



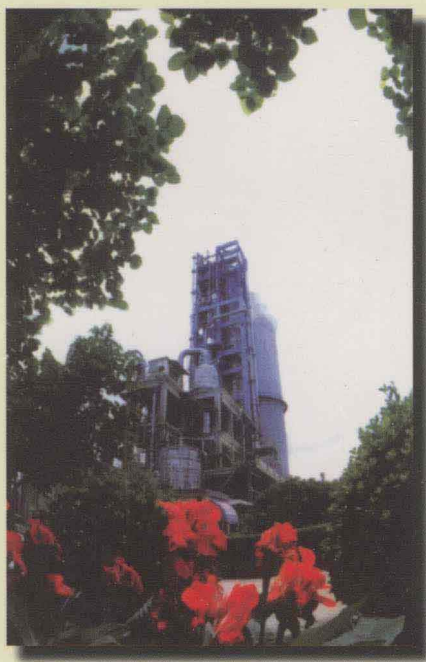
当代石油和石化工业技术普及读本

合成氨和尿素

(第三版)

中国石油和石化工程研究会 组织编写

安福 刘镜远 闵剑 执笔



中国石化出版社

[HTTP://WWW.SINOPEC-PRESS.COM](http://www.sinopec-press.com)



中国石化石油石化工业技术普及读本

合成氨和尿素

（第二版）

中国石化石油石化工业技术普及读本 编辑委员会 组织编写

编辑 李福忠 阎利 张凡



中国石化出版社

当代石油和石化工业技术普及读本

合成氨和尿素

(第三版)

中国石油和石化工程研究会 组织编写

安 福 刘镜远 闵 剑 执笔

中国石化出版社

图书在版编目(CIP)数据

合成氨和尿素/中国石油和石化工程研究会 组织编写.
—3 版. —北京:中国石化出版社,2012. 8
(当代石油和石化工业技术普及读本)
ISBN 978-7-5114-1762-6

I. ①合… II. ①中… III. ①合成氨生产—普及读物 ②尿素生产—普及读物 IV. ①TQ113.2-49 ②TQ441.41-49

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2012)第 205979 号

未经本社书面授权,本书任何部分不得被复制、抄袭,
或者以任何形式或任何方式传播。版权所有,侵权必究。

中国石化出版社出版发行

地址:北京市东城区安定门外大街 58 号

邮编:100011 电话:(010)84271850

读者服务部电话:(010)84289974

<http://www.sinopec-press.com>

E-mail:press@sinopec.com

北京科信印刷有限公司印刷

全国各地新华书店经销

*

850 × 1168 毫米 32 开本 4 印张 72 千字

2012 年 9 月第 3 版 2012 年 9 月第 1 次印刷

定价:12.00 元

前 言

《当代石油和石化工业技术普及读本》(以下简称《普及读本》)第一版共包括了11个分册,2000年出版发行;2005年起根据石油石化工业的新发展和广大读者的要求,在修订了原有分册的基础上,补充编写了海洋石油开发、天然气开采等8个新的分册,于2007年出版发行了《普及读本》第二版;2009年我们又组织编写了煤制油、乙醇燃料与生物柴油等7个分册。至此,《普及读本》第三版共出版了26个分册,涵盖了陆上石油、海洋石油、开采与储运、天然气开发与利用、石油炼制与化工、石油化工绿色化及信息化、炼化企业污染与防治等石油石化工业相关领域的内容。

《普及读本》以企业经营管理技术人员和非炼化专业技术人员为读者对象,强调科普性、可阅读性、实用性、知识及技术的先进性,立足于帮助他们在较短的时间内对石油石化工业各个技术领域的概貌有一个基本了解,使其能通过利用阅读掌握的知识更好地参与或负责石油石化业的管理工作。这套丛书作为新闻出版总署“十五”国家科普著作重点出版项目,从开始组织编写到最后出版,我们在题材的选取、大纲的审定、作者的选择、稿件的审查以及技术内容的把关等方面,都坚持了高标准、严要求,力求做到通俗易懂、深入浅出、由点及面、注重实用。出版后,在社会上,尤其是在石油石

化行业和各级管理部门产生了良好影响，受到了广泛好评。为了满足读者的需求，其中部分分册还多次重印。《普及读本》的出版发行，对于普及石油石化科技知识、提高技术人员和管理人员素质起到了积极作用，并荣获2000年度中国石油化工集团公司科技进步三等奖。

近年来，石油石化工业的发展日新月异，先进技术不断涌现；随着时间的推移，原有部分分册中的一些数据已经过时，需要更新。为了进一步完善《普及读本》系列读物，使其内容与我国石油石化工业技术的发展相适应，我们决定邀请国内炼油化工领域的专家对第一版及第二版的19个分册进行修订，组织该书第四版的出版发行，从而使该系列读物与时俱进，更加系统全面。

《普及读本》第四版的组织编写和修订工作得到了中国石油、中国石化、中国海油、中国神华以及中化集团的大力支持。参与丛书编写、修订工作的专家、教授精益求精、甘于奉献，精神令人感动。在此，谨向他们表示诚挚的敬意和衷心的感谢！

中国工程院院士



二〇一一年八月八日

《当代石油和石化工业技术普及读本》

(第四版)

编 委 会

主任：曹湘洪

编委：(按姓氏笔画为序)

王子康	王少春	王丙申	王协琴
王国良	王毓俊	尤德华	亢峻星
刘积文	刘跃文	刘镜远	孙梦兰
孙殿成	孙毓霜	陈宝万	陈宜焜
张广林	张玉贞	李润清	李维英
吴金林	吴明胜	法琪瑛	庞名立
赵 怡	宫 敬	贺 伟	郭其孝
贾映萱	徐嗶东	翁维琬	龚旭辉
黄志华	黄伯琴	梁朝林	董恩环
程曾越	廖谟圣		

目 录

第一章 概述	(1)
第一节 合成氨、尿素工业的发展与现状 ...	(1)
第二节 合成氨和尿素产量	(5)
第二章 合成氨	(8)
第一节 产品性质及规格	(8)
第二节 原料及组成	(9)
第三节 以天然气和石脑油为原料制造合成 氨工艺技术	(11)
第四节 以渣油为原料制造合成氨工艺技术	(40)
第五节 以煤为原料制造合成氨工艺技术 ...	(58)
第三章 尿素	(84)
第一节 生产方法	(84)
第二节 尿素装置主要设备简介	(109)
参考文献	(117)

第一章 概述

第一节 合成氨、尿素工业的发展与现状

氨是化学工业中产量最大的产品，产量已位居世界首位。

氨最主要的用途是生产氮肥，对提高农作物产量具有重要作用，在国民经济中占有重要地位。氨本身可以用作肥料，也可以加工成各种氮肥，如尿素、硝酸铵、硫酸铵、碳酸氢铵、氯化铵等。这些氮肥的含氮量不同，其肥效也相应有别。一般用含元素“N”的量表示，如尿素含氮 46%，硝酸铵含氮 34%，碳酸氢铵含氮 17%。氮肥产量在国际上和国内均折成纯氮计算。另外氨还可以加工成含氮复混肥料，如磷酸一铵、磷酸二铵、硝酸磷肥、氮磷钾复肥等。

氨在工业上是各种含氮化合物的原料，如制造硝酸、丙烯腈、己内酰胺、炸药、磺胺类药物等重要化工原料，索尔维法和联合制碱法制备纯碱的重要辅助原料。另外氨还可作致冷剂、热电厂烟气脱硫剂及脱硝还原剂等。

1902 年德国的 Friz Haber 开始进行以氢和氮合成氨的研究。1913 年巴斯夫公司(BASF)Haler 和 Bosch 设计

出世界上第一套日产 30 吨的合成氨工业化装置，并在 Oppan 建成，为合成氨工业的发展开辟了道路。在早期的军工发展和近现代的农业发展需求推动下，合成氨工业迅速发展。

合成氨工业化后，原料结构经历了重大变化。第一次世界大战结束，很多国家建立了以焦炭为原料的合成氨厂。20 世纪 20 年代，随着钢铁工业的兴起，出现了用焦炉气为原料的合成氨装置。1926 年，德国法本公司采用温克勒炉气化褐煤成功，扩大了合成氨的原料来源。世界合成氨原料以煤和焦炭为主。20 世纪 50 年代，天然气、石油资源得到大量开采。由于天然气便于输送，适于加压操作，能降低合成氨装置的投资和成本，以天然气为原料的制氨方法得到广泛应用。抗积炭的石脑油蒸汽转化催化剂研制成功后，缺乏天然气的国家采用了石脑油为原料生产合成氨。20 世纪 60 年代以后，又出现了重质油部分氧化法制氢，进一步扩大了烃类原料生产合成氨的来源。到 1965 年，烃类原料占据了主要地位，焦、煤在世界合成氨原料中的比例仅占 5.8%。从此，合成氨工业的原料构成由固体燃料转向以气、液态烃类燃料为主的时期。20 世纪 90 年代后，由于我国缺气少油的能源结构，我国合成氨工业在油价快速增长的情况下，不得不以煤炭为主要原料。在我国氮肥需求的推动下，以无烟煤为原料的中小氮肥厂发展迅速。大型气流床煤气化技术成熟后，以煤为原料的大型合成氨装置出现，我国以煤为原料的合成氨生产能力

增长较快。由于我国合成氨产能在世界合成氨工业中比重较大，世界合成氨工业的原料构成中煤炭的比例也有所增加。

20 世纪 60 年代以天然气为原料兴建的合成氨装置单套设备的日产能力 600 吨，70 年代兴建的合成氨装置日产达 1000 吨，吨氨能耗 39.6 吉焦耳左右。80 年代依靠技术创新开发出低压、低温、高活性氨合成催化剂及节能脱碳技术等，使吨氨能耗降到 29.19 吉焦耳左右。90 年代合成氨生产发展趋向特大型化，目前世界最大的运行中的单系列合成氨装置是 2006 年投产的沙特阿拉伯化肥公司(SAFCO)在 Al Jubail 采用 Uhde 技术的 3300 吨/日的合成氨装置。最大的在建单系列合成氨装置是采用(丹麦)托普索公司合成氨技术的澳大利亚西部的科利(Collie)尿素在建项目，合成氨规模已达到 3500 吨/日，以煤为原料，总投资约 28 亿美元。

我国合成氨工业起步于 20 世纪 30 年代，截至 1949 年我国合成氨厂有南京永利宁厂(以焦炭为原料)、大连化学厂(以焦炉气和焦炭为原料)和上海天利氮气制品厂(电解水制氢)，年合成氨生产能力为 4.6 万吨。

我国合成氨尿素工业国产化起步较早，经历了小氮肥、中氮肥和大氮肥的历程。新中国成立后先后对永利宁厂和大连化学厂进行了恢复性建设。在第一个五年计划期间，前苏联援建了吉林化肥厂、兰州化肥厂、太原化肥厂等三个年产 5 万吨合成氨、11 万吨硝铵的化肥厂，太原化肥厂还有年产 1 万吨尿素装置。1958 年我

国著名化学家侯德榜博士带领科技人员自行研制开发了碳酸氢铵生产流程。由于投资省、设备制造容易、操作简单，在全国各市、县建设了一大批小型氮肥厂生产碳酸氢铵。到 20 世纪 70 年代末，小型氮肥厂多达 1000 多家，到 1998 年还有 600 多个小氮肥厂在生产。在“七五”、“八五”期间 120 多家较好小氮肥厂将碳酸氢铵改产氮浓度高的尿素。在第二个五年计划期间，我国依靠国内经验和吸取国外技术，开始兴建中型氮肥厂，起始规模单系列年产 2.5 万吨合成氨。1965 年国内组织科研力量自行研究开发了合成氨三触媒净化新工艺，并用在石家庄化肥厂扩建工程中，同时依靠国内力量设计和制造设备，兴建了年产 11 万吨尿素装置。以后相继建成了 55 家中型氮肥厂，平均规模达到 8 万吨合成氨/年，采用原料有天然气、重油、焦炭、无烟煤、褐煤等多种。我国大氮肥发展相对缓慢。2004 年 12 月我国首套规模为 30 万吨/年合成氨的大型氮肥国产化技改项目在山东华鲁恒升完成，标志着我国告别了大氮肥装置依赖进口的时代，初步实现了大氮肥装置的国产化。

我国在 20 世纪 70 年代开始引进了 13 套日产 1000 吨合成氨和日产 1620 ~ 1740 吨大型尿素生产装置，其中 8 套以天然气为原料，5 套以石脑油为原料。进入 80 年代又引进了 3 套以渣油为原料的大型合成氨和尿素装置，1 套以煤为原料日产 1000 吨合成氨装置，日产 3000 吨硝酸磷肥装置，1 套以天然气为原料日产 1000 吨合成氨和 1740 吨尿素装置。进入 90 年代又引进了 6

套以天然气为原料日产 1000 吨合成氨和 1740 吨尿素装置，6 套以渣油为原料日产 1000 吨合成氨和 4 套日产 1740 吨尿素装置。另有 1 套以水煤浆为原料日产 1000 吨合成氨、1740 吨尿素装置。前后共引进大型合成氨装置 31 套，大型尿素装置 28 套。

我国氮肥工业从小到大，从少到多，发展十分迅速，2005 ~ 2009 年新增尿素产能达 1700 多万吨/年，目前我国合成氨尿素产能已经大于需求，据中国氮肥协会统计，2010 年上半年长期停车和破产转型的尿素产能超过 300 万吨/年。一些缺乏资源优势、规模小、技术水平和管理水平落后的企业将在竞争中被淘汰。

第二节 合成氨和尿素产量

世界氮肥产量经历了 1990 年、1996 年、2000 年和 2007 年的产量高峰，氮肥的产业周期为 4 ~ 6 年。目前为止，世界上的合成氨生产主要与尿素相关。2010 年世界合成氨产量为 1.57 亿吨，尿素产量为 1.50 亿吨，1995 年到 2010 年尿素产量年均增长 2.9% (数据来自 IFA)。

从 20 世纪 90 年代开始，我国合成氨产量就已跃居世界第一位。但单系列规模较小，无法适应合成氨大型化发展趋势。2010 年我国合成氨产量为 4521 万吨 (折纯)，2000 ~ 2010 年年均增长 5.19%。2010 年我国合成氨产量 76.4% 以煤为原料。其中，10% 以非无烟煤为原料；20.9% 以天然气为原料；2.8% 是以油和焦炉气为原料。近

10 年国内外合成氨、尿素产能状况见表 1-1、表 1-2。

表 1-1 近 10 年国内和国际合成氨产量^①

合成氨	国内产量			国际产量		国内占国际比率/%
	实物量/ 万吨	折纯/ 万吨	年增长率/%	实物量/ 万吨	折纯/ 万吨	
2000 年	3315.59	2725.41		13007.70	10692.30	
2001 年	3407.69	2801.12	2.78	12625.30	10378.00	26.99
2002 年	3654.19	3003.74	7.23	12993.40	10680.60	28.12
2003 年	3794.60	3119.16	3.84	13124.80	10788.60	28.91
2004 年	4222.20	3470.65	11.27	14028.40	11531.30	30.10
2005 年 ^②	4596.25	3778.12	8.86	14517.10	11933.10	31.66
2006 年	4937.90	4058.95	7.43	14760.50	12133.10	33.45
2007 年	5158.90	4240.62	4.48	15495.30	12737.10	33.29
2008 年	4995.20	4106.05	-3.17	15288.50	12567.20	32.67
2009 年	5135.50	4221.38	2.81	15242.90	12529.70	33.69
2010 年	5084.66	4521.10	7.10	15730.70	12930.60	34.96

① 世界合成氨产量数据来自参考文献[1]。

② 国内 2005~2010 年合成氨产量数据来自《中国石油和化工经济分析》，2005 年以前产量采用上版数据。

表 1-2 近 10 年国内和国际尿素产量

尿素	国内产量			国际产量		国内占国际比率/%
	实物量/ 万吨	折纯/ 万吨	年增长率/%	实物量/ 万吨	折纯/ 万吨	
2000 年	3070.09	1412.24		10777.90	4957.80	28.49
2001 年	3162.63	1454.81	3.01	10740.90	4940.80	29.44
2002 年	3482.39	1601.90	10.11	11371.00	5230.70	30.62
2003 年	3634.24	1671.75	4.36	11528.60	5303.20	31.52
2004 年	4181.52	1923.50	15.06	12258.30	5638.80	34.11

续表

尿素	国内产量			国际产量		国内占国际比率/%
	实物量/ 万吨	折纯/ 万吨	年增长率/%	实物量/ 万吨	折纯/ 万吨	
2005 年	4336.74	1994.90	3.71	12937.70	5951.30	33.52
2006 年	4853.48	2232.60	11.92	13476.30	6199.10	36.01
2007 年	5403.70	2485.70	11.34	13913.80	6400.40	38.84
2008 年	5633.04	2591.20	4.24	14162.70	6514.90	39.77
2009 年	6374.78	2932.40	13.17	14730.70	6776.10	43.28
2010 年	5469.80	2516.30	-14.19	14961.00	6882.10	36.56

注：① 国内 2005 ~ 2010 年尿素产量数据来自《中国石油和化工经济分析》，2005 年以前产量采用上版数据。

2010 年我国尿素产量为 2516.3 万吨(折纯)，2000 ~ 2010 年年均增长 5.95%。随着石油天然气价格快速上涨。国内以油为原料的化肥企业连年亏损，面临停产，以天然气为原料的化肥企业竞争优势也大幅减弱。我国煤炭资源相对丰富，价格波动相对平稳。但是，中小化肥企业普遍采用固定床常压气化技术，只能采用无烟块煤或者无烟碎煤压制的型煤。这类煤炭产地较少，主要分布在山西晋城、阳泉和宁夏等地。由于资源稀缺，运距较长，中小化肥原料成本偏高，在目前的市场环境中难以生存。在我国尿素市场总体供给大于需求的背景下，尿素行业面临结构调整。

第二章 合成氨

第一节 产品性质及规格

氨为无色，有毒，具有刺鼻气味和催泪性的强烈刺激性气体，氨的卫生允许浓度为 0.30 毫克/升。

氨在常温常压下为气体，加压可使其液化，氨分子式为 NH_3 ，相对分子质量 17.03。液体密度 (0°C ，101.3 千帕) 为 0.6386 克/立方厘米。

氨具有爆炸性，爆炸范围：氨氧混合为 15% ~ 79%，氨空气混合在 0°C 、101.3 千帕条件下为 16% ~ 27%， 100°C 、101.3 千帕条件下为 15.5% ~ 28%。氨在水中的溶解度：在 101.3 千帕、 20°C 为 0.325 千克氨/千克溶液， 30°C 时为 0.275 千克氨/千克溶液，温度越高溶解度越小。压力升高有利于氨的溶解，当在 101.3 千帕、 30°C 时，氨溶解度为 0.824 千克氨/千克溶液。工业生产中用水吸收氨一般都采用中压，以提高氨在水中的溶解度。

氨在高温时分解为氢气与氮气。在常压下氨的分解温度大约为 $450 \sim 500^\circ\text{C}$ 。在催化剂作用下，氨 300°C 即开始分解，到 $500 \sim 600^\circ\text{C}$ 分解接近完全。工业上常利用此原理在一段蒸汽转化炉原始开车时，进行氨裂解制得还原用氢气。

第二节 原料及组成

一、气态烃原料

合成氨的气态烃原料包括天然气、油田气、炼厂气、焦炉气等，其典型组成见表 2-1。

表 2-1 气态烃原料典型组成 % (体积)

组 成	天然气	天然气制 乙炔尾气	焦炉气	炼厂干气	催化裂 化干气
H ₂	0.2	61.52	54.7	5.1	7.08
CO		27.26	7.5	5.4	
CO ₂	0.5	4.05	2.1	6.0	0.5
CH ₄	95.75	4.94	25.1	24.3	28.31
C ₂ H ₄		0.32	1.8	9.2	12.33
C ₂ H ₆	1.15		0.4	9.9	15.55
C ₃ H ₆			0.4	6.8	5.04
C ₃ H ₈	0.3			1.7	0.54
<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	0.1			0.1	0.11
<i>i</i> -C ₄ H ₁₀				0.2	0.54
<i>n</i> -C ₄ H ₈				0.1	0.21
<i>i</i> -C ₄ H ₈				0.1	0.32
反 C ₄ H ₈				0.3	0.21
顺 C ₄ H ₈				0.2	0.10
N ₂	2.0	1.17	6.6		
O ₂		0.32	0.6		
N ₂ + O ₂				27.1	29.16
碳 5				3.3	
Ar		0.33			
总碳	99.85				
总硫	538 × 10 ⁻⁶			224 毫克/立方米	
硫醇	24 × 10 ⁻⁶				
其他硫	3 × 10 ⁻⁶				
低热值/(千焦耳/千克)	35330				