

日 产 千 吨 合 成 氨 厂

# 合成氨生产工艺

大连工学院编

石油化学工业出版社

6

中国科学院植物研究所

# 合成氨生产工艺

中国科学院植物研究所

中国科学院植物研究所

日产千吨合成氨厂

# 合成氨生产工艺

大连工学院编

石油化学工业出版社

## 内 容 提 要

为配合我国引进日产千吨合成氨装置投产，我社组织大连工学院编写一套日产千吨合成氨厂生产用书，这本《合成氨生产工艺》是其中的一册。本册主要介绍以天然气为原料的蒸汽转化法制取合成氨的工艺原理和生产过程，在具体流程及操作方面着重以我国目前较多采用的凯洛格流程为主。

全书共分十章：第一章概述；第二章脱硫；第三章转化；第四章变换；第五章脱碳；第六章甲烷化；第七章压缩；第八章氨的合成；第九章冷冻；第十章蒸汽动力系统。

本书是在进口大型化肥装置合成氨厂技术培训班培训教材的基础上整理改编而成。在编写过程中有关工厂和设计院提供了不少资料，原稿经大庆化肥厂的工人和工程技术人员认真地审阅，提出修改意见，仅此表示谢意。

日产千吨合成氨厂

合成氨生产工艺

大连工学院 编

石油化学工业出版社出版

北京(和平里七区十六号楼)

石油化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

开本787×1092<sup>1</sup>/<sub>32</sub>印张10<sup>1</sup>/<sub>2</sub>插页2 字数228千字印数1-16,250

1978年9月北京第1版 1978年9月北京第1次印刷

书号15063·化284 定价0.75元

限国内发行

## 出 版 说 明

为了配合日产千吨大型合成氨厂施工、开车和生产操作的需要，大连工学院在办培训班的基础上编写了一套日产千吨合成氨生产用书，其中包括合成氨生产工艺、气提法尿素生产工艺、离心压缩机、工业汽轮机、合成塔、转化炉、甲铵泵、机械零件、金属材料等，将分册陆续出版。

大型氨厂目前在我国只有部分开工投产，运转时间还比较短，尚有待于不断积累生产经验，以期对本书作修订补充。书中不足之处，恳望读者指正。

# 目 录

<b>第一章 概述</b> .....	1
1. 现代大型氨厂的发展和特点 .....	1
2. 现代大型氨厂基本流程（烃类蒸汽转化法） .....	2
3. 大型氨厂的原料 .....	5
<b>第二章 脱硫</b> .....	9
1. 概述 .....	9
2. 加氢转化 .....	12
2.1. 反应 .....	12
2.2. 钴钼催化剂的性能 .....	13
3. 氧化锌脱硫 .....	16
3.1. 反应 .....	16
3.2. 氧化锌脱硫剂的性能 .....	18
4. 钴钼转化-氧化锌脱硫 .....	20
4.1. 流程 .....	22
4.2. 主要设备 .....	23
4.3. 操作 .....	24
4.4. 开工 .....	25
<b>第三章 转化</b> .....	28
1. 基本原理 .....	28
1.1. 一段转化 .....	28
1.2. 二段转化 .....	33
2. 转化工艺条件 .....	34
2.1. 压力 .....	34
2.2. 温度 .....	37
2.3. 水碳比 .....	39

2.4. 二段转化的空气量 .....	42
2.5. 出口甲烷含量 .....	42
3. 转化催化剂 .....	43
3.1. 化学成分 .....	43
3.2. 催化剂的毒物 .....	45
3.3. 催化剂的粒度 .....	45
3.4. 催化剂的还原和氧化 .....	46
3.5. 催化剂的用量、空速 .....	47
3.6. 一段转化炉催化剂的装填 .....	48
4. 转化设备 .....	51
4.1. 一段转化炉 .....	51
4.2. 二段转化炉 .....	62
5. 流程和操作 .....	64
5.1. 流程 .....	64
5.2. 正常操作 .....	66
5.3. 事故处理 .....	75
5.4. 转化工序的开车 .....	78
5.5. 一段炉的维护 .....	81
<b>第四章 变换 .....</b>	<b>87</b>
1. 概述 .....	87
2. 方法原理 .....	87
2.1. 最终变换率 .....	90
2.2. 压力 .....	91
2.3. 温度 .....	92
2.4. 催化剂量或空速 .....	94
2.5. 水气比 .....	95
3. 变换催化剂 .....	96
3.1. 高温变换催化剂 .....	97
3.2. 低温变换催化剂 .....	101
4. 流程、设备和操作 .....	103

5. 催化剂的还原 .....	109
5.1. 高变催化剂 .....	109
5.2. 低变催化剂 .....	110
<b>第五章 脱碳 .....</b>	<b>114</b>
1. 热钾碱法原理 .....	114
2. 本菲尔特法工艺条件 .....	119
2.1. 溶液成分 .....	119
2.2. 温度 .....	124
2.3. 压力 .....	125
2.4. 溶液循环量 .....	125
3. 流程和控制 .....	126
3.1. 液位 .....	132
3.2. 流量 .....	135
3.3. 温度 .....	135
3.4. 压力 .....	136
3.5. 压差 .....	136
3.6. 分析 .....	136
4. 设备结构 .....	137
5. 操作 .....	146
5.1. 正常操作 .....	146
5.2. 设备的钝化 .....	149
5.3. 防止溶液起泡 .....	151
5.4. 防止结晶 .....	153
<b>第六章 甲烷化 .....</b>	<b>155</b>
1. 概述 .....	155
2. 基本原理 .....	156
3. 甲烷化催化剂 .....	157
4. 流程 .....	161
5. 操作 .....	164
<b>第七章 压缩 .....</b>	<b>167</b>



1. 离心压缩机的工作原理和结构 .....	169
2. 气体压缩的功耗和离心压缩机的效率 .....	173
3. 离心压缩机的操作性能与调节 .....	180
<b>第八章 氨的合成</b> .....	<b>189</b>
1. 工艺条件 .....	189
1.1. 压力 .....	191
1.2. 温度 .....	193
1.3. 合成塔入口气体成分 .....	196
1.4. 空间速度 .....	201
2. 合成氨催化剂 .....	203
3. 合成塔 .....	207
4. 工艺流程 .....	212
4.1. 产品的分离 .....	213
4.2. 新鲜气的补入 .....	213
4.3. 压缩机循环段的位置 .....	214
4.4. 惰性气体的排放 .....	215
4.5. 反应热的利用 .....	215
4.6. 缸内混合 .....	217
4.7. 段间冷却 .....	219
5. 操作 .....	219
5.1. 新鲜气成分 .....	220
5.2. 合成回路气体成分 .....	222
5.3. 空速 .....	223
5.4. 合成塔温度 .....	223
5.5. 回路压力 .....	226
5.6. 氨的分离 .....	226
6. 开停车 .....	227
<b>第九章 冷冻</b> .....	<b>238</b>
1. 概述 .....	238
2. 冷冻原理 .....	238

3. 流程 .....	242
4. 操作 .....	248
4.1. 冷冻温度 .....	248
4.2. 冷冻量 .....	249
4.3. 液氨的补入 .....	250
4.4. 产品的输出 .....	250
4.5. 冰机的操作 .....	251
4.6. 液氨泵 .....	252
4.7. 氨库 .....	253
<b>第十章 蒸汽动力系统 .....</b>	<b>254</b>
1. 透平简介 .....	255
1.1. 工作原理 .....	255
1.2. 水蒸汽性质图及透平的功率 .....	257
2. 蒸汽动力循环能量平衡 .....	266
3. 蒸汽动力循环流程 .....	269
4. 蒸汽发生系统 .....	273
4.1. 设备 .....	273
4.2. 操作 .....	282
5. 蒸汽管网系统 .....	287
5.1. 辅助锅炉的燃烧 .....	287
5.2. 高压蒸汽减压系统 .....	291
5.3. 中压蒸汽系统 .....	293
5.4. 低压蒸汽系统 .....	297
5.5. 真空系统 .....	298
6. 锅炉给水系统 .....	299
6.1. 脱氧槽 .....	300
6.2. 锅炉给水泵 .....	302
6.3. 锅炉给水予热器 .....	304
7. 蒸汽动力系统的操作 .....	304
7.1. 开车前的准备 .....	304

7.2. 蒸汽动力系统的开车 .....	306
7.3. 蒸汽动力系统的正常操作 .....	308
附录一 催化剂简介 .....	310
附录二 仪表代号 .....	323

# 第一章 概 述

## 1. 现代大型氨厂的发展和特点

合成氨工业诞生于本世纪之初，在六十年代开始的合成氨厂大型化是其发展史上一次重大的改革。在五十年代里，最大的合成氨装置日产量不过二、三百吨。1963年世界上出现了第一个采用离心式合成气压缩机的合成氨工厂，日产600吨(年产量为20万吨级)。大型氨厂一出现就显示出它有投资省，成本低，占地少，劳动生产率高种种优越性。1966年建成了日产1000吨的合成氨厂(年产量为30万吨级)，1972年建成了日产1500吨的合成氨厂(年产量50万吨级)。随着合成氨需求量的急剧增长，在世界各地都出现了一批这样的大型氨厂。现大型氨厂的产量占世界合成氨总产量的一半以上，而且其比重还在逐年上升。

现代大型氨厂具有以下几个共同的特点。

(1) 生产能力大。一般所谓大型氨厂系指日产量600至1500吨或更高的合成氨装置。

(2) 单系列生产。每种机器或设备基本上都是只有一台，除个别的备用泵外，一般都没有并联的或备用的机器、设备。这样就大大节省了投资，简化了操作。

(3) 采用高速回转的离心式压缩机代替原来的往复式压缩机，并用厂内自产蒸汽推动透平，与离心式压缩机直接相连。这样的机组生产能力大，占地面积小，投资低，检修也

比较容易。

(4) 具有一套完整的热回收系统，把工艺过程中的余热充分利用起来，产生高压蒸汽，既提供了各种转动设备所需要的动力（用蒸汽透平直接带动，或利用蒸汽透平发电），又作为工艺蒸汽和加热介质。这样就大大减少了外供电耗，大幅度降低了产品成本，并且可以较少受外界电力供应波动的影响。

(5) 整个装置的各个工序构成一个有机的整体，不能象过去那样分成几个多少互相独立的车间或工段。任何一个局部地区的变化都影响到全局，再加上设备是单系列的，每一部门事故均可能导致全厂停车。因此，大型氨厂对于操作人员的管理水平和责任心，以及生产控制的自动化程度，都提出了更高的要求。

(6) 大型氨厂每天消耗的原材料和制成的产品数量都是很大的数字，从原料供应到产品的运输和销售都必须彼此协调。特别还要提出的是，大型氨厂如不在满负荷下操作，消耗指标将大大上升，甚至根本无法继续生产。所以，如果由于某一环节的失调而造成全厂停产或减产，损失将是很大的。

我国合成氨工业在“大中小并举”的方针指导下，也兴建了一批日产千吨的大型氨厂并已陆续投产。开好管好这批工厂是化肥战线，尤其是大型氨厂全体工作人员的光荣任务。

## 2. 现代大型氨厂基本流程 (烃类蒸汽转化法)

大型氨厂的工艺流程不只一种，但绝大多数是本书所介

绍的烃类蒸汽转化法流程，大体如图 1-1 所示。

气态烃(亦可以是液态烃)首先经脱硫工序除去  $\text{H}_2\text{S}$  及其它硫化物后,与水蒸汽混合,在一段转化炉的反应管内进行转化反应,产生  $\text{H}_2$ 、 $\text{CO}$  和  $\text{CO}_2$ , 同时还有未转化的  $\text{CH}_4$  和水蒸汽。转化反应吸热,因此在反应管外用燃料燃烧,供给所需热量。

一段转化气进入二段转化炉,在此还引入空气。空气在炉内燃烧掉一部分  $\text{H}_2$  或其它气体,放出热量以供进一步转化,同时又把合成氨所用氮气引入系统。二段转化气残余的  $\text{CH}_4$  已经很少了。

接下去的高温变换和低温变换(简称高变和低变)各在不同的温度下使气体中的  $\text{CO}$  与水蒸汽反应,生成等量的  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2$ , 从而提供了更多的作为合成氨原料的氢气。这个反应叫作变换反应。

以上几个工序构成了合成氨厂的造气系统,制出了合成氨所用的粗原料气,主要成分是  $\text{H}_2$ 、 $\text{N}_2$  和  $\text{CO}_2$ 。

粗原料气进入脱碳工序,在这里用一种溶液把气体中的  $\text{CO}_2$  吸收掉,随后又使溶液加热并减压,把  $\text{CO}_2$  释出作为副产品。溶液循环使用。

甲烷化工序把气体中残存的少量  $\text{CO}$  和  $\text{CO}_2$  经甲烷化反应变成水蒸汽和  $\text{CH}_4$ 。水蒸汽经冷凝排出,而  $\text{CH}_4$  对后续工序是无害的惰性气体。

脱碳和甲烷化合称净化,即把粗原料气净化为合成氨所需要的纯净的氢氮混合气。

氢氮混合气用合成气压缩机压缩到高压,送入合成塔进行合成氨反应。由于气体一次通过合成塔后只能有10~20%的氢氮气反应,因此需要将出塔气体冷却,使产品氨冷凝分

出。未反应的气体重新送回合成塔。

为提供分离产品氨所需要的冷源，专门设有冷冻工序，以氨作为冷冻介质循环使用。

以上所述工艺流程大体上可分为制气，净化和合成三个部分。此外，在凡有生产余热可资利用之处，都安排有热回收设备，构成了全厂的蒸汽动力系统，穿插于各个工艺工序之内。

以上讲的只是烃类蒸汽转化法大型氨厂的原则流程，而具体细节和设备结构上还有不同的类型。本书以后各章将以

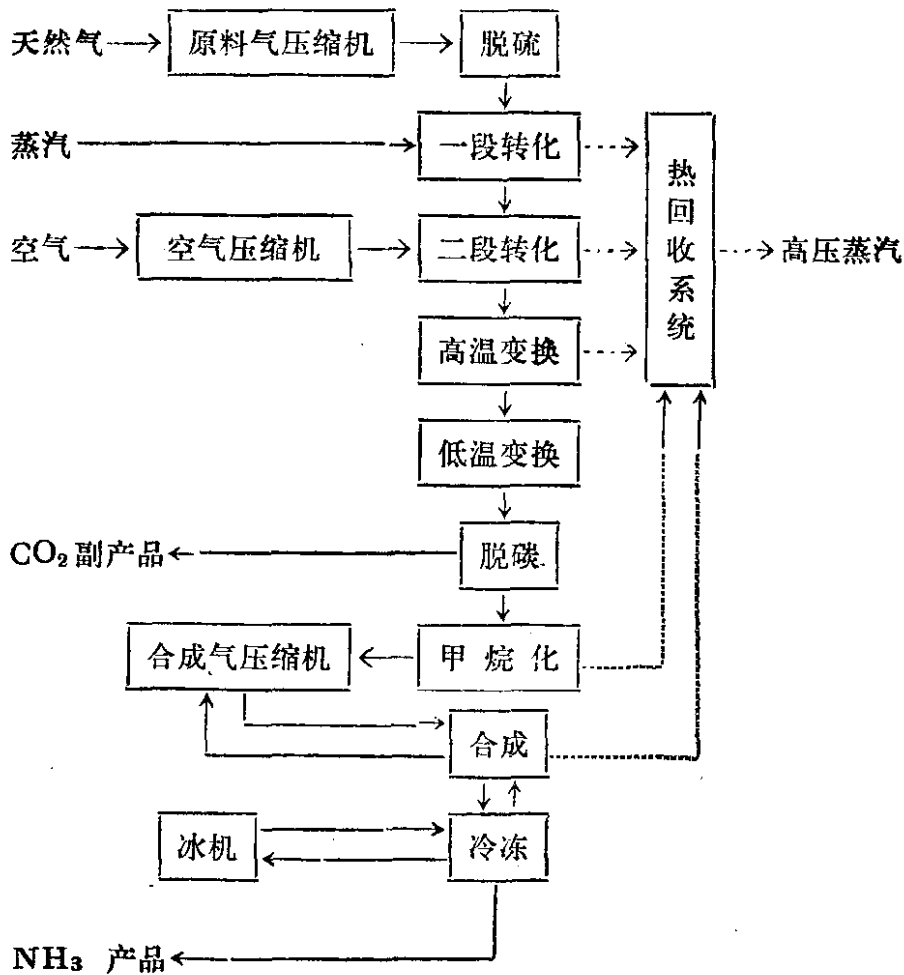


图 1-1 烃类蒸汽转化法大型氨厂原则流程图

当前较普遍采用的一种类型进行剖析，这个类型通称凯洛格法。

### 3. 大型氨厂的原料

合成氨的原料是氢和氮两种气体。空气中存在着取之不尽的氮，而氢则多半取之于水或水蒸汽。水是氢和氧的化合物，分子式是  $H_2O$ ，而空气是氮，氧及其它气体的混合物。所以制氢过程要比从空气提氮为困难。

合成氨厂的制氢方法多数是用烃类(即碳氢化合物)或煤炭夺去水分子中的氧，从而放出氢气。值得注意的是，这些原料都是比较普遍存在的燃料。

现代大型氨厂大多数以天然气作为原料。天然气是蕴藏于地下的可燃性气体的统称，一般本身具有一定压力。主要成分是甲烷，有的还含有较高级的烷烃(乙烷，丙烷，丁烷，戊烷)。此外，还含有数量不等的  $N_2, H_2, CO_2, H_2S$  以及有机硫化物。

根据天然气的矿藏情况，又可分为气田气和油田气，后者是与石油伴生的气体。

天然气中如甲烷含量超过 90%，高级烃含量低于 3%，一般称为干气。高级烃含量比较高的天然气称为湿气。油田气通常都属于湿气。

我国地下蕴藏有丰富的天然气和石油资源，并有着悠久的历史。特别是近年来发现了多处气田和油田，生产能力以及输气管、输油管的敷设均以极快的速度增长，为以油或气为原料生产合成氨开辟了无限广阔的前景。表 1-1 是我国几个产地的天然气典型成分。

甲烷( $CH_4$ )无色，微具蒜味，对人无毒，但有窒息作用。

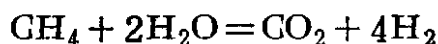


表 1-1 我国天然气资源成分(%体积)

产 地	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>
A(干气)	95.84	1.50	0.41	0	—	—	1.70	0.10	0.45
B(湿气)	81.5	8.5	5.0	3.0	1.0	—	—	—	1.0
C(湿气)	79.8	1.9	7.6	5.6	3.3	—	—	—	1.8
D(湿气)	76.3	11.0	6.0	4.0	0.7	—	1.4	—	0.6
E(干气)	93.0	0.8	0.2	—	—	0.02	0.4	0.02	5.5

高级烃可产生麻醉性中毒。

在蒸汽转化法合成氨工厂中，天然气与水蒸汽作用制氢，除水蒸汽分子中的氢外，烃类自身的氢也成为产品，如以 CH<sub>4</sub> 为例：



烃类分解放出 H<sub>2</sub> 比水的分解更容易，而且副产 CO<sub>2</sub> 量也相应减少，从而减轻了气体净化的负荷。所以从造气和净化的成本来说，以天然气原料最低，油次之，煤炭最高。

另一方面，气体原料相对说来是比较纯净的，因此它的净化(予处理)远比液体或固体原料为简单。气体的输送也比液体或固体更易控制和自动化。

由于以上各方面的原因，目前全世界合成氨产量有 60% 以上以天然气为原料。我国不论大、中、小型合成氨厂都有一定数量是以天然气为原料的。

除天然气外，石油炼厂和石油化工厂生产过程中的尾气含有一定数量的烃类和氢气，也可以作为烃类蒸汽转化法制合成氨的原料，焦炉气也是可供选择的原料来源之一。

在不具备天然气资源，而且管网输送天然气也有困难的