

石油化工工人技术培训教材

合成氨生产工艺学

(中级本)

金陵石化公司化肥厂 黄德明 编



烃加工出版社

81.39
543

石油化工工人技术培训教材

合成氨生产工艺学

(中级本)

金陵石化公司化肥厂 黄德明 编

烃 加 工 出 版 社

石油化工工人技术培训教材
合成氨生产工艺学
(中级本)

金陵石化公司化肥厂 黄德明 编

*

烃加工出版社出版

北京密云华都印刷厂排版印刷

新华书店北京发行所发行

*

787×1092毫米 32开本 17印张 2插页 387千字 印数1—4,000

1989年9月北京第1版 1989年9月北京第1次印刷

ISBN 7-80043-064-2/TQ·051 定价: 6.90元

内 容 提 要

本书是中国石化总公司统一组织编写的石油化工工人技术培训教材中的一种。全书理论结合实际,详细、系统地讲解了大型合成氨厂从脱硫、转化、变换、酸性气体脱除、合成气最终净化、压缩、氨合成到余热回收和环保安全的整个生产工艺过程和有关的主要设备。在内容上,本书侧重于以天然气和石脑油为原料的蒸汽催化转化-热法净化流程,同时对渣油的部分氧化-冷法净化流程也作了简要的叙述。

本书可供大型合成氨厂的生产工人作中级教材,也可供化工技校及中专有关专业学生参阅。

编 者 的 话

本教材是根据1984年中国石化总公司人事部教育处制定的中国石化总公司石油化工工人技术培训课程的教学大纲和培训教材的编写提纲编写的，并经1986年12月中国石化总公司人事部组织的审定会审定通过。

目前，国内已投产的大型合成氨厂共有16套（还有两套即将投产），它们在原燃料种类、工艺流程及设备等方面都各具特点，还有较大差别。编者在努力搜集各类大型氨厂有关资料的基础上，力求使本教材的内容能兼顾国内不同类型的氨厂，并期望本教材对国内大型氨厂投产十年来、在生产技术和主要经验，有一个较为科学的认识和反映。限于编者的水平，以及资料、时间方面的限制，本教材对各类氨厂的叙述，仍难免繁简不一，顾此失彼。本书侧重于以天然气和石脑油为原料、蒸汽催化转化-热法净化流程，而渣油部分氧化-冷法净化流程则稍简。而以煤为原料的大型氨厂，由于教学大纲未作要求以及国内尚未积累较多的生产经验（国内唯一的一套以煤为原料的大型氨厂还刚投产）等原因，而基本未涉及。本教材在内容深度上力求适应国内大型氨厂中级操作工的理论水平和技术水平，并和应知、应会的内容有机地联系在一起。本教材的疏漏和错误之处恐难避免，热忱期望得到国内从事合成氨生产的工人、干部和工程技术人员批评指正。

本教材在编写过程中得到了中国石化总公司人事部培训处、金陵石化公司化肥厂的各级领导，特别是金陵石化公司

41114

化肥厂职工培训中心的领导和有关同志的关心和支持；另外，在1986年12月的审稿会议上，广州石化总厂化肥厂的许泮生同志，齐鲁石化公司的张媛同志、兰州石化公司的蒋兆京同志、大庆化肥厂的徐继民同志、浙江石化总厂化肥厂的王弘刚同志等，对本教材提出了许多宝贵意见和修改建议，编者谨对他们以及关心本教材编写的所有同志表示衷心的感谢。

本教材在编写过程中，参考了国内外有关合成氨工业的文献资料，并在书末列出了参考资料目录。

1987.8于北京

目 录

概论.....	(1)
第一节 合成氨工业在国民经济中的地位和大型合成氨厂的特点.....	(1)
第二节 大型合成氨厂的原燃料.....	(3)
一、气态烃.....	(4)
二、液态烃.....	(4)
第三节 大型氨厂的工艺流程.....	(12)
第一章 脱硫.....	(23)
第一节 硫化物的种类和性质.....	(23)
一、硫化物的分类.....	(24)
二、硫化物的性质.....	(24)
第二节 脱硫方法的选择.....	(25)
一、脱硫方法的分类.....	(25)
二、脱硫方法的选择.....	(26)
第三节 有机硫的加氢转化.....	(28)
一、加氢转化反应原理.....	(28)
二、有机硫加氢转化的影响因素.....	(30)
三、加氢转化触媒.....	(34)
四、操作控制和事故处理.....	(35)
第四节 硫化物的脱除.....	(40)
一、一乙醇胺脱硫.....	(40)
二、物理汽提法脱硫.....	(50)
三、氧化锌法脱硫.....	(53)

四、脱硫系统的操作控制.....	(59)
第五节 其他杂质的脱除.....	(63)
第二章 转化.....	(67)
第一节 烃类蒸汽催化转化.....	(67)
一、烃类蒸汽转化反应及其平衡.....	(68)
二、烃类蒸汽转化的影响因素.....	(70)
三、二段转化.....	(83)
第二节 烃类蒸汽转化触媒.....	(88)
一、转化触媒的性能和组成.....	(89)
二、触媒的中毒和结碳.....	(93)
三、触媒的还原和氧化.....	(109)
四、二段转化触媒.....	(112)
第三节 烃类蒸汽转化设备.....	(113)
一、一段转化炉.....	(113)
二、二段转化炉.....	(127)
第四节 转化炉的操作、维护和管理.....	(131)
一、系统负荷的调节控制.....	(132)
二、转化炉的温度调节.....	(134)
第五节 渣油部分氧化.....	(148)
一、空气分离.....	(149)
二、渣油气化.....	(162)
三、工艺流程、主要设备及操作控制.....	(175)
第三章 变换.....	(191)
第一节 变换反应原理及变换率.....	(191)
第二节 影响变换反应的因素和工艺条件的 选择.....	(196)

一、温度	(196)
二、压力	(199)
三、水气比	(199)
四、触媒用量和空速	(201)
第三节 变换触媒	(202)
一、铁铬系高温变换触媒	(203)
二、铜锌系低温变换触媒	(214)
三、钴钼系耐硫变换触媒	(223)
四、触媒的钝化和卸出	(226)
五、最终变换率和触媒活性评定	(227)
第四节 变换工艺流程和操作	(232)
第四章 酸性气体的脱除	(236)
第一节 活化热碳酸钾法	(237)
一、活化热碳酸钾法脱碳机理	(238)
二、工艺条件的选择	(242)
三、系统的腐蚀与缓蚀	(260)
四、溶液的起泡和消泡	(269)
五、工艺流程、主要设备和操作控制	(273)
六、热钾碱法脱碳工艺的发展	(302)
第二节 低温甲醇法	(307)
一、甲醇的性质及低温甲醇法的特点	(307)
二、低温甲醇法的原理和影响因素	(309)
三、工艺流程、主要设备及操作	(314)
四、硫的回收	(321)
第五章 合成气的最终净化	(332)
第一节 甲烷化法	(333)

一、甲烷化反应及其平衡·····	(333)
二、影响甲烷化反应的因素·····	(335)
三、甲烷化触媒·····	(336)
四、工艺流程及操作控制·····	(342)
第二节 液氮洗涤法·····	(344)
一、液氮洗涤法的基本原理·····	(345)
二、工艺流程、设备和操作·····	(347)
第六章 气体的压缩·····	(352)
第一节 蒸汽透平·····	(353)
一、蒸汽透平的工作原理及其结构·····	(353)
二、蒸汽透平的转速调节·····	(357)
三、水蒸气的性质与透平的效率·····	(362)
第二节 离心式压缩机·····	(373)
一、离心式压缩机的工作原理和结构·····	(373)
二、气体的压缩功和离心式压缩机的效率·····	(376)
三、离心压缩机的调节和喘振·····	(382)
四、蒸气透平——离心压缩机机组的操作·····	(393)
第七章 氨的合成·····	(400)
第一节 氨的合成·····	(400)
一、反应原理和反应平衡·····	(400)
二、氨合成工艺条件的选择·····	(402)
三、氨合成触媒·····	(418)
四、工艺流程和操作控制·····	(431)
五、合成塔·····	(440)
第二节 分离和冷冻·····	(446)
一、氨的分离·····	(447)

二、冷冻.....	(449)
三、弛放气的回收.....	(452)
第八章 余热回收.....	(465)
第一节 废热锅炉安全运行的影响因素.....	(468)
一、锅炉的传热和水循环.....	(468)
二、废热锅炉安全运行的影响因素.....	(472)
第二节 废热锅炉的结构形式.....	(486)
一、U型管式废热锅炉.....	(487)
二、双套管式废热锅炉.....	(493)
第三节 高压汽包.....	(500)
一、汽包的作用.....	(501)
二、蒸汽质量标准.....	(501)
三、排污.....	(502)
四、高压汽包的维护.....	(503)
五、汽包液位控制.....	(504)
第九章 安全生产和环境保护.....	(507)
第一节 安全生产和环境保护的方针和意义.....	(507)
第二节 大型氨厂安全生产和环保工作的任务.....	(509)
一、防火、防爆和防毒.....	(509)
二、防尘.....	(511)
三、噪声.....	(511)
四、氨厂的环境保护.....	(515)
附录 催化剂和气固相催化反应基本知识.....	(519)
参考文献.....	(530)

概 论

第一节 合成氨工业在国民经济中的地位和大型合成氨厂的特点

合成氨工业是基础化学工业的重要组成部分，在国民经济中占有相当重要的位置。氨是化学工业的重要原料之一，具有十分广泛的用途。

首先，氨是氮素肥料工业的主要原料（液氨和氨水可直接用作液态氮肥）。用氨作原料可生产多种氮素肥料，如尿素、硫酸铵、硝酸铵、碳酸氢铵等。氨还可以和含有磷、钾等成分的原料制成氮磷钾高效复合或混合肥料。大家知道，化肥是农业之宝，农田施用化肥之后可大幅度地提高农作物的产量，因此，合成氨工业对加速农业生产的发展具有重要意义。

其次，硝酸是由氨氧化制得的，硝酸和氨反应制得的硝酸铵，不仅是一种很好的化学肥料，而且又是一种广泛使用的安全炸药，可用于开发矿山、修筑隧道等。硝酸是炸药工业的基本原料，用硝酸可生产出各种硝基炸药，对国防工业的发展有重要意义。

另外，氨在其他工业部门也有着广泛的用途，它是某些工业部门的重要原料，例如氨被广泛地用在合成纤维工业、塑料工业以及医药工业中。以氨加工成的胺和磺胺是上述工业的重要原料。

除此之外，在制碱、橡胶、机械加工等工业部门中，也

要使用氨或氨的衍生物。在食品工业中，氨是一种可靠、常用的冷冻剂。

合成氨工业从本世纪初诞生至今，几十年来发展很快，在原燃料路线、设备、工艺流程、仪表自动化诸方面都有了很大的变化和发展，技术水平不断提高，装置的规模也由小到大。六十年代开始的合成氨厂大型化是其发展史上的重大改革和进步。所谓大型化，一般是指氨日产量超过600吨，即年产量在20万吨以上。目前国外特大型氨厂的日产量已超过1500吨。

解放前我国的合成氨工业十分落后，解放后的三十多年中有了飞速的发展，现在中小型氨厂在全国星罗棋布，合成氨厂的设备和各种催化剂基本上都能自己生产。特别是七十年代中期以来，先后建成了16套现代化的大型氨厂（现在还有几套大型氨厂正在建设中），使我国的合成氨工业进入了一个崭新的阶段，技术水平也有了很大的提高和突破。

现代化的大型氨厂与传统的中小型厂相比，具有明显的特点和优势，主要有以下几点：

① 大型氨厂规模大，产量高，而其相对投资省，占地少。国内大型氨厂都是与尿素厂组成联合企业，原料和产品数量都相当大，因此，从原料的供应到产品的销售必须彼此协调配合，以收到最大的经济效益。

② 能量利用率高。大型氨厂都有一套完整的热回收系统，采用比较先进的“集中回收”方法，将全装置各部分的余热，分等分级预热锅炉给水和产生高压蒸汽，用余热副产的蒸汽作为驱动全厂大部分机泵的主动动力源，因此，热能利用率高，产品氨的单位能耗比中小型厂低得多。

③ 大型氨厂设备大多是单系列，即单炉、单塔、单机等，只有少数而且是小功率的机泵才有备用台，因此，大大节省了基建投资，缩小了占地面积，简化了操作。大型氨厂的各个工序构成一个整体，而不是象中小型厂分成几个相对独立的车间或工段，因此任何一个局部，甚至看起来不那么重要的部件发生故障，都可能影响全局，这就对大型氨厂的操作、维修和管理都提出了更高的要求。

④ 自动化程度比较高，全厂的主要控制点都集中到中央控制室，并设有一整套安全联锁系统，以保证装置安全平稳地运行。最近已有几家厂采用微型计算机进行工艺操作和调节，自动控制水平有了明显的提高。

另外，大型氨厂还有一个明显的特点，即全装置的大型机泵基本上都由蒸汽透平驱动，因而用电量远低于传统的中小型厂，与此同时采用高速旋转的离心式压缩机代替往复式压缩机。离心式压缩机转速高，打气量大，占地面积小，易损部件少，检修方便，维修费用省。

第二节 大型合成氨厂的原燃料

五十年代以前，合成氨厂的主要原燃料是焦炭和煤。五十年代以后，由于天然气的大量开采和石油工业的迅速发展，而以天然气、轻质油为原料制氨比以煤炭为原料具有明显的优越性，因此，合成氨工业的原燃料从固态的煤炭逐渐向气液态的碳氢化合物转移。据资料介绍，原燃料不同，氨厂的经济性也不同，无论从基建投资还是从产品氨的相对能耗来看，都是以煤为原料最大，以天然气为原料最少，其顺序为煤>重油>石脑油>天然气。但七十年代以来，由于天

然气和石油价格不断上涨，合成氨生产面临原燃料短缺、成本激增的困难局面，于是以煤为原料制氨又重新引起人们的重视，一批以煤为原料的大型氨厂已先后投产，我国以煤为原料的大型氨厂也已建成。

煤的主要成分是碳，而天然气、石脑油以及重油则都是多种碳氢化合物——烃类的混合物。下面简单介绍大型氨厂的主要原燃料——气态烃和液态烃。

一、气态烃

作为大型氨厂原燃料的气态烃，一般为天然气或油田伴生气。天然气是聚集在地层中以甲烷为主要成分的气体；油田伴生气是油田地区与原油伴生的、也是以甲烷为主要成分的气体。两种气态烃除主要成分为甲烷以外，还含有少量其他低级烃如乙烷、丙烷、丁烷等，即气态烃实际上是低级烃的混合物。除此之外，还含有少量氮气、氢气、二氧化碳和硫化物等非烃物质，其含量一般都在10%以下。天然气中含甲烷在90%以上，非甲烷烃类含量在3%以下，称为“干气”；含非甲烷烃类较多的天然气称为“湿气”，湿气在常温常压下可以部分液化，称为液化天然气。油田伴生气一般属于湿气，天然气和油田伴生气的组成因产地不同而不同。

二、液态烃

1. 石脑油

轻油是石油加工产品中的一大类，其主要成分通常是 $C_4 \sim C_{12}$ 的烃类混合物，沸点范围约在 48°C 至 240°C 之间。作为合成氨原料的轻油一般是指直馏汽油，是原油经常减压分馏出的轻馏分，又称为石脑油，其组成与原油产地有关，而随炼油厂馏分切割范围的不同而不同。石脑油中烯烃含量

一般较低，通常都在1%以下，芳烃含量变化较大，其范围约在5%~20%，碳原子数一般为7~10，氢与碳的原子比约为1.7~2.2，比重在0.75左右，含硫量与原油产地有关，通常约在0.02%~0.05%（重）。

2. 重油和渣油

根据炼制方法的不同，重油可分为常压重油、减压重油、裂化重油或它们的混合物。常压重油是原油在常压下蒸馏的残余物，馏分范围在350°C以上；减压重油是指常压重油在减压下进行再蒸馏的残余油，减压重油又称减压渣油，它比常压重油的分子量更大，沸点更高，馏分范围在525°C以上；裂化重油是指将减压馏分进行热裂化或催化裂化加工，蒸馏出汽油、润滑油等产品后的残余油，裂化重油又称裂化渣油。习惯上把重油和渣油统称为重油。重油的比重一般在0.86~0.98，比重随温度升高而降低；重油中的硫化物含量较多，重油的灰分绝大部分是溶解在原油中的金属盐类和其他一些机械杂质。

本书在以后各章有关工艺原理和工艺计算叙述中，将涉及到烃类的一些物化参数，在此有必要预先作一些简单介绍。

(1) 热值

单位烃类完全燃烧时所放出的热量称为该烃类的热值，其单位为[kJ/kg]或(kJ/标m³)。如果燃烧产生的水蒸气凝结为液态水，包括冷凝热在内的热值称为高热值；如果燃烧产生的水为气态，不包括冷凝热在内的热值称为低热值。合成氨厂在计算能耗时，因原燃料烃类的组成不一样，如以体积或重量作计量单位，则没有统一的标准，在数值上将出

现很大偏差，而使用烃类的热值作为原燃料消耗的计量单位就显得更为合适。

气态烃和液态烃都是各种碳氢化合物的混合物，计算烃类的热值时，可由各纯组分的热值相加和而得，烃类各种纯组分的热值数据见表0-1。

表 0-1 可燃气体的热值(kJ/标m³)

气 体	高热值	低热值	气 体	高热值	低热值
CH ₄	39754	35818	iC ₄ H ₁₀	128284	118445
C ₂ H ₆	69685	63782	nC ₅ H ₁₂	157968	146161
C ₂ H ₄	57912	55894	iC ₅ H ₁₂	157591	145784
C ₃ H ₈	87085	81224	H ₂	12770	10802
C ₃ H ₆	99177	91306	CO	12644	12644
C ₄ H ₁₀	115137	107601	NH ₃	17103	14151
nC ₄ H ₁₀	128589	118752	H ₂ S	25121	23153

以原燃料烃的低热值计量的合成氨单位能耗，基本上能显示出生产的能耗水平，提供了分析比较的基本符合实际的标准和基础。但也应该指出，各种烃类的热值与其产生氨合成的原料气之一——氢气的能力并不完全成比例，因此，用热值来衡量和比较能耗水平也不是完全合理的。

〔例1〕混合气的组成如下（%体）：

CH ₄	3.65	异C ₄ H ₁₀	2.25
C ₂ H ₆	1.82	正C ₄ H ₁₀	16.25
C ₂ H ₄	2.36	H ₂	26.4
C ₃ H ₈	9.98	异C ₅ H ₁₂	0.36