

工程实践系列丛书

化工生产实习教程

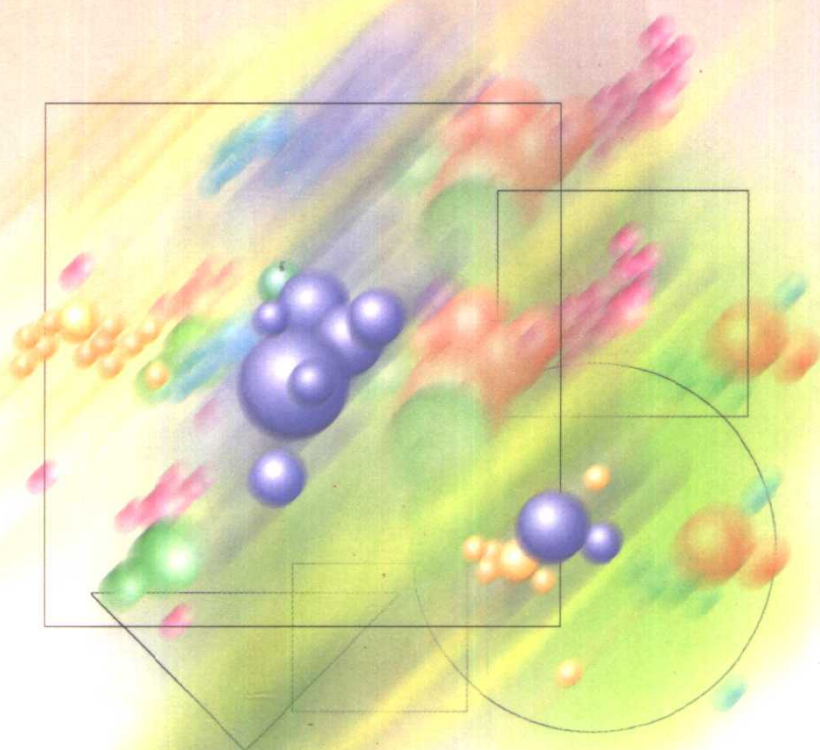
HUAGONG

SHENGCHAN

SHIXI JIAOCHENG

■ 蒋登高 主审

王光龙 谷守玉 宋建池 任保增 雒廷亮 编著



郑州大学出版社

工程实践系列丛书

化工生产实习教程

蒋登高 主 审

王光龙 谷守玉 宋建池
任保增 雒廷亮 编 著

郑州大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

化工生产实习教程/王光龙等编著. —郑州:郑州大学出版社, 2002. 8

(工程实践系列丛书)

ISBN 7-81048-600-4

I. 化… II. 王… III. 化学工业—实习—高等学校—教材 IV. TQ-45

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2002)第 029957 号

郑州大学出版社出版发行

(郑州市大学路 40 号)

出版人:谷振清

全国新华书店经销

河南东方制图印刷有限公司印制

开本:850 mm × 1 168 mm

印张:9.625

字数:238 千字

版次:2002 年 8 月第 1 版

邮政编码:450052)

发行部电话:6966070

1/32

印次:2002 年 8 月第 1 次印刷

书号:ISBN 7-81048-600-4/O·6 定价:16.00 元

本书如有印装质量问题,由承印厂负责调换。

内容提要

本书是根据教育部《面向 21 世纪“化学工程与工艺”专业培养方案》对工程实践环节的要求编写的化工工程实践系列丛书之一。

本书共分四章:第一章 Uhde-ICIAMV 合成氨工艺;第二章 Snam 氨气提尿素工艺;第三章中原乙烯装置;第四章过程计算机仿真实习。各章附有思考题。

本书的主要内容是以中原大化集团公司的 Uhde-ICIAMV 合成氨工艺、Snam 氨气提尿素工艺和中原石油化工有限公司(简称中原乙烯)的乙烯装置工艺为典型示例,以化学反应为核心,同时考虑流体输送、传热和传质、节能与控制等相关内容,并着重介绍主要工艺过程中的化学反应、工艺条件确定原理、工艺流程和主要设备。全书按工艺流程分工序编排,便于系统理解化工生产过程及相关原理。

本书主要作为化工类本科学生生产实习教材及其他类型参考教材,也可作为同类生产企业职工的培训教材以及学习《化学工艺学》的参考资料。

序

工程实践是工科专业教学环节的重要组成部分,不仅可以培养学生的科学实验能力和工程实践技能,更是启迪学生创新思维,培养学生开拓、创新能力的重要方法和途径。该套丛书包括《化工认识实习教程》、《化工生产实习教程》、《化工实验教程》、《化工设计教程》四部分,可谓从不同的角度适应了上述工程实践教学环节的需要。

该套丛书根据化工类学生的培养目标和教学大纲的基本要求,针对不同的教学阶段,结合典型化工产品,从反应原理、合成工艺、单元操作、主要设备等角度出发,系统介绍了化工产品的实验研究、技术开发、化工设计、工业生产等基本过程及其新近发展的有关基础理论和关键技术等问题。特别是丛书中还引进了高效现代化教学手段——仿真技术,对于改进学生的思维模式,强化学生的工程意识和动手能力,提高学生分析和解决实际问题的综合能力,培养学生严谨的科学作风等均可收到较佳效果。

鉴于目前国内化工工程实践方面的系列丛书较少,相信该套丛书的出版将会对我国化工类实践性教学环节的改革和发展、教学质量的提高起到一定的促进作用,编著者所付出的辛勤劳动,将会收获丰硕的果实。

蒋登高

2002年3月23日

前 言

按照 1998 年 4 月教育部《面向 21 世纪“化学工程与工艺”专业培养方案》的要求,通过加强工程实践环节、教学手段现代化和教学方法改革,力求培养基础厚、专业宽、能力强、素质高的具有创新精神的化工专业人才。工厂实习是实践环节的重要组成部分。根据教学大纲的安排,工厂实习分为认识实习和生产实习,本书为化学工程与工艺专业生产实习教材。

氨合成是典型的化工生产系统,其生产工艺成熟,流程复杂。大型合成氨系统集成了先进的反应、分离、节能、环保和控制技术,其工艺代表了现代科技在传统化工过程中的应用成果。乙烯装置是石油化工的中心装置,产品乙烯、丙烯等是用途广泛的基本有机原料。因此,合成氨和乙烯的生产是我国化学工业的重要组成部分。由于合成氨系统和乙烯的生产技术中包含了几乎全部的化工单元操作、主要类型的反应装置、各种化工测量和控制仪表,因此成为学习化工工艺学的典型示例。另一方面,随着信息技术、材料及相应学科的发展和对可持续发展的要求,我国引进的工艺先进、自动化程度高、能量消耗低、经济和社会效益良好的单系列大型化肥装置和乙烯装置已逐步成为我国化学工业生产技术的核心。本书选择 Uhde - ICIAMV 合成氨工艺、Snam 氨气提尿素工艺和乙烯生产工艺作为生产实习的主要内容,就是基于上述两点考虑。仿真实习技术是以仿真机为工具,用模拟工厂操作与控制或工业过程和设备的动态数学模型代替真实工厂进行教学实习的一门新技术,它已成为一种国际公认的高效现代化教学手段,因此也作为本

书的部分内容。

本书按工艺流程分工序编排。每一工序以完成工艺任务的化学反应为核心,同时考虑流体输送、传热和传质过程及节能与控制,在综合分析热力学(反应程度)、动力学(反应速率、选择性)、经济、安全及环境保护等各方面因素的基础上确定工艺条件和工艺实施方法(即工艺流程和主要设备)。这也正是化工工艺开发和设计的顺序。

本书共分四章。第一章由王光龙编写,第二章由谷守玉编写,第三章由宋建池编写,第四章由任保增、雒廷亮编写。全书由蒋登高主审,雒廷亮审校。对中原大化集团公司、中原石油化工有限责任公司(简称中原乙烯)提供技术参考资料表示感谢!

书中存在的问题和缺点,殷切希望读者批评指正。

编者

2002 年 2 月

目 录

1	UHDE - ICIAMV 合成氨工艺	(1)
1.1	概述	(1)
1.2	原料气脱硫	(3)
1.3	气态烃类蒸汽转化	(12)
1.4	一氧化碳变换	(30)
1.5	二氧化碳的脱除	(40)
1.6	甲烷化	(59)
1.7	氨的合成	(64)
1.8	气体压缩和氨、氢回收	(81)
2	SNAMPROGETTI 氨气提尿素工艺	(98)
2.1	概述	(98)
2.2	尿素的合成	(115)
2.3	高压分解回收	(124)
2.4	中低压分解回收	(129)
2.5	蒸发造粒及冷凝液处理	(152)
3	中原乙烯装置	(164)
3.1	中原乙烯装置概况	(164)
3.2	乙烯装置	(166)
3.3	聚乙烯装置	(190)
3.4	聚丙烯装置	(202)

4	过程计算机仿真实习	(210)
4.1	概述	(210)
4.2	30 万吨/年合成氨转化工段计算机仿真	(232)
4.3	催化裂化反应再生系统计算机仿真	(270)

1 UHDE – ICIAMV 合成氨工艺

1.1 概述

20 世纪 70 年代初期我国引进了以天然气为原料的 Kellogg (凯洛格) 型和 TEC (东洋工程) 型大型合成氨厂, 吨氨能耗为 3.977×10^7 kJ。此后, 国外许多公司相继研究开发了合成氨节能型新流程, 目前已工业化的有 3 种, 即英国 ICI 公司 AMV 流程、美国 Braun 公司低温净化流程和美国 Kellogg 公司的低能耗流程。这 3 种流程吨氨能耗都能降到 2.930×10^7 kJ。

西德伍德(Uhde)公司用 AMV 技术于 1985 年在加拿大建成一座大型合成氨装置。投产后经考核证明吨氨能耗和产量均能达到设计水平。为了进一步减少能耗、降低投资, 伍德公司在实践经验的基础上对 ICIAMV 流程作了较大修改, 形成了自己的工艺, 称为 Uhde – ICIAMV 合成氨工艺。河南濮阳中原化肥厂是国内第一家采用 Uhde – ICIAMV 技术的大型合成氨厂。

Uhde – ICIAMV 合成氨的技术特点如下。

1.1.1 转化部分

(1) 减少一段转化负荷。出口甲烷体积分数由传统流程的 10%, 提高到 16.3%。具体操作条件是: ①降低水碳比。由传统流程的水碳比 3.5 降低到 2.75, 从而减少一段转化的热负荷和降低转化炉管的阻力。②降低烟气排出温度。由传统流程的排出温度 200 ℃降低到 128 ℃, 因此提高了燃料天然气的利用率。③提高转化操作压力。由传统流程的 3.5 MPa 提高到 4.9 MPa, 从而

使一段转化炉炉管数减少。

(2) 在二段加入过量空气。二段转化的任务有二:将剩余甲烷完全转化;加入空气,以便得到合适氢氮比。由于降低了一段转化负荷,较多的剩余甲烷移到二段进行转化,因此在二段转化炉需加入较多的空气,这造成了氮的过量。过量的氮将在合成回路中采用深冷法除去。

(3) 采用燃气轮机。传统流程中的空气压缩机都采用蒸汽轮机,本流程采用燃气轮机驱动。排放的废气作为一段转化炉燃烧空气,燃气轮机的综合循环效率可达 85% 以上。

1.1.2 净化部分

与传统流程一样,采用高、低温变换串联甲烷化的工艺;但二氧化碳脱除采用改良的苯菲尔法;在解析塔后用四级喷射和蒸汽压缩机,回收解吸塔出口溶液的余热。

1.1.3 合成部分

由于采用新开发的活性高的氨合成催化剂,可以选用 10.5 MPa 的低压合成和比传统流程低得多的空速,氨净值达到 12%,但因此也增加了催化剂用量和设备重量。

另外,在合成回路中设有深冷装置。在弛放气中的氨被回收后,将其冷却到 $-195\text{ }^{\circ}\text{C}$,使部分氮及甲烷冷凝分离。

1.1.4 动力系统

(1) 提高高压蒸汽的压力和温度。与传统流程相比,压力由 10.5 MPa 提高到 12.5 MPa,温度由 $482\text{ }^{\circ}\text{C}$ 提高到 $535\text{ }^{\circ}\text{C}$,从而提高蒸汽做功的效率,减少蒸汽用量。

(2) 采用一台余热回收后的发电机来代替众多由蒸汽驱动的一些机、泵,从而提高了能量利用率。

由于 Uhde - ICIAMV 流程使用了以上的多项节能措施,吨氨能耗降到 $2.882 \times 10^7\text{ kJ}$ (设计值)。

1.2 原料气脱硫

进入界区的天然气组成见表 1-1。

表 1-1 界区天然气组成

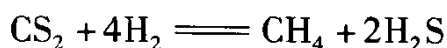
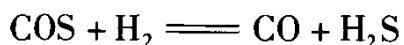
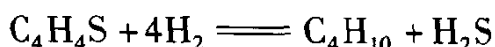
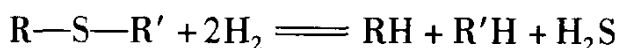
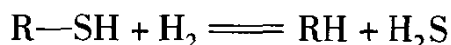
成 分	体积分数(%)	成 分	体积分数(%)
CH ₄	92.59	C ₅ H ₁₂	0.02
C ₂ H ₆	3.78	CO ₂	1.40
C ₃ H ₈	1.38	N ₂	0.55
C ₄ H ₁₀	0.28	总硫(其中有机硫)	50(30) × 10 ⁻⁴

天然气中的硫化物一般有:硫化氢、硫醇(R—SH)、硫醚(R—S—R′)、二硫化碳、硫氧化碳(COS)、噻吩(C₄H₄S)等。其中大部分硫化物可以被氧化锌脱硫剂直接脱除。但性质稳定的噻吩,即使在 500 ℃ 条件下也很难分解,故称为“非反应性硫化物”。对这类硫化物,需要先经过钴、钼催化剂加氢反应,将其转化为无机硫(H₂S),然后再用氧化锌脱硫剂脱除。

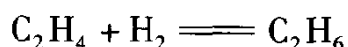
1.2.1 预脱硫(钴、钼加氢转化)

1.2.1.1 加氢转化反应

在钴、钼催化剂存在下,有机硫化物加氢转化反应为:



同时有烯烃加氢反应,如:



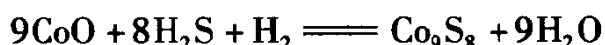
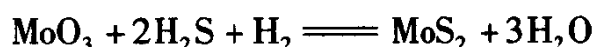
上述反应均为放热反应,在一般温度范围内的平衡常数值都很大。因此,加氢转化反应能进行得十分完全。

1.2.1.2 钴、钼催化剂

其主要成分是 MoO_3 和 CoO ,用 Al_2O_3 作载体。

一般 CoO 质量分数为 1% ~ 6%, MoO_3 质量分数为 5% ~ 13%。采用 $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ 作载体时能促进催化剂的加氢能力。为增强催化剂结构的稳定性,有时将 SiO_2 或 AlPO_4 加入 $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ 载体中。 Al_2O_3 载体不仅可提供较大的表面积、微孔容积及较高的微孔分布率,且 Al_2O_3 酸性较弱,不利于烃类裂解的析碳反应(副反应),而有利于有机硫的转化反应。

虽然 CoO 、 MoO_3 具有一定活性,但经过硫化后其活性可以大大提高。其反应为:



对于含硫量低的天然气,尤其是“非反应性硫”少的原料气,钴、钼催化剂可不必预先进行硫化,只要通入原料气便能逐渐达到硫化的目的。常使用的加氢转化催化剂的性能见表 1-2。

1.2.1.3 工艺条件

(1)温度 钴、钼催化剂具有的活性温度范围一般为 260 ~ 400 °C。对有机硫加氢转化,从 350 °C 开始,随温度上升反应速率加快,但超过 370 °C 以后,反应速率增加就不再显著;若高于 430 °C,则烃类加氢分解及其他副反应加剧。因此,为防止高温下析碳和裂化反应的发生,不宜超过 430 °C。从保护催化剂的低温活性、延长寿命的角度讲,操作中只要能达到加氢转化的要求,力求在较低温度下运行。

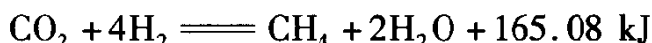
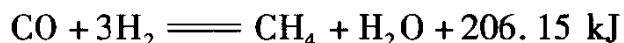
(2)压力 加压对加氢反应有利,理论上讲在允许范围内,尽可能选择高的压力。实际压力是根据流程和设备的要求决定的,本装置为 5.16 MPa 左右。

表 1-2 加氢转化催化剂的性能

国别 (公司)	型号	组成 (质量分数)	规格 (mm)	堆密度 (kg/m ³)	温度 (°C)	压力 (MPa)	空速 (h ⁻¹)
中国	T201	CoO 2% ~ 2.5%	$\phi 3 \times (4 \sim 10)$ 条形	600 ~ 750	300 ~ 400	3 ~ 4	1 000 ~ 3 000
		MoO ₃ 11% ~ 11.3%					
		Al ₂ O ₃					
美国 (CCI)	C49-1	CoO 2.45%	$\phi 3.5 \times 5$ 条形	640 ~ 750	260 ~ 430	0.7 ~ 4.2	500 ~ 1 500
		MoO ₃ 8.8%					
		Al ₂ O ₃ 76.7%					
丹麦 (TOPS ϕ e)	CMK-2	CoO 2%	$\phi 2 \sim 5$ 球形	800 ~ 850	350 ~ 400	1 ~ 4.5	500 ~ 1 500
		MoO ₃ 9% ~ 12%					
		Al ₂ O ₃					

(3)浓度 氢浓度的增加对加氢转化反应的深度和速率都有利。加氢量应根据原料气中的有机硫含量及品种来定,一般加氢转化后气体中氢的体积分数以 2% ~ 5% 为宜,过小不能保证转化的完全,过大则功耗增加。

对加氢转化器入口气体中 CO、CO₂ 含量的限制是极为重要的。在钴、钼催化剂上,温度 290℃ 时,有 CO、CO₂ 及 H₂ 存在的情况下,会发生甲烷化反应:



甲烷化是强放热反应。如原料气为纯甲烷气,则含 1% (体积分数) CO 会使催化剂床层绝热温升 38℃;含 1% (体积分数) CO₂ 温升 30℃。温升过大会损坏催化剂和反应设备。

本装置加氢气的组成(体积分数)为: H₂ 70.06%, N₂ 28.08%, Ar 0.33%, CH₄ 1.53%。经加氢后原料气中 H₂ 的体积分数为 2.46%, CO₂ 的体积分数为 1.35%, 因此,温升至少 40.5℃。应注意调节进入加氢转化器的人气温度,以免超温。

(4)空速 由催化剂性能、原料气中硫化物的品种和数量以及操作压力来确定,一般为 500 ~ 3 000 h⁻¹。本装置采用的空速为 1 672 h⁻¹。

1.2.1.4 加氢转化器(01-R001)

结构如图 1-1。为一立式圆筒,内径为 2 200 mm,总高为 9 505 mm,催化剂床层高度 4 560 mm,装 T201 型催化剂 17.3 m³。为使气体分布均匀和集气,在催化剂床层上面铺有一层 φ 15 mm × 15 mm × 2 mm 的瓷环,高度为 300 mm,催化剂床层下面堆放两层 φ 15 ~ 20 mm 和 φ 25 ~ 30 mm 的陶瓷球。壳体材质为 1Cr 0.5Mo 钢。设计温度 420℃,压力 5.7 MPa;操作温度 390℃,压力 4.99 MPa;床层最大压力降为 0.1 MPa。

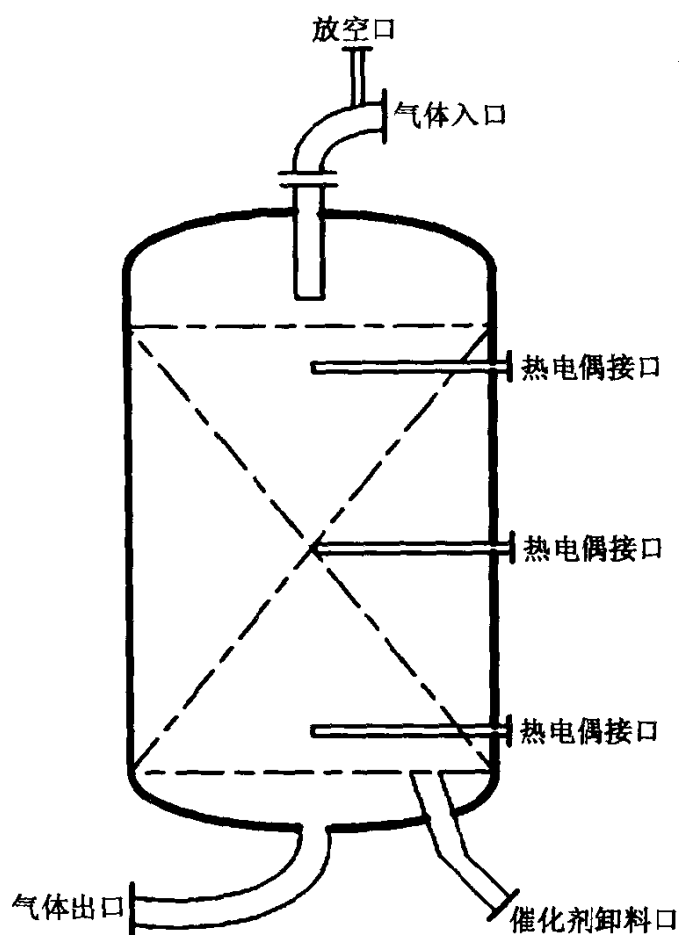
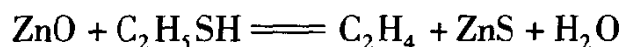
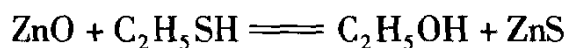
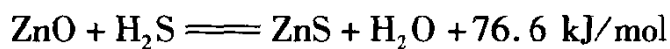


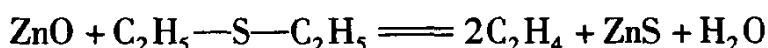
图 1-1 加氢转化器

1.2.2 氧化锌脱硫

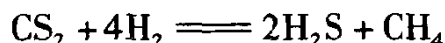
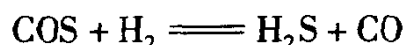
1.2.2.1 脱硫反应

氧化锌是一种内表面积大、硫容较高的接触反应型脱硫剂,除噻吩外,硫化氢及有机硫均能被脱除,能将出口气中硫的体积分数降低至 0.1×10^{-6} 以下。





气体中有氢存在时,硫氧化碳、二硫化碳等有机化合物先转化为硫化氢,反应式如下:



然后硫化氢与氧化锌反应,硫被脱除。

上述反应均为放热反应。

1.2.2.2 脱硫剂

氧化锌脱硫剂以 ZnO 为主体,氧化锌质量分数为 75% ~ 99%。一般制成球状或条状,呈灰白或浅黄色。使用过的氧化锌呈深灰色或黑色。

早期使用的脱硫剂,只含 ZnO,压成片状,孔隙率小,脱硫效率不高,硫容只有 6% (质量分数) 左右。后经加入促进剂,改进成型技术,制成多孔型的脱硫剂,硫容达 20% (质量分数) 以上。所谓“硫容”,即在满足脱硫要求的使用期间,单位质量(或体积)的新脱剂所能脱除硫的质量(或体积),常以百分数表示。如用作天然气的脱硫时,在该工艺条件下,硫容为 18% ~ 20% (质量分数),用作低温变换催化剂的保护段时仅为 1% ~ 3% (质量分数)。大型合成氨厂使用的氧化锌脱硫剂性能见表 1-3。

1.2.2.3 工艺条件

原料气的脱硫,关键在于硫容的确定。影响硫容的因素有温度、空速、汽气比等。

(1) 温度 空速、汽气比一定时,400 ℃ 以下温度范围内,随温度的升高,硫容增大;超过 400 ℃,随温度的升高硫容降低。一般温度控制在 350 ~ 400 ℃。

(2) 空速 温度、汽气比一定时,硫容随空速的增大而降低。本装置空速为 344 h⁻¹。