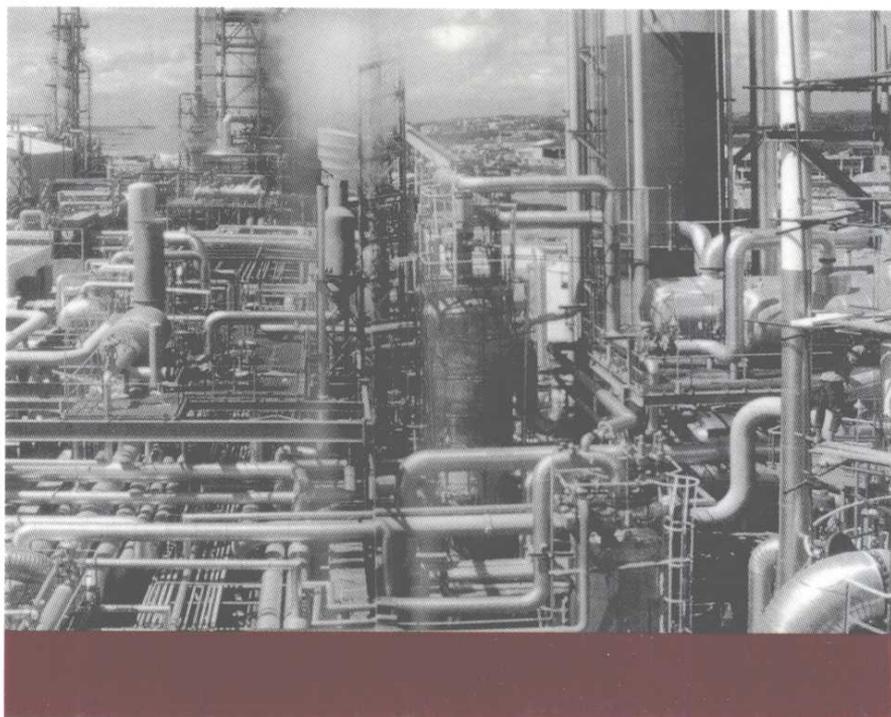


化工工人岗位培训读本

合成氨生产工

王树仁 编



Chemical Industry Press

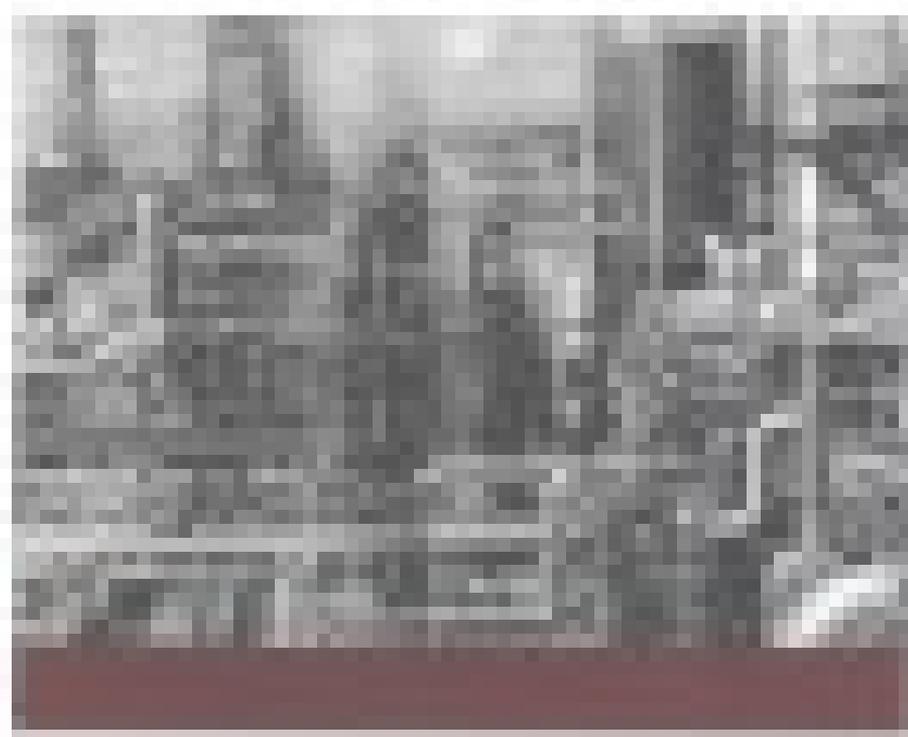


化学工业出版社
工业装备与信息工程出版中心

化工工人岗位培训读本

合成氨生产工

王明仁 编



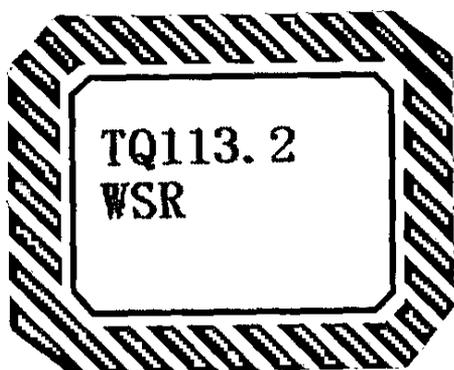
Chemical Industry Press

© 2008 Chemical Industry Press

化工工人岗位培训读本

合成氨生产工

王树仁 编



化学工业出版社
工业装备与信息工程出版中心

· 北京 ·

(京)新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

合成氨生产工/王树仁编. —北京: 化学工业出版社, 2004. 10
(化工工人岗位培训读本)
ISBN 7-5025-6225-7

I. 合… II. 王… III. 合成氨生产-技术培训-教材 IV. TQ113.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2004) 第 109537 号

化工工人岗位培训读本

合成氨生产工

王树仁 编

责任编辑: 周国庆 刘 哲 赵丽霞

责任校对: 凌亚男

封面设计: 于 兵

*

化学工业出版社 出版发行
工业装备与信息工程出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010)64982530

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

*

新华书店北京发行所经销

化学工业出版社印刷厂印装

开本 850mm×1168mm 1/32 印张 12¼ 插页 1 字数 326 千字

2005 年 2 月第 1 版 2005 年 2 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-6225-7/TQ·2096

定 价: 26.00 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

前 言

随着国内化学工业技术的迅速发展，行业规模不断扩大，高技能、复合型人才就业岗位比重不断增加，但与此相对应的是人才短缺，具有高技能的技术工人明显供不应求。为了满足化工企业技术工人岗位培训及职业技能鉴定的需要，全面系统地开展员工的技术培训工作，提高技术工人的基本素质，增强其在市场经济体制下的竞争能力，有效解决知识更新和人员更替问题，为企业发展提供可靠保障，化学工业出版社组织吉林化学工业公司、南京化学工业公司、燕山石油化工有限公司等单位编写了一套《化工工人岗位培训读本》丛书。

本套丛书的编写人员均为生产一线的具有较丰富实际工作经验的工程技术人员，本着精练、实用的原则，紧密联系化工生产实际，着眼于提高操作人员的实际操作技能和对异常情况的应变能力。对与生产过程相关的化学基础、化工基础、化工设备进行简要介绍，对生产工艺技术及其中各单元的操作、控制分析项目等进行较详细的讨论。因此，本套丛书可作为化工行业职业技能鉴定的培训教材。

本书为《合成氨生产工》分册，介绍以渣油为原料的合成氨装置。书中简要介绍了合成氨生产的主要原料及其工艺发展情况，结合实际生产流程着重介绍原料气的制造、空气分离、一氧化碳变换、原料气净化、原料气精制及氨合成等生产单元的基本原理、工艺流程及催化剂的使用。对工艺条件进行了较充分的讨论分析，并介绍了生产中的主要设备、生产操作要点。另外结合合成氨的生产过程，介绍了环境保护与职业安全及卫生方面的知识。

由于编写时间短，编者理论水平和经验有限，书中难免出现疏漏和不妥之处，恳请读者提出宝贵意见。

本书在编写过程中曾得到有关同志的热情支持与大力帮助，在此表示衷心的感谢。

编者

2005.1

内 容 提 高

本书是《化工工人岗位培训读本》之一。涉及合成氨原料气的制造，空气分离，一氧化碳变换，原料气脱硫、脱二氧化碳，低温甲醇洗，原料气精制，氨合成等生产工艺过程。较详细地介绍每一过程的原理、生产工艺、生产设备、操作及生产分析控制项目等内容，并且对有关环境保护与职业安全及卫生方面内容做了简要介绍。内容具体、实用性强。

本书适用于合成氨装置的生产操作工人自学及培训。

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 产品说明	2
1.1.1 产品	2
1.1.2 产品的物化性质	2
1.1.3 主要用途	4
1.1.4 产品的包装、运输、贮存与安全	5
1.2 合成氨工业的发展情况	6
1.3 合成氨的工业生产方法	7
1.3.1 合成氨的原料	7
1.3.2 合成氨原料气的生产方法	7
1.3.3 合成氨生产的几种典型工艺流程	8
第 2 章 原料气的制造	11
2.1 概述	11
2.1.1 合成气制造的各种方法	12
2.1.2 重油气化的各种方法	16
2.2 重油气化	22
2.2.1 重油的性质与规格	22
2.2.2 重油气化基本原理	27
2.2.3 重油气化工艺流程	36
2.2.4 重油气化生产设备	38
2.2.5 生产操作技术	43
2.3 炭黑水处理	74
2.3.1 炭黑水处理的几种方法与流程	74
2.3.2 炭黑的性质	79
2.3.3 炭黑处理工艺流程	80
2.3.4 炭黑水处理生产设备	81
2.3.5 生产操作技术	81
2.3.6 生产分析控制	85

第 3 章 空气分离	87
3.1 深度冷冻法制氧理论基础	88
3.1.1 基本知识	88
3.1.2 深冷法制氧热力学基础	99
3.2 制冷原理及精馏原理	102
3.2.1 空分装置的能量转换规律及制冷原理	102
3.2.2 制氧过程的精馏原理	109
3.3 工艺流程	121
3.4 主要设备	124
3.5 生产操作技术	124
3.5.1 透平压缩机	124
3.5.2 空分塔	125
3.6 生产分析控制	130
第 4 章 一氧化碳变换	132
4.1 一氧化碳变换的基本原理	132
4.1.1 一氧化碳变换的物理化学基础	132
4.1.2 一氧化碳变换的工艺条件	138
4.2 一氧化碳变换催化剂	140
4.2.1 催化剂的选择与分类	141
4.2.2 中温催化剂的型号及其性能	142
4.2.3 中温变换催化剂的化学组成及各组分的作用	143
4.2.4 低温催化剂的性能和种类	145
4.3 一氧化碳变换的工艺流程	146
4.3.1 中温变换工艺流程	146
4.3.2 低温变换工艺流程	151
4.4 一氧化碳变换的主要设备	152
4.5 一氧化碳变换的生产操作技术	156
4.5.1 加压中温变换的操作	156
4.5.2 低变炉的操作	169
4.6 生产分析控制	173
第 5 章 原料气脱硫	174
5.1 原料气中的硫化物种类及性质	176

5.2	原料气的脱硫方法	178
5.2.1	干法脱硫	179
5.2.2	化学吸收法脱硫	199
5.2.3	物理吸收法脱硫	210
第6章	原料气脱二氧化碳	213
6.1	原料气中二氧化碳清除的方法	214
6.1.1	加压水洗法脱除二氧化碳	214
6.1.2	热钾碱法脱除二氧化碳	221
6.1.3	几种改良热钾碱法简介	225
6.2	氨基乙酸热钾碱法脱二氧化碳	229
6.2.1	氨基乙酸热钾碱法脱碳的基本原理	229
6.2.2	氨基乙酸热钾碱法脱碳影响因素	233
6.2.3	影响净化度与再生度的主要因素	240
6.2.4	氨基乙酸热钾碱法脱碳的工艺流程	244
6.2.5	氨基乙酸热钾碱法脱碳的主要设备	247
6.2.6	生产操作技术	249
6.2.7	生产分析控制	257
第7章	低温甲醇洗	259
7.1	基础知识	259
7.1.1	甲醇	259
7.1.2	各种气体在甲醇中的溶解度	264
7.2	工艺条件探讨	272
7.2.1	吸收压力	272
7.2.2	吸收温度	273
7.2.3	吸收塔的溶液最小循环量及液气比	274
7.2.4	净化度	275
7.2.5	再生工艺条件	275
7.3	工艺流程	277
7.3.1	H ₂ S/CO ₂ 的脱除	277
7.3.2	CO ₂ 产品	278
7.3.3	H ₂ S 浓缩	278
7.3.4	热再生	279

7.3.5	甲醇/水分离	279
7.4	主要设备	280
7.5	生产操作技术	283
7.5.1	开车	283
7.5.2	正常操作管理	285
7.5.3	停车	286
7.5.4	不正常现象及处理	287
7.6	生产分析控制	289
第8章	原料气的精制	291
8.1	铜氨液洗涤一氧化碳	292
8.1.1	醋酸亚铜氨液吸收一氧化碳的理论基础	293
8.1.2	铜氨液的再生	296
8.1.3	铜氨液洗涤及铜液再生工艺流程	298
8.2	甲烷化法清除少量的一氧化碳和二氧化碳	299
8.2.1	甲烷化法的理论基础	300
8.2.2	甲烷化催化剂	301
8.2.3	工艺流程	303
8.2.4	主要设备	304
8.2.5	生产操作技术	304
8.2.6	生产分析控制	310
8.3	液氮洗清除一氧化碳	310
8.3.1	液氮洗的基本原理	311
8.3.2	工艺条件探讨	313
8.3.3	分子筛吸附器	316
8.3.4	工艺流程	317
8.3.5	主要设备	319
8.3.6	液氮洗生产操作技术	319
8.3.7	生产分析控制	324
第9章	氨合成	326
9.1	基础知识及基本原理	326
9.1.1	氨合成反应热力学基础	326
9.1.2	氨合成反应动力学	329

9.1.3	工艺条件探讨	332
9.2	氨合成催化剂	337
9.2.1	化学组成和结构	337
9.2.2	铁催化剂的性能	339
9.3	工艺流程	341
9.3.1	两次分离液氨产品的工艺流程	341
9.3.2	一次分离液氨产品的工艺流程	343
9.3.3	新鲜气(氢氮混合气)冷冻净化工艺流程	345
9.3.4	回收能量的工艺流程	345
9.4	主要生产设备	346
9.4.1	单管并流式氨合成塔	346
9.4.2	径向氨合成塔	349
9.5	生产操作技术	351
9.5.1	开车	351
9.5.2	正常操作管理	355
9.5.3	停车	357
9.5.4	常见故障及事故处理	358
9.6	生产分析控制	360
9.7	氨冷冻与贮存	361
9.7.1	冷冻基本原理	361
9.7.2	工艺流程	364
9.7.3	主要生产设备	366
第 10 章	环境保护与职业安全及卫生	367
10.1	环境保护	367
10.1.1	主要污染源和主要污染物	367
10.1.2	主要污染物的环保措施	368
10.2	职业安全及卫生	369
10.2.1	生产过程中职业危害因素的分析	369
10.2.2	职业安全卫生采取的主要措施	371
参考文献	374

第 1 章 绪 论

氨是一种重要的含氮化合物，很少单独在自然界存在。

氮是自然界里分布较广的一种元素。它是蛋白质的主要组成部分，以质量计约占蛋白质的 1/6，可见氮元素对生命的重要性。空气中含氮量很多，但空气中的氮是呈游离状态存在的，不能供植物直接吸收，植物只能吸收化合物中固定状态的氮。因而必须把空气中游离的氮转变为氮的化合物，而该过程在工业上称为固定氮。

固定氮的方法很多，以氮和氢为原料合成氨，是目前采用最广泛、也是最经济的一种方法。

本书介绍的合成氨装置以渣油为原料，(空分工序为气化工序提供高纯度的氧气和氮气，并为液氮洗工序提供中压氮气。在规定的压力下，渣油、氧气、蒸汽在气化炉内发生部分氧化反应，制得原料气。气化工序产生的炭黑水采用闪蒸方法加以浓缩使炭黑水得以处理。原料气在耐硫变换催化剂的作用下，进行变换反应，将 CO 变换成 CO₂ 和 H₂，使原料气中 CO 含量降到规定值以下，而后原料气再经过低温甲醇洗工序，在低温下利用物理吸收的原理，采用甲醇一步法脱除 CO₂ 和 H₂S 等杂质，并将 CO 与 H₂S 的含量降到规定值以下。所制得的精制气在液氮洗工序，采用液氮洗涤法最终除去原料气中的 CO 等杂质，使 CO 含量再次降低到最终范围内，同时制得 H₂/N₂ 比为 3:1 的高纯度混合气，该气进入氨合成塔，在铁催化剂的作用下，在规定的压力与温度等反应条件下，进行氨合成反应，再经换热与分离获得氨产品。)

本书中原料气净化除低温甲醇洗法外，还对 ADA 法脱硫、氨基乙酸热钾碱法脱碳及其原料气精制的铜氨液洗涤法与钴钼加氢法等生产工艺过程进行介绍。

1.1 产品说明

1.1.1 产品

合成氨生产的产品为液氨。但也可供出气氨。

(1) 分子式及结构式

分子式： NH_3

结构式： $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{H}-\text{N}-\text{H} \end{array}$

相对分子质量：17.032

(2) 液态无水氨产品标准

标准号：GB 8570.1~8570.7—88

技术要求

外观：无色液体。其他标准见表 1-1。

表 1-1 液态无水氨产品标准

项 目	指 标		
	优 等 品	一 等 品	合 格 品
氨/%(质量)	≥ 99.9	99.8	99.6
残留物/%(质量)	≤ 0.1 (重)	0.2	0.4
水/%(质量)	≤ 0.1	—	—
油含量/(mg/kg)	≤ 5 (重)	—	—
	≤ 2 (红外光谱法)	—	—
铁含量/%(质量)	≤ 1	—	—

1.1.2 产品的物化性质

(1) 物理性质

在常温、常压下为气态，有特殊刺激性气味。加压时易被液化为无色液体，不纯时为淡黄色或淡蓝色。

相对密度 $d_4^{20} = 667$

沸点 -33.4°C ，在不同氨分压下沸点见图 1-1。

冰点 -77.7°C 。

临界点 临界温度 132.4°C

临界压力 10.9MPa

临界密度 235kg/m³

燃点 651℃

溶解度 氨易溶于水，常
温、常压下溶解度约为 1300L
(氨)/L(水)。

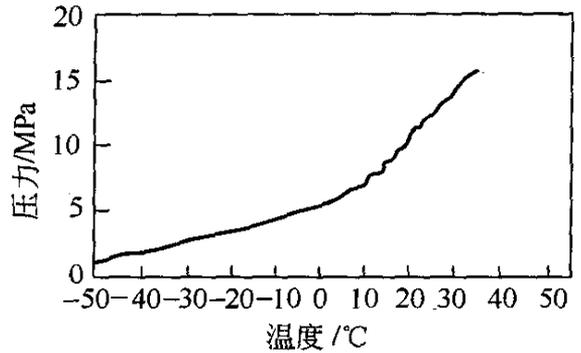


图 1-1 氨在不同分压下沸点

氨溶于水时会放出热量，生
成 1kg 20% (质量) 氨水溶液，

约释放出 0.4187MJ 的热量。纯液氨显中性，是碘、磷、硫及其他
有机物的良好溶剂。液氨的蒸发潜热很大，是良好的制冷介质。液
氨的温度、蒸气压与蒸发潜热的关系如表 1-2 所示。

表 1-2 液氨的温度、蒸气压与蒸发潜热的关系

温度 /℃	蒸气压 /MPa	蒸发潜热 /(kJ/kg)	温度 /℃	蒸气压 /MPa	蒸发潜热 /(kJ/kg)	温度 /℃	蒸气压 /MPa	蒸发潜热 /(kJ/kg)
-50	0.0409	1412.4	-10	0.2907	1294.1	30	1.166	1143.6
-40	0.0717	1384.8	0	0.4291	1260.2	40	1.553	1098.7
-30	0.1195	1356.4	10	0.6096	1224.1	50	2.0312	1050.4
-20	0.1901	1326.3	20	0.8302	1185.2			

毒性 能刺激损害人体黏膜，对眼的黏膜部分有伤害作用（主
要是气氨与黏膜水分作用后，呈碱性灼伤）。

(2) 化学性质

① 氨在空气中与氧化合燃烧呈现黄绿色火焰，主要反应如下：



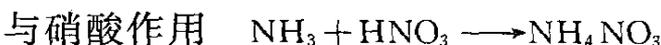
在催化剂存在时：



② 在高温及催化剂作用下，氨分解：



③ 与各种酸酐或酸类作用生成盐：



与盐酸作用 $\text{NH}_3 + \text{HCl} \longrightarrow \text{NH}_4\text{Cl}$

与硫酸作用 $2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

与碳酸作用 $2\text{NH}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$

④ 干燥条件下氨对铜及其合金无作用，但有水汽或氧存在时，则有严重的侵蚀性。

⑤ 氨接触到炽热的金属会引起爆炸；在常温常压下氨与空气混合，其混合物在一定范围内遇到明火或热源会发生爆炸，其爆炸范围是氨含量为 15%~20%（体积）。

1.1.3 主要用途

① 以氨为主要原料可以制造各种氮素肥料，如硝酸铵、硫酸铵、氯化铵、碳酸氢铵、尿素等，氮素肥料施用量在整个化学肥料中占首位。同时氨本身就是一种高效肥料，液氨含氮 82.3%，现已有一些国家直接施用液氨。另外液氨又可直接制作氨水作为肥料，可见，合成氨工业是氮肥工业的基础，对农业增产起着十分重要的作用。

② 氨也是一些工业部门的重要原料。目前，工业用氨量已在合成氨产量中占很大比重。基本化学工业中的硝酸、纯碱、各种含氮无机盐，有机化学工业中的各种含氮中间体，制药工业中的磺胺类药物和高分子化学工业中的氨基塑料、聚酰胺纤维、丁腈橡胶等，都直接或间接地以氨为原料。同时氨也广泛用做冷冻剂。

③ 氨还应用于国防和尖端科学技术部门。制造三硝基甲苯、三硝基苯酚、硝化甘油、硝化纤维等多种炸药都要消耗大量的氨。生产导弹、火箭的推进剂和氧化剂，同样也离不开氨。

不仅如此，合成氨工业的迅速发展，又促进了一系列科学技术和化学合成工业的发展。如高压低温技术、催化和特殊金属材料的应用，固体燃料气化、液体和气体燃料的合理使用，以及尿素、甲醇和高级醇的合成，石油加氢，高压聚合物（如高压聚乙烯）的生产等，都是在合成氨工业的基础上发展起来或应用其生产技术成就而获得成功的。随着科学和生产技术的发展，合成氨工业在国民经

济各部门中的作用必将日益显著。

1.1.4 产品的包装、运输、贮存与安全

(1) 液氨的包装与运输 液氨用槽车与钢瓶包装，装卸与运输时应防止猛烈撞击和防止日晒雨淋。

(2) 液氨的贮存 液氨应贮存在通风良好的室内，与氧化剂、酸、卤素隔离，附近不得有火源。

(3) 安全措施 凡是接触液氨的人员均需熟悉液氨的安全规定。液氨对人体伤害症状及防护措施等见表 1-3。

表 1-3 液氨对人体伤害症状及防护措施

接触类型	症 状	防护措施	急救与消防
火灾	可燃	严禁明火,严禁火花, 严禁吸烟	如果周围出现火灾, 可采用任何灭火剂
爆炸	气体/空气混合物为 爆炸性物质	密封系统,通风 防爆型电气设备和 照明	如发生火灾,用喷淋 水使筒体保持冷却
吸入	灼痛感,咳嗽、呼吸急 促,咽喉疼痛,症状可能 延时出现	通风,就地排气或采 取呼吸保护措施	新鲜空气,休息,仰 卧;如需要,可进行人工 呼吸
皮肤	发红、皮肤灼伤、疼 痛、起水泡 与液体接触造成冻伤	隔冷手套 防护服	当冻伤时:用大量的 清水冲洗,不要脱掉 衣服
眼睛	发红、疼痛、严重深度 烧伤	面罩或带有呼吸防护 设备的眼睛防护设施	先用大量的清水冲洗 几分钟(如可能,把隐形 眼镜摘掉)而后去看 医生
溅出处理			撤离危险区,通风。 不要直接向流体上喷 水。用细水喷淋除去气 体(额外的人身防护:带 自负式呼吸器的化学防 护服)