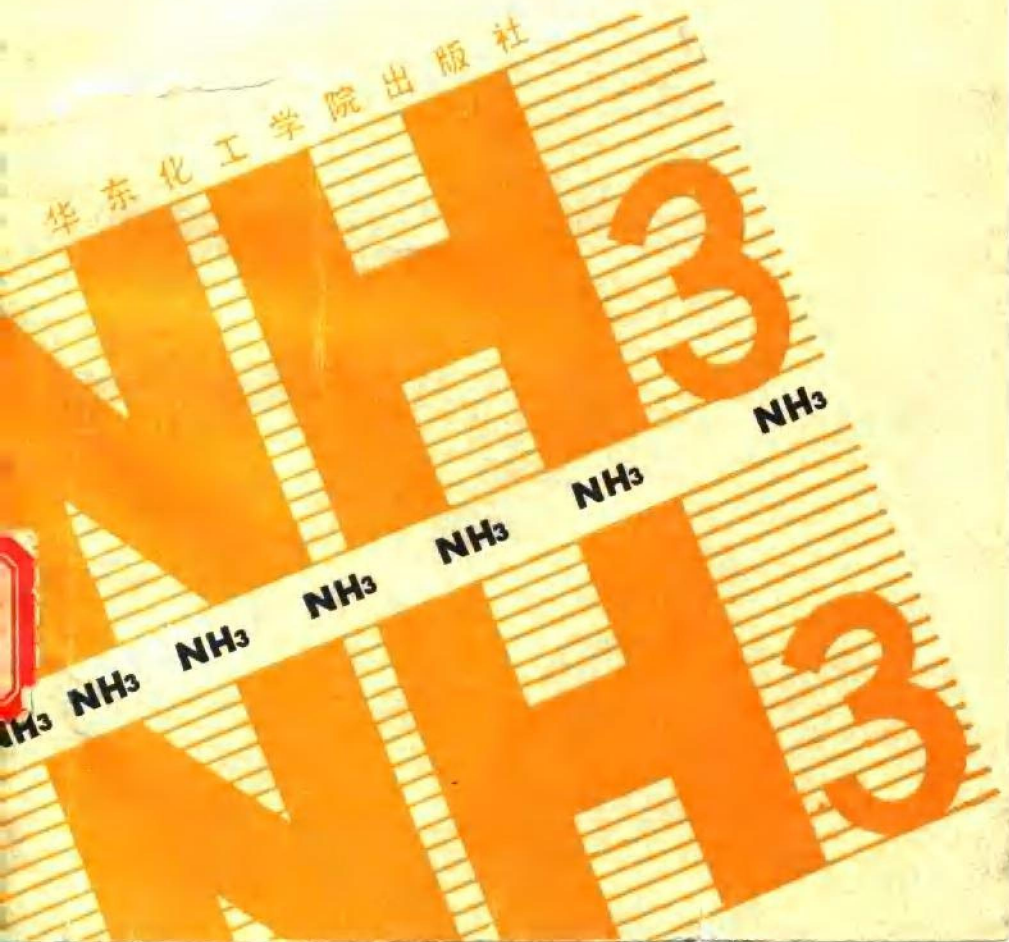


合成氨工艺 与节能

张成芳 编

华东化工学院出版社



合成氨工艺与节能

张成芳 编

华东化工学院出版社

前 言

鉴于当今世界能源紧缺和价格不断上涨，合成氨工业的节能降耗已成为当务之急。

有关合成氨工艺方面的书籍虽然已有不少，但是，其中不少已不能与当前形势相适应；有的仅介绍一种原料或一种规模氨厂生产流程、设备和操作细节；有的则局限于一般生产方法的介绍，缺乏对过程进行深入的分析。因此，客观上需要一本反映节能形势下工艺分析的书籍。

本书的编写旨在从工艺分析角度出发，阐明工艺原理及其本质，论述流程、设备和生产操作的关键，指明工厂节能降耗的方向和途径。本书收集了国内外直至1986年的合成氨工艺技术的新进展，引注了大量近代文献，同时书中还融进了作者在合成氨工艺方面的实践经验。为适应高等学校专业课教学的需要，编写中力求加强工艺分析，注重联系基础理论并加以应用，以利于培养工艺分析能力。每章末附有若干习题，以供工艺计算练习之用。

本书分原料气制取、净化、氨合成与工厂节能三篇。为了结合我国国情，兼顾到大、中、小不同类型氨厂的情况，在内容选择上加强了煤气化制取原料气的部分，并力争在节能降耗方面均有一定的参考价值。

初稿编成后，一方面在华东化工学院作专业课教材试用，一方面分送大连工学院、成都科技大学、郑州工学院、河北化工学院等十多所高等院校的有关任课教师征求意见。在本院向仰之副教授和本人试用两届的基础上，结合各校教师的意见，对书稿进行了修改，由华东化工学院出版社出版。

本书的编写得到了华东化工学院无机化工研究室全体人员的帮助和支持，尤其是得到了钦淑均副教授的全面协助。向仰之副教授对全书提出了许多宝贵意见，并编写了习题题解（另行印刷），

特此致谢。

本书承成都科技大学江礼科副教授审阅,表示感谢。

本书可作高等院校无机化工专业教材,也可供从事合成氨工艺开发、设计和大、中、小氨厂的工程技术人员参考之用。

编 者

1986年9月20日

目 录

0 绪论	(1)
0.0.1 世界合成氨发展史	(1)
0.0.2 我国合成氨工业发展情况	(6)
0.0.3 合成氨典型总流程	(8)
0.0.4 理论能耗、功耗和实际消耗	(10)
0.0.5 合成氨工艺的特点	(12)

第一篇 原料气的制取

1 煤气化法	(16)
1.1 煤气化过程的原理	(18)
1.1.1 煤的干燥	(18)
1.1.2 煤的加热分解	(18)
1.1.3 炭与氧的反应	(21)
1.1.4 炭与蒸汽反应	(24)
1.1.5 炭与二氧化碳反应	(32)
1.1.6 炭与氢反应	(35)
1.2 煤气化的工业方法	(37)
1.2.1 气化剂和供热方式	(38)
1.2.2 床层形式和煤的品性	(39)
1.2.3 煤的灰熔点和出渣形态	(41)
1.2.4 煤的加料方式	(42)
1.2.5 气化炉主要形式及其特征	(42)
1.3 间歇式造气炉的生产过程	(51)
1.3.1 间歇式气化工作循环	(51)
1.3.2 合适的制气条件	(53)
1.3.3 工艺流程和设备	(60)
1.4 间歇式造气炉原料煤消耗分析	(63)
1.4.1 造气炉的理想热平衡	(64)
1.4.2 真实造气炉的热平衡	(65)

1.4.3	灰渣残炭损失和消耗计算公式	(67)
1.4.4	造气炉各项显热损失	(67)
1.4.5	消耗分析举例	(68)
	习题	(70)
	参考文献	(72)
2	烃类蒸汽转化法	(74)
2.1	烃类蒸汽转化的反应概要	(76)
2.2	烃类蒸汽转化反应的平衡	(77)
2.2.1	甲烷蒸汽转化反应的平衡	(78)
2.2.2	低碳烃的蒸汽转化平衡	(82)
2.2.3	烃类蒸汽转化析碳热力学	(84)
2.3	甲烷蒸汽转化的速率	(87)
2.3.1	反应机理和动力学方程	(87)
2.3.2	宏观影响和过程描述	(93)
2.3.3	平衡温距的应用	(95)
2.4	甲烷转化过程析碳及其防止	(96)
2.5	石脑油蒸汽转化	(101)
2.5.1	石脑油蒸汽转化机理和动力学	(101)
2.5.2	石脑油转化过程析碳的防止	(103)
2.6	二段转化的过程	(104)
2.7	烃类蒸汽转化催化剂	(105)
2.7.1	催化剂的活性组分	(106)
2.7.2	载体和助催化剂	(107)
2.7.3	一段和二段转化催化剂	(108)
2.7.4	催化剂的制备和还原	(110)
2.7.5	转化催化剂的中毒	(111)
2.8	工艺流程和设备	(112)
2.8.1	天然气蒸汽转化的工艺流程	(112)
2.8.2	石脑油蒸汽转化工艺流程	(114)
2.8.3	一段转化炉	(115)
2.8.4	二段转化炉	(122)
2.9	烃类蒸汽转化的工艺条件	(125)
2.9.1	压力	(125)

2.9.2	温度	(126)
2.9.3	水碳比	(126)
2.9.4	空间速度	(127)
2.10	烃类蒸汽转化的节能	(128)
2.10.1	增设燃烧空气预热器降低排烟温度	(129)
2.10.2	采用低水碳比操作	(129)
2.10.3	二段炉添加过量空气	(130)
2.10.4	采用热交换型转化炉	(130)
2.10.5	回收低温热量饱和天然气	(133)
	习题	(133)
	参考文献	(136)
3	重油部分氧化法	(138)
3.1	重油部分氧化总体反应	(139)
3.2	反应的平衡	(140)
3.3	反应过程和速率	(143)
3.4	重油气化的生产条件	(144)
3.5	工艺流程	(149)
3.5.1	激冷流程	(149)
3.5.2	废热锅炉流程	(150)
3.5.3	炭黑的回收利用	(152)
3.6	主要设备	(155)
3.6.1	喷嘴	(155)
3.6.2	气化炉	(158)
3.6.3	文氏管洗涤器和萃取器	(161)
	习题	(162)
	参考文献	(164)

第二篇 原料气净化

4	脱硫	(166)
4.1	干法脱硫	(166)
4.1.1	活性炭法	(167)
4.1.2	有机硫加氢转化	(168)
4.1.3	氧化锌法	(169)

4.2	湿法脱硫	(173)
4.2.1	氧化法催化剂的选择	(174)
4.2.2	常用的湿法氧化法脱硫	(175)
4.2.3	湿法氧化法脱硫典型流程	(180)
4.3	脱硫方法的选择	(181)
	习题	(183)
	参考文献	(184)
5	一氧化碳的变换	(185)
5.1	变换反应平衡	(185)
5.2	变换催化剂	(189)
5.2.1	铁铬催化剂	(189)
5.2.2	铜基低变催化剂	(195)
5.2.3	钴钼耐硫催化剂	(197)
5.3	变换反应温升和分段	(199)
5.4	反应速率和反应条件	(201)
5.4.1	动力学方程	(201)
5.4.2	孔扩散的影响	(204)
5.4.3	活性系数和催化剂用量	(206)
5.4.4	反应条件	(207)
5.5	流程和热能回收	(212)
5.5.1	大型氨厂中变串低变流程	(212)
5.5.2	多段中变流程	(213)
5.6	变换的节能	(217)
5.6.1	烃类转化大型氨厂的节能	(217)
5.6.2	多段中变的节能	(218)
	习题	(221)
	参考文献	(223)
6	二氧化碳的脱除	(224)
6.1	二氧化碳吸收分离综述	(225)
6.1.1	分离过程热力学剖析	(225)
6.1.2	二氧化碳的生产需求	(227)
6.1.3	物理与化学吸收法的比较	(228)
6.2	物理吸收分离法	(232)

6.2.1	常温吸收剂的特性	(232)
6.2.2	常温吸收法的流程	(233)
6.2.3	低温甲醇洗	(235)
6.3	化学吸收分离法	(241)
6.3.1	热碳酸钾法脱除二氧化碳	(242)
6.3.2	MDEA法脱除二氧化碳	(259)
6.4	生成产品脱碳法	(262)
6.4.1	联产碳铵法	(262)
6.4.2	联产纯碱法	(265)
6.5	脱碳方法的选择	(267)
	习题	(268)
	参考文献	(271)
7	原料气的精炼	(273)
7.1	铜氨液洗涤法	(274)
7.1.1	铜液的组成	(274)
7.1.2	铜液吸收反应	(277)
7.1.3	铜氨液吸收一氧化碳	(278)
7.1.4	铜液的再生和还原	(281)
7.2	甲烷化法	(285)
7.2.1	甲烷化反应和平衡	(285)
7.2.2	甲烷化催化剂	(287)
7.2.3	甲烷化反应机理和速率	(289)
7.2.4	工艺与流程	(295)
7.3	深冷分离法	(296)
7.3.1	液氮洗涤一氧化碳法	(297)
7.3.2	深冷脱除过量氮	(301)
7.4	分子筛变压吸附法	(304)
	习题	(305)
	参考文献	(307)

第三篇 合成氨与工厂节能

8	氨的合成	(308)
8.1	氨合成热力学	(308)

8.1.1	反应平衡常数	(308)
8.1.2	反应平衡组成	(310)
8.1.3	反应的热效应	(313)
8.2	氨合成催化剂	(313)
8.2.1	化学组成和结构	(313)
8.2.2	催化剂的还原	(316)
8.2.3	催化剂活性的保持	(321)
8.3	氨合成反应动力学	(322)
8.3.1	本征动力学	(322)
8.3.2	宏观影响因素	(325)
8.4	氨合成塔	(328)
8.4.1	最佳温度及床层降温型式	(328)
8.4.2	轴向流动和径向流动	(330)
8.4.3	几种典型氨合成塔	(332)
8.4.4	氨合成塔的结构特点	(340)
8.5	氨的分离	(342)
8.6	氨合成工艺流程	(344)
8.6.1	早期氨合成的流程	(344)
8.6.2	氨合成反应热的回收	(346)
8.6.3	常见的氨合成工艺流程	(350)
8.7	工艺条件的选择	(354)
8.7.1	压力	(354)
8.7.2	温度	(355)
8.7.3	空间速度	(356)
8.7.4	循环气氢氮比	(357)
8.7.5	循环气惰性气含量	(358)
8.7.6	进塔氨含量	(358)
8.8	排放气的回收处理	(358)
8.8.1	深冷分离法	(359)
8.8.2	中空纤维分离法	(359)
8.8.3	变压吸附法	(361)
8.9	基本物料和热量衡算	(362)
8.9.1	物料衡算	(362)

8.9.2 热量衡算.....	(366)
习题.....	(367)
参考文献.....	(369)
9 合成氨厂的节能	(370)
9.1 大型氨厂的节能	(370)
9.1.1 大型氨厂的生产现状.....	(370)
9.1.2 大型氨厂的能耗分析.....	(371)
9.1.3 大型氨厂的节能改造措施.....	(377)
9.2 中小型氨厂的节能	(378)
9.2.1 降低两煤消耗.....	(379)
9.2.2 降低电耗问题.....	(382)
参考文献.....	(384)
附录	(385)
附表1 简单气体的统一基本焓和热容	(385)
附表2 碳氢化合物的统一基准焓	(388)
附表3 气体在 25~t°C之间的平均摩尔热容	(389)
附表4 各种单位换算	(390)
习题参考答案.....	(391)

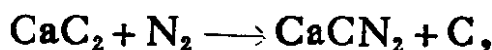
0 绪 论

氮是植物的三大营养元素之一。大多数植物不能直接吸收存在于空气中的游离氮,只有当氮与其他元素化合以后,才能被植物所吸收利用。这种使空气中游离态氮转变成化合态氮的过程,称之为“固定氮”。

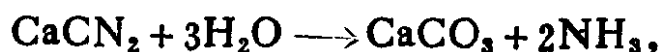
很早以前,人们就已在探求廉价的固定氮的方法。曾经有电弧法、氰氨法,后来发展了合成氨法。

电弧法系指将空气中的氮和氧在电弧高温下进行化合的过程。由于此化合反应强烈吸热,从而只能在极高温度的电弧中才得以进行。而且为了防止慢速降温过程中氧化氮的逆分解,需将反应后的高温气体急速冷却。这些问题都导致了电弧法能耗极高(700 GJ/t 氮),从而逐渐被淘汰。

氰氨法系利用电石的氮化反应而使氮得以固定,其反应为



所得碳氮化钙为良好的肥料,它水解后方能获得氨,其反应为



但此法的电石由电炉法制造,能耗达 153 GJ/t 氮,也不够经济。

自从 1913 年在工业上实现氨的合成以后,由于每吨氮的能耗较低,氨合成法发展很快。本世纪 30 年代以后,合成氨法已成为固定氮的主要方法。目前,氨合成法固定氮的能耗已降至 40 GJ/t 氮左右。

0.0.1 世界合成氨发展史

合成氨工业自诞生起经历了发明阶段、推广阶段、原料结构变迁阶段、大型化阶段和节能降耗阶段。

A 发明阶段(1901~1918年)

1901年,吕·查得利(Le Chatelier)在法国采用高压、高温合成了氨,虽然最终发生了爆炸,但开创了高压合成氨的试探。随后,哈伯(Fritz Haber)和奈恩斯特(Walter Nernst)从化学热力学上研究了高压合成氨的氨得率,并在压力下采用催化剂进行氨合成的试验。

1909年,哈伯用铁催化剂,在17.5~20.0 MPa和500~600°C下获得了6%氨。这一成就成为氨合成从实验室到形成工业化方法的一个转折点。

即使在高温高压条件下,氢氮混合气每次通过反应器也只是一小部分被转化为氨,因此,哈伯提出氨合成生产工艺为:(1)采用循环流程;(2)气体中氨的分离采用成品液氨蒸发冷却冷凝而实现;(3)用离开反应器的热气体来预热,以使反应气体达到反应温度。在机械工程师伯希(Bosch)的协助下,建成80g/h的合成氨试验装置。

1911年,米塔希(Mittasch)研究成功以铁为活性组分的合成氨催化剂。这种催化剂比铁催化剂价廉,活性高且非常耐用。

1912年在德国奥堡(Oppau)巴登苯胺纯碱公司(BASF)建成一个日产30t的合成氨装置,1913年开始运转,1914年满负荷生产,接着,又建立了一个工厂。

B 技术推广阶段(1919~1945年)

第一次世界大战德国战败后,被迫把合成氨技术公开。一些国家在此基础上作了改进,出现了不同压力的合成方法:低压法(10 MPa),中压法(20~30 MPa)和高压法(70~100 MPa)。但大多数工厂采用中压法。

当时,合成氨厂所用的原料主要是焦炭和焦炉气,其次是水电解制取原料气。

C 原料结构变迁阶段(1946年到60年代初)

二次世界大战后,特别是自50年代开始,随着合成氨需要量的增长以及天然气和石油工业迅速发展,要求以廉价的天然气(包

括炼厂气)、石脑油和重油来代替固体原料生产合成氨。从工程投资、能量消耗和生产成本来看,以气体和液态烃类为原料生产合成氨具有明显的优越性。首先,各国将廉价天然气作为原料;随着石脑油蒸汽转化催化剂试制成功,缺乏天然气的国家发展了以石脑油为原料的生产方法;在重油部分氧化法成功后,炼油中的渣油也成为合成氨工业中的原料。此阶段国外合成氨原料构成的变化见表1。

表 1 50年代国外合成氨原料构成变化

年 份	原 料							合计
	焦炭和煤	焦炉气	天然气	炼厂气	石脑油	重油	水电解及其他	
1953	37	22	26	—	—	—	15	100
1959	40		31	19		5	5	100
1962	15.6	19.1	40.6	6.4	10.7		7.6	100

D 大型化阶段(60年代初到1973年左右)

60年代开始,各国农业化肥施用水平又有了提高,氨的用途日益增多,合成氨生产又有了迅速发展。到1970年,发达国家所用原料基本完成了从煤炭到气态和液态烃的转变(煤和焦炭仅占2%左右)。目前,世界合成氨的原料以天然气为主,其次是石脑油。由于当今世界机械、设备、仪表和能量综合利用等方面均发展到相当水平,它们必然会被应用于合成氨工业,引起合成氨装置的重大变革,其主要内容为:

a 单系列大型化

由于高压设备制造关系,50年代以前,最大的合成塔的能力不超过200 t/d,60年代初不超过400 t/d(见图1),1966年美国出现1000 t/d单系列合成氨装置,引起了世界的关注。由于大型氨厂具有投资省、成本低、占地少、劳动生产率高的特点,所以以气态

烃和液态烃为原料的氨厂，现大都采用单系列的大型装置。但是也只有原料供应足以保证的条件下，才能显示其经济上的优越性。

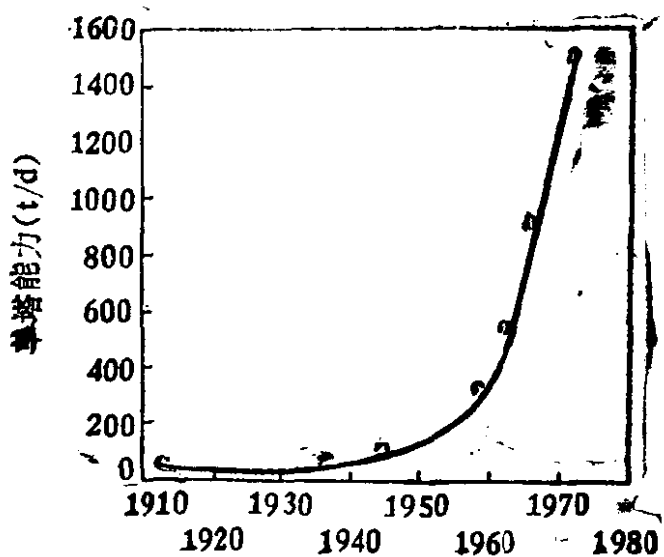


图 1 合成塔单塔能力的变化

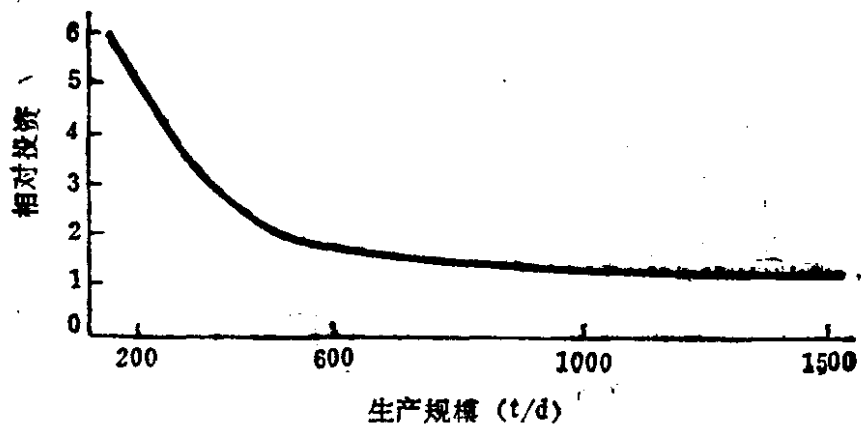


图 2 生产规模与工程投资的关系

图 2 和图 3 表示生产规模与工程投资和操作费用的关系。通常大型氨厂规模为日产氨 1 000~1 500 吨。

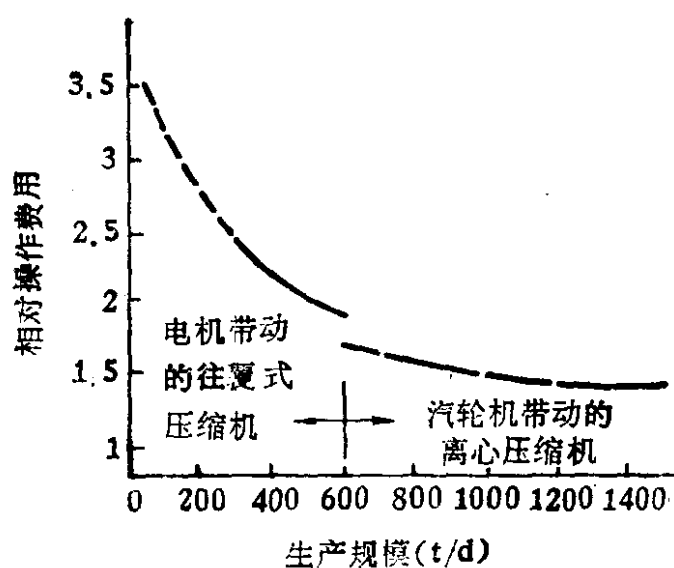


图 3 生产规模与操作费用的关系

b 热能综合利用

合成氨厂为高能耗部门,以往每吨氨耗电 1 000 度左右。自从大型氨厂建立以后,设计中利用余热产生高压蒸汽,经由汽轮机驱动离心压缩机和泵,排出的低压蒸汽作工艺蒸汽和加热介质之用。如此,每吨氨仅耗电十多度。

c 高度自动化

大型化肥厂为单系列装置,设备都是单台,尺寸较大。全流程控制点的二次仪表集中于主控室,整个过程采用集中自动控制,每班主控室内外操作人员只需五六人。

E 节能降耗阶段(1973 年至今)

自中东石油危机以来,世界能源趋于紧张状态,天然气和石油价格不断上涨。以天然气价格而言,70 年代为 16 美元/吨,至 1983 年价格达 160 美元/吨,价格提高了十倍,而合成氨的价格仅增加三倍。因此,原料价格在合成氨成本中所占比重迅速增大,且生产成本不断上升。在这种情况下,有些合成氨厂倒闭了,世界氮肥产量出现了局部减少的趋势。例如,1980 年世界总氮的生产量为 6 311.9 万吨,而 1981 年下降至 6 196.0 万吨。此阶段中,世界各国合成氨发展的总趋势是:力争节能降耗。因此,世界各公司分别

提出各种节能型合成氨厂新设计。例如,以天然气为原料的大型氨厂由70年代的38.94 GJ/t (9.30×10^6 kcal/t),降低至29 GJ/t (7.0×10^6 kcal/t)左右。除此以外,还提出了一整套可供老装置改造的各种节能措施(见 Nitrogen, No 147, 1984)。同时,着手研究以煤炭为原料的新技术,准备逐步更替价格日益猛涨的天然气和石油。

随着世界人民生活水平的提高,现在,人均耗氮已由60年代的3 kg增加至15 kg。预测到2000年时,将达20 kg,加之世界人口增长的原因,世界氮产量将达1.2亿吨,将比现有产量增大一倍左右。因此,世界合成氨工业将是有发展前途的工业之一。

0.0.2 我国合成氨工业发展情况

解放前,我国合成氨工业十分落后。30年代,南京和大连已有年产万吨级的氨厂。直至解放前,全国合成氨厂仍只此两个,生产能力仅每年几万吨氨。此外,上海还有一个电解水制氢的小型合成氨车间。

解放后,为了发展农业,大量需要氮肥,1958年前后,分省级(年产5万吨氨)、县级(年产800吨氨和2000吨氨)两种规模在全国建厂。此时期原料仍为煤和焦。肥料品种省级厂为尿素和硫酸铵,县级厂为碳酸氢铵。

70年代,从国外引进大型合成氨装置(年产30万吨氨)13套,其中以天然气为原料10套,以石脑油为原料3套。同时,自行设计制造了石脑油大型生产装置1套。除此以外,在各省分别建立了一些年产4万吨氨或6万吨氨的中型氮肥厂,各县通过扩建和新建,大都有了年产5000~20000吨氨的小型氮肥厂。

最近,我国又引进以渣油为原料的大型装置3套,以煤为原料的大型装置1套。同时,国家将对部分中型氮肥厂和小氮肥厂进行节能技术改造,以降低消耗提高经济效益。

目前,我国氮肥总产量仅次于苏联已占世界第二位(见表2)。但是,由于我国人口已超过10亿,占世界人口的1/4,而耕地为137