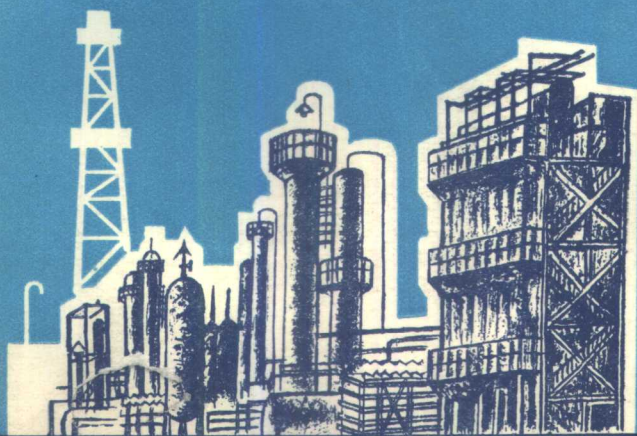


# 油田气制合成氨

永红氮肥厂 河北工学院 编



化学工业出版社

# 城市与乡村公共艺术

（第二卷）



城市与乡村公共艺术

（第二卷）

# 油田气制合成氨

永红氮肥厂 编  
河北工学院

化学工业出版社

## 内 容 提 要

本书全面地介绍了以油田气为原料生产合成氨的工艺与操作。全书共分十章：第一章脱硫；第二章转化；第三章转化气中一氧化碳的变换；第四章原料气中二氧化碳的脱除；第五章甲烷化；第六章压缩；第七章氨的合成；第八章工艺系统的开停车程序与操作方法；第九章水处理；第十章仪表和调节装置。

书中各章节中较详细地叙述了原理、流程、设备、操作方法、事故处理，文字较通俗易懂，可供合成氨厂工人自学或培训参考，亦可供技术人员或化工院校师生参考。

本书由永红氮肥厂孙贤德、于朝相、孙林发、杨华民、高克礼、周孟仁、李玉英、严德正、徐梅生同志及河北工学院化工系潘浩英老师共同执笔编写。

## 油 田 气 制 合 成 氨

永红氮肥厂  
河北工学院 编

化学工业出版社出版

(北京和平里七区十六号楼)

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>1/32</sup> 印张11<sup>7/8</sup> 字数270千字 印数1—7,250

1979年2月北京第1版 1979年2月北京第1次印刷

书号15063·3038 定价0.94元

## 绪 论

大家都知道，化学肥料对于促进农业增产有很大的作用，在我国以氮肥的需要量为最大，但在解放前，仅仅只有两家规模不大，生产技术又很落后的合成氨厂。解放后，在伟大领袖毛主席“以农业为基础、工业为主导”的发展国民经济总方针和一整套两条腿走路的方针指引下，合成氨工业有了巨大的发展。1958年在总路线、大跃进和人民公社三面红旗的光辉照耀下，我国自行设计、制造和安装了一批年产五万吨的合成氨厂，锻炼和培养了一支强大的技术队伍。与此同时，还创造了结合我国国情又有独特风格的碳化法小氮肥厂，它具有设备易于制造、投资省、建厂快、便于推广等优点。经过无产阶级文化大革命的战斗洗礼，小氮肥工业已在全国遍地开花，并且不断地发展，在我国化肥战线上显示出了它强大的生命力。在短短的二十五年时间里，我国合成氨的产量比解放前增长了一百多倍。

虽然我国氮肥生产有着迅速的发展，但与社会主义革命和建设发展形势相比，差距仍然是很大的，与农业发展的需要也不相适应。现有的合成氨生产技术，某些方面也还比较落后，因此，我们必须奋发图强，赶超世界先进水平。遵照伟大领袖毛主席关于“中国人民有志气，有能力，一定要在不远的将来，赶上和超过世界先进水平。”的教导，我国工人阶级和科技人员树雄心立壮志，发扬了敢想、敢干、敢闯和鼓足干劲，力争上游的革命精神，在很短的时间里研制成功了具有世界先进水平的多种新型催化剂。并在无产阶级文化大革命的暴风骤雨中，

建设成了由我国自己设计、自己制造和安装的以油田气为原料，自动化程度较高的新型合成氨厂。从此使我国合成氨工业具有多样化的原料路线。可以相信，不用很长的时间，随着我国石油化学工业和钢铁工业的飞速发展，不仅以煤系固体原料的合成氨厂将进一步发展与提高，而且以石油系、油、气为原料赶超世界先进水平的合成氨厂也必将象雨后春笋般地在我国各地迅速发展。

以石油系、油、气为原料来制取合成氨，具有原料价格低廉、来源丰富、运输管理方便、既可以实现石油化学工业的综合利用又易于实现高度的自动化生产等优点。近十几年来，由于多种新型催化剂研制成功和气体净化工艺的日臻完善，以及冶金和机械制造工业的发展，为制造大型高效的设备提供了先决条件，这就促成了合成氨工业的新工艺和新技术，从根本上大大降低了基建投资费和产品成本，使合成氨工业的面貌焕然一新。

本书详细介绍我国自己设计和制造的，以油田气（含甲烷83%以上）为原料采用新工艺和新技术的合成氨厂的全部生产过程。其特点可以归纳为以下四点：

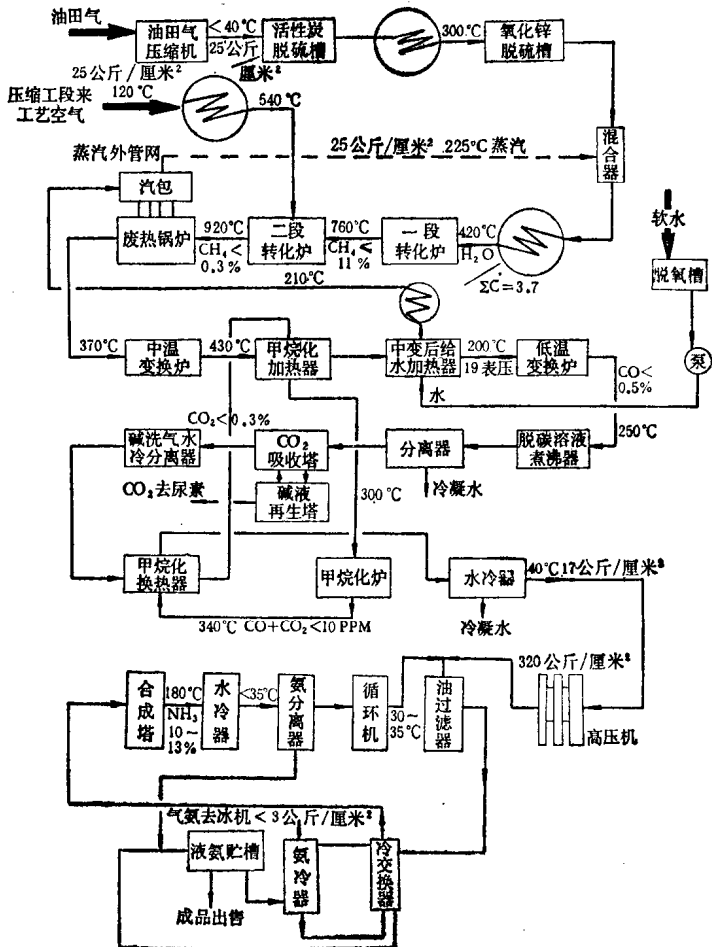
### 1. 采用了加压水蒸汽转化法的生产工艺

使原料气进到系统后，整个转化、变换和净化的过程都是在加压（20~25公斤/厘米<sup>2</sup>）条件下进行的，不仅使设备和管线紧凑而且大大减少了动力消耗和提高了整个过程的热效率。

### 2. 采用了脱硫、低变和甲烷化三种国产的催化剂

实现了中变直接串低变，一次脱碳的工艺流程。与铜氨液净化流程相比较，它大大缩短了主流程，简化了生产工艺和操作管理。

### 3. 采用了氨基乙酸-热钾碱溶液脱除二氧化碳的方法



绪图 1 以油田气为原料加压水蒸汽转化法制合成氨的工艺流程

它具有高净化度，高效率和对生产操作工人的身体健康无毒害作用等许多优点。

#### 4. 自动化程度较高

全厂设一个生产操作控制室，通过气动薄膜调节阀和遥控装置，集中管理和控制调节全厂的生产操作。

现将典型的以加压水蒸汽转化法制取合成氨的工艺流程示意如绪图 1。



# 目 录

## 绪论

第一章 脱硫 .....	1
第一节 烃原料中的硫化物及其性质 .....	2
第二节 氢氧化铁法脱硫 .....	6
第三节 活性炭法脱硫 .....	7
第四节 氧化锌法脱硫 .....	9
第五节 脱硫工艺流程及设备 .....	14
第六节 脱硫剂用量的计算 .....	17
第二章 转化 .....	19
第一节 烃类制气概述 .....	19
第二节 甲烷-蒸汽转化反应的特点和化学平衡 .....	23
第三节 生产操作条件的选择 .....	32
(一) 压力 .....	32
(二) 温度 .....	34
(三) 空气添加量 .....	37
(四) 水碳比 (水气比) .....	38
(五) 空速 .....	40
第四节 甲烷-蒸汽转化的催化剂 .....	41
(一) CN-2* 催化剂的还原与钝化 .....	41
(二) 转化催化剂的中毒与结炭 .....	45
(三) 转化催化剂的活性评定 .....	48
第五节 甲烷-蒸汽转化工艺流程 .....	51
第六节 甲烷-蒸汽转化的主要设备 .....	54
(一) 一段转化炉 .....	54

	(二) 二段转化炉 .....	62
	(三) 蒸汽发生系统 .....	64
<b>第七节</b>	<b>转化系统操作管理 .....</b>	<b>69</b>
	(一) 正常操作要点 .....	69
	(二) 遇到问题及采用措施 .....	71
<b>第三章</b>	<b>转化气中一氧化碳的变换 .....</b>	<b>79</b>
第一节	变换反应的物理化学基础 .....	80
第二节	变换的工艺流程和主要设备 .....	95
第三节	变换催化剂 .....	100
第四节	正常操作及常见事故处理 .....	109
<b>第四章</b>	<b>原料气中二氧化碳的脱除 .....</b>	<b>119</b>
第一节	无毒脱碳基本原理 .....	122
第二节	无毒脱碳的影响因素 .....	127
第三节	工艺流程及主要设备 .....	134
第四节	溶液的有害特性及预防措施 .....	140
第五节	脱碳系统的正常操作及常见事故处理 .....	146
<b>第五章</b>	<b>甲烷化 .....</b>	<b>152</b>
第一节	甲烷化反应的理论基础 .....	152
第二节	工艺流程及主要设备 .....	156
第三节	催化剂 .....	157
第四节	正常操作及常见事故处理 .....	164
<b>第六章</b>	<b>压缩 .....</b>	<b>169</b>
第一节	压缩工段的流程 .....	169
第二节	往复压缩机的工作原理 .....	172
第三节	压缩机的生产能力及其影响因素 .....	180
第四节	压缩岗位操作要点及常见故障处理 .....	183
<b>第七章</b>	<b>氨的合成 .....</b>	<b>189</b>
第一节	氨的物理化学性质 .....	189
第二节	氨合成的原理 .....	191

第三节	氨合成的工艺条件	198
第四节	氨合成的工艺流程	209
第五节	氨合成工段主要设备	213
第六节	正常操作及常见事故处理	225
<b>第八章</b>	<b>工艺系统的开停车程序与操作方法</b>	<b>244</b>
第一节	原始开车前的准备工作	244
	(一) 转化与净化系统的吹除和试压	245
	(二) 一、二段转化炉的烘炉	247
	(三) 废热锅炉的煮炉	249
	(四) 脱碳系统的清洗和预钝化(钒化处理)	250
	(五) 脱碳溶液的制备	252
	(六) 一段炉管触媒的装填和阻力测定	253
	(七) 其它触媒装填程序	255
第二节	原始开车程序和方法	257
	(一) 触媒粉尘的空气吹净和试气密	257
	(二) 原料和燃料气系统置换和引入低压蒸汽	258
	(三) 建立冷却水循环、水夹套送水及锅炉给水 加蒸汽脱氧	260
	(四) 氧化锌脱硫剂的升温预处理	261
	(五) 一、二段转化和中变的开车	262
	(六) 脱碳系统的开车	269
	(七) 甲烷化系统的开车	271
	(八) 低变炉的开车	273
	(九) 精制氢气送压缩机提压	275
	(十) 合成系统的开车	275
第三节	触媒在活化状态下的开车	279
	(一) 一、二段转化炉开车	279
	(二) 中低变炉开车	279
	(三) 甲烷化炉开车	279

(四) 合成塔的开车	279
<b>第四节 全系统停车程序和钝化方法</b>	<b>280</b>
(一) 正常停车程序	281
(二) 紧急停车程序	282
(三) 几种触媒的钝化方法	283
<b>第九章 水处理</b>	<b>285</b>
<b>第一节 水理工段的任务和要求</b>	<b>285</b>
<b>第二节 水处理方法的选择</b>	<b>285</b>
<b>第三节 离子交换法的原理、设备和操作注意事项</b>	<b>291</b>
<b>第四节 电渗析法的原理、设备和操作注意事项</b>	<b>299</b>
<b>第五节 循环冷却水的稳定和防腐蚀</b>	<b>311</b>
<b>第六节 水处理工艺流程</b>	<b>315</b>
<b>第十章 仪表和调节装置</b>	<b>319</b>
<b>第一节 压力的测量与仪表</b>	<b>320</b>
<b>第二节 流量的测量与仪表</b>	<b>328</b>
<b>第三节 液面的测量与仪表</b>	<b>334</b>
<b>第四节 温度的测量与仪表</b>	<b>336</b>
<b>第五节 自动调节系统</b>	<b>349</b>
<b>附图</b>	<b>363</b>
附图 1 氨水比重图	363
附图 2 饱和蒸汽温压曲线	364
附图 3 氨水冰点曲线	364
附图 4 $K_2CO_3-KHCO_3-H_2O$ 物系溶解度曲线	364
<b>附表</b>	<b>365</b>
附表 1 15°C时氨水比重和浓度及含氮量的关系	365
附表 2 化肥厂主要气体的性质及安全动火分析指标	366

# 第一章 脱 硫

在合成氨的新工艺流程中，采用了多种新型的催化剂。这些催化剂都没有抗硫性能，而且不论那一种类型的硫化物都能使催化剂中毒，严重地影响催化剂的活性和使用寿命。因此在工业生产中必须严格控制原料气中的含硫量，以保证生产的正常进行。表（1-1）列出了各种催化剂对气体中所含硫量的允许限度。

表1-1 各种催化剂的耐硫限度

催 化 剂	型 号	活 性 组 分	允 许 含 硫 量
甲烷蒸汽转化	CN-2号	Ni (镍)	$\leq 3\text{ppm}$
中温变换	C <sub>0</sub> 、C <sub>1</sub>	Fe-Cr (铁-铬)	$\leq 200\text{mg}/\text{NM}^3$
低温变换	0701、0702	Zn-Cu (锌-铜)	$< 1\text{ppm}$
甲烷化	0801、0802	Ni (镍)	$< 1\text{ppm}$

注：1ppm——百万分之一（体积或重量）浓度；  
mg/NM<sup>3</sup>——毫克/标准米<sup>3</sup>。

工业上常用的脱硫方法很多。按所用的脱硫剂的物理形态可分干法脱硫和湿法脱硫。干法脱硫—采用固体脱硫剂，一般都可以达到较高的净化度。但此法仅仅适用于气体中含硫量较少的场合，否则装卸脱硫剂的劳动量将非常繁重。而湿法脱硫采用溶液脱硫剂，为一般的化学吸收（或物理吸收）的气液传质过程。作为吸收剂的溶液，经再生处理可以循环使用，故

适用于处理含硫量较高的气体。但是，由于湿法脱硫反应大都是可逆反应，溶液经再生而循环使用，再生度有限，受气液平衡分压的限制，因此净化度大都不能满足上述催化剂的工艺要求。一般来说，当原料气含硫量较高时，应当预先用湿法脱除大部分硫，然后再用干法脱硫精制。这样联合使用，既可减少固体脱硫剂的消耗量和装卸的劳动强度，保证生产的周期，又可以达到所要求的气体脱硫净化度。

近年来，不论是湿法或干法脱硫都有极大的进展。各种新型的高效脱硫溶液和固体脱硫剂都已在工业生产中广泛使用。例如：乙醇胺法、砷碱法、氨水液相催化法、环丁砜法，以及高效的固体脱硫剂活性炭、分子筛、氧化锌、锰矿和钴钼加氢催化剂等等。在实际生产中，应当根据原料气中所含硫化物的类型及其含量的多少，以及工艺上对脱硫净化度的要求程度来选择脱硫的方法。

## 第一节 烃原料中的硫化物及其性质

气体烃类（所有碳氢化合物总称为烃）中所含的硫，是以各种形式的化合物存在。譬如：硫化氢 ( $H_2S$ )、硫醇 ( $R-SH$ )、硫醚 ( $R-S-R'$ )、二硫醚 ( $R-S-S-R'$ )，环状硫化物如噻吩 ( $C_4H_4S$ )、氢化噻吩 ( $C_4H_8S$ ) 及其衍生物等等。此外，某些原料气中还含有二硫化碳 ( $CS_2$ ) 和硫氧化碳 ( $COS$ )。在这些化合物中，硫化氢属于无机化合物，称之为“无机硫”，其余的属于有机化合物，它们统称为“有机硫”。

不同的硫化物具有不同的性质，所以不同的硫化物应用不同的方法去脱除。

现将上述硫化物的性质简介如下：

(1) 硫化氢 ( $H_2S$ )：无色气体，有类似腐烂鸡蛋的恶臭

味，性剧毒。它能溶于水。硫化氢的水溶液呈弱酸性，能与碱作用生成盐。因此可用碱性溶液吸收硫化氢的办法来脱除。硫化氢具有很强的还原能力，很易被氧化成硫磺和水。这一性质也被广泛地用于脱除硫化氢并副产硫磺的工业上，如氨水液相催化脱硫，改良 A、D、A 法……等等。硫化氢还容易与金属、金属氧化物或金属的盐类生成金属的硫化物。大多数金属的硫化物难溶于水，但在高温下与水蒸汽作用又可以分解出硫化氢来。因此在变换系统的管路中，如果通过的气体含有硫化氢，则在管路上有硫化物生成。当停车后重新开车时，温度提高，水蒸汽浓度增大，短时间内可观察到气体中硫化氢的含量显著增高的现象。

(2) 硫醇 (RSH)：低分子量的硫醇具有令人厌恶的气味，有毒、不溶于水。它的酸性比相应的醇类强。能与重金属盐类或碱作用发生下面的反应：

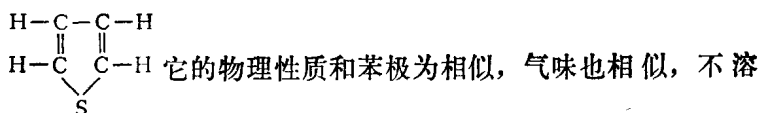


因此，当原料气中二氧化碳浓度很低时，可用氢氧化钠溶液来脱除硫醇。

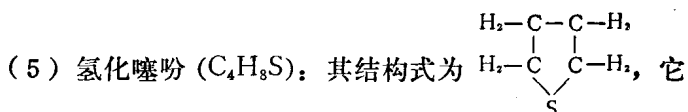
硫醇在加热的条件下，可分解成烯烃与硫化氢，分解温度为 $150\sim 250^\circ\text{C}$ ，故较易除去。

(3) 硫醚 (R—S—R')：为无气味的中性物质，与碱不发生作用，其化学性质相当稳定。浓硫酸不能氧化它而只能溶解它，在稀硫酸中溶解度也不大。它的热分解温度也高，需大于 $400^\circ\text{C}$ 。当原料气中的硫醚含量较高时，也可用浓硫酸洗涤法来脱除。

(4) 噻吩 ( $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$ )：噻吩俗称硫茂，其结构式为

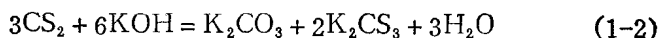


于水。它既不显酸性也不显碱性，但较容易发生硝化、磺化与卤代作用。噻吩及其衍生物最稳定，温度达到  $500^{\circ}\text{C}$  也难于分解，它是最难除去的一类硫化物。

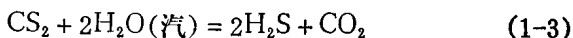


是一种具有不愉快气味的无色液体，不溶于水，对金属的作用也很稳定。它可溶于浓硫酸中。

(6) 二硫化碳 ( $\text{CS}_2$ ): 为无色液体，沸点  $46.3^{\circ}\text{C}$ ，难溶于水。与碱的水溶液可发生下面的反应:



二硫化碳可以被氢还原，视反应条件的不同可生成硫化氢、硫醇或其它有机硫化物。在高温下与水蒸汽作用，几乎可完全转化成硫化氢。



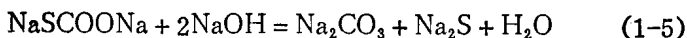
这便是通常在半水煤气变换之后发现硫化氢含量有所增加的原因之一。

(7) 硫氧化碳 ( $\text{COS}$ ): 是无色无味的气体，微溶于水。干燥的硫氧化碳比较稳定。在高温下有可能分解。例如:  $600^{\circ}\text{C}$  时可分解成二硫化碳和二氧化碳,  $900^{\circ}\text{C}$  时可分解出硫来。在高温下它可以与水蒸汽作用转化为硫化氢。与碱的水溶液一起能缓慢地进行如下反应:





不过，生成的硫代碳酸盐并不稳定，它可进一步分解成碳酸盐和硫化钠：



从脱硫的角度来看，上述硫化物中硫化氢是最容易脱除的。在有机硫中，除硫醇可用碱液吸收外，其它的有机硫化物都难于用吸收的方法除去。因此目前工业生产中大都是采用干法脱除有机硫来达到精制气体的要求。按照干法脱硫剂的作用原理，可将它们分成三大类型。即一是吸收型脱硫剂，如：氢氧化铁、活性炭、分子筛等等，它们可以将气体中的某些硫化物直接在其活性表面上吸收（或吸附）而净制；二是转化吸收型脱硫剂，如：氧化锌、锰矿等，它们能够将气体中（除噻吩以外）绝大多数有机硫化物与氢气或水蒸汽反应而转化成为硫化氢，并将生成的硫化氢直接吸收净制；三是转化型脱硫剂，主要是钴钼和铁钼催化剂。对于氧化锌、氧化锰等不能使其转化的噻吩、氢化噻吩等有机硫化合物，完全可以在钴钼催化剂上使其与氢气反应而转化为硫化氢。但钴钼催化剂不能吸收净制硫化物。

如上所述，生产中应根据原料气中所含硫化物的类型及其含量的多少来确定脱硫的工艺。一般来说，当原料气中硫含量较高时，应先用湿法脱除大部分的硫，剩余微量的硫再用干法净制。只有当原料气中的噻吩等含量较高时，才有必要采用钴钼加氢催化剂。而在任何情况下氧化锌脱硫剂，都应当做为最后一级“把关”使用，因它可以保证脱硫的净化度。