

化工工人技术理论培训教材

合成氨净化

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

化工工人技术理论培训教材



合成氨净化

化学工业出版社北京公司 编
化学工业出版社培训中心 编

化学工业出版社

化工工人技术理论培训教材

合 成 氨 净 化

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

合成氨净化/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. 10
化工工人技术理论培训教材
ISBN 7-5025-1920-3

I. 合… I. ①化… ②化… II. 合成氨生产-净化-技术培训-教材 IV. TQ 113.26

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (97) 第 14755 号

化工工人技术理论培训教材

合 成 氨 净 化

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 吴桂萍

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

北京市燕山联营印刷厂印刷

北京市燕山联营印刷厂装订

*

开本 850×1168 毫米 1/32 印张 2½ 字数 65 千字

1997 年 8 月第 1 版 1997 年 8 月北京第 1 次印刷

印 数: 1—5000

ISBN 7-5025-1920-3/G · 526

定 价: 5.00 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 and 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的发展 and 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》、《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

合成氨净化 (无 045)	1
概述	2
第一章 原料气的脱硫	4
第一节 脱硫基本原理	4
第二节 氨水中和法	7
第三节 氨水液相催化法	10
第四节 蒽醌二磺酸钠法	15
第五节 氧化锌法	20
第六节 钴钼加氢转化法	23
第七节 活性炭法	25
第八节 克劳斯硫磺回收法	28
第九节 其他脱硫方法	30
第二章 原料气的脱碳	34
第一节 活化热钾碱液脱碳	35
第二节 热钾碱法脱除 CO_2 原理	36
第三节 工艺条件的选择	38
第四节 脱碳工艺流程及控制	40
第五节 主要设备	44
第六节 其他的脱碳方法	47
第三章 原料气的铜洗除杂质法	52
第一节 铜氨液的组成和性质	52
第二节 铜氨液吸收原理	53
第三节 铜洗操作条件的选择和控制要点	55
第四节 铜氨液的再生及再生条件	57
第五节 铜洗和再生的工艺流程和主要设备	59
第六节 铜氨液的制备	63
第四章 原料气的甲烷化除杂质法	65

第一节	基本原理	65
第二节	甲烷化催化剂	65
第三节	工艺操作条件的选择和控制在	66
第四节	甲烷化工艺流程及设备	67
第五节	其他净化原料气的方法	68
主要参考文献		69

合 成 氨 净 化
(无 045)

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

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，杂质成分依原料和制气方法不同而异。

在各种合成氨原料气中，主要的杂质有：硫化氢、有机硫化物、二氧化碳、一氧化碳以及一些惰性气体等等。这些成分如不预先清除，不仅增加了压缩气体的动力消耗，而且对氨的生产有极大危害。原料气中的硫化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，减少动力消耗，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过程中，逐步地将其中的硫化物、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物（二硫化碳、硫氧化碳、硫醇、噻吩等），都能使加压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的物质的过程。

原料气净化大致可分为“热法净化”和“冷法净化”两种类型。

热法净化的过程如下：

脱硫（脱无机硫和有机硫）→一氧化碳中温及低温变换→脱除二氧化碳→脱除少量一氧化碳和少量二氧化碳（甲烷化法）。

这种流程多用于以天然气、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，且脱硫过程在转化前进行。

除尘→脱硫→一氧化碳中温变换→脱除二氧化碳→脱除少量一氧化碳（铜氨液洗涤法）→脱除少量二氧化碳。

这种是用于以固体燃料为原料或以重油、原油或焦炉气为原料，采用部分氧化法制原料气的净化。

冷法净化流程如下：

除尘→一氧化碳变换→脱硫、脱碳（甲醇洗）→脱除少量一氧化碳（液氮洗）。

这种流程适用于煤造气或重油部分氧化制气的净化过程。液氮洗在脱除少量 CO 同时，也将原料气中的 $\text{CH}_4 + \text{Ar}$ 脱除，并兼有配氮的作用。

近些年出现了将冷法净化与热法净化结合的布朗净化流程。

净化的具体方法应根据原料气中杂质的成分和数量及工艺过程要求进行选择，以求操作可靠，运行经济合理。

第一章 原料气的脱硫

合成氨原料气中的硫是以不同形式的硫化物存在的。其中大部分是以硫化氢形式存在的无机硫化物，还有少量的有机硫化物。硫化物对合成氨的生产是十分有害的，它会增加气体对金属的腐蚀并使催化剂中毒。但是另一方面，硫也是工业生产的一种重要原料，因此必须对硫化物进行脱硫回收。

第一节 脱硫基本原理

一、硫化氢的主要性质

1. 物理性质

硫化氢是一种无色气体，有类似腐蛋的臭味、有毒。比空气重，易凝为液体，能溶于水，在 0℃ 时 1 体积水可吸收 4.65 体积的硫化氢，溶解热为 18.92 kJ/mol。溶有硫化氢的水溶液呈弱酸性，生成的硫氢酸极易造成设备的腐蚀。

2. 化学性质

(1) 硫化氢能与碱作用生成盐。因此，可用碱性溶液来吸收气体中的硫化氢。

(2) 硫化氢有很强的还原能力。在酸性或碱性溶液内，硫化氢皆可作为还原剂，而本身被氧化成硫磺而沉淀出来。

在酸性溶液内
$$\text{H}_2\text{S} \longrightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e} + \text{S}$$

在碱性溶液内
$$\text{S}^{2-} \longrightarrow \text{S} + 2\text{e}$$

H_2S 的这一性质被广泛地应用在氧化法脱硫工艺上。

(3) H_2S 较容易与金属、金属氧化物或金属的盐类作用生成金属的硫化物，这就是 H_2S 能使各种催化剂中毒的根本原因。不少金属的硫化物难溶于水，但在高温下与蒸汽作用又可能释放出 H_2S 来，高温变换催化剂因 H_2S 中毒后，在高温下加大水蒸气量，可以使催化剂活

性得到恢复，就是这个道理。

二、有机硫化物的种类和主要性质

原料气中的有机硫化物主要有硫氧化碳、二硫化碳、硫醇、硫醚、噻吩和氢化噻吩。它们的性质如下。

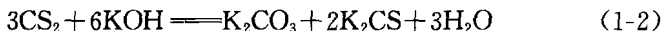
1. 硫氧化碳

分子式为 COS。它是一种无色、无味气体，微溶于水，干燥时较稳定，高温下与水蒸气作用可转化成 H_2S 和 CO_2 。COS 与碱的水溶液能缓慢地发生下述反应：

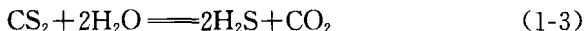


2. 二硫化碳

分子式为 CS_2 。它在常温下为无色液体，易挥发，难溶于水，但可与强碱的水溶液发生下述反应：



CS_2 可以被 H_2 还原，根据反应条件可生成 H_2S ， $R-SH$ 或其他有机硫化物。在高温下与水蒸气作用，几乎完全可以转化成 H_2S ：



3. 硫醇

通式为 $R-SH$ ，其中 R 代表烃基。低分子量的硫醇（如乙硫醇 CH_3CH_2SH ）具有令人厌恶的气味，有毒、不溶于水。碳数较低的是气体，碳数较高的是液体。硫醇的酸性比相应的醇类强，能被氧化成磺酸，能与重金属盐类或碱作用并发生如下反应：



因此，在原料气中 CO_2 含量很低时，可以用 NaOH 溶液来除去硫醇。同时，低级硫醇在 $150 \sim 250\text{ }^\circ\text{C}$ 温度下可以分解成烯烃和 H_2S ，故比较容易除去。

4. 硫醚

通式为 $R-S-R'$ ，它是一种无味的中性物质。低碳数的硫醚是不溶于水的液体，与碱不发生作用，化学性质相当稳定，浓硫酸不能氧化它们而只能使其溶解，在稀硫酸中溶解度也不大，需加热至 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 以上才能分解成烯烃和 H_2S 。

5. 噻吩

分子式是 C_4H_4S 。它是一种无色液体，有苯的气味，物理性质和化学性质与苯相似，不溶于水，既不显酸性也不显碱性，性质很稳定，加热至 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 也很难分解，是最难除去的一类硫化物。一般所说的“非反性硫化物”就是指噻吩及其衍生物。

6. 氢化噻吩

分子式为 C_4H_8S 。它是一种有难闻气味的无色溶液，不溶于水，对金属的作用也很缓慢，可溶于浓硫酸中。

三、原料气中硫化物对生产的危害

原料气中硫的含量，可以认为与原料中硫的含量成正比。一般来说，在焦炭或无烟煤为原料制得的水煤气或半水煤气中，硫含量较高者， H_2S 达 $4\sim 16\text{g/m}^3$ (标)，有机硫 $0.5\sim 0.8\text{g/m}^3$ (标)；硫含量较低者， H_2S 达 $1\sim 2\text{g/m}^3$ (标)，有机硫 $0.05\sim 0.2\text{g/m}^3$ (标)。焦炉气中含有 H_2S $8\sim 15\text{g/m}^3$ (标)，有机硫 $0.5\sim 0.8\text{g/m}^3$ (标)。天然气中 H_2S 的含量则因地区不同有极大的差异，约在 $0.5\sim 15\text{g/m}^3$ (标) 的范围内变动，有机硫则以硫醇为主。重油、轻油中的硫含量亦因不同的石油产地有极大的差异。在重油部分氧化法的制气过程中，重油中的硫分有 95% 以上转化为 H_2S ，只有少部分变成有机硫，其主要组分为硫氧化碳。

硫化物对合成氨生产的主要危害如下。

(1) 毒害催化剂 合成氨生产中常用的烃转化催化剂，高温变换和低温变换催化剂、甲烷化催化剂以及氨合成催化剂中的活性组分都能与 H_2S 反应生成金属硫化物，而使催化剂的活性下降、强度降低，严重地影响催化剂的使用寿命。

(2) 腐蚀设备 含有 H_2S 的气体在有水分存在的条件下， H_2S 溶于水生成硫氢酸，能与金属设备、管道生成相应的金属硫化物而造成腐蚀。其腐蚀程度随气体中 H_2S 的分压增高而加剧。同时，腐蚀产物硫化铁在水中与氧可以进一步反应生成硫酸或连多硫酸。在高温、高压操作环境中，连多硫酸是造成不锈钢设备的焊缝应力区腐蚀破裂的重要因素。

(3) 污染溶液 在铜洗溶液中, H_2S 可与铜液中的 Cu^{2+} 和 Cu^+ 作用生成 CuS 和 CuS_2 沉淀, 这不但增加了铜耗, 而且破坏了铜液的正常组成, 降低了铜液吸收 CO 的能力。同时, 生成的沉淀会堵塞设备、管道, 严重时可造成精炼气带液。在脱 CO_2 的工艺过程中, H_2S 被溶液吸收同时生成硫氢酸盐, 能使溶液的表面张力下降, 造成脱碳系统的拦液、带液, 严重影响正常操作, 使生产负荷下降。

(4) 污染环境 H_2S 是剧毒物质, 人体吸入微量 H_2S 即出现头痛、晕眩等症状, 吸入较多可致猝死。而且 H_2S 比空气重, 放空或设备、管道泄漏出来的气体中的 H_2S 均沉积于地面, 对环境造成不同程度的污染。根据国家工业卫生标准, 大气中 H_2S 的含量不允许超过 $10\text{mg}/\text{m}^3$ 。

(5) 降低产品质量 在生产尿素的合成氨厂中, 如果副产品 CO_2 气体中的 H_2S 含量较高, 不仅会造成尿素合成塔衬里的腐蚀, 而且腐蚀产物硫化亚铁会使尿素呈黑色, 使尿素的产品质量下降。同样, 在生产碳铵和用离子交换法生产碳酸钾的工艺过程中, 如果气体中含 H_2S 过多, 也会影响产品质量。

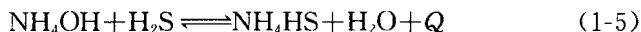
原料气中的有机硫在高温变换催化剂的作用下可以转化成 H_2S , 有机硫在脱碳溶液中还可发生水解反应而生成 H_2S 。同时, 一些有机硫对催化剂也可直接造成毒害。因此, 无论是无机硫还是有机硫都必须生产过程中尽量脱除干净。

第二节 氨水中和法

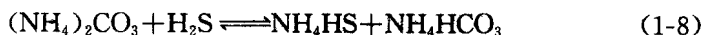
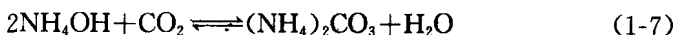
脱硫的方法很多。目前有些小氮肥厂还是用氨水中和法和氨水液相催化法。这两种方法属于湿法脱硫, 其共同特点是生产能力大、设备流程简单、脱硫率也不低, 而后者较前者脱硫率高 (可达 $90\% \sim 99\%$), 同时回收硫磺。

一、基本原理

煤气中的硫化氢在脱硫塔中, 用氨水脱硫, 氨水和半水煤气中的硫化氢进行以下反应:



此外还有副反应产生:



从以上三个副反应看，二氧化碳发生两种副反应，虽然氨水能与 H_2S 、 CO_2 同时起反应，但是两者进行反应的条件不一样，只要我们控制好条件，就能实现氨水选择性地吸收 H_2S 。可采取以下措施：

1. 氨水和半水煤气的接触时间要短

实践证明：虽然 CO_2 的电离常数 ($k_{\text{CO}_2} = 4.3 \times 10^{-2}$) 比 H_2S 的电离常数 ($k_{\text{H}_2\text{S}} = 5.7 \times 10^{-8}$) 大，但因为 H_2S 溶于水后立即电离为 H^+ 与 HS^- ：



H^+ 又立即与 OH^- 反应结合成 H_2O ，而 CO_2 必须与水反应，形成 H_2CO_3 ，然后 H_2CO_3 再电离为 H^+ 和 HCO_3^- ：



因为水反应速度非常慢，所以缩短接触时间大大有利于氨水对 H_2S 的吸收。

2. 采用 3 滴度稀氨水吸收

由图 1-1 可知：当 $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{S}$ 比值愈大，就是氨水浓度愈高时，脱硫率愈高。

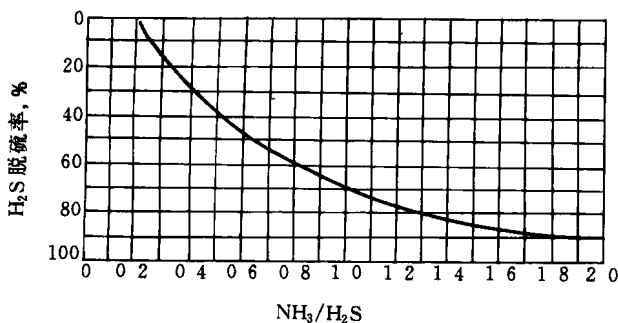


图 1-1 H_2S 脱硫率与 $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{S}$ 二者间的关系