

大型合成氨厂 工艺过程分析

于遵宏 朱炳辰 沈才大等 编著



中国石化出版社

大型合成氨厂工艺过程分析

于遵宏 朱炳辰 沈才大 等 编著

中国石化出版社

(京)新登字048号

内 容 提 要

本文详细分析了大型合成氨厂的生产工艺及流程的形成,比较了各种典型的制氨流程,阐述了氨合成过程的化学平衡、化学反应动力学、气体净化、催化反应器的选型及数学模拟、压缩与冷冻以及节能途径。书中还选有例题,有助于实际应用。附录中还列出了一些常用的物性数据和计算方法。

本书可供从事合成氨过程开发设计的科技人员、化肥生产第一线的工程技术人员阅读,也可供大中专院校有关专业师生参考。

大型合成氨厂工艺过程分析

于遵宏 朱炳辰 沈才大等 编著

中国石化出版社出版

(北京朝阳区太阳宫路甲1号 邮政编码:100029)

海丰印刷厂排版印刷

新华书店北京发行所发行

787×1092毫米 16开本 27¹/₂印张 700千字 印1—4000

1993年4月北京第1版 1993年4月北京第1次印刷

ISBN 7-80043-247-5/TQ·131 定价:17.50元

前 言

目前我国拥有年产30万吨合成氨装置十九套，其中十八套为引进技术，一套为自行设计。在这些大型氨厂中，以天然气为原料的有四套，以油田气为原料的有五套，以石脑油为原料的有六套，以渣油为原料的有三套，以煤为原料的有一套。在建厂之初，它们都代表着当时国际上先进或较先进的技术水平；投产以来显示出良好的经济效益和社会效益，是我国化肥工业中的骨干企业。为了推进我国化肥工业的发展，主管部门一方面要求现有生产厂挖潜改造，产量提高10%，达到日产1100吨氨的水平；另一方面拟继续新建一些大型装置。

我们将工作中的体会，收集到的国内外研究成果与实践经验编辑成册，以期为消化吸收引进技术做些工作，为我国的合成氨事业长足发展有所裨益。本书与传统的工艺学相比有如下特点：阐述推论分析、功能分析、形态分析、调优设计的基本概念，以展示大型氨厂工艺流程合成的途径、方法，此其一。鉴于化工热力学、化学工程、反应工程的基本原理是大型合成氨工艺变量、设备结构变量、几何变量的决策依据，故本书有相当的篇幅阐述有关基本概念，并以此为基础将工艺与工程合为一体，帮助读者知其然和所以然，此其二。

本书共七章，各章节作者如下：

第一章，第二章第三节，第三章第六节由于遵宏执笔；第二章第一节、第二节，第三章第一至第五节由朱炳辰执笔；第四章第一至第三节，以及第四节的前四小节由房鼎业执笔，第五章、第七章由沈才大执笔，此外还执笔第四章第四节的第五小节；第六章由冯国祥执笔。

由于我们的水平有限，全书虽经朱炳辰、于遵宏统稿，但错漏处仍在所难免，敬请读者批评赐教。

编 者

目 录

第一章 工艺流程分析1	第一节 化学反应速率及动力学方程 的表示方式.....125
第一节 大型合成氨厂工艺流程合成1	一、化学反应速率的表示方式.....125
一、推论分析合成.....1	二、动力学方程的表示方式.....128
二、功能分析.....3	三、复合反应的收率及选择性.....132
三、形态分析.....13	第二节 气-固相催化反应动力学133
四、调优设计.....22	一、气-固相催化反应过程的本征动力 学和宏观动力学.....133
五、合成氨系统的整体性.....24	二、固体催化剂.....137
第二节 以渣油为原料的制氨流程26	三、吸附等温方程.....141
一、渣油部分氧化制合成原料气.....27	四、均匀表面吸附动力学方程.....146
二、气体净化.....46	五、不均匀表面吸附动力学方程.....150
三、氨合成.....52	第三节 催化剂的内扩散效率因子152
第三节 以天然气为原料的制氨流程54	一、多孔催化剂内气体的扩散.....152
一、脱硫.....54	二、等温催化剂内扩散效率因子的计 算方法.....155
二、蒸汽转化.....57	三、形状对催化剂内扩散效率因子的 影响.....161
三、高温与低温变换.....64	第四节 变换和甲烷化催化剂与反应动 力学162
四、氨合成.....67	一、低含硫高温变换催化剂及反应动 力学.....163
第四节 以石脑油为原料的制氨流程73	二、耐硫变换催化剂及反应动 力学.....168
一、脱硫.....74	三、铜基低温变换催化剂及反应动力 学.....171
二、蒸汽转化.....75	四、甲烷化催化剂及反应动力 学.....174
三、高温与低温变换.....77	第五节 氨合成催化剂和反应动力 学179
四、氨合成.....77	一、氨合成催化剂.....179
参考文献78	二、氨合成反应动力学.....189
第二章 化学平衡80	第六节 烃类蒸汽转化催化剂与 动力学199
第一节 气相反应体系的标准平衡常数80	一、催化剂.....199
一、反应热.....80	二、化学反应动力学.....208
二、标准平衡常数.....84	参考文献214
第二节 单一气相反应的化学平衡88	第四章 催化反应器选型及数学模拟218
一、一氧化碳变换反应的化学平衡及各因 素对平衡组成的影响.....88	
二、少量碳氧化物甲烷化反应的化学 平衡.....93	
三、氨合成反应的化学平衡及各因素对平 衡组成的影响.....96	
第三节 气相复合反应的化学平衡103	
一、标准化学反应平衡常数的计算.....104	
二、平衡组成计算.....116	
参考文献123	
第三章 化学反应动力学125	

第一节 催化反应器的最佳操作参数	216	计算	316
一、最佳温度与最佳温度曲线	218	四、工艺流程、主要设备及工艺操作条件的选取	334
二、最佳操作压力	224	第四节 低温甲醇洗和液氮洗	339
三、其他最佳操作参数	225	一、低温甲醇洗的基本原理	340
第二节 催化反应器的类型与选择	228	二、低温甲醇洗的流程	346
一、绝热固定床催化反应器	228	三、液氮洗	349
二、多段换热式固定床催化反应器	233	参考文献	351
三、连续换热式固定床催化反应器	237	第六章 压缩与冷冻	353
第三节 固定床传递过程	239	第一节 气体的压缩	353
一、固定床流体力学	239	一、气体压缩的基本原理	353
二、固定床中的传热	242	二、稳定流动过程的热力学第一定律表达式	354
三、固定床中的传质与混合	246	三、可逆轴功的定义式	356
四、径向流动反应器	247	四、理想气体的等温、绝热、多变压缩过程	357
第四节 催化反应器的数学模拟	251	五、真实气体压缩功的计算	361
一、反应器的数学模型	251	六、分段压缩、中间冷却	366
二、高温变换反应器的数学模拟	253	七、压缩机的实际功耗	367
三、径向氨合成塔的数学模拟	255	八、离心式压缩机的主要构件及作用	369
四、多段冷激型氨合成塔的数学模拟	267	九、离心式压缩机的操作性能和喘振	370
五、烃类蒸汽转化炉辐射段的工艺计算	273	第二节 冷冻	372
参考文献	289	一、逆卡诺循环	372
第五章 气液吸收	292	二、蒸汽压缩冷冻循环	374
第一节 气液吸收过程及吸收设备	292	三、分级冷冻及氨厂分级冷冻流程分析	381
一、物理吸收和化学吸收	292	四、氨吸收式制冷循环	383
二、吸收设备	301	参考文献	388
第二节 脱除二氧化碳工艺方法的选择	306	第七章 合成氨生产中的节能	389
一、净化目的	306	第一节 物料衡算和热量衡算	389
二、原料气的来源	307	一、物料衡算	392
三、最终净化方法	307	二、热量衡算	396
四、氨加工	308	第二节 有效能分析	397
五、整个生产装置对二氧化碳脱除能提供的有利条件	308	一、有效能的基本概念	397
第三节 本菲尔法脱除二氧化碳	309	二、有效能分析实例	404
一、基本原理	309	第三节 合成氨生产的节能途径	414
二、溶液及物性数据的计算	313	一、转化工段	415
三、二氧化碳吸收塔及再生塔的模式		二、变换、脱碳、最终净化	416
		三、合成、分氨、弛放气回收	417
		四、动力系统	418
		五、凯洛格低能耗制氨工艺	418
		六、布朗流程	422

七、ICI的AMV工艺.....	423	附录一.....	427
八、其他节能流程.....	425	附录二.....	428
参考文献.....	425	附录三.....	429

第一章 工艺流程分析

从60年代末迄今,我国从美国、日本、法国、丹麦、德国等国家引进大型合成氨装置十八套。实践证明,这些装置较之原有的中小型化肥厂在技术上是一次飞跃,显示出良好的经济效益与社会效益,成为我国化肥工业中的骨干企业。

从总体上讲,大型氨厂的工艺过程有共性,也有特殊性。其共性是大型化、单系列、致力于回收并合理地利用不同温位的能量。其特殊性是因原料路线的差异采用的技术对策也因此而大相径庭,有热法流程与冷法流程之分;即使同一原料路线,也因决策者评价标准、技术着眼点迥异,使相同问题存在着不同解。

基于上述背景,为了深化对大型氨厂工艺过程的认识,即从接受、描述过渡到理解、创新,分析的方法不失为途径之一。因此,本章的目的有二。其一,从剖析反应过程特殊性和工程问题的特殊性着手,概略地回答工艺条件、反应器选型、流程排布何以如此。其二,为后续章节铺垫,即为反应过程的热力学、动力学研究,反应器数学模拟、节能方向探索伏笔,明确局部在全体中的位置 and 问题的由来。

第一节 大型合成氨厂工艺流程合成

鉴于大型氨厂工艺流程的多样性,为加深对它们的理解,辟出一节,专门讨论工艺流程的构筑,以期达到如下两项目的。熟悉过程合成的方法论,从根本上驾驭该工艺过程,这是其一。理解工艺过程的合成这一问题没有唯一解,或没有固定解,而有多种解,从而解释工艺过程的多样性。当然,诸多方案可能都是问题的解,但它们之间有好坏优劣之分,这是其二。

一、推论分析合成^[1,2,3]

在化工系统工程的语言中,合成与综合是同义的。其内涵是把具有特定功能,例如能实现物质和能量转换、输送、贮存的设备、机械按一定的方式联法起来构成一个系统,而该系统,习称为工艺流程,具有实现物质和能量转换的整体功能。而分析与综合则是反义的,分析是为了了解一个复合体的性质、通过将整体分解、分离成若干基本组成部分,亦即单元,从而达到便于观察、研究的目的。不难理解,分析是将已有的过程或问题分解成单元加以研究,综合或合成是将各个单元组合成一个整体,从而产生一个过程。可见分析与综合是相互作用、相互补充、相互促进、相互制约的。

为了对分析有一个通俗而深刻的理解,引用鲍利(Polya)虚构的一个例子。一个原始人想过一条小河,由于河水上涨,涉水过河归于无效。因此,过河就成为问题的焦点。此人想起,他曾经(直接经验)或看到别人曾经(间接经验)沿着一棵横跨在河上的树爬过小河。于是他便在附近寻找倒下的树干。他没有找到合宜地倒下树干,但他发现河边有大量的树,他设法使树倒下,再设法使树干横跨到河上。上述,发生在原始人脑海中的思维活动就是推论分析。

为了从该例中得到启迪,还可将其解释得更具体些。原始人的目标是过河,被认为是合

理的，是可以实现的，这就是把问题的要求看成结果。为了使过河成为现实，应当有一棵横跨河的树干作为前提，这是寻求实现结果的前提。为了使树倒下，原始人应成为斧或锯子的发明者。这是把前提（树倒下）视为结果，再寻求实现该结果的前提（斧子或锯）。如此循环不已，如果最后找到公认的起点或已知的起点，例如树、斧子，沿分析的路程返回，即把树砍倒，架到河上，这叫做过程合成或过程综合，原始人过河无疑。相反，如果推论分析最终找不到已知或公认的起点，过河的要求不会变成现实，即问题无解。

话题回到合成氨的过程分析与综合上来。把合成氨视为问题的要求，是合理的，是可以实现的。接下来是寻求实现该结果的前提，在合成法这一约定下，这些前提是：反应器、压力、温度、相态、组成、流量等。再把这些前提视为结果，下一步是寻求实现这些结果的前提。这些前提应当是：反应器的具体型式、合宜的催化剂；能生产氢氮混合气的工艺与原料等。最终找到已知或公认的起点是：煤、天然气、石脑油、渣油及其气化工艺；脱硫、变换、脱二氧化碳、最终净化的工艺与设备；以及众所周知的输送、压缩、换热、贮存等单元操作、设备与机械。沿分析的路径返回，把基本单元有机地组合起来，辅以信息交换与控制，定可实现目标无疑。

用推论分析进行过程综合是人们常用的方法之一，只不过存在有意与无意之分罢了。例如哈伯（F·Haber）在开发氨合成工艺时，用氯碱工业电解氢，氢气与空气燃烧获得氮作为原料的起点；用微碳纯铁取代碳钢作为设备材料的起点；用掺入少量碱金属的天然磁铁矿取代铁作为催化剂。在他找到这些已知的起点后，再将公认的基本单元组合起来，1913年实现工业化，成为现代合成氨工业的雏形，其工艺流程图见图1-1。

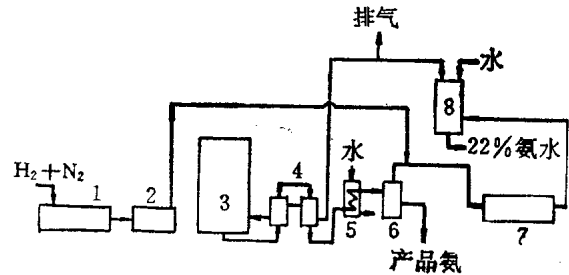


图 1-1 世界第一套合成氨工艺流程
1—压缩机；2—过滤器；3—合成塔；4—热交换器；
5—冷凝器；6—分离器；7—循环机；8—吸收塔

归纳起来，用推论分析进行过程综合的工作框图示于图1-2。以目的产物的反应过程为核心，分析进反应器的原料来源及其前处理，以及反应产物的后处理，直至找到确有把握驾驭的设备、机械、原料、材料、工艺，以此作为起点，就可实现过程综合，而合成的过程具有预期的功能。

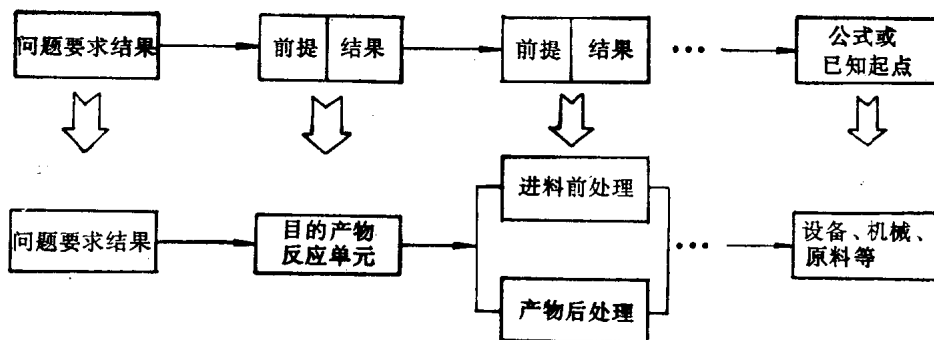


图 1-2 过程综合工作框图

很明显，用推论分析法找到了把具有不同功能的单元沿物料流动方向组合起来的依据。对合成氨工业来说，实现制氢、净化、合成（分氨）的方法有多种（详见功能分析），即有

多个起点，这就是目前合成氨工业工艺流程众多的原因所在。但原料路线起主导作用，图1-3、1-4、1-5、1-6分别表示了以渣油、天然气、石脑油、煤为原料的大型氨厂方块流程图，图中流量系以生产1吨氨为基准。

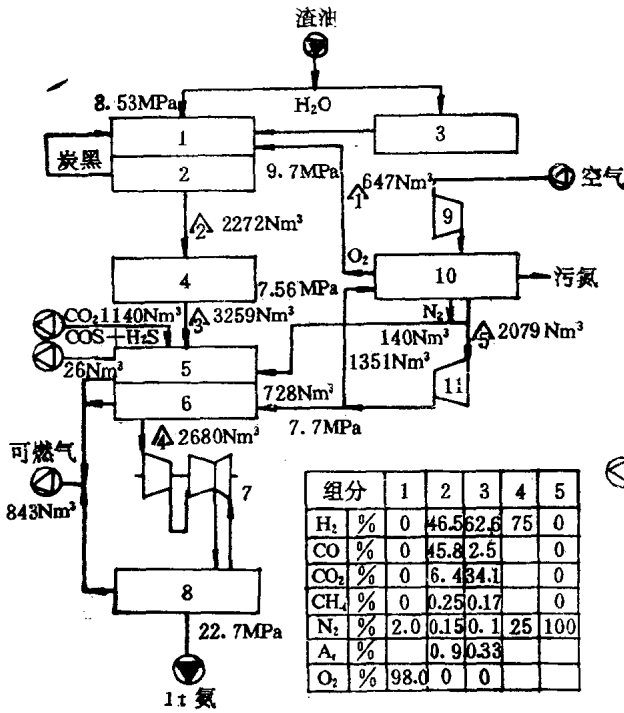


图 1-3 渣油制氨方块流程图

1—部分氧化；2—炭黑回收；3—锅炉；4—一氧化碳变换；5—甲醇洗；6—液氨洗；7—合成气压缩机；8—合成回路；9—空气压缩机；10—空分系统；11—氮压机

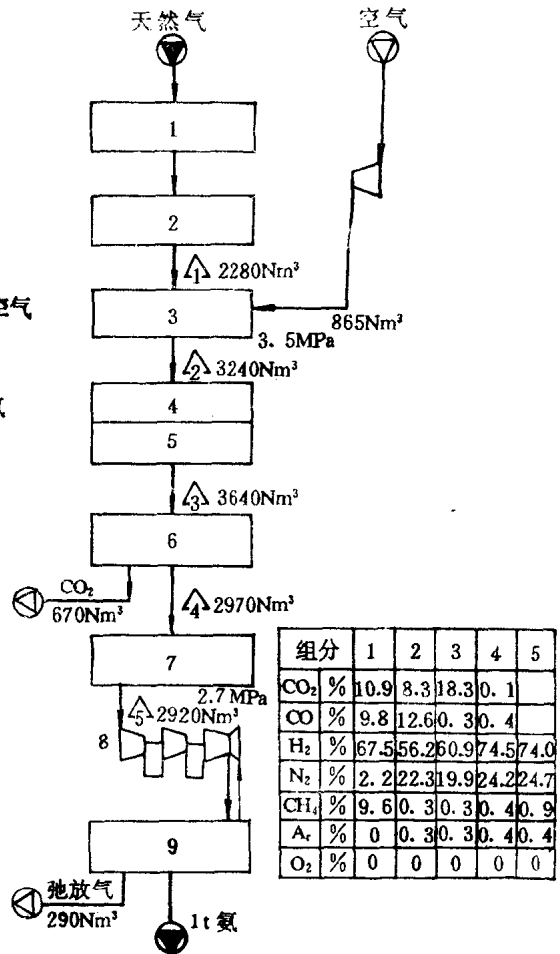


图 1-4 天然气制氨方块流程图

1—脱硫；2—一段转化；3—二段转化；4—高温变换；5—低温变换；6—脱碳；7—甲烷化；8—合成气压缩机；9—合成

二、功能分析^[1,4,5,6]

前已述及，推论分析是一种方法论。该方法能将具有不同功能的单元进行逻辑组合，形成一个系统。该系统具有整体功能，例如将原料转化为产品。如果用经济、技术指标对系统评价，可以想见，系统的功能有优劣之分。其原因是多方面的，可能与原材料有关，与单元的组合次序有关，显然还与单元的功能有关。为了拓宽视野，寻求实现某一功能的多种方案及其新组合，从而获得效益优良的整体功能，功能分析应运而生。

一个日常生活中的例子有助于对功能分析的理解。对铅笔进行细致地考察后，会意识到它有四个单元或称要素组成，且各具功能。笔芯用于标记；不同硬度的笔芯用于调节标记；笔芯的长度用于保持标记；而木杆则为握持方便。在对铅笔作了上述功能分析之后，视野就会拓宽，不难发现还有多种方案同样具有上述功能。例如，塑料微管、毛毡、硬尖、滚球、分裂的金属片都具有标记的能力；孔径、间隙、粘度都具有调节标记的能力；泡沫塑料、橡

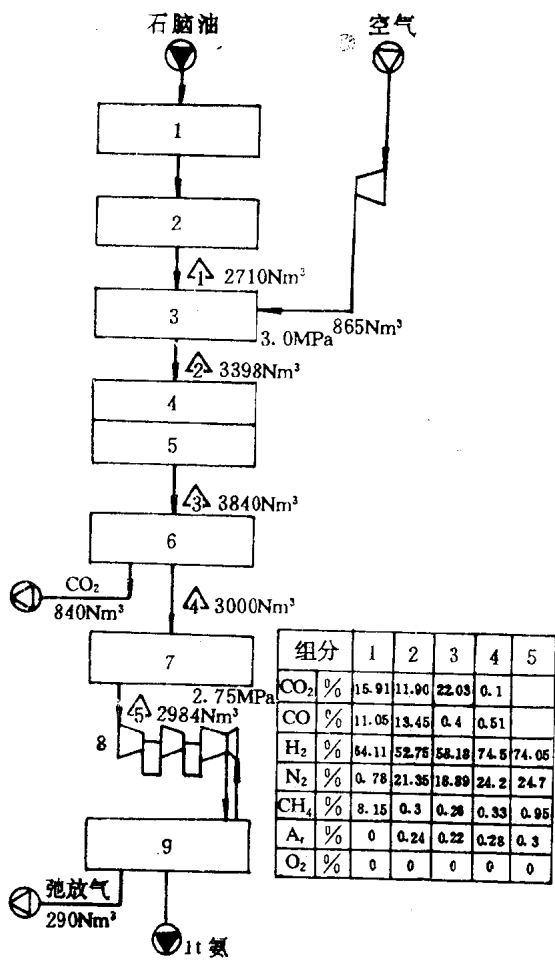


图 1-5 石脑油制氨方块流程图

1—脱硫；2—一段转化；3—二段转化；4—高温变换；5—低温变换；6—脱碳；7—甲烷化；8—合成气压缩机；9—合成

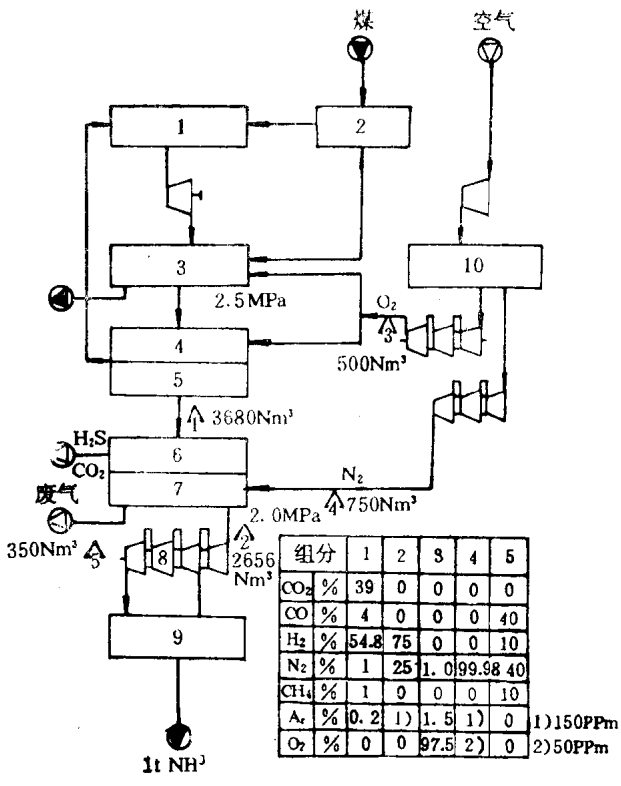


图 1-6 以煤为原料制氨方块流程图

1—锅炉；2—煤处理；3—气化；4—洗涤冷却；5—变换；6—甲醇洗；7—液氮洗涤；8—合成气压缩机；9—合成；10—空气分离

皮管、塑料管都有保持标记的能力；塑料杆、金属杆、竹杆都具有握持的功能。如果将上述功能进行组合，就会派生出日常所见的诸多书写工具。当人们注意到一个湿球沿干地板滚动而留下一条痕迹时，如果他记住这一点，并作为一种标记能力的选择方案时，他应当成为圆珠笔的发明者。

基于上述的例子，就不难理解功能分析的含义，它是把一个过程（整体）分解成若干单元（基本部分），慎密地研究其基本功能和基本属性，在此基础上分别考虑能够实现这些基本功能可供选择的其他方案，并寻求这些新方案的可能组合，达到创新的目的。

通过功能分析合成新的工艺流程在合成氨工业中用得相当普遍。虽然合成氨工艺流程很长，但它由三个基本部分组成，系统工程的语言称之为三个过程级，即原料气制备、净化、氨合成。此工艺流程问世至今虽有70多年，但较哈伯时代已有了较大的发展，究其细节，只不过是具有同功能单元或过程级的取代。为了醒目和便于比较，我们按过程级进行归纳，它们之间的不同组合就构成了风格各异的众多合成氨流程。

(一) 原料气制备

用于大型氨厂合成气制备的原料有煤、渣油、石脑油、气态烃（天然气、油田气），鉴于这些原料的物理、化学性质差异；技术决策者的目的与手段的差异，以致原料气制备工艺中有的大相径庭，有的则相差甚微。下面是目前大型氨厂采用的制气工艺。

1. 以煤为原料的制气工艺

鲁奇（Lurgi）法采用固定床、加压、连续气化工工艺。氧与水蒸气是气化剂，通过空心轴，见图1-7，经炉蓖布气，自下而上经过煤层。煤的加入和灰的排除都是周期性的，通过炉顶及炉底安装的连锁控制密封。粒径为3~30mm的无烟煤或焦进入炉膛，旋转的煤分布器使炉内煤层分布均匀。燃料自上而下，经过干燥、干馏、气化、燃烧区间，在炉内逗留1~3小时。煤层的最高温度点必须控制在煤的灰熔点以下，这意味着灰熔点的高低决定了气化剂 H_2O/O_2 比例的大小，通常其值为6~8kg/Nm³，炉内最高温度为1200℃左右，出口气体约500℃。

由鲁奇炉的操作压力（3MPa）、温度水平与温度分布（500~1200℃）所决定，气体中甲烷含量较高。气体组成（体积%）约为：氢38~40、一氧化碳18~19、二氧化碳30~32、氮~1、甲烷7~9。碳转化率为88~95%，每千立方米煤气耗氧约200Nm³。目前共有200台工业装置用于城市煤气，用于生产合成氨的只有中国9台。鲁奇炉已发展到Mark V型，炉径为5.0m，每台炉气化量可达100000Nm³/h，分别用于美国、中国和南非。

近年来英国煤气公司与鲁奇煤和石油技术公司开发了BGL炉，采用熔融排渣技术，使炉温最高处达到1600℃。该炉具有气化强度高，蒸汽用量省，可将煤气中焦油、苯、酚和煤粉返回气化炉的优点，但煤气中甲烷仍有7%左右。

我国山西化肥厂引进鲁奇技术，日产千吨氨。煤气中CH₄含量为7.69%，针对这一特点，工艺中将液氮洗装置回收的10410Nm³/h含CH₄77.46%的气体，送甲烷蒸汽转化、高温变换工序。出该系统的气体返回主流程低温甲醇洗工序。煤气中的重焦油，轻油在气水分离装置中脱除，酚由活性炭脱除，CLL蒸氨回收，废水进行生化处理。这一流程工序多，装置投资约为同规模天然气原料路线的两倍，吨氨能耗为48GJ（11.58×10⁸kcal）。

受渣油部分氧化法的启迪，美国德士古（Texaco）公司开发了加压气流床水煤浆气化工工艺，于1979年在联邦德国完成工业试验，被誉为第二代煤气化，工艺流程示于图1-8。主要包括水煤浆制备、气化、热量回收三部分。

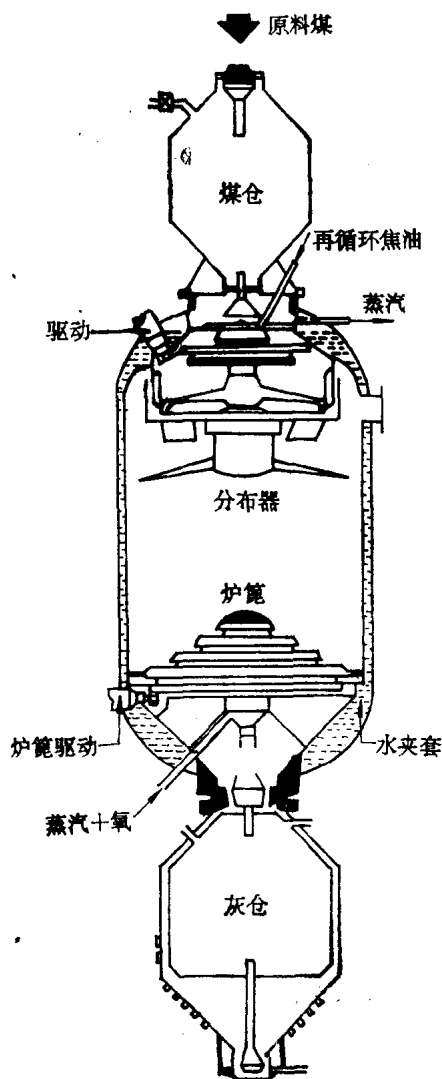


图 1-7 鲁奇气化炉

采用干法、湿法配套研磨的方法，使煤粉中14~60%的粒度小于90 μm ，水煤浆中煤的质量浓度约70%。为防止水、煤分层和便于泵送，需向煤浆中加入添加剂，料浆粘度约为1Pa·s。气流床对燃料品种虽无苛求，但以活性高，灰熔点低为佳。为了降低灰熔点，可在煤浆制备时加入适量氧化钙。

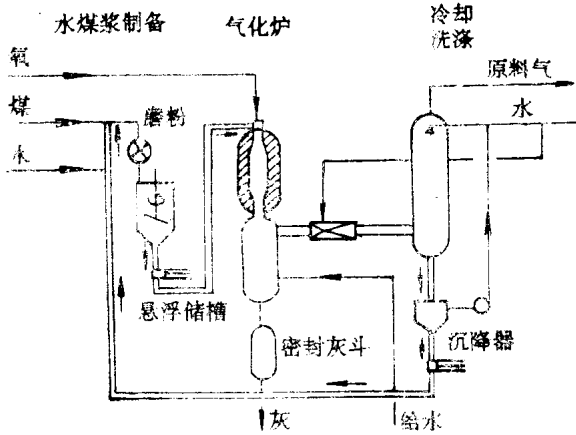


图 1-8 德士古水煤浆气化流程图

工业需要大量水蒸气以完成一氧化碳变换反应等三点原因，和渣油部分氧化法一样，冷激流程用得较多。

1984年7月日本宇部大型德士古煤气化制氨装置投产，日产千吨氨，是世界上最大装置，设置四台炉，三开一备。单炉生产能力为330tNH₃/d，产气量为39000Nm³/h，炉子外直径为2794mm。操作压力为3.74MPa，气化温度为1350~1450℃，每公斤碳耗氧0.9~1.0Nm³，水煤浆在炉中停留5~7秒。

其消耗定额为：吨氨耗氧880~900Nm³，耗煤（灰分为15~18%）1.4~1.54吨，排放废水0.85吨，能耗48.12GJ（11.5×10⁶kcal）。

气化后灰渣呈珠串状玻璃体的粗渣含碳为零，呈炭黑状的细渣含碳2%，煤炭的总利用率为97%。耐火砖用法国产品，运转寿命为一年左右。每台炉有两只烧嘴，一开一备，运转时间约3个月。

2. 渣油部分氧化制气工艺

以渣油为原料，以氧、蒸汽为气化剂，采用部分氧化法，在受限射流反应器（习称气化炉）中制取合成气的工艺系德士古公司在50年代所开发的。80年代我国从宇部公司引进这一技术，前后在镇海、乌鲁木齐、银川建厂投产，年产30万吨氨，配套52万吨尿素。

气化压力为8.5MPa，出炉气体温度约1400℃，气体成分（%体积）为：氢42~44、一氧化碳41~43、二氧化碳3~4、水蒸气9~10、甲烷0.4左右。入炉蒸汽/油（质量比）为0.4~0.5、氧/油(Nm³/kg)约为0.78~0.81。每千立方米合成气耗氧260~270Nm³。碳的转化率约98%，即有2%左右的碳生成炭黑随气流带出炉外。

采用激冷流程，用石脑油萃取炭黑，料浆再与渣油混合，用石脑油与渣油沸点的差异，将石脑油蒸出，循环使用。存于渣油中的炭黑作为原料，泵送至气化炉，形成循环回路，有提高原料利用率和改善环境双重效果。流程示意图见图1-9。

3. 以气态烃为原料的制气工艺

以气态烃（天然气、油田气）为原料，在镍催化剂作用下，于管式固定床反应器中完成转化反应，从而制得合成原料气，是大型氨厂较为普遍采用的工艺。大庆、辽河、沧州、齐

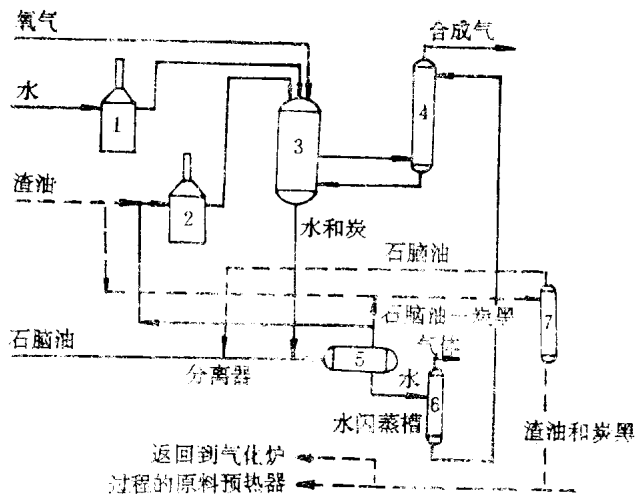


图 1-9 德士古渣油气化工艺流程图

- 1, 2—预热器；3—气化炉；4—水洗塔；5—澄清器；
6—水闪蒸槽；7—石脑油汽提塔

鲁、川化、泸州、云天化、赤天化等引进装置都是采用这一工艺路线的。

压力为3MPa、水碳比（摩尔）为3.5、510℃的天然气与水蒸气混合物进入炉管进行转化反应，反应所需的热量由炉膛燃料燃烧以辐射的方式传至管壁提供。管内介质温度呈递增，出口温度为800℃左右，流程示意图1-10。出口气体成分（%体积）为：氢66~68、一氧化碳9.5~10.5、二氧化碳10~11、甲烷~10。吨氨耗原料及燃料天然气约1000Nm³。

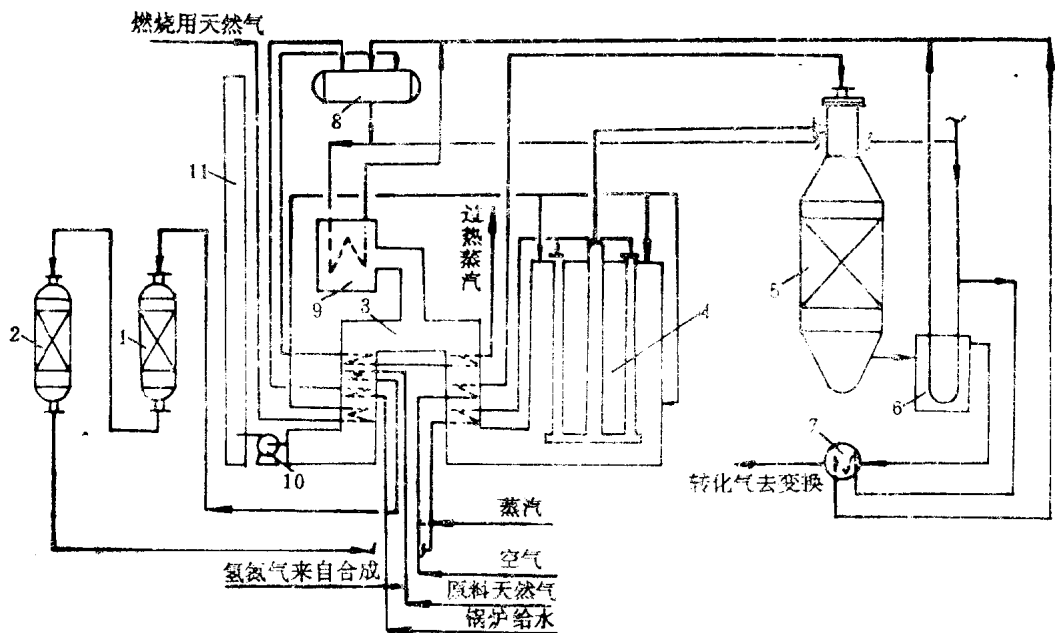


图 1-10 以气态烃为原料转化法制合成气流程

- 1—钴钼加氢反应器；2—氧化锌脱硫罐；3—对流预热段；
4—一段转化炉；5—二段转化炉；6—第一废热锅炉；
7—第二废热锅炉；8—汽包；9—辅助锅炉；
10—排风机；11—烟囱

为降低一段转化炉出口气中甲烷含量，以及向合成气中补氮两项目的。采用以空气为原

料，在进行转化反应的同时，耦合氧化反应，以提高系统温度。过程是在固定床绝热催化反应器中进行的，习称二段转化。出反应器的温度约1000℃左右，气体组成（%体积）为：氢58.2、一氧化碳8.5、二氧化碳11.5、甲烷0.2、氮21.3、氩0.3。

以上为蒸汽转化的工艺轮廓。为了节能、便于操作、强化设备、减少投资、防止下猪尾管焊口因负荷变动而断裂等等，又派生出顶烧炉、侧烧炉、大烧嘴、小烧嘴、大管径、小管径、热底式、冷底式、II型烟道、L型烟道、一字型烟道、烟道设烧嘴、不设烧嘴、与辅锅共烟道、独立热回收系统等不同风格与流派。

4. 以石脑油为原料的制气工艺

以天然气为原料用蒸汽转化法制合成原料气的工业实践，与煤相比显示出巨大优越性。为突破矿源的限制，石脑油路线引起了无天然气资源国家和地区的兴趣。英国帝国化学工业公司（ICI）50年代末在转化催化剂研制方面获得新的突破，60年代实现工业化。我国从法国〔丹麦，托普索（Topsoe）公司技术〕引进的栖霞山、安庆、广州日产千吨氨装置，从凯洛格（Kellogg）公司引进的洞庭、湖北气改油装置，以及自行设计、施工、投产的吴泾大型合成氨装置都是以石脑油为原料。

流程设置、工艺参数与气态烃路线大同小异，其细微之处留待第三节评述。示意流程图见图1-11。吨氨石脑油耗量约520~540kg，出一、二段转化的气体成分见表1-1。

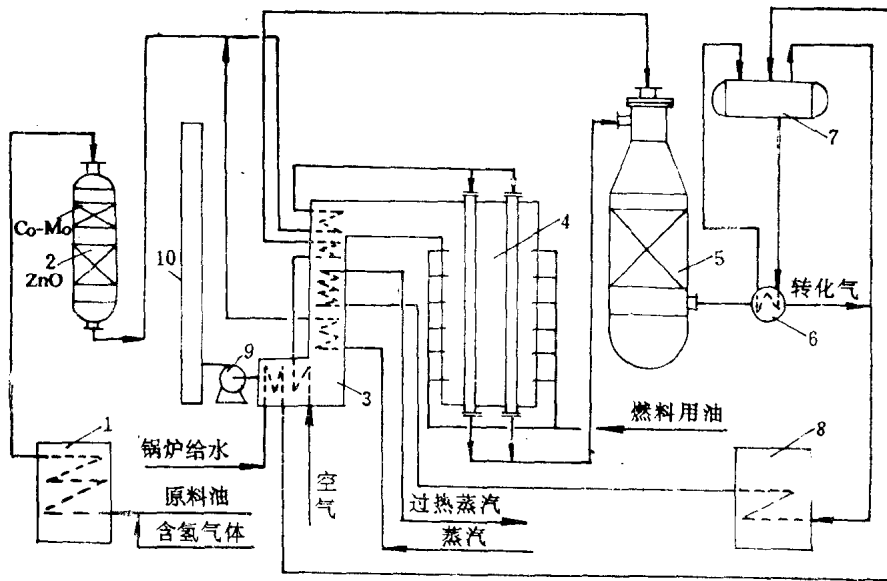


图 1-11 以石脑油为原料制合成气流程

- 1—气化器；2—脱硫罐；3—对流段；4—一段转化炉；5—二段转化炉；
6—废热锅炉；7—汽包；8—辅助蒸汽预热器；
9—引风机；10—烟囱

表 1-1 以石脑油为原料转化气成分（%体积）

组 分	CO	CO ₂	H ₂	N ₂	Ar	CH ₄
一段转化气	11.05	15.91	64.11	0.78	0	8.15
二段转化气	13.45	11.90	52.75	21.35	0.244	0.306

(二) 原料气净化

如所知, 氢、氮是合成氨的原料; 混入其中的甲烷、氩、氦是惰性组分, 只要在技术上有可能, 经济指标又合宜, 惰性组分含量应愈少愈好; 而砷、硫、一氧化碳、二氧化碳、水、蒸汽或对某种催化剂是毒物, 或对设备有腐蚀, 因此在流程的适当部位应将其剔除, 达到允许的技术指标。现行的大型氨厂有如下净化方法。

1. 脱砷

有时石脑油中含有砷, 当其含量超过100ppb, 对后工序的钴钼加氢催化剂、镍催化剂、转化管都会产生恶果。因此, 脱砷是必须采用的前期工艺措施。

石脑油在常温、常压下以液空速约 1.5h^{-1} 通过粒径5mm的硅酸铝(AlSiO_3)小球, 即可达到砷含量 $<100\text{ppb}$ 的指标。如果石脑油中含砷为400ppb, 每立方米硅酸铝小球可处理 3000m^3 石脑油。

2. 脱硫

如果气态烃中硫的形态以硫醇为主, 总量又不高, 例如 $10\sim 100\text{mg}/\text{Nm}^3$, 可采用活性炭常温脱硫。采用几个吸附床串联操作, 以便轮换地从系统中切出一个吸附床用过热蒸汽再生。每立方米活性炭可处理 $10\sim 20$ 万立方米气体, 具有将硫脱除到 0.1ppm 以下的功效。

值得注意的是, 活性炭对硫化氢、硫醚、二硫醚、噻吩具有较弱的吸附能力, 而对氧硫化碳则几乎不具吸附能力, 从而使该法在应用上受到局限。

通常的情况是气态烃含有大量硫化氢, 例如数百ppm, 这时湿法(例如乙醇胺法)是很具吸引力的。一乙醇胺常沸点为 170°C , 简称为MEA, 分子式是 $\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$, 水溶液呈强碱性, 当水溶液中含15%(重)的MEA, 在 $\sim 50^\circ\text{C}$ 下, 每立方米可溶解硫化氢 $\sim 45\text{Nm}^3$ 。

大型氨厂使用过的MEA脱硫化氢工艺如下: 压力为4MPa(由转化系统决定); 常温的天然气进入吸收塔, 该塔为板式塔, 顶部喷淋MEA贫液, 温度为 $\sim 43^\circ\text{C}$, 含 H_2S 为 $\sim 11\text{Nm}^3/\text{m}^3$ 的溶液。逆流吸收酸性气体, 至塔底则为富液, 含 H_2S $\sim 45\text{Nm}^3/\text{m}^3$ 溶液, 温升至 $\sim 53^\circ\text{C}$ 。可循环使用, 将富液减压送至填料再生塔, 塔顶压力约0.12MPa, 为使MEA再生的较为完全, 采用蒸汽汽提, 塔底贫液 $\sim 114^\circ\text{C}$, 经冷却器冷却到 $\sim 43^\circ\text{C}$, 泵送至吸收塔。再生塔顶的酸性气体约 102°C , 在送去燃烧之前, 须经冷却, 达到回收热量、回收冷凝液保持系统水平衡两项目的。自吸收塔顶部出来的天然气含硫化氢约10ppm, 从而达到粗脱硫的目的。

读者已注意到, 活性炭对吸附 H_2S 不甚奏效, 而一乙醇胺吸收有机硫又无能为力。在大型氨厂中兼有脱除有机硫、无机硫, 并使总硫含量达到 0.5ppm 以下功能的工艺过程有两个, 一个是钴钼转化与氧化锌吸附配套使用, 另一个是低温甲醇洗。其方法概要如下。

在充填钴钼催化剂的固定床反应器中, 气态烃或石脑油蒸气, 在压力约4MPa(由转化系统决定), 温度为 $350\sim 400^\circ\text{C}$, 以空速 $500\sim 1500\text{h}^{-1}$ 或 $3\sim 6\text{h}^{-1}$ (液空速)通过床层, 实现有机硫加氢转化为硫化氢。进床层的原料烃组成分必须满足: 总硫含量在2ppm以上, 气态烃中含氢在 $5\sim 10\%$, 每立方米石脑油含氢 $50\sim 100\text{Nm}^3$ 。

出钴钼转化反应器的气体, 绝热串联进入充填氧化锌的固定床脱硫槽, 出口气中硫含量低于 0.5ppm 。氧化锌吸附 H_2S 、 COS 、 CS_2 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$ 属快反应, 其用量由硫容量和更换周期决定。氧化锌脱硫剂含 ZnO 为 $80\sim 90\%$, 硫容量为 $15\sim 22\%$ (质量), 高于该指标时则出现硫穿透。设计时, 选用空速约 $1000\sim 3000\text{h}^{-1}$ 。

德国林德(Linde)公司的低温甲醇洗兼有脱碳、脱硫双重功效。 -57°C 、8MPa下操作的低温甲醇洗可使出口原料气二氧化碳含量小于20ppm, 硫化氢小于1ppm, 吨氨消耗电18kWh。

0.5~1.0MPa饱和蒸汽~150kg、冷冻温度为-38℃的冷冻量~190MJ(~46000kcal)、甲醇1kg。

如所知，低温甲醇是选择性吸收极性气体CO₂、H₂S、COS等的理想溶剂。如二氧化碳分压为2.5MPa左右，-57℃时，每吨甲醇可吸收二氧化碳约350Nm³，对硫化氢的吸收能力更大，吸收速度也更快。因吸收过程放热，大型氨厂采用两次吸收剂冷却方案，塔顶-57℃，以确保净化指标；塔底-7℃，节省冷量。甲醇循环使用。为保证副产二氧化碳纯度和甲醇再生完全，采取的工艺措施有三条，即改变压力、改变温度、氮气气提。甲醇依次经过如下主要过程：压力为~2.3MPa、温度为-28~-32℃，在分离罐中进行第一次闪蒸，解吸气中H₂、CO₂各半，回收为原料；压力为~0.2MPa、温度为-55℃，在二氧化碳解吸塔中进行二次闪蒸，解吸气中CO₂近99%，为生产尿素原料之一；压力为~0.25MPa、温度为-30℃，在同一塔的下段三次解吸，气相与上塔汇合；压力为~0.12MPa、温度为-46℃，用氮气气提，进行第四次解吸，气相排空；压力为~0.25MPa、温度为95℃，第五次解吸，以驱除其中的H₂S与COS，从而完成甲醇再生。变换气中含少量水，约120kg/h，在吸收过程中转入甲醇，抽出部分甲醇，于压力为0.3MPa、温度为145℃下进行甲醇水分离，以保持进吸收塔的甲醇含水低于0.35%（质量）。上述工艺使变换气中二氧化碳回收率在2/3以上。工程上还应采取对策以剔除甲醇液中污染杂质。

3. 一氧化碳变换

合成氨原料气中的一氧化碳既为净化对象，又为制氢原料，因此当含量较高时无例外地采用变换工艺，在获得氢气的同时将其转变为酸性气体，与原料气中的CO₂一并脱除。

根据操作温度、催化剂耐硫与否、操作压力、余热回收方式、蒸汽来源的差异，变换有不同称谓和工艺流程。通常根据前两者分类，被称之为高温变换、低温变换；耐硫变换、不耐硫变换。低温变换使残存于气体中的CO大幅度降低；耐硫变换拓宽了原料气的范围。这些特殊功能带来了良好的经济效益。

高温变换使用铁铬系催化剂，温度范围多数在370~485℃，水气比为0.6~0.7(H₂O/CO=4.5~5.5)，压力约3MPa，空速2500h⁻¹，出口气中干基一氧化碳含量2~4%。K8-11、C25分别为BASF、CCI的产品，其活性组分为钴钼。C113为宇部产品，仍为铁铬系。以上三个催化剂均为耐硫变换触媒，适应于8MPa级、以渣油为原料部分氧化法制气高温变换过程。

大型氨厂使用的低变催化剂有铜锌铬系和铜锌铝系两种，以后者为多。温度范围是230~250℃，压力为3MPa，水气比为0.45~0.6，空速2200h⁻¹，出反应器一氧化碳干基含量在0.2~0.5%。但催化剂对硫极敏感，要求原料气中含硫不高于0.2ppm。近来，低温耐硫钴钼催化剂开发成功。

4. 脱二氧化碳

前已述及的低温甲醇洗是我国引进的以渣油为原料大型氨厂的脱碳工艺。在引进的以轻烃为原料的大型氨厂中则采用活化碳酸钾为吸收剂。近年来南京化学工业公司研究院推出复合（双活化剂）催化热钾碱法，在两个大型氨厂中获得成功。

本菲尔（Benfield）法是常用的活化碳酸钾法之一，其溶液组分是：K₂CO₃ 25~30%，DEA（二乙醇胺）2~3%，V₂O₅ 0.6~0.7%。吸收塔塔顶71℃，气相中CO₂≤0.1%，塔底液相118℃，二氧化碳分压约0.5MPa，每小时每立方米溶液可吸收23~24Nm³二氧化碳。吨氨单耗热量~3.6×10⁶kJ（0.86×10⁶kcal），耗电~29kWh。