



面向21世纪课程教材

合成氨 仿真实习教材

周绪美 姚 飞 黄大铨 编



化学工业出版社
教材出版中心



教育部21世纪教材出版工程

合成氨 仿真实习教材

张德胜 王 强 王树强 编

化学工业出版社
CHINESE CHEMICAL INDUSTRY PRESS

面向 21 世纪课程教材

合成氨仿真实习教材

周绪美 姚 飞 黄大铨 编

化学工业出版社
教材出版中心
·北 京·

(京) 新登字 039 号

面向 21 世纪课程教材

合成氨仿真实习教材

周绪美 姚 飞 黄大铨 编

责任编辑: 赵玉清

责任校对: 李 林

封面设计: 于 兵

*

化学工业出版社
教材出版中心

出版发行

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64918013

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京市彩桥印刷厂印刷

三河市东柳装订厂装订

开本 787×960 毫米 1/16 印张 7 字数 164 千字

2001 年 6 月第 1 版 2001 年 6 月北京第 1 次印刷

印 数: 1—3000

ISBN 7-89999-522-1/G·059

定 价: 14.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

内 容 提 要

合成氨生产仿真实习教材主要介绍以河北省沧州化肥厂引进的合成氨装置为背景的生产工艺流程和仿真软件使用说明。

全书内容分为10章：第1章是合成氨生产概述；第2章简介大型氨厂用离心压缩机的基本结构及工作原理；第3章叙述脱硫工艺；第4章叙述天然气蒸汽转化工艺；第5章介绍变换工艺；第6章介绍脱除二氧化碳工艺；第7章介绍甲烷化工艺；第8章介绍氨合成工艺；第9章是氨加工——尿素工艺；第10章是仿真软件使用说明。每章内容后附有思考题。

与本书配套的教学软件分演示版和完全版两个版本，读者可根据需要选购。

本书可作为高等院校化学工程、化工工艺专业本科生及化工类高职学生的仿真实习教材，亦可供事化工科研、生产、设计的科技人员参考。

序

《化工类专业人才培养方案及教学内容体系改革的研究与实践》为教育部（原国家教委）《高等教育面向 21 世纪教学内容和课程体系改革计划》的 03-31 项目，于 1996 年 6 月立项进行。本项目牵头单位为天津大学，主持单位为华东理工大学、浙江大学、北京化工大学，参加单位为大连理工大学、四川大学、华南理工大学。

项目组以邓小平同志提出的“教育要面向现代化，面向世界，面向未来”为指针，认真学习国家关于教育工作的各项方针、政策，在广泛调查研究的基础上，分析了国内外化工高等教育的现状、存在问题和未来发展。四年多来项目组共召开了由 7 校化工学院、系领导亲自参加的 10 次全体会议进行交流，形成了一个化工专业教育改革的总体方案，主要包括：

——制定《高等教育面向 21 世纪“化学工程与工艺”专业人才培养方案》；

——组织编写高等教育面向 21 世纪化工专业课与选修课系列教材；

——建设化工专业实验、设计、实习样板基地；

——开发与使用现代化教学手段。

《高等教育面向 21 世纪“化学工程与工艺”专业人才培养方案》从转变传统教育思想出发，拓宽专业范围，包括了过去的各类化工专业，以培养学生的素质、知识与能力为目标，重组课程体系，在加强基础理论与实践环节的同时，增加人文社科课和选修课的比例，适当削减专业课分量，并强调采取启发性教学与使用现代化教学手段，因而可以较大幅度地减少授课时数，以增加学生自学与自由探讨的时间，这就有利于逐步树立学生勇于思考与走向创新的精神。项目组所在各校对培养方案进行了初步试行与教学试点，结果表明是可行的，并收到了良好效果。

化学工程与工艺专业教育改革总体方案的另一主要内容是组织编写高等教育面向 21 世纪课程教材。高质量的教材是培养高素质人才的重要基础。项目组要求教材作者以教改精神为指导，力求新教材从认识规律出发，阐述本门课程的基本理论与应用及其现代进展，并采用现代化教学手段，做到新体系、厚基础、重实践、易自学、引思考。每门教材采取自由申请及择优选定的原则。项目组拟定了比较严格的项目申请书，包括对本门课程目前国内、外教材的评述、拟编写教材的特点、配套的现代化教学手段（例如提供教师

在课堂上使用的多媒体教学软件，附于教材的辅助学生自学用的光盘等)、教材编写大纲以及交稿日期。申请书在项目组各校评审，经项目组会议择优选取立项，并适时对样章在各校同行中进行评议。全书编写完成后，经专家审定是否符合高等教育面向 21 世纪课程教材的要求。项目组、教学指导委员会、出版社签署意见后，报教育部审批批准方可正式出版。

项目组按此程序组织编写了一套化学工程与工艺专业高等教育面向 21 世纪课程教材，共计 25 种，将陆续推荐出版，其中包括专业课教材、选修课教材、实验课教材、设计课教材以及计算机仿真实验与仿真实习教材等。本教材就是其中的一种。

按教育部要求，本套教材在内容和体系上体现创新精神、注重拓宽基础、强调能力培养，力求适应高等教育面向 21 世纪人才培养的需要，但由于受到我们目前对教学改革的研究深度和认识水平所限，仍然会有不妥之处，尚请广大读者予以指正。

化学工程与工艺专业的教学改革是一项长期的任务，本项目的全部工作仅仅是一个开端。作为项目组的总负责人，我衷心地对多年来给予本项目大力支持的各校和为本项目贡献力量的人们表示最诚挚的敬意！

中国科学院院士、天津大学教授

余国琮

2000 年 4 月于天津

前 言

作为我国高等教育面向 21 世纪教学内容与课程体系改革计划工科类教改项目之一,《化工类专业人才培养方案及课程内容体系改革的研究与实践》项目组,在余国琮院士领导下,经过天津大学、华东理工大学、浙江大学、北京化工大学、大连理工大学、四川大学和华南理工大学有关专家和广大教师的努力,现已基本上完成了预定的研究任务。

项目组以邓小平提出的“三个面向”为指针,在调查研究和认真分析国内外化工高等教育发展现状、存在问题与未来走向的基础上,制定了《面向 21 世纪化学工程与工艺专业人才培养方案》。该方案总的指导思想是以素质教育为纲,拓宽专业口径,加强创新精神与实践能力的培养,贯彻因材施教的方针。实践性教学环节在新培养方案中占有相当重要的位置,其中包括各个层次的教学实习。

然而,近年来由于经费紧张、管理体制改革的不到位和实习渠道不畅通等原因,普遍存在的教学实习时间越来越短,质量得不到保证的弊端,严重影响了教学质量,这是与形势的发展和新的教育培养方案的要求极不相适应。按照项目组的统一安排,北京化工大学承担了将现代化教学手段引入实习环节,建设仿真实习基地并开发相应的实习软件系统的任务。根据要求,我们以河北省沧州化肥厂引进的合成氨装置和流程为背景,开发了仿真实习软件系统。它既可以用于认识实习,也可以用于生产实习,还可用于高等职业教育中的培训,部分内容还可以为化工原理等相关单元设备、通用设备的教学服务,使得仿真实习、现场实习与课堂教学相得益彰,其助教功能和直观性有利于提高教学效率,其助学功能和操作培训功能有利于实施因材施教。

本书是专门为配合仿真实习而编写的,因而它并不是一本完整的合成氨工艺学的教材。本书有配套的仿真实习软件,书与仿真软件相结合,弥补了实习软件中难以讲解原理、说理不透彻的缺陷,而实习软件中直观、一目了然的内容在文字教材中仅作了概述。该套教材是课程体系与教学内容整合的结果,是将计算机辅助教学技术引入实践性环节的尝试,一定会有许多不尽如人意之处,欢迎使用这一教材及其仿真实习软件的广大师生提出宝贵意见或建议。

本教材由周绪美编写第 3、4、5、6、7 章,并负责统稿,黄广惠编写第 1、2、8、9 章,万斌编写第 10 章。房鼎业、党洁修两位教授对本书进行了

审阅，提出了宝贵的修改意见，在此表示诚挚的感谢。仿真软件的脚本由黄大镗、周卫平编写。姚飞为软件总策划，参加软件制作的还有林冬蔚、李云倩、张翔等。周卫平、唐小恒为本书的出版也做了大量工作，对各位同志付出的辛勤的劳动，在此一并致谢。

李成岳

2001 年 1 月

目 录

1 合成氨生产概述	1
1.1 氨的性质	1
1.2 氨的用途	4
1.3 合成氨发展概况	4
1.4 合成氨生产的原料	5
1.5 合成氨生产的几种流程	6
1.6 合成氨生产的安全技术	8
2 压缩机	14
2.1 概述	14
2.2 离心压缩机的工作原理	15
2.3 离心压缩机的基本结构	15
2.4 离心压缩机的特性曲线	18
2.5 大型氨厂的压缩机简介	20
2.6 压缩机的功率和效率	21
3 脱硫	23
3.1 甲醇胺法脱硫	24
3.2 氧化锌法脱硫	27
3.3 有机硫加氢转化为无机硫	31
4 天然气蒸汽转化	35
4.1 甲烷蒸汽转化的基本原理	35
4.2 甲烷蒸汽转化催化剂	38
4.3 工业生产方法	40
5 变换	46
5.1 变换反应的基本原理	46
5.2 变换催化剂	50
5.3 变换反应的工艺操作条件	53
5.4 变换工艺流程和变换炉	54
6 脱除二氧化碳	57
6.1 热碳酸钾碱法脱除二氧化碳的基本原理	58
6.2 脱碳工艺条件的选择	60

6.3 脱碳工艺流程和设备	62
7 甲烷化	65
7.1 甲烷化反应基本原理	66
7.2 甲烷化催化剂	68
7.3 甲烷化的工艺条件	69
7.4 甲烷化工艺流程和甲烷化炉	70
8 氨的合成	72
8.1 氨合成反应的特点	72
8.2 氨合成的基本原理	73
8.3 氨合成催化剂	76
8.4 氨合成工艺条件的选择	79
8.5 氨合成工艺流程	82
8.6 制冷系统	84
8.7 氨合成塔	87
9 氨加工——尿素生产简介	91
9.1 氨加工的肥料品种	91
9.2 尿素生产概述	92
9.3 尿素生产的基本原理	93
9.4 尿素生产的基本步骤	95
9.5 二氧化碳气提法工艺流程	95
10 软件使用说明	98
10.1 合成氨生产工艺	98
10.2 单元操作设备简介	100
10.3 DCS 控制与操作	101
10.4 测试题	102
参考文献	103

1 合成氨生产概述

1.1 氨的性质

1.1.1 氨的物理性质

氨在常温常压下是无色气体，比空气轻，具有特殊的刺激性臭味，能刺激人体感官粘膜空气中，含氨大于 0.01% 时即会引起人体慢性中毒。氨的主要物理性质列于表 1-1。

表 1-1 氨的主要物理性质

分子式	NH ₃	蒸发热 (-33.4℃)/(kJ/kg)	1368.02
相对分子质量	17.03	冰点/℃	-77.7
含氮量/%	82.2	熔化热 (-77.7℃)/(kJ/kg)	332.42
摩尔体积(0℃, 0.1MPa)/(L/mol)	22.08	气体高热值/(MJ/m ³)	17.25
液体密度(0℃, 0.1MPa)/(g/cm ³)	0.6818	液体高热值/(MJ/m ³)	22.35
气体密度(0℃, 0.1MPa)/(g/L)	0.7714	标准焓 ΔH° /(kJ/mol)	-46.21
临界温度/℃	132.4	自由能 ΔF° (气体 25℃)/(kJ/mol)	-16.64
临界压力/MPa	11.30	标准熵 S(气体 25℃, 0.1MPa)/(kJ/mol)	192.6
临界比容/(L/kg)	4.257	比电阻(-33℃)/Ω	0.5×10^{-9}
临界密度/(g/cm ³)	0.235	导电系数(-35℃)/(1/Ω·cm)	
临界压缩系数	0.242	纯品	1×10^{-11}
临界热导率/[W/(m·K)]	0.145	工业品	3×10^{-11}
沸点(0.1MPa)/℃	-33.35		

气态氨易溶于水，成为氨水，氨水呈弱碱性。氨在水中的溶解度随压力增大而增大，随温度的升高而降低见表 1-2。

表 1-2 氨在水中的溶解度

压 力 /MPa	溶解度/(kgNH ₃ /kg 溶液)						
	0℃	10℃	20℃	30℃	40℃	60℃	80℃
0.050	0.347	0.294	0.244	0.197	0.152	0.071	
0.101	0.438	0.378	0.325	0.275	0.228	0.140	0.062
0.202	0.566	0.483	0.418	0.363	0.314	0.225	0.141
0.404	0.830	0.656	0.547	0.473	0.414	0.318	0.234
0.606		0.791	0.681	0.564	0.490	0.379	0.292
1.012				0.824	0.630	0.473	0.372

氨在水中溶解时放出大量热，溶解热列于表 1-3。

表 1-3 氨在水中的溶解热

混 合 比 /(molH ₂ O/molNH ₃)	溶解热/(kJ/molNH ₃)		
	0℃	20℃	40℃
1	30.704	27.393	24.524
4	35.188	33.676	32.927
9	35.815	34.518	33.635
19	36.238	34.685	33.886
49	36.498	34.848	33.965
99	36.108	34.936	34.015

氨水中的氨极易挥发，氨水溶液汽液平衡关系如图 1-1 所示。

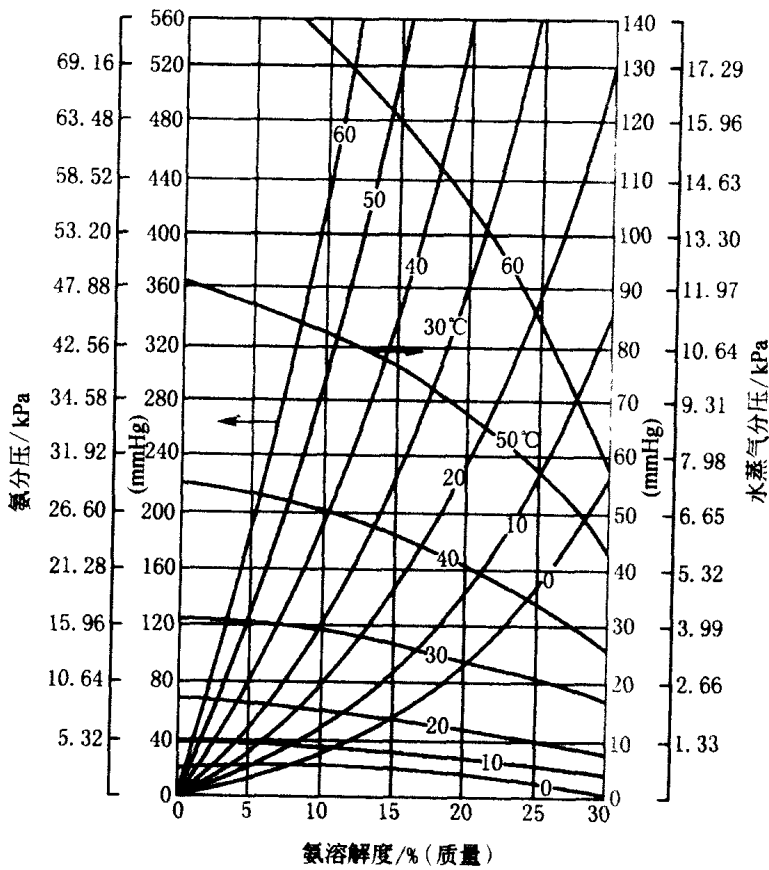


图 1-1 氨水溶液的氨蒸气分压

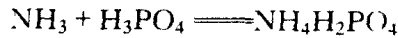
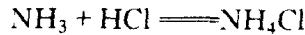
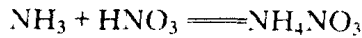
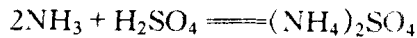
常压下气态氨需冷却到 -33.35℃（沸点）才能液化。而在常温下需加压到 0.87MPa 时才能液化。液氨为无色液体，汽化时吸收大量的热。氨的饱和蒸汽压和汽化热见表 1-4。

表 1-4 氨的饱和蒸汽压和汽化热

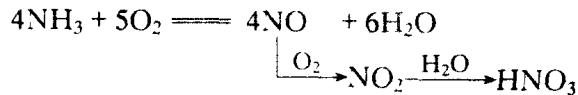
温度 /℃	压力 /MPa	汽化热 /(kJ/kg)	温度 /℃	压力 /MPa	汽化热 /(kJ/kg)	温度 /℃	压力 /MPa	汽化热 /(kJ/kg)
-50	0.0409	1413.77	-15	0.2363	1311.68	20	0.8307	1186.16
-45	0.0545	1399.97	-10	0.2909	1295.78	25	1.0027	1166.08
-40	0.0718	1386.16	-5	0.3549	1278.63	30	1.1665	1144.74
-35	0.0932	1371.93	0	0.4294	1261.48	35	1.3499	1122.57
-30	0.1195	1357.71	5	0.5157	1243.90	40	1.5544	1099.97
-25	0.1516	1343.06	10	0.615	1225.08	45	1.7814	1076.12
-20	0.1902	1327.58	15	0.7283	1206.25	50	2.0320	1051.44

1.1.2 氨的化学性质

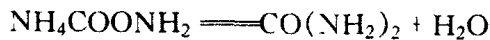
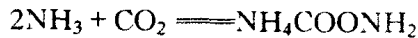
氨与酸或酸酐反应生成盐类，是制造氮肥的基本反应：



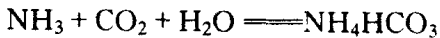
氨与氧在催化剂作用下生成氮的氧化物，并能进一步与水作用，制得硝酸：



氨与二氧化碳作用生成氨基甲酸铵，进一步脱水成为尿素：



氨与二氧化碳和水作用，生成碳酸氢铵：



高温下氨可以分解为氢与氮。

氨可与盐生成各种络合物，如 $\text{CuCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$ 、 $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3$ 。

氨与空气（或氧）的混合气，在一定浓度范围内能发生剧烈的氧化作用而爆炸。在常温常压下，氨与空气爆炸界限为 15% ~ 28% (NH_3)；100℃，0.1MPa 下，爆炸界限为 14.5% ~ 29.5% (NH_3)。有饱和水蒸气存在时，其爆炸界限较窄一些，如图 1-2。

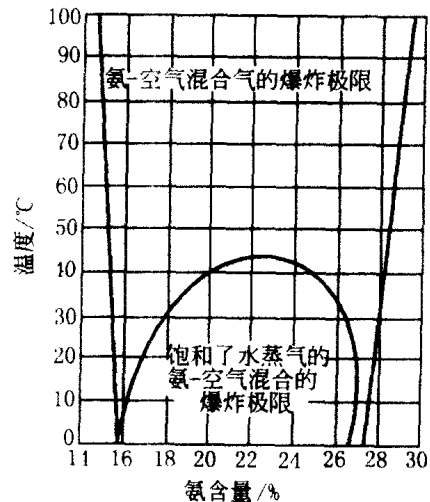


图 1-2 干燥氨-空气混合气与湿氨-空气混合气的爆炸极限（压力 0.1MPa）

1.2 氨的用途

在国民经济中，氨占有重要地位，特别是对农业生产有着重大意义。氨主要用来制造化肥。液氨可以直接用作肥料，它的加工产品有尿素、硝酸铵、氯化铵和碳酸氢铵以及磷酸铵、氮磷钾混合肥等。

氨也是非常重要的工业原料，在化学纤维、塑料工业中，则以氨、硝酸和尿素作为氮元素的来源生产己内酰胺、尼龙-6、丙烯腈等单体和尿醛树脂等产品。

由氨制成的硝酸，是各种炸药的基本原料，如三硝基甲苯，硝化甘油以及其他各种炸药。硝酸铵既是优良的化肥，又是安全炸药，在矿山开发等基本建设中广泛应用。

氨在其他工业中的应用也非常广泛。在石油炼制、橡胶工业、冶金工业和机械加工等部门以及轻工、食品、医药等工业部门中，氨及其加工产品都是不可缺少的。例如制冷、空调、食品冷藏系统大多数都是用氨作为制冷剂。

1.3 合成氨发展概况

氨是一种重要的含氮化合物。氮是蛋白质中不可缺少的部分，是人类和一切生物所必需的养料；可以说没有氮，就没有蛋白质，没有蛋白质，就没有生命。大气中存在有大量的氮，在空气中氮占 78%（体积分数）以上，它是以游离状态存在的。但是，如此丰富的氮，通常状况下不能为生物直接吸收，只有将空气中的游离氮转化为化合物状态，才能被植物吸收，然后再转化成人和动物所需的营养物质。把大气中的游离氮固定下来并转变为可被植物吸收的化合物的过程，称为固定氮。目前，固定氮最方便、最普通的方法就是合成氨，也就是直接由氮和氢合成为氨，再进一步制成化学肥料或用于其他工业上。

合成氨生产源于 20 世纪初德国哈伯（F.Haber）等人的研究。1912 年在德国建成了日产 30t 的合成氨工厂。此后的 30 年，合成氨产量增长缓慢，直到二次大战以后产量才大幅度提高。

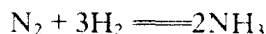
中国合成氨生产始于 20 世纪 30 年代，当时仅有大连、南京两个生产厂，年产量不过 50kt（1941 年）。新中国成立后，化肥工业得到迅速发展。20 世纪 50 年代，在恢复和扩建老厂的同时，还从前苏联引进了三套合成氨装置；60~70 年代建成了以煤为原料的几十家中型化肥厂（年产量约 50kt 氨的规模）和 1000 多座小型氮肥厂；70 年代以后，随着石油天然气工业的迅速发展和农业发展的需要，相继从国外引进了大型合成氨装置；现在已形

成了大中小合成氨厂相结合的工业布局。

从技术上讲,我国合成氨工业目前已迈进了世界的先进行列,生产操作高度自动化,生产规模大型化,热能综合利用合理,技术经济指标先进。在原料方面,已从单一煤炭发展到煤粉、天然气、轻油、重油、渣油等多种原料。我国自行研究和制造的各种催化剂,已具备良好的性能、随着工农业发展,合成氨工业还将会有更大的发展。

1.4 合成氨生产的原料

合成氨的反应式:



从上式可知,合成氨原料为氮和氢。

氮气取自于空气。一般有两种方法取得:一是先用深度冷冻的方法,将空气液化,然后再用精馏方法分离得到纯氮;另一种方法是在制取氢气时加入空气,使空气中的氧在过程中耗去剩下氮,同时得到氮和氢气。目前合成氨的生产大多数采用第二种方法。

氢气取自于水及烃类。水是含氢最多的化合物,电解水获取氢是最直接的方法,但此法因耗电多、成本高而受到限制。目前多采取在高温下用燃料与水作用制取氢气,燃料中的碳元素起着还原剂和提供能量的作用,所以也可以说是用燃料的能量分解水来制取氢气。

合成氨的原料除了空气和水之外,还有提供能量的燃料,包括煤、焦炭、天然气、轻油及重油等。天然气和轻油等除了作为能源外,本身也提供氢。合成氨的原料可分为以下三大类。

(1) 固体燃料 我国早期建设的合成氨厂都是以无烟煤或焦炭等固体燃料作为制氢原料,其主要成分为碳,利用碳作为还原剂,并提供还原水蒸气制取氢气所需的热量。我国煤炭资源极其丰富,至今中小型合成氨厂仍然以固体燃料为主。

(2) 气体燃料 以天然气为主,天然气主要成分为甲烷(90%以上)。我国天然气资源丰富,20世纪70年代已引进了十几家以天然气和油田气为原料的大型氨厂,利用甲烷蒸汽转化法制取氢气。天然气具有便于管道输送、加压转化、投资省和能耗低(每吨氨能耗从39.77GJ左右下降到29.31GJ左右)等明显优点,因此得到广泛应用。除天然气外,油田气、炼厂气和焦炉气都属于气体燃料,可采用类似方法制取氢气。一些中、小型氨厂也有用气体燃料为原料的。

(3) 液体燃料 液体燃料主要来源于石油加工后获得的轻油(或称石脑油)和重油,其主要成分是直链烷烃,一般可用 C_nH_m 表示,它们在高温下

与水蒸气作用制取氢气。轻油与重油的组成和性质差别较大，因而需采用不同的方法制氢。

轻油（石脑油）汽化处理（比较容易汽化）后，采用与天然气类似的生产装置，用蒸汽转化法制得氢气。但轻油价格比天然气高，转化反应也较复杂，因此受到一定限制。

重油的价格比轻油低廉，来源也广泛。重油是炼油厂常压塔塔底产物，馏分在 350°C 以上，渣油为减压塔塔底产物，馏分在 520°C 以上，习惯上统称重油。重油组成中氢含量较少，一般在 $11\% \sim 13\%$ 之间，碳含量在 $85\% \sim 88\%$ 之间。采用部分氧化法使重油在 $1300 \sim 1400^{\circ}\text{C}$ 的高温下与氧气和水蒸气的混合气进行不完全氧化（燃烧）、裂解和蒸汽转化等反应制取氢气，工艺流程较简单。但用重油部分氧化法，一般需要配置空气分离装置，提供纯氧和纯氮，这将使投资和占地面积增加，总能耗比轻油要高一些。我国近年来也引进和建造了数套以重油为原料的日产 1000t 氨的大型装置。

目前，我国已拥有了以煤（包括水粉煤）、天然气、油田气、石脑油和重油等为原料的多种大型制氨装置。

1.5 合成氨生产的几种流程

合成氨所用的原料，虽有很大的不同，但从原料到成品所经历的过程，基本上分为三个步骤。

- (1) 造气 将天然气或其他燃料先制成含氢和含氮的粗原料气。
- (2) 净化 对粗原料气进行净化处理，除掉氮和氢以外的有害物质，包括灰尘、硫化物、一氧化碳和二氧化碳等。
- (3) 压缩、合成 将符合要求的氮气、氢气压缩到所需的压力，然后进入高压设备——合成塔中，在催化剂的作用下合成为氨。

因为原料不同，制备粗原料气及其净化的方法也不同，特别是因造气方法不同，就出现了各种不同组合的工艺流程。下面简单介绍几个典型的合成氨流程。

1.5.1 以无烟煤或焦炭为原料的合成氨流程

(1) 造气 在煤气发生炉中，加入空气和水蒸气与炭反应制得氢气。炭的燃烧既提供水蒸气还原制氢的热量，又消耗了氧而提供了氮，制成含有氮与氢的半水煤气，这种方法称为固体燃料汽化法。

(2) 净化 包括除掉气体中所携带的灰尘及气体中的硫化物，进一步把气体中的一氧化碳变换成氢气和二氧化碳，再用碱性溶液等吸收脱除二氧化碳，最后用甲烷化或用铜氨液洗涤的方法，除去少量的一氧化碳和二氧化碳。