数据

合成氨变换 / 化学工业部人事教育司, 化学工业部教育培训  
中心组织编写. —北京: 化学工业出版社, 1997. 9  
化工工人技术理论培训教材  
ISBN 7-5025-1919-X

I. 合… I. ①化… ②化… II. 合成氨生产—氧化碳变  
换-技术培训-教材 IV. TQ113.26

中国版本图书馆 CIP 数据核字(97)第 14752 号

---

化工工人技术理论培训教材

### 合 成 氨 变 换

化学工业部人事教育司 组织编写  
化学工业部教育培训中心

责任编辑: 马 强

责任校对: 王安达 麻雪丽

封面设计: 于 兵

\*

化学工业出版社出版发行

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

新华书店北京发行所经销

北京市通县京华印刷厂印刷

北京市通县京华印刷厂装订

\*

开本 850×1168 毫米 1/32 印张 1 5/8 字数 42 千字

1997 年 9 月第 1 版, 1997 年 9 月北京第 1 次印刷

印 数 1-5000

ISBN 7-5025-1919-X/G · 525

定 价: 3.60 元

---

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责调换

## 前 言

为了适应化工系统工人技术等级培训的需要,提高工人的技术理论水平和实际操作技能,我们依据《中华人民共和国工人技术等级标准》和《化工系统工人技术理论培训教学计划和教学大纲》的要求,组织有关人员编写了这套培训教材。

在教材编审过程中,遵循了“坚持标准,结合实际,立足现状,着眼发展,体现特点,突出技能,结构合理,内容精炼,深浅适度”的指导思想,以“等级标准”为依据,以“计划和大纲”为蓝图,从有利于教师教学和方便工人自学出发,力求教材内容能适应化工生产技术和现代化生产工人培训的要求。

按照“中华人民共和国工人技术等级标准”规定的化工行业 168 个生产工种的有关内容,在编制教学计划和划定大纲时,在充分理解等级标准的基础上,吸取了国外职业教育的成功经验,对不同工种、不同等级工人围绕技能所要求掌握的技术理论知识进行分析和分解,作为理论教学的基本单位,称之为“单元”。在计划和大纲中,168 个工种按五个专业大类(及公共课)将不同等级的全部理论教学内容分解为 301 个教学单元。为了方便各单位开展培训教学活动,把教学计划中一些联系较为密切的“单元”合在一起,分成 112 册出版。合订后的全套教材包括以下六部分。

无机化工类单元教材共 25 册:《流体力学基础》、《管路的布置与计算》、《物料输送》、《气相非均一系分离》、《液相非均一系分离》、《物料混合》、《固体流态化与应用》、《加热与冷却》、《蒸发》、《结晶》、《浸取与干燥》、《制冷》、《焙烧与工业炉》、《粉碎与筛分》、《电渗析》、《吸附分离》、《离子交换》、《常见的无机化学反应》、《电解及其设备》、《物料衡算与热量衡算》、《合成氨造气》、《合成氨变换》、《合成氨净化》、《合成氨压缩》和《氨的合成》。

有机化工类单元教材共 7 册:《吸收》、《蒸馏》、《萃取》、《有机化学反应(一)》、《有机化学反应(二)》、《有机化学反应(三)》和《化学反应器》。

化工检修类单元教材共 43 册:《电镀》、《腐蚀与防护》、《机械传动及零件》、《液压传动与气动》、《金属材料热处理知识》、《机械制造工艺基础》、《化工检修常用机具》、《工程力学基础》、《测量与误差》、《公差与配合》、《化工机器与设备安装》、《化工压力容器》、《展开与放样》、《化工管路安装与维修》、《钳工操作技术》、《装配和修理》、《钢材矫正与成型》、《电工材料及工具》、《焊工操作技术》、《焊接工艺》、《阀门》、《化工用泵》、《风机》、《压缩机》、《化工分析仪表(一)》、《化工分析仪表(二)》、《化工测量仪表》、《电动单元组合仪表》、《化工自动化》、《集散系统》、《仪表维修工识图与制图》、《仪表常见故障分析与处理》、《过程分析仪表》、《化工检修钳工工艺学》、《化工检修铆工工艺学》、《化工检修管工工艺学》、《化工检修焊工工艺学》、《化工防腐橡胶衬里》、《化工防腐金属喷涂》、《化工防腐金属铅焊》、《化工防腐砖板衬里》、《化工防腐塑料》以及《化工防腐玻璃钢》。

化工分析类单元教材 6 册:《化学分析的一般知识及基本操作》、《化学分析》、《电化学分析》、《仪器分析》、《化验室基本知识》和《有机定量分析》。

橡胶加工类单元教材共 11 册:《橡胶、配合剂与胶料配方知识》、《再生胶制作机理、工艺及质量检验》、《橡胶加工基本工艺》、《轮胎制造工艺方法》、《力车胎制造工艺方法》、《胶管制造工艺方法》、《胶带制造工艺方法》、《橡胶工业制品制造工艺方法》、《胶鞋制造工艺方法》、《胶乳制品制造工艺方法》和《炭黑制造工艺方法》。

另外还有公共课及管理课类单元教材共 20 册:《电工常识》、《电工基础》、《电子学一般常识》、《电子技术基础》、《机械识图》、《机械制图》、《化工管路识图》、《工艺流程与装备布置图》、《工厂照明与动力线路》、《电气识图与控制》、《电机基础及维修》、《工厂电气设备》、《工厂电气技术》、《安全与防护》、《三废处理与环境保护》、《化工计量常识》、《计算机应用基础知识》、《化工应用文书写作》、《标准化基础知识》和《化工生产管

理知识》。

按照“单元”体系组织编写工人培训教材,尚是一种尝试,由于我们经验不足和教材编审时间的限制,部分教材在体系的合理性、内容的先进性、知识的连贯性和深广度的准确性等方面还不尽如人意,为此建议:

一、各单位在组织教学过程中,应按不同等级的培训对象,根据相应的教学计划和教学大纲的具体要求,以“单元”为单位安排教学。

二、工人技术理论的教学应与操作技能的培训结合起来。技术理论的教学活动除应联系本单位生产实际外,还应联系培训对象的文化基础、工作经历等实际情况,制订相应的教学方案,确定相应的教学内容,以提高教学的针对性和教学效率。

三、在教学过程中发现教材中存在的问题,可及时与我们联系,也可与教材的编者或出版单位联系,使教材中的问题得到及时更正,以利教学。

本套教材的组织编写,得到全国化工职工教育战线各方面同志的积极支持和帮助,在此谨向他们表示感谢。

化学工业部人事教育司

化学工业部教育培训中心

1996年3月

# 目 录

|                          |    |
|--------------------------|----|
| 合成氨变换(无 044) .....       | 1  |
| 绪论 .....                 | 2  |
| 第一章 CO 变换原理 .....        | 3  |
| 第一节 变换反应原理及化学平衡 .....    | 3  |
| 第二节 变换反应机理 .....         | 7  |
| 第二章 CO 变换催化剂 .....       | 8  |
| 第一节 中变催化剂 .....          | 9  |
| 第二节 低温变换催化剂 .....        | 14 |
| 第三章 CO 变换反应条件 .....      | 20 |
| 第一节 CO 变换反应温度 .....      | 20 |
| 第二节 CO 变换反应压力 .....      | 23 |
| 第三节 CO 变换中水气比 .....      | 25 |
| 第四章 CO 变换反应流程及主要设备 ..... | 28 |
| 第一节 常压变换流程 .....         | 28 |
| 第二节 加压变换流程 .....         | 30 |
| 第三节 中变串低变流程 .....        | 32 |
| 第四节 主要设备 .....           | 34 |
| 第五章 变换节能 .....           | 39 |
| 第一节 变换过程的热能分析 .....      | 39 |
| 第二节 热能回收 .....           | 40 |
| 第三节 常压变换有关计算 .....       | 41 |

# 合 成 氨 变 换

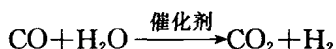
## (无 044)

吉林化学工业股份有限公司化肥厂 杨永利 编  
吉林化学工业股份有限公司职工教育总校 吕 明 审

## 绪 论

由固体和液体燃料所制得的合成氨原料气中,含有 30%~40%的一氧化碳。一氧化碳并不是合成氨所需要的原料,而且会使合成氨催化剂中毒。因此在合成前必须将一氧化碳去掉。

清除一氧化碳的方法很多,在工业生产中,广泛采用的是在有催化剂存在的条件下,用蒸汽与一氧化碳作用的方法,将一氧化碳大部分除掉,其反应如下:



由上式可见,较难于清除的一氧化碳转变成了易于清除的二氧化碳,同时,借助于水蒸气的分解,获得了合成氨的原料氢气。

因此,在用固体和液体燃料制备合成氨工艺过程中,均有一氧化碳变换工序。

在当前的工业生产中,关于变换反应温度的控制,分为中温变换和低温变换,多以节能降耗为前提。因此必须降低变换床层终端温度以增大平衡常数,提高变换率或降低变换蒸汽比为原则,选用一种适合本厂生产情况的温度。

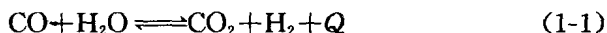
一氧化碳变换还分为常压变换和加压变换。就我国目前的情况,常压变换多为老厂所采用,而新建或改建厂基本采用加压变换。

# 第一章 CO 变换原理

## 第一节 变换反应原理及化学平衡

### 一、变换反应原理

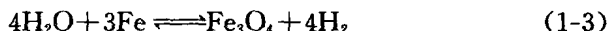
原料气中的一氧化碳与水蒸气的变换反应可用下式表示：



此反应是可逆的放热反应，在 20℃ 时，反应热为 40964J/mol，当开车正常生产后，即可利用其反应热以维持生产过程的连续进行。

在一般情况下，一氧化碳与水蒸气直接进行反应，其变换反应的速度是很慢的，如果用催化剂催化，则可加快反应速度，大大有利于变换反应的进行。

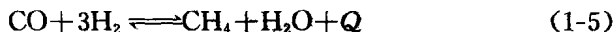
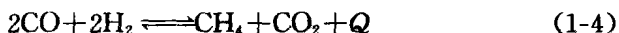
一般以氧化铁为主体的催化剂广泛应用于一氧化碳的中温变换生产中。对于催化反应机理，目前有许多种看法。有人认为在变换反应过程中，催化剂也参加了反应，本身不断地被氧化和还原，其反应机理被认为是：



在上述反应中，由于铁的反复氧化还原，相应促使 CO 与 H<sub>2</sub>O 的反应而生成 CO<sub>2</sub> 与 H<sub>2</sub>。

随着一氧化碳变换反应的进行，伴随着微量的副反应发生，主要有如下几种。

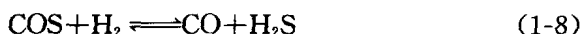
#### (1) 甲烷的生成



#### (2) 一氧化碳的分解反应

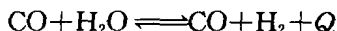


(3) 有机硫的转化反应



## 二、变换反应化学平衡

一氧化碳与水蒸气的反应系可逆反应。



其平衡常数为：

$$K'_p = \frac{p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{CO}_2} \cdot p_{\text{H}_2}} \quad (1-11)$$

式中  $p_{\text{CO}}$ 、 $p_{\text{H}_2\text{O}}$ 、 $p_{\text{CO}_2}$ 、 $p_{\text{H}_2}$ ——CO、H<sub>2</sub>O、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub> 各组分的分压。

兹将有关条件的变化对平衡的影响分别讨论如下。

### (一) 反应温度

根据化学平衡移动原理，升高温度可促使反应平衡向左方移动，降低温度反应便向右方移动。因此，反应温度愈低，愈有利于变换反应的进行。但降低反应温度必须与反应速度和催化剂的性能一并考虑。对于一氧化碳含量较高的半水煤气，开始反应时，为了加快反应速度，一般在较高的温度下进行，而在反应的后一阶段，为了使反应比较完全，就必须使反应温度降低一些，工业上采用的两段中温变换就是根据这一概念确定的。对于一氧化碳含量为 2%~4% 的中温变换后的气体，就只需要在 230℃ 左右，用低温变换催化剂进行一段变换。反应温度与催化剂的活性温度有很大的关系，一般工业用的变换催化剂低于某一温度反应便不能正常进行，但高于某一温度也会损坏催化剂，因此，一氧化碳变换反应必须在催化剂的适用温度范围内选择优惠的工艺条件。

变换反应平衡常数，不少人曾进行过一系列的测定工作，平衡常数是温度的函数，可以通过范特荷夫方程式进行计算。

$$d\ln K_p = \frac{\Delta H}{RT^2} dT \quad (1-12)$$

如将  $\Delta H = 9512 + 1.619T - 3.11 \times 10^{-3}T^2 + 1.22 \times 10^6 T^{-3}$  代入上式,积分后得:

$$\lg K'_p = \frac{-2059}{T} + 1.5904 \lg T - 1.87 \times 10^{-3}T + 5.65 \times 10^{-7}T^2 - 8.24 \times 10^{-11}T^3 - 1.5313 \quad (1-13)$$

根据式(1-13)可求得各种不同温度对变换反应的平衡常数。

## (二) 压力

在一氧化碳变换反应前后,气体的分子数相同,若为理想气体,压力对反应的平衡没有影响。目前的工业操作条件下:压力在 4.0MPa 气压以下,温度为 200~500℃时,压力对变换反应没有显著的影响。在很高的压力下,各种气体与理想气体有一定偏差,必须根据各气体组分的逸度计算  $K'_p$ ,因此,压力对平衡有一定的影响。

## (三) 蒸汽添加量

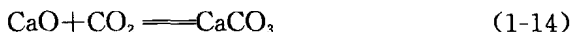
一氧化碳变换为可逆反应,增加蒸汽添加量可使反应向生成氢和二氧化碳的方向进行。因此,工业上一般采用加入一定的过量水蒸气的方法,以提高一氧化碳变换率。

实际上,当使用半水煤气为原料,使用中温铁铬催化剂的工艺流程中,一般采用  $H_2O(\text{气}) : CO = 3 \sim 4 : 1$ ;在使用铁镁催化剂的工艺流程中,一般采用  $H_2O(\text{气}) : CO = 3 \sim 5 : 1$ 。

## (四) 二氧化碳对反应平衡的影响

从一氧化碳变换的反应方程式来看,如果能够除去生成的二氧化碳,有利于反应向生成氢的方向进行,并使变换反应接近于完成。除去二氧化碳可以采用两种方式。

(1) 利用碱性氧化物与二氧化碳作用生成碳酸盐,例如:



或利用碱性氧化物作为催化剂的一种组分来吸收二氧化碳。由于式(1-14)为一放热反应,要对反应生成的热量采取一定的措施。更重要的是这一反应在进行至一定程度后要更换吸收剂,增加了生产操作的复

① 引自《合成氨工学》第2卷(Ⅱ-11-4)。

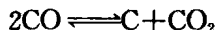
杂性,因此在实际上很少采用。

(2) 在两段中温变换之间或中温变换与低温变换之间,将气体送往脱除二氧化碳装置,然后再进行第二次变换。这种方法相互干扰较少,比较容易实现,但增加了换热和脱除二氧化碳的设备,流程要复杂一些。

### (五) 其他副反应

#### 1. 一氧化碳的分解

一氧化碳在某种条件下会发生分解反应而生成游离碳和二氧化碳。

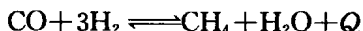


生成的游离碳极易附着在催化剂表面上,使催化剂活性降低,严重时将使催化剂不能使用,而且消耗了一部分一氧化碳,所以这一副反应是非常有害的。

一氧化碳的分解是放热的和体积缩小的反应,所以在降低温度和增加压力的条件下,会使反应向生成碳的方向进行;金属铁和碳化铁的存在也会加速此反应的进行。另一方面,一氧化碳的分解与变换催化剂的组成和反应时气体中的水蒸气含量有关。

#### 2. 甲烷的生成

在一定条件下,一氧化碳和二氧化碳也会与氢发生反应生成甲烷的副反应,如下式所示:



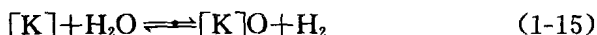
少量甲烷的生成,对于变换及以后工序的影响虽不是十分严重,但生成过多会消耗原料气中的一氧化碳和氢,同时降低了压缩机的能力和氨合成塔的利用系数,增加了合成系统惰性气的排放量,从以上反应来看,降低温度和增加压力有利于生成甲烷的反应。但在实际生成采用的工艺条件下,这一副反应是不会发生的。

## 第二节 变换反应机理

欲使 CO 与水蒸气直接作用,完成变换反应,其反应速度很慢,在工业生产中没有实用的可能性。

采用适当的催化剂,则可加速其反应速度,提供了在工业生产中的应用的可能性。

在有催化剂存在的条件下,反应机理如下:



式中  $[K]$  表示催化剂。

一氧化碳变换反应大体上分两步进行,即① $H_2O$  被催化剂的活性表面吸附,而分解为  $H_2$  及吸附态的原子氧,生成中间介稳络合物  $[K]O$ ;②不稳定的  $[K]O$  再与  $CO$  作用,生成  $CO_2$ 。反应是连续进行的,催化剂并不改变物理化学性质。

实验证明,在上述两反应中,第二反应的速度较慢,因此它控制了总反应速度。其原因是第一反应存在着可逆性,由于  $H_2$  的存在,而降低了催化剂表面利用率,即发生  $[K]O + H_2 \rightleftharpoons [K] + H_2O$ ,使中间介稳络合物  $[K]O$  减少,所以  $CO$  与  $[K]O$  的作用机会变少,而使第二反应的速度降低,并且第二反应亦存在其可逆性,也相应地降低了反应速度。故此有第二反应控制全过程的结论。

应该指出,在反应过程中  $CO$  对催化剂起的是还原作用,其自身则被氧化。

## 第二章 CO 变换催化剂

一氧化碳与水蒸气反应生成氢与二氧化碳必须在催化剂的帮助下才能进行。催化剂能够加速反应,但不能改变反应的化学平衡,催化剂本身虽参加反应,但反应后仍保持原量,而其化学组成与化学性质均不变。

### 1. 工业上对催化剂的要求

虽然有许多物质可用于一氧化碳变换反应,但有些不适用于工业生产。在工业生产中对变换催化剂有下列要求。

① 催化剂的活性好,能在较低的或中等温度下以较快的速度进行反应。

② 催化剂的寿命要长,要求经久耐用。

③ 催化剂的机械强度要好,以免在使用中破碎或粉碎,增加变换器阻力。

④ 除了原料气中的硫化物已经彻底除净的情况外,催化剂要有一定的抗毒能力,也就是能耐气体中含有的少量硫化物。

⑤ 催化剂要有一定的热稳定性,在一定温度范围内,不致因反应后温度升高而损坏催化剂。

⑥ 催化剂要能防止发生副反应,主要是一氧化碳分解析出炭和生成甲烷的反应。

⑦ 催化剂的原料容易获得,制造成本低廉。

### 2. 变换过程中所采用的催化剂

一氧化碳变换过程中选用哪种催化剂,主要根据合成氨生产中原料气的净化流程和工艺要求来确定。而原料气和变换气中一氧化碳的含量,以及原料气中硫化氢和有机硫化物的含量是确定选用哪种催化剂的主要依据。

对于未脱除硫化合物的原料气体,如重油部分氧化法制得的水煤

气,可以选用耐硫的钴钼系催化剂;对于已脱除硫化氢,而未专门脱除有机硫化合物的半水煤气,可以采用铁铬系中温变换催化剂;对于硫化物已经过彻底脱除的变换气,一般可采用铜锌系低温变换催化剂;对于以天然气或轻油为原料的合成氨厂,在蒸汽转化后,一般将铁铬系催化剂和铜锌系催化剂串联使用;以重油或煤为原料的合成氨厂,在经过精细的脱硫之后,也可以将铁铬系催化剂和铜锌系催化剂串联使用。对于煤气中一氧化碳含量特别高(如含  $\text{CO}$  60% 以上的纯氧顶吹转炉气)的情况,要注意催化剂的耐热性能,并在工艺上采取措施。

## 第一节 中变催化剂

中温变换催化剂为适用于合成氨、合成甲醇及其他制氢工业中,将原料气中一氧化碳变换为氢和二氧化碳的催化剂。中温变换催化剂产品不属于化学危险品。

### 一、中变催化剂的组分

#### 1. 铁镁系中温变换催化剂

以  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  为主体(还原后为  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ),加入相当数量的氧化镁及其他助催化剂如氧化铬、氧化钾等。其大致成分见表 2-1。正常操作温度要在  $430\sim 530^\circ\text{C}$  之间,受温度控制,转化率较低。

表 2-1 国内外一部分铁镁系中温变换催化剂成分, %

| $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | $\text{MgO}$ | $\text{Cr}_2\text{O}_3$                  | $\text{Al}_2\text{O}_3$ | $\text{Na}_2\text{O}$ 或 $\text{K}_2\text{O}$ | $\text{SiO}$ |
|-------------------------|--------------|------------------------------------------|-------------------------|----------------------------------------------|--------------|
| 54.0                    | 17.0         | 6.8( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) | 0.3                     | 0.3( $\text{Na}_2\text{O}$ )                 | —            |
| 30.0                    | 64.0         | 2.5                                      | 1.0                     | 1.3( $\text{K}_2\text{O}$ )                  | —            |

#### 2. 铁铬系中温变换催化剂

以  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  为主体,一般含 7%~11% 的  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  以及少量氧化钾和粘结剂等。铁铬系催化剂,活性温度低,操作温度区间范围较广一般为  $330\sim 500^\circ\text{C}$ 。同时加入一定量的氧化铬,使催化剂粉子的流动性及成型性能较好,均都为压片成型,机械强度高,适合于加压变换。如果选择合适的制造工艺和方法,其抗硫性能及热稳定性可与铁镁系催化剂媲美。

#### 3. 钴钼系中温变换催化剂