

氮肥工业文集

DAN FEI GONG YE WEN JI

编 田改仓
吴岳坤

• 华东理工大学出版社

氮肥工业文集

江苏工业学院图书馆
藏书章

华东理工大学出版社

内 容 提 要

《氮肥工业文集》对氮肥企业的技术改造进行了探讨,主张从根本上改变我国中、小氮肥厂技术落后的状况,并系统介绍了国际上主要的新型、高效气化炉和低温甲醇洗工艺。同时对国内中、小氮肥厂数十年的造气经验进行了总结。

书中介绍了数以百计的从一氧化碳、氢、氨、甲醇、尿素出发的产品,对其中的重点品种(如甲醇及其主要衍生物)进行了精心分析,以供氮肥企业及有关方面选取多种经营的新产品时参考。

书中图表包含很多有用常数和可长久用作计算依据的数据。

(沪)新登字 208 号

氮 肥 工 业 文 集

田改仓 吴岳坤 主编

华东理工大学出版社出版发行

上海市梅陇路 130 号

邮政编码 200237

湖南长沙农校相妃印刷厂

开本 850×1168 1/32 印张 11.75 字数 317 千字

1994 年 7 月第 1 版 1994 年 7 月第 1 次印刷

印数 1-3000 册

ISBN 7-5628-0481-8/TQ·44 定价:16.00 元

·编者的话

《氮肥工业文集》是湖南化工研究院、湖南省化肥工业公司、湖南省化工信息中心联合编写的。湖南化工研究院的范涤尘院长、刘盛庚副院长,湖南省化肥工业公司的聂同仁同志(原经理)、辜德鑫经理、谢定中总工、喻永林副经理,湖南化工信息中心的邓金保主任等对本书的编写工作给予了很大支持和帮助,特此表示感谢!

每篇文章的第一作者是执笔人。

按原计划,本文集还包括一些专门论述催化剂的文章。一些催化剂生产厂也很关心本文集的出版。比如衡阳市湘南化工厂就曾将他们开发、生产有关产品的经验和体会向编委介绍。编者认为,他们在转换机制勤练内功、狠抓管理、重视质量、开发新产品(力争一流)、拓宽市场、跟踪服务等方面的经验是非常可贵的。他们生产的硫酸厂用的钒催化剂、B108 及 XB108-3 中变催化剂、C₂₀₇ 联醇催化剂、碳铵添加剂、XCN-1 氧化铁脱硫剂等产品,质量好,物美价廉。只是由于篇幅有限,这次不能发专文了。待以后有机会,出第二集时再说吧。

我们本还想介绍些氮肥厂技术改造的具体事例。如,岳阳市氮肥厂系全民所有制中型化工厂,现合成氨能力 4 万 t/a,年产优质碳铵 12 万 t,液氨 4 万 t,甲醇 1 万 t,甲胺 3600t。近年来该厂依靠自己的技术队伍(各类专业技术人员 270 人),先后进行了余热发电、合成氨、冷激塔、氨回收、两水闭路循环、两煤变一煤等一系列技术改造,取得了良好的社会效益。由于篇幅所限,这里也就不专文介绍了。

在本文集编写前,我们曾计划编译一本氮肥工业手册。后因各种原因,该工作未进行到底。在该手册筹备或编写过程中,李炉生、周济斋、吕小平、轩世杰等同志(尤其前二者)作了大量工作。谨借此表示谢意。

编 者

1994 年 6 月

序 言

氮肥工业是我国的支柱产业之一。氮肥是关系国计民生的重要战略物资。建国以来,我国的氮肥工业取得了举世瞩目的成就。但是,在国内经济与国际经济逐步接轨的过程中,显而易见,我国氮肥工业面临着一系列问题。其中最主要的问题是技术装备需现代化及产品结构需认真调整(多种经营)。《氮肥工业文集》正是紧紧抓住了这两个问题。该文集对氮肥企业选择技术改造方案和优化产品结构的新产品,甚有启迪和帮助,对化工管理部门的干部、高等院校师生、科研和设计单位的工作人员,也颇有参考价值。

该书作者在书中论述了氮肥企业技术改造的各主要方面,并特别指出我国中、小氮肥厂造气炉十几年(甚至几十年)一贯制(常压、间歇式、低强度),亟需更新换代。该书系统介绍了世界上主要煤气化炉炉型,不仅附图说明了结构,而且列举了其性能和运行指标。像这样系统而较详细地介绍国内、外煤气发生炉,在国内出版物中还是首次。

该书全面而又较详细地介绍了一氧化碳、氢、氨、甲醇、尿素的延伸产品,所及品种数以百计。其中对甲醇等系列产品,谈得不仅精细,而且颇有新意。该书的这部分论述,对氮肥厂的综合利用和多种经营,对其选择新项目和新产品,有着直接参考价值和现实裨益。

该书中有大量常数和常用数据(有的有永久使用价值,有的有长久使用价值)。这使该书在一定程度上增加了手册色彩。

总之,该书是一本兼有实用价值、学术价值和文献收藏价值的新书,但愿它为我国氮肥工业的发展作出应有的贡献。

化工部化肥工业信息总站 站长 陈恒伟

1994年6月29日

目 录

对我国氮肥工业技术改造途径的探讨

..... 田改仓 罗兴华 轩世杰(1)

1 应高度重视发挥我国煤炭资源的优势 (2)

2 煤的气化问题 (5)

2.1 问题的提起 (5)

2.2 国外概况 (6)

2.3 国内概况..... (24)

2.4 关于发展我国煤气化技术的几点见解..... (26)

3 应推广低温甲醇洗工艺..... (28)

3.1 工艺气体的主要净化方法..... (28)

3.2 低温甲醇洗工艺..... (31)

3.3 推广低温甲醇洗工艺的理由..... (34)

4 其他几个重要问题..... (38)

4.1 开发、采用高效催化剂、合成塔..... (38)

4.2 工艺、动力有机结合 (39)

4.3 氨加工要向高浓度、复合化发展 (42)

4.4 小氮肥技术改造宜分阶段进行..... (43)

参考文献 (44)

合成氨造气工艺与节能降耗

..... 范逢源 陈丽君 徐天相(46)

1 合成氨原料气生产概述..... (46)

1.1 合成氨原料气的制备方法..... (46)

1.2 间歇式固体燃料气化工工艺流程..... (47)

2 半水煤气制造原理..... (53)

2.1 气化反应的基本理论..... (53)

2.2 半水煤气的制造过程..... (57)

2.3 制造半水煤气的工艺操作条件选择的原则.....	(61)
3 造气工段节能降耗的技术措施.....	(64)
3.1 上、下吹加氮	(64)
3.2 合理使用高效风机.....	(65)
3.3 使用新型炉篦.....	(67)
3.4 降低造气系统的阻力.....	(68)
3.5 配备齐全仪表.....	(69)
3.6 采用过热蒸汽制气.....	(70)
3.7 氢氮比微机自调.....	(71)
3.8 制定合理的工艺指标.....	(72)
3.9 造气工段蒸汽总管压力的自动调节.....	(74)
3.10 造气入炉蒸汽流量的自动调节	(76)
3.11 造气炉微机集成油压控制	(80)
3.12 造气吹风气余热回收	(83)
参考文献	(88)

一个很有前途的领域——氢气延伸产品

..... 刘 进 轩世杰(90)	
1 氢气的性质.....	(91)
2 氢气的制取与提纯.....	(95)
2.1 变压吸附(PSA)法.....	(97)
2.2 膜分离法.....	(98)
2.3 深冷法.....	(101)
3 氢气的延伸产品	(103)
3.1 甲醇	(103)
3.2 丁醇	(104)
3.3 糠醇	(105)
3.4 山梨醇	(106)
3.5 木糖醇	(106)
3.6 芳香氨基物	(106)

3.7 脂肪醇	(107)
3.8 山嵛酸	(110)
3.9 菜籽油的衍生产品	(110)
3.10 人造奶油和起酥油	(115)
3.11 双氧水(过氧化氢)	(116)
3.12 苯加氢生产环己烷	(117)
4 结束语	(117)
参考文献	(118)

一氧化碳系列产品及其生产技术进展

..... 李赤峰 刘 进(119)

1 碳一化工技术进展	(119)
2 CO 的生产技术及其进展	(122)
3 CO 在基本有机化工中的应用及其技术进展	(129)
3.1 “甲醇化工”产品日趋增多,技术日趋完善	(129)
3.2 由 C ₁ 制乙二醇的工艺路线日益向工业化迈进	(130)
3.3 合成气制轻质烯烃正进入工业化阶段	(136)
3.4 合成气合成液体燃料的进展	(140)
3.5 用酸钠、草酸的合成	(146)
3.6 羰基化制取异氰酸酯	(147)
3.7 合成低碳混和醇	(149)
3.8 OXO 合成过程制醛、醇、酸等	(151)
3.9 光气及其衍生物	(154)
3.10 合成二甲基甲酰胺	(168)
3.11 合成对苯二甲酸	(168)
4 CO 在精细化工产品中的应用及其研究	(168)
4.1 羰基化制取含氧环状化合物	(169)
4.2 羰基化制取含氮环状化合物	(170)
4.3 胺类、卤代烷烃和烯烃的羰基化反应	(173)
4.4 元素有机化合物的羰基化反应	(179)

4.5	同时发生两种作用的羰基化反应	(182)
4.6	少员环状化合物的羰基化反应	(189)
4.7	阴离子化合物的羰基化反应	(189)
4.8	科赫反应	(191)
4.9	CO 参与的共聚反应	(191)
4.10	相转移催化剂在羰基化反应中的应用	(191)
4.11	其他羰基化反应	(192)
5	发展碳一化工前景远大	(194)
5.1	开发碳一化工的重要意义	(194)
5.2	关于小氮肥的改造问题	(194)
5.3	开发甲醇化工	(195)
5.4	关于一氧化碳的利用问题	(196)
5.5	两个重要的工艺路线	(197)
5.6	关于掺烧剂的生产问题	(197)
5.7	用合成气合成烯烃	(198)
5.8	用合成气合成精细化工产品	(198)
	参考文献	(198)
	氮的衍生物	刘理中 肖立新 柳 莉(203)
1	胺类	(203)
1.1	脂肪胺	(203)
1.2	芳香胺	(214)
2	酰胺	(220)
2.1	尼龙 66 和尼龙 1010	(220)
2.2	糖精钠	(221)
2.3	磺胺类药物	(223)
2.4	甲酰胺	(233)
2.5	N,N-二甲基甲酰胺	(234)
3	其他衍生物	(237)
3.1	氨基酸	(237)

3.2	氯化胆碱	(238)
3.3	三聚氰胺	(240)
3.4	氨基甲酸酯类杀虫剂	(241)
3.5	氰化氢、腈化物	(242)
3.6	胍和羟胺	(242)
3.7	乌洛托品	(242)
3.8	醇胺	(243)
参考文献		(244)

甲醇及其延伸产品 田改仓 叶 敏 罗会明(245)

1	甲醇	(245)
1.1	甲醇的性质	(245)
1.2	甲醇的生产方法	(246)
1.3	甲醇的生产与消费	(251)
1.4	甲醇的用途和延伸产品	(255)
1.5	几点建议	(255)
2	甲醛系列产品	(260)
2.1	甲醛	(260)
2.2	聚甲醛	(264)
2.3	脲甲醛压塑粉(电玉粉)	(267)
2.4	1,4-丁二醇	(268)
2.5	甲缩醛	(270)
2.6	小议	(271)
3	羧酸系列产品	(273)
3.1	甲酸	(273)
3.2	乙酸	(277)
3.3	乙酸酐	(281)
3.4	丙烯酸	(282)
3.5	其他以甲醇为原料的羧酸	(284)
3.6	小议	(284)

4 酯类产品	(286)
4.1 碳酸二甲酯	(286)
4.2 甲酸甲酯	(290)
4.3 磷酸三甲酯	(294)
4.4 邻苯二甲酸二甲酯	(295)
4.5 对苯二甲酸二甲酯	(296)
4.6 甲基丙烯酸酯	(298)
4.7 甲醇形成的其他酯	(300)
4.8 小议	(301)
5 甲醇燃料	(301)
5.1 国外概况	(301)
5.2 国内概况	(307)
5.3 几点建议	(308)
6 其他系列产品	(309)
6.1 从甲醇出发的醚类产品	(309)
6.2 甲氧基金属化合物	(313)
6.3 卤代甲烷	(314)
6.4 氢氰酸系列产品	(315)
6.5 脂烃基芳烃系列产品	(315)
6.6 异氰酸酯系列产品	(316)
6.7 脂肪醇系列产品	(316)
6.8 烯烃系列产品	(318)
6.9 甲醇蛋白	(318)
6.10 小议	(319)
参考文献	(319)

尿素的主要延伸产品简介

田改仓 王紫云 林家强等(323)

1 氰尿酸及其衍生物	(323)
1.1 氰尿酸	(323)

1.2	氰酸	(324)
1.3	异氰酸酯	(325)
1.4	氯化异氰尿酸及其盐	(325)
1.5	三-缩水甘油基异氰尿酸酯(简称 TGIC)	(327)
1.6	抗氧剂 3114	(328)
1.7	三聚氯氰	(330)
1.8	紫外线吸收剂三嗪-5	(331)
1.9	蜜胺	(332)
1.10	氰尿酸三聚氰胺络合物(MCA)	(333)
1.11	氰尿酸其他重要衍生物举例	(333)
2	合成材料	(334)
2.1	脲甲醛压塑粉	(334)
2.2	尿素三聚氰胺甲醛压塑粉	(334)
2.3	三聚氰胺甲醛压塑粉	(335)
2.4	三聚氰胺甲醛玻璃纤维塑料	(336)
2.5	二羟甲基二羟基乙烯脲	(337)
2.6	涂布树脂	(338)
2.7	低游离甲醛粘合剂	(338)
2.8	几种脲醛树脂胶	(339)
2.9	聚乙烯尿素加成物	(339)
3	水合肼及其衍生物	(339)
3.1	水合肼	(339)
3.2	肼	(340)
3.3	硫酸肼	(341)
3.4	盐酸氨基脲	(341)
3.5	丙酮缩氨基脲	(342)
3.6	三氮茂间二酮	(343)
3.7	偶氮二甲酰胺	(344)
3.8	肼的其他一些重要衍生物	(345)
4	尿囊素及其衍生物	(345)

4.1	尿囊素	(345)
4.2	尿囊素的重要衍生物	(346)
5	饲料和肥料	(347)
5.1	饲料添加剂缩二脲	(347)
5.2	饲料添加剂 IBDU	(348)
5.3	磷酸脲	(348)
5.4	尿素—氰氨化钙肥料	(348)
5.5	脲钙	(349)
5.6	尿素铁	(349)
5.7	尿素-甲醛肥料	(349)
5.8	尿素涂膜肥料	(349)
5.9	涂覆尿素	(349)
5.10	高强度蜜胺—尿素颗粒肥	(350)
6	其他重要的尿素衍生物	(350)
6.1	尿烷	(350)
6.2	巴比妥酸	(351)
6.3	1,3-二甲基脲	(352)
6.4	酞青蓝	(353)
6.5	偶氮二异丁腈	(354)
6.6	三油酰基钛酸异丙酯	(355)
6.7	胍	(356)
6.8	酰脲	(357)
6.9	氰基芳香族化合物	(357)
6.10	氢氰酸	(358)
6.11	氮化硼	(358)
6.12	氨基磺酸	(359)
	参考文献	(360)

对我国氮肥工业技术改造途径的探讨

田改仓 罗兴华 轩世杰

我国十分重视氮肥工业。我国化肥工业投资长期占化学工业总投资的 50%，而氮肥工业投资又占化肥工业总投资的 80%^[1①]。

建国 40 余年来，我国氮肥工业的发展十分迅速。解放前，我国只大连化工厂和永利宁化工厂有微不足道的氮肥生产。解放初，我国合成氨能力迅速达到 5.3 万吨/年；而到 1990 年末~1991 年初我国合成氨能力则已达 2522 万吨/年，1990 年产量为 2128 万吨，均名列世界第二^[1②]。

我国氮肥工业的发展大致经历了如下四个阶段^[1③]：

第一阶段为国民经济恢复时期。此阶段恢复、改造和扩建了解放前留下来的大连化工厂和永利宁化工厂的氮肥装置。

第二阶段为第一个五年计划时期。此阶段从苏联引进了吉林、兰州、太原三个中型氮肥厂。

50 年代中到 70 年代末为第三阶段。在这段时间里，我国依靠自己的技术，自力更生地建设了 50 多套中型氮肥装置。1958 年国家明确提出大、中、小氮肥厂同时并举的方针后，一千多个小氮肥厂像雨后春笋一样相继建设起来，形成了星罗棋布的布局。

70 年代初至 80 年代末（或 90 年代初），为第四阶段（时间上与上阶段有点重合）。这一时期我国从国外引进了一大批 1000tNH₃/d、1600~1700t 尿素/d 的成套装置。这些装置具有 70 年代世界先进水平。在此阶段后期，我国还自行设计、安装了川化和吴泾的大化肥厂。

现在，我国氮肥工业已步入了第五发展阶段。进行严格的技术改造和产品结构调整，增加总量，提高质量，发展多种经营，是现阶段

段的迫切任务。基于本书中尚有多篇介绍多种经营的文章,这里仅就技术改造的一些问题谈谈看法。

1 应高度重视发挥我国煤炭资源的优势

国内的原料资源状况,决定我国一直以煤为氮肥工业的主要原料。以较为有代表性的 1988 年为例,我国合成氨以煤为原料的占 65.37%,以天然气、焦炉气等为原料的占 18.84%,以油为原料的占 15.7%,以其他燃料为原料的约占 0.09%^[1①]。由于一些小氮肥厂已经或将要关、停、并、转,由于中、小氮肥厂正在进行产品结构调整,还由于近几年在建或将建的大型装置中以油、气为原料的还暂时多于以煤炭为原料的,估计这几年煤炭在氮肥原料中的比重会稍有下降。尽管如此,据权威人士预测,1995 年煤炭在合成氨原料中的比重仍将为 61.5%左右^[1②]。可见煤炭在我国氮肥原料中占有明显优势,甚至可说绝对优势。不仅如此,随着时间的推移,以煤为原料的大氮肥企业将一个个相继建立起来,煤炭所占优势还会进一步加强。

煤炭的这种优势之所以能保持和发展,是和我国的能源结构分不开的。

就世界范围而言,也是煤炭资源丰富,油、气资源不多。所以,一些西方国家正在大力开发煤气化技术,力图把一系列化工产品(包括氮肥)的原料基点转移到煤炭上来^[1③]。只有俄罗斯、中东等少数国家和地区,油、气储藏丰富,尚未感到寻找替代资源的紧迫性。

我国油、气资源与煤炭资源相比就更显得悬殊了。国内已发现的石油储量仅为世界可采储量的 2.4%,原油开采仅为原苏联的 1/6。我国已发现的天然气储量更少,仅为世界可采储量的 1%。同时我国却是一个燃料需求大国,而且需求量正在迅速增长,消费胃口方兴未艾。汽油、柴油、天然气等,均供不应求。另一方面,石油、天然气又是很好的化工原料,一系列高价值化工产品,都是用石

油、天然气生产的。作为这些产品的原料,石油、天然气更显供不应求。在这种情况下,即使再发现一大批油、气田,也不会有很多油、气资源用于合成氨。与此成对照的是,我国煤炭资源十分丰富。仅保有储量就有 7650 亿吨,预计可采 500 年以上^[1②]。再加上远景储量,就更可观了。目前,我国年产煤已超过了 10 亿吨,已成为世界上数一数二的产煤大国。所以,煤才是我国氮肥工业的当家原料,也只有煤才能当起这个家。

煤炭之所以能在我国氮肥工业原料中保持和发展其绝对优势,还在于它用于合成氨生产时运转费用低。也就是说,若发挥得当,用煤炭作合成氨原料,经济上颇为合理。美国伊斯曼柯达公司和 TVA 国家化肥开发中心通过实验和生产实践得出的结论是,以煤、渣油和天然气制合成气时,煤的运转费用最低^[1②]。用这三种原料制合成气的总成本比较为:若以煤制合成气的成本为 1,则渣油和天然气制合成气的成本分别为 1.28 和 1.6。其有关数据对比见表 1。

表 1 伊斯曼柯达公司用三种原料制合成气的费用比^[1②]

对比项目	煤	渣油	天然气
建设费比	1.3	1.2	0.8
运转费比	1.2	2.0	3.2
总费用比	2.5	3.2	4

日本的宇部兴产株式会社,将本来以油为原料的 1250tNH₃/d 制氨装置已改为烧煤。长期运行的结果表明:以油为原料时氨成本构成中油占 82%,而以煤为原料时原料成本只占氨成本的 32%。这样,即

使加上高额投资的 12% 作每年的折旧费,即使从美国进口煤炭,以煤为原料的成本仍比以油为原料低 20%^[1②]。

以上是美、日两国的有关情况。他们那里的油、气价格很高,煤的优势更显得突出。就是按我国现在的原料价格计,以煤为原料制氨的车间成本,虽比用天然气高,但远比用渣油低(见表 2)。

表 2 三种不同原料合成氨的车间成本比较^[(1)(2)](以吨氨计)

原 料	煤[热值 26,693 MJ/kg (6440Kcal/Kg)]	减 压 渣 油	天 然 气
规 模	1000t/d	1000t/d	1000t/d
工 艺	德士古 6.5MPa 气化、低温甲醇洗、氮洗净化、14MPa 合成、径向合成塔	德士古 8.7MPa 气化、低温甲醇洗、氮洗净化、14MPa 合成、径向合成塔	3.6MPa 蒸汽转化、深冷净化、燃气透平空压机、14MPa 合成 (Braun 工艺)
成本估算	单耗 单价、元 总价、元	单耗 单价、元 总价、元	单耗 单价、元 总价、元
(1)原料及公用工程			
原、燃料	1.38t 100.00 138.00	0.677t 470.00 318.20	922 m ³ (V _n) 0.31 285.8
煤添加剂	2.78 kg 3.00 8.28	1.00 kg 0.55 0.55	
化学药品		15.00	7.50
冷却水	397 m ³ 0.08 31.76	260.87 m ³ 0.08 20.87	187 m ³ 0.08 14.19
脱盐水	1.68 m ³ 1.50 2.52	1.2 m ³ 1.50 1.80	4.4 m ³ 1.50 6.60
电力	139.3 kW·h 0.12 16.72	90.24 kW·h 0.12 10.80	28.2 kW·h 0.12 3.38
蒸汽	2.65 t 20.00 53.00	1.11 t 20.00 22.20	
(2)副产品回收			
硫 黄	22.22 kg 1.00 -22.22		回收中低 压汽 1.9 t 20.00 -38.00
燃料气	200 m ³ (V _n) 0.06 -12.00		
(3)车间经费 (折旧及维修)	466.60	390.00	238.3
(4)工人工资及附加	1.50	1.20	1.00
(5)车间成本	699.55	780.60	519.5

注:计算是按 1992 年初估算投资及原料价格进行的。