

已出6
502

小合南
等主

小合成氨工艺学

江苏科学技术出版社

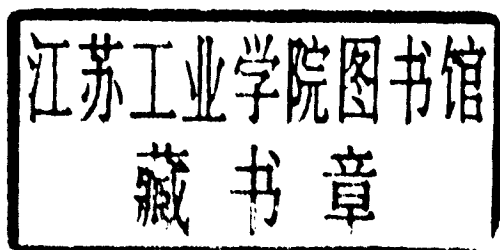
江苏科学技术出版社

技术分册

小合成氨工艺学

南京化学工业公司化工学校 编

陈广爱 周协海 古启贤 主编



江苏科学技术出版社

一九七八年 南京

内 容 提 要

本书阐述我国碳化法小合成氨生产过程的基本原理,介绍操作条件的选择、工艺流程的分析及简要的工艺计算,并从物料平衡与热量平衡方面对生产操作加以分析。书中着重结合江苏省5000吨加压型小合成氨厂的情况叙述具体生产过程,注意反映近年来重要的技术革新成果。

本书主要供小合成氨厂初中以上文化程度的熟练工人、生产管理干部阅读,还可作为七·二一工人大学的教材,对技术人员和化工院校的师生也有参考价值。

需要深入学习工艺计算的同志,可参阅《小合成氨工艺计算》(待出)一书。

小合成氨工艺学

南京化学工业公司化工学校编

陈广爱 周协海 古启贤主编

江苏科学技术出版社出版

江苏省新华书店发行

苏州印刷厂印刷

1978年12月第1版

1978年12月第1次印刷

印数: 1-21,500册

书号: 15196·004 定价: 1.28元

序

《小合成氨工艺学》即将出版了，拜读清样之后，很想向小氮肥厂广大职工推荐，同时也有点联想，现借此机会，议论几句。

合成氨工业已有半个世纪以上的历史了，国内外有关的著作很多，尤其是近年来有不少精湛的新作问世，然而令人遗憾的是，适合我国小氮肥厂需要的书籍，却还寥寥。而今南京化学工业公司化工学校编写的这本书，集江苏小氮肥工作之经验教训，取全国先进企业之长，既讲基本原理，又结合生产实际评议利弊，设想方向，且文字深入浅出，叙述清晰，不失为一本好书。这对于从事小氮肥工作的广大读者，无疑是大有裨益的。

碳酸氢铵作为氮肥考虑，虽早见于三十年代美国的权威著作——伊默特氏的《合成氨》一书中，然作者囿于难以工业化和碳酸氢铵含氮低、易挥发损失之偏见，做出了摒弃的结论。五十年代后，苏联学者也做了不少研究，但结果终无所成。我国工人阶级和知识分子，在国民经济大跃进形势的鼓舞下，奋发图强，大胆实践，试验成功了碳化流程合成氨法，创建了小合成氨厂，为我国化肥工业的发展开辟了新途径。

小合成氨，亦即小氮肥，具有平战结合、设备简易、上马快以及产品储运周期短等优点，因而发展很快。不到二十年的

时间，就有一千五百多个厂遍布全国，厂的规模大多扩至五千吨，部分厂已超过一万吨，而氮肥产量亦占全国总产半数以上。

可是，前进的道路是曲折的。前几年，林彪、“四人帮”一伙的流毒所及，使小氮肥的发展也遭到了困厄。现在情况虽已好转，可是在部分企业中，由于流毒尚未肃清，生产管理混乱，工艺设备亦多沿旧未变，故仍存在消耗大、成本高的弊病。此种情形反过来又引起了对于小氮肥的种种非议，有人甚至有意无意地重复四十年前伊默特的论点，认为碳酸氢铵含氮低，损失大，无生命力。其实，小氮肥有无生命力，已被其二十年的发展史所证明。讲到含氮高低，因为农村施肥所计的是用氮的总量及其代价，肥料含氮率稍低无关紧要。至于氮损失，主要是由于产品含水量过高而造成的，这在工艺上是可以解决的。且小氮肥产品储运周期短的优点，已在一定程度上弥补了这方面的不足。就是消耗与成本的问题，也只是暂时的，并非不治之症。回顾一九六六年，小氮肥的消耗、成本，都有过与大厂平或单项超过的记录。而在粉碎“四人帮”后，许多先进企业，象浙江桐乡化肥厂、江苏常熟化肥厂、武进化肥厂等，通过企业整顿、挖潜改造，都能长期低耗累盈，为行业树立了榜样。历史和现实均作了最清楚不过的说明。就在我国从国外引进大型合成氨厂的今日，国家还是要求小化肥厂按照革新、改造、挖潜、增产的路子，继续发展。因此我敢断言，即使到二〇〇〇年，碳化流程的小氮肥厂（规模一至五万吨）和碳酸氢铵品种，在我国化肥工业中仍将有其应有的地位。

关于小化肥的改造，在一九六四年全国小化肥杭州会议上，曾提出从原料路线（就地取材、综合利用）、工艺设备（工艺流程简单高效，设备轻巧、大型、多样化）、热能利用（提高

温度、分级利用)、调整规模(统筹兼顾、改大补小)这四个方面着手进行,我认为这四点至今仍有价值,可供各厂借鉴参考。

目前,要大力提高小氮肥的生产水平,还有大量工作要做,许多课题亟待深入探讨。《小合成氨工艺学》对此虽能起一定的指导作用,然比诸需要,仍有差距。故在该书出版之后,化肥战线的同志定会得陇望蜀,翘首以待小氮肥方面更多更好的新作问世。在科学的大好春光里,此愿望之实现,当不在远。

陈 东

一九七八年秋草于南京

编 者 的 话

目前，我国小合成氨工业，和其他各条战线一样，生产形势越来越好。为了适应小合成氨工业进一步发展的需要，我们在一九七二年为江苏省小氮肥干部训练班编写的讲义的基础上，经过较大的补充修改，编写了这本《小合成氨工艺学》。

在编写中，我们着重对小合成氨生产过程的基本原理、制定工艺条件的依据以及影响生产操作的因素等进行较详尽地分析，力求使读者从理论上认识小合成氨生产的工艺过程，初步掌握化工生产的基本计算，提高分析问题和解决问题的能力。

本书的编写，是在江苏省革命委员会化学工业局、南京化学工业公司和化工学校党委的直接关怀下进行的。参加本书编写的有陈广爱(一、二、七、八章)、古启贤(二、五章)、周协海(三、四、六章)等同志，并由陈广爱同志担任全书的统一整理工作。

本书的编写出版曾得到多方面的支持，尤其是王师祥、姚虎卿、范恩和郑智等同志对我们的帮助很大。南京大学戴安邦教授对本书的编写曾予以指导，江苏省化学工业局总工程师陈东同志为本书作了重点审阅，并作了序。在此一并致谢。

1978年9月

目 录

第一章 绪 论

第一节 化肥工业在国民经济中的作用.....	1
第二节 小合成氨工业简介	2
一、概述.....	2
二、小合成氨工业的原料与产品.....	6
三、小合成氨生产过程.....	10
第三节 有关的基本概念.....	18
一、物料平衡与能量平衡.....	18
二、平衡与变化速率.....	29
第四节 安全生产与消耗定额	35
一、安全生产.....	35
二、消耗定额.....	39

第二章 造 气

第一节 气化原理及操作条件的选择	43
一、气化方法的确定.....	43
二、燃料层的分区与气体组成的变化.....	46
三、气化剂与燃料的反应过程.....	48
四、气化反应的理论基础.....	51
五、间歇法制气的工作循环.....	59
六、原料的性质对气化作业的影响.....	61
七、操作条件的选择.....	70
第二节 工艺流程.....	79
一、5000吨型厂煤气系统工艺流程.....	82
二、3000吨型厂煤气系统工艺流程.....	88

第三节 生产操作.....	90
一、煤气炉内气化作业的判断.....	91
二、正常生产控制.....	93
第四节 粉煤成球与气化.....	96
一、粉煤成球工艺.....	97
二、目前常用的几种煤球的特性与气化条件.....	98
第五节 富氧空气连续气化法简介	112
一、基本原理.....	113
二、生产流程及工艺条件.....	114
第六节 重油气化.....	119
一、概述.....	119
二、部分氧化法气化重油的理论基础.....	119
三、操作条件的选择.....	120
四、生产流程.....	125
第七节 小合成氨厂的空分	127
一、概述.....	127
二、空气的组成.....	128
三、液化空气的方法.....	129
四、空气的双级精馏塔.....	130
五、空分流程.....	131
六、主要技术指标.....	136
第八节 白煤气化指标的概算	137
一、应掌握的分析数据.....	137
二、计算公式.....	137
三、计算举例.....	140

第三章 脱 硫

第一节 概述	146
第二节 脱硫的要求	147
第三节 脱硫的方法	148

一、干法脱硫.....	148
二、湿法脱硫.....	150
第四节 氨水中和法脱硫.....	151
一、氨水中和法脱硫的原理.....	151
二、工艺条件的选择.....	161
三、工艺流程.....	165
第五节 氨水液相催化法脱硫.....	167
一、基本原理.....	167
二、工艺条件的选择.....	169
三、工艺流程.....	175
四、正常生产控制要点.....	177
五、氨水液相催化法的优缺点.....	178
第六节 脱硫有关工艺计算.....	180
一、溶液循环量的计算.....	180
二、脱硫塔出口气体中 H_2S 含量及氨的损失量.....	180
三、硫磺产量的计算.....	182
四、脱硫溶液 pH 值的计算.....	184

第四章 变 换

第一节 变换反应的化学平衡和反应速度.....	187
一、影响化学平衡的因素.....	188
二、影响反应速度的因素.....	192
第二节 变换催化剂.....	197
一、变换催化剂的性能.....	197
二、变换催化剂的还原.....	200
三、催化剂的中毒和老化.....	200
四、催化剂的维护和保养.....	202
五、催化剂的利用系数及寿命.....	203
第三节 操作条件的选择与工艺流程的分析.....	203
一、操作条件的选择.....	203

二、工艺流程分析	213
三、变换工段热量的回收和蒸汽的节约	218
第四节 生产操作	221
一、催化剂的升温 and 还原	221
二、催化剂的钝化	226
三、正常生产控制要点	227
第五节 变换工段的一般计算	233

第五章 碳 化

第一节 概述	238
一、氨的物理化学性质	239
二、碳酸氢铵的性质	240
三、碳化生产流程简介	241
第二节 碳化	243
一、氨水碳化过程原理	243
二、碳化系统操作条件的选择	270
三、碳化工艺流程	277
四、碳化系统的操作管理	282
第三节 浓氨水的制备	287
一、浓氨水的制备原理	287
二、喷射吸收器吸氨的工艺流程与操作	289
三、高位吸氨器制备浓氨水的工艺过程	292
第四节 氨平衡问题	298
一、坚持弛放气与再生气正常回收, 氨水全部用于碳化	300
二、稳定碳化操作	300
三、消灭跑冒滴漏和控制好 H_2/N_2	302
第五节 碳化有关的计算	303
一、气相、液相组成的表示方法	303
二、氨转化率	310
三、消耗定额计算	310

四、相图中直线反比法则的证明	314
----------------------	-----

第六章 精 炼

第一节 概述	318
一、铜氨液洗涤法	318
二、接触法(甲烷化法)	319
三、液氨洗涤法	319
四、醋酸亚铜氨液洗涤法	320
第二节 铜液的组成及性质	321
一、铜液的组成	321
二、铜液的物理化学性质	321
第三节 铜液的吸收原理	322
一、铜液吸收一氧化碳的原理	322
二、铜液对二氧化碳、氧及硫化氢的吸收	324
第四节 铜洗操作条件的选择	325
一、铜液的成分	325
二、铜液温度及流量	328
三、铜洗操作压力	330
第五节 铜洗工艺流程	332
一、工艺流程	332
二、工艺流程分析	333
第六节 铜液的再生	336
一、铜液的再生原理	336
二、影响铜液再生的因素	338
三、铜液再生系统的正常操作条件	346
第七节 铜洗及再生系统的操作管理	347
一、铜洗系统的正常操作管理	347
二、再生系统的正常操作管理	350
第八节 铜液的制备	353
一、铜液制备的原理	353

二、铜液制备流程.....	354
三、铜液制备过程注意事项.....	355
四、铜液的制备方法.....	355
第九节 液氮洗涤法	359
一、液氮洗涤法原理.....	360
二、液氮洗涤法流程.....	361
第十节 铜洗系统的一般计算	368
一、铜液泵流量的计算.....	368
二、再生气回收量的计算.....	369

第七章 合成与冷冻

第一节 概述	374
第二节 氨合成反应的化学平衡与化学反应速度	377
一、化学平衡.....	378
二、化学反应速度.....	384
第三节 氨合成催化剂	391
一、概述.....	391
二、A系催化剂的物理性质.....	393
三、活性与热稳定性.....	395
四、催化剂的还原.....	397
五、催化剂的中毒、老化及使用寿命.....	401
第四节 操作条件的选择与工艺流程的分析	404
一、操作条件的选择.....	404
二、工艺流程分析.....	408
第五节 生产操作.....	417
一、催化剂的升温与还原.....	417
二、生产操作.....	425
第六节 合成塔的物料衡算和热量衡算.....	433
一、物料衡算.....	433
二、热量衡算.....	438

第七节 冷冻	441
一、概述	441
二、冷冻的基本概念和冷冻循环	443
三、操作条件的选择与工艺流程	448
四、正常操作	450
五、氨吸收制冷	451
第八章 综合利用	
第一节 联醇	462
一、概述	462
二、合成甲醇	464
三、粗甲醇的精馏	471
第二节 联碱	475
一、概述	475
二、以固体碳酸氢铵为原料的联碱	475
三、以氨和变换气中二氧化碳为原料的联碱	477
第三节 联脲	479
一、概述	479
二、反应原理	480
三、操作条件	481
四、工艺流程	482
第四节 合成光气	485
一、概述	485
二、工艺流程	486
三、技术指标及消耗定额	487
附录 物质的数量单位——摩尔	488
附表一 国际原子量表	490
附表二 一些常用单位的符号和换算	492
附表三 饱和水蒸气的性质	493
附表四 常用气体的性质	497
参考文献	498

第一章 绪 论

第一节 化肥工业在国民经济中的作用

化肥工业与农业有密切关系。为了增产粮食和其他农产品，弥补土壤中氮、磷、钾元素的消耗，需要不断增加化学肥料的生产。

在化学肥料中，氮肥的需要量最大。自然界中氮的蕴藏量是极丰富的，空气中大约有五分之四是氮。可是，空气中的氮是以游离状态存在的，而绝大多数的植物却不能直接吸取空气中的游离氮，只能吸收氮同其他元素生成的化合物，如氨、硝酸铵和碳酸氢铵等。

为了制取能被植物吸收的氮肥，关键是如何将空气中的游离氮转变为氮的化合物。目前，工业上一般采用的方法是，将空气中的氮和用不同方法制得的氢在较高温、较高压下，借助催化剂(工厂中也称为触媒)的作用直接进行氨合成。有了氨就可以制得一系列氮肥产品，如硝酸铵、尿素、碳酸氢铵、氯化铵和氨水等。所以，氮肥工业是以合成氨为中心的。

化学肥料工业不仅对农业有着重要意义，而且与其他工业部门也有密切关系。尿素不仅是一种高效化肥，而且也是制造塑料、合成纤维和某些医药品的原料。氨在制碱工业及有机化学工业中也都是重要原料。在国防工业中氨也有重要作用，炸药工业中的重要原料硝酸，就是用空气氧化氨制得的。

第二节 小合成氨工业简介

一、概 述

合成氨工业是近几十年来才发展起来的。1913年世界上建成了第一个合成氨工厂。第一次世界大战以后，合成氨工业在世界范围内有了迅速的发展。

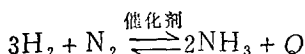
我国的合成氨工业始于30年代，但只是在解放后才真正建立和发展起来。在1958年大跃进的年代里，化肥战线的工人和技术人员，破除迷信，解放思想，开发了碳化流程新工艺，创建了小型合成氨厂。近十年来，小合成氨工业有了更快的发展，目前全国已建成一千多个厂。江苏省县县有厂。小合成氨工业已发展成为化肥战线上的一支强大生力军，为农业生产和地方工业的发展，作出了贡献。

由于国民经济发展的需要，小合成氨工业已从生产单一产品碳酸氢铵，发展成为以合成氨为中心的多品种生产。目前已生产的品种有：碳酸氢铵、硝酸、硝铵、氯化铵、纯碱、甲醇、尿素和氨水等。在原料方面，已经从单一的白煤发展成为立足于本地资源的煤、天然焦、天然气、焦炉气和重油等多种原料，并且在粉煤成球与制气方面也取得很大成绩。

随着我国石油工业的迅速发展，小合成氨工业已与石油化工联系起来了。江苏省丹阳化肥厂、常州石油化工厂等厂采用以重油为原料，利用裂化法将重油裂化，提取乙烯、丙烯用以制造聚乙烯、聚丙烯和丙烯腈等有机产品，再将裂化副产气中的甲烷(CH_4)加以转化，作为合成氨的原料气。这种生产方法为我国小合成氨工业的发展开辟了一条新路。小合成氨同小石油化工以及煤化学相结合是其发展方向。

在党的十一大路线的指引下，小合成氨战线的广大工人、干部和技术人员斗志昂扬，意气风发，决心为小合成氨的发展做出更大的贡献。

目前，我国采用的氨合成方法一般为中压法。这种生产方法是在压力为 $150 \sim 300$ 公斤/厘米²，温度为 $480 \sim 550$ °C 的条件下，将 $H_2/N_2 = 3/1$ 的氢氮混合气通过催化剂直接进行氨合成，其反应如下：



小合成氨工业视原料不同，有各种各样的生产流程，但各流程中却都包括有原料气制取、气体净化、气体的压缩与合成氨等几部分。

(一)原料气的制取

由氨合成反应可知，氨合成的原料气是 $H_2/N_2 = 3/1$ 的纯净氢氮混合气。所以，原料气的制取就是如何制取合适的氢氮混合气的问题，其中特别是氢气的制取。

氮气来源于空气。由于空气是地表取之不尽的资源，所以各种氨合成法总是以空气作氮的来源。空气中含 O_2 21%（体积%）、 N_2 78%、Ar 1%。将空气净化并经压缩、液化后，再经蒸馏分离即可制得纯度为 99.95%（体积%）的 N_2 和纯度为 99.5% 的 O_2 。这个过程称为“空分”。

在原料气制取时，视原料和生产方法的不同，有的直接利用空气中的 N_2 和 O_2 ；有的则用由“空分”制得的纯 N_2 和纯 O_2 或富氧空气。富氧空气是由空气中混合一部分纯氧而组成的，其中含氧大于 21%。

氢气的来源与氮气不同，它可由很多原料来制取，如白煤、焦炭、石油原油、重油、轻油以及天然气、焦炉气、石油化工