

中等职业学校规划教材·化工中级技工教材

合成氨

HECHENGAN GONGYI

吴玉萍 主编 林玉波 主审

工艺



化学工业出版社

合成氨

中国能源化学工程教育成果展 化工专业教育成果展

中国能源化学工程教育成果展 化工专业教育成果展

工交



中等职业学校规划教材·化工中级技工教材

合成氨工艺

吴玉萍 主编

林玉波 主审



化学工业出版社

·北京·

本书共分十章,着重阐述了合成氨生产的基本原理、工艺条件的选择、工艺流程、主要设备、生产操作技术及控制要点,并对新工艺、新技术作了必要的介绍。全书内容包括固体燃料气化、烃类制气、空气的液化及分离、燃料气脱硫、一氧化碳变换、二氧化碳的脱除、气体精制、气体的压缩及合成、合成氨生产综述等。

本书内容理论与实际紧密结合,实用性强,可作为中等职业学校化工工艺及相关专业的教材,也可用作化工企业工人的培训教材,还可供相关专业人员自学之用。

图书在版编目(CIP)数据

合成氨工艺/吴玉萍主编. —北京:化学工业出版社,
2008.4

中等职业学校规划教材·化工中级技工教材
ISBN 978-7-122-02394-0

I. 合… II. 吴… III. 合成氨生产-专业学校-教材
IV. TQ113.2

中国版本图书馆CIP数据核字(2008)第037823号

责任编辑:旷英姿 于 卉
责任校对:陶燕华

文字编辑:李姿娇
装帧设计:张 辉

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印 刷:北京永鑫印刷有限责任公司

装 订:三河市万龙印装有限公司

787mm×1092mm 1/16 印张15 $\frac{3}{4}$ 字数391千字 2008年6月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址:<http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:26.00元

版权所有 违者必究



前 言

本书是根据中国化工教育协会批准颁布的《全国化工中级技工教学计划》，由全国化工高级技工教育教学指导委员会领导组织编写的全国化工中级技工教材，也可作为化工企业工人培训教材使用。

本书主要介绍了大、中型合成氨厂常用的合成氨生产方法，阐述了合成氨生产的基本原理、工艺条件的选择、生产的工艺流程、主要设备、生产操作技术及控制要点，并对新工艺、新技术、新设备作了介绍。

为了体现中级技工的培训特点，本教材内容力求通俗易懂、涉及面宽，突出实际技能训练。本书按“掌握”、“理解”和“了解”三个层次编写，在每章开头的“学习目标”中均有明确的说明以分清主次。章末的阅读材料内容丰富、趣味性强，是对教材内容的补充，以提高学生的学习兴趣和兴趣。为满足不同类型专业的需要，本书增添了教学大纲中未作要求的一些新知识和新技能。教学中各学校可根据需要选用教学内容，以体现灵活性。

本书在处理量和单位问题时执行国家标准（GB 3100~3102—93），统一使用我国法定计量单位。

本书由吴玉萍主编。全书共分十章。绪论、第六章和第十章由吴玉萍编写；第一章由甘勃编写；第二章和第五章由贺小兰编写；第三章、第四章和第七章由张弘浩编写；第八章和第九章由刘涛编写。全书由吴玉萍统稿，林玉波主审。

本教材在编写过程中得到中国化工教育协会、全国化工高级技工教育教学指导委员会、化学工业出版社及相关学校领导和同行们的大力支持和帮助，在此一并表示感谢。

由于编者水平有限，不完善之处在所难免，敬请读者和同行们批评指正。

编者

2008年2月

目 录

绪论	1	四、粉煤气化新方法简介	30
一、氨的性质与用途	1	第六节 水煤浆加压气化	31
二、合成氨工业的发展概况	2	一、气化原理	31
三、合成氨生产的基本过程	3	二、影响水煤浆加压气化的主要因素及工艺条件的选择	32
四、本课程的学习方法	4	三、工艺流程	35
复习思考题	4	四、主要生产设备	38
第一章 固体燃料气化	5	第七节 水煤浆加压气化生产操作技术及控制要点	40
第一节 概述	5	一、气化炉的原始开车	40
一、固体燃料气化过程概述	5	二、气化炉的停车操作	42
二、固体燃料气化技术简介	6	三、正常操作要点及不正常现象的处理	42
第二节 固体燃料气化原理	7	本章小结	44
一、气化反应的化学平衡	7	阅读材料 煤气化技术的优点	44
二、气化反应的反应速率	9	复习思考题	45
三、半水煤气的制造	10	第二章 烃类制气	46
第三节 固定层间歇式气化	11	第一节 概述	46
一、固定层煤气发生炉中燃料层的分区	11	一、烃类气化的原料	46
二、工作循环与气化效率	11	二、烃类气化的生产方法	46
三、工艺条件的选择	13	第二节 烃类蒸汽转化的基本原理	47
四、工艺流程及主要设备	16	一、气态烃蒸汽转化的化学反应	47
五、生产操作技术及控制要点	18	二、甲烷蒸汽转化反应的基本原理	47
第四节 固定层加压连续气化	22	第三节 烃类蒸汽转化催化剂	51
一、气化原理	23	一、催化剂的组成	52
二、工艺条件的选择	23	二、催化剂的还原与钝化	53
三、工艺流程	24	三、催化剂的中毒与再生	53
四、主要设备	25	第四节 气态烃蒸汽转化的工艺条件	54
五、生产操作技术及控制要点	26	一、压力	54
第五节 粉煤气流层气化	27	二、温度	54
一、常压气化的基本原理及工艺特点	27	三、水碳比	54
二、K-T 气化法	28		
三、加压粉煤气化法——Shell 煤气化	29		

四、空间速度	55	第三节 湿式氧化法脱硫的生产操作 技术及控制要点	90
第五节 气态烃蒸汽转化的工艺 流程	55	一、系统开停车	90
第六节 气态烃蒸汽转化的主要 设备	56	二、正常操作要点	91
一、一段转化炉	56	三、异常现象及其处理	91
二、二段转化炉	57	第四节 干法脱硫	91
三、换热式转化炉	59	一、氧化锌法	92
第七节 气态烃蒸汽转化的生产操作 技术及控制要点	60	二、钴钼加氢脱硫法	95
一、开停车操作	60	三、活性炭法	96
二、正常操作	62	第五节 克劳斯法回收硫黄	98
三、不正常现象及其处理	63	一、基本原理	98
本章小结	64	二、克劳斯催化剂	98
阅读材料 以煤和天然气为原料的 C_1 化学	65	三、工艺流程	99
复习思考题	66	本章小结	100
第三章 空气的液化分离与惰性气体的 制备	67	阅读材料 几种柴油非催化加氢 脱硫新技术	100
第一节 概述	67	复习思考题	101
第二节 空气的液化分离	69	第五章 一氧化碳的变换	102
一、空气液化的基本原理	69	第一节 一氧化碳变换的基本原理	102
二、液体空气精馏	72	一、变换反应的特点	102
三、空气分离的基本流程	73	二、变换反应的化学平衡	102
四、空气分离装置的生产操作 技术	75	三、变换反应速率	103
第三节 惰性气体的制备	77	第二节 一氧化碳变换催化剂	104
一、惰性气体的用途	77	一、中温变换催化剂	104
二、惰性气体的制备原理	77	二、低温变换催化剂	106
三、工艺流程	77	三、耐硫变换催化剂	107
本章小结	78	第三节 一氧化碳变换工艺条件的 选择	109
阅读材料 氧的发现	78	一、中温变换工艺条件	109
复习思考题	79	二、低温变换工艺条件	110
第四章 原料气的脱硫	80	三、耐硫低温变换工艺条件	111
第一节 概述	80	第四节 工艺流程及主要设备	111
一、硫化物的形态	80	一、工艺流程	111
二、脱硫方法的分类	80	二、主要设备	115
第二节 湿式氧化法脱硫	81	第五节 一氧化碳变换生产操作 技术及控制要点	117
一、蒽醌二磺酸钠法	81	一、中温变换生产操作	117
二、栲胶法	84	二、低温变换生产操作	120
三、其他湿式脱硫方法简介	86	三、耐硫低温变换生产操作	121
四、湿式氧化法脱硫的主要设备	87	本章小结	123
		阅读材料 合成氨厂 CO 低温 变换方法	124

复习思考题	124	意义	170
第六章 原料气中二氧化碳的脱除	126	二、气体压缩技术简介	170
第一节 物理吸收法	127	第二节 往复式压缩机	171
一、聚乙二醇二甲醚法		一、基本原理	171
(NHD法)	127	二、压缩机的结构	173
二、低温甲醇法	130	三、压缩机的生产能力及影响	
三、其他物理吸收法	135	因素	173
第二节 化学吸收法	136	四、压缩系统的工艺流程	174
一、本菲尔法	136	五、生产操作技术与控制要点	175
二、甲基二乙醇胺法		第三节 离心式压缩机	179
(MDEA法)	143	一、工作原理及结构	179
第三节 本菲尔法脱碳生产操作		二、离心式压缩机的主要性能	
技术及控制要点	146	曲线	180
一、系统开停车	146	三、工艺流程	180
二、正常操作控制要点	147	四、生产操作技术	181
三、异常现象及其处理	148	本章小结	183
第四节 变压吸附法	149	阅读材料 离心式压缩机的应用及	
一、变压吸附基本原理	149	发展趋势	183
二、变压吸附工艺流程	150	复习思考题	184
本章小结	151	第九章 原料气的合成	185
复习思考题	152	第一节 概述	185
第七章 原料气的精制	153	一、氢氮气合成在合成氨生产中的	
第一节 概述	153	意义	185
第二节 甲烷化法	154	二、氢氮气合成技术简介	185
一、基本原理	154	第二节 氨合成的基本理论	186
二、甲烷化催化剂	156	一、反应特点	186
三、工艺操作条件的选择	157	二、反应的热效应	186
四、工艺流程及主要设备	158	三、化学平衡	186
五、生产操作技术及控制要点	159	第三节 氨合成催化剂	188
第三节 液氮洗涤法	161	一、催化剂的组成和作用	188
一、基本原理	162	二、催化剂的还原和氧化	189
二、工艺条件	163	三、催化剂的中毒与衰老	191
三、工艺流程	164	第四节 氨合成工艺条件的选择	191
四、生产操作技术及控制要点	165	一、压力	191
第四节 双甲精制工艺简介	166	二、温度	191
一、甲醇化反应	166	三、空间速度	192
二、甲醇催化剂的主要性能	167	四、进塔气组成	192
本章小结	168	第五节 氨合成工艺流程	193
复习思考题	168	一、氨合成的基本工艺步骤	193
第八章 原料气的压缩	170	二、几种典型氨合成工艺流程	194
第一节 概述	170	三、氨合成排放气的回收	199
一、气体压缩在合成氨生产中的		第六节 氨合成系统的主要设备	201

一、氨合成塔	201	一、现代合成氨厂的能量回收	221
二、氨分离器	204	二、大型氨厂的节能措施	221
三、氨冷器	204	第三节 大型氨厂的水处理	222
四、冷换热器	205	一、水中所含杂质及其危害性	222
第七节 氨合成系统的生产操作		二、水中杂质的清除方法	223
技术及控制要点	206	三、大型合成氨厂的水处理	226
一、开停车操作	206	本章小结	229
二、正常操作	207	阅读材料 合成氨新技术——超临界	
三、不正常现象及处理	209	合成氨	229
第八节 冷冻系统和液氨的贮存	210	复习思考题	229
一、冷冻系统	210	附录	231
二、液氨的贮存	214	一、中华人民共和国法定计量	
本章小结	214	单位	231
阅读材料 合成氨催化剂	215	二、法定单位和其他单位的	
复习思考题	215	换算关系	232
第十章 合成氨生产综述	217	三、氨的饱和蒸气压与有关性质	234
第一节 合成氨生产总流程及工艺		四、合成氨生产中常见有毒	
特点	217	物质的理化特性	234
一、以煤为原料生产合成氨的工艺		五、合成氨工业污染物排放限量	235
流程	217	六、合成氨生产中常见有毒物质	
二、以气态烃为原料生产合成氨的		在车间空气中的最高允许	
工艺流程	218	浓度	236
三、以液态烃为原料生产合成氨的		七、合成氨生产中常见毒物对人体的	
工艺流程	220	危害及中毒症状	237
第二节 现代合成氨厂的能量回收		八、空气 T-S 图	238
与节能	221	参考文献	239

绪 论



学习目标

1. 掌握氨的物理及化学性质，了解氨的用途。
2. 掌握合成氨生产的基本过程。
3. 了解合成氨工业发展概况。

氨是一种重要的含氮化合物，在自然界中很少单独存在。氮是自然界中分布较广的一种元素，是植物营养的重要成分之一，但大多数植物不能直接吸收存在于空气中的游离氮，只有当氮与其他元素化合以后，才能被植物吸收利用。将空气中的游离氮转化为化合态氮（如氨）的过程称为“固定氮”。

在所有开发成功的固定氮的方法中，合成氨法能量最低，是目前世界上采用最广泛也最经济的一种方法。工业生产氨的方法是在高温、高压和有催化剂存在的条件下，氮气与氢气直接合成为氨，反应式为 $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3 + Q$ 。由于采用合成的方法生产氨，因此习惯上将氨称为合成氨。合成氨工艺介绍的是关于合成氨生产的基本原理、工艺条件的选择、工艺流程及设备、生产操作技能的一门学科。

一、氨的性质与用途

1. 氨的性质

(1) 物理性质 在常温常压下，氨为无色、有强烈刺激性臭味的气体，能灼伤皮肤、眼睛及呼吸器官黏膜。氨有强烈的毒性，空气中含有 0.5%（体积分数）的氨，就能使人在几分钟内窒息而死。氨的密度为 $0.771\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ，标准状况下，相对密度为 0.5971（空气中），沸点为 -33.5°C 。氨很容易被液化，在 0.1MPa 压力下，将氨冷却到 -33.35°C 或在常温下加压到 0.7~0.8MPa，氨就能冷凝成无色的液体，同时放出大量的热。氨的临界温度为 132.9°C ，临界压力为 11.38MPa，液氨的相对密度为 0.667（ 20°C ）。人与液氨接触，会严重地冻伤皮肤。液氨也很容易汽化，降低压力可急剧蒸发，并吸收大量的热。由于其蒸发潜热很大，因此是良好的制冷介质。

氨易溶于水，常温常压下溶解度约为 1300L(氨)/L(水)，可生产含氨 10%~20%（质量分数）的商品氨水。氨溶解稀释时放出大量的热，氨的水溶液呈弱碱性，易挥发。

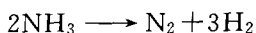
(2) 化学性质

① 氨在空气中与氧化合燃烧呈现黄绿色火焰，主要反应式如下：



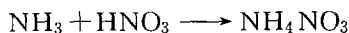
在催化剂存在时，发生反应 $4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 \longrightarrow 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$ ，生成的一氧化氮继续氧化并与水作用可制得硝酸。

② 在高温及催化剂作用下，氨发生分解：

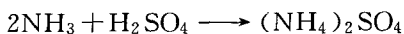


③ 氨与各种酸类或酸酐作用生成盐，例如：

与硝酸作用



与硫酸作用



与二氧化碳作用生成氨基甲酸铵，然后脱水生成尿素。

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；其爆炸极限范围是氨含量为 15%~20%（体积分数）。

2. 氨的用途

氨是重要的化工产品之一，用途很广。

① 在农业方面，氨主要用来制造化学肥料，如尿素、硝酸铵、复合肥等。液氨本身也是一种高效氮素肥料，可以直接施用。

② 氨是一种重要的化工原料。基本化学工业中的硝酸、纯碱、各种含氮无机盐，有机化学工业中的含氮中间体，制药工业中的磺胺类药物、维生素、氨基酸，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。

③ 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。

④ 用于医疗、食品行业中。氨可作为医疗、食品行业中冷冻、冷藏系统的制冷剂。

二、合成氨工业的发展概况

自 1754 年发现氨，直到 1909 年，才由哈伯等人研究成功了合成氨法，于 1912 年在德国奥堡巴登苯胺纯碱公司建成了世界上第一个日产 30t 的合成氨工厂，1913 年开始运转。

第一次世界大战结束后，德国因战败而被迫把合成氨技术公开。一些国家在此基础上作了改进，出现了不同压力下的合成氨法。从此合成氨工业得到了迅速的发展，并促进了许多技术领域（如高压技术、低温技术、催化、特殊金属材料、固体燃料气化、烃类燃料的合理利用等）的发展。目前合成氨技术已发展到相当高的水平，生产操作高度自动化，生产规模大型化，生产能力达到 $1800\text{t} \cdot \text{d}^{-1}$ ，热能的综合利用充分合理，大大降低了生产成本。全世界合成氨的年产量也随着人口的增长而迅速增长，1995 年为 9400 万吨，1996 年为 9550 万吨，1998 年为 9880 万吨，1999 年为 10040 万吨。

我国合成氨工业起步较晚，建国前只有两个规模不大的合成氨工厂，最高年产量只有 5 万吨。建国后合成氨工业迅速发展，经过数十年努力，已形成遍布全国大、中、小型氨厂并存的氮肥工业布局。目前，大、中、小型合成氨工厂有 900 多个，其中年产 30 万吨以上（即日产约 1000t）合成氨的大型厂有 31 个，到 1997 年，合成氨产量达 3007.6 万吨，1999 年合成氨产量为 3431 万吨，排名世界第一。

我国合成氨工业发展是从建设中型氨厂开始的。20 世纪 50 年代初，在恢复与扩建老厂的同时，从前苏联引进并建成一批以煤为原料、年产 5 万吨的合成氨装置。60 年代，随着石油、天然气资源的开采，分别从英国引进以天然气为原料、年产 100 万吨的加压蒸气转化法合成氨装置；从意大利引进以渣油为原料、年产 5 万吨的部分氧化法合成氨装置。从而形成了煤、油、气原料并举的中型氨厂的生产体系。

20 世纪 60 年代，为适应农业发展的迫切需要，在全国各地兴建了一大批小型氨厂，小型氨厂数量曾经达到 1300 多个，虽经调整，仍有 800 多个。目前，对这些小型氨厂的改造

重点是抓好规模、品种、技术、产业等方面的调整，通过新技术开发、节能降耗、提高技术水平来谋求发展。

随着化肥需求量的日益增长和我国石油、天然气工业的迅速发展，20世纪70年代开始引进了十多套年产30万吨的合成氨装置。此外，我国自行设计、制造安装的年产30万吨的合成氨厂，已于1980年投产。“九五”期间，为充分利用我国的天然气和煤炭资源，又建立了一大批大型合成氨装置，并在一些资源丰富的地区形成了合成氨生产基地。近十年来，我国新建的大型氨厂，全部引进低能耗合成氨工艺。对20世纪70年代引进的工艺，又都先后引进了局部节能降耗工艺，并对原有装置进行了部分节能技术改造。原料结构变化不大，基本上以煤为主。符合我国国情的合成氨原料路线是：尽量使用天然气，适当用油，积极用煤。

三、合成氨生产的基本过程

合成氨生产所用的原料，按物质状态可分为固体燃料、气体燃料和液体燃料。虽然生产原料不同，工艺流程也不相同，但基本上由三个部分组成，系统工程的语言称之为“三个过程级”，即原料气的制备、原料气的净化、气体的压缩与氨的合成。

1. 原料气的制备

生产合成氨，必须制备含有氢和氮的原料气。它可以由分别制得的氢气和氮气混合而成，也可以同时制得氢氮混合气。

氢气来源于水蒸气和含有碳氢化合物的各种燃料。目前工业上普遍采用煤炭、天然气、轻油、重油等燃料在高温下与水蒸气反应的方法制氢气。电解水法也可直接得到氢气，但是此法电能消耗大，因此受到限制。焦炉气或石油加工废气等含有大量的氢气，经分离也可得到氢气。

氮气来源于空气，可以在低温下将空气液化分离而得，也可在制氢气的过程中加入空气，将空气中的氧气与可燃性物质反应而除去，剩下的氮气和氢气混合，获得氢氮混合气。

2. 原料气的净化

除电解水以外，不论用什么原料制取的氢氮原料气，都含有硫化物、一氧化碳、二氧化碳等杂质。这些杂质不但能腐蚀设备，而且能使氨合成催化剂中毒。因此把氢氮原料气送入合成塔之前，必须进行净化处理，除去各种杂质，获得纯净的氢氮混合气。除去粗原料气中氢气、氮气以外的杂质，称为原料气的净化，一般由原料气脱硫、一氧化碳变换、二氧化碳的脱除、原料气的精制等工序组成。

3. 气体的压缩与氨的合成

将符合要求的氢氮混合气压缩到一定压力，在高温、高压及有催化剂存在的条件下，将氢气、氮气合成为氨。一般由压缩和合成工序组成。

综上所述，生产合成氨的原料主要是焦炭、煤、天然气、重油、轻油等燃料以及水蒸气和空气。生产合成氨的基本过程可由方框图0-1表示。

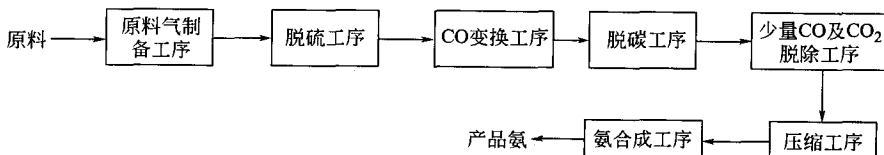


图 0-1 生产合成氨的基本过程

由于所用原料不同，原料气的制备和净化方法也不相同，因而生产合成氨的过程也有差异。例如，以天然气或轻油为原料，制备合成氨原料气时，需要先除去硫化物；以重油为原料造气时，一般先经过变换后再进行脱硫。

四、本课程的学习方法

合成氨工艺是化工工艺专业的专业课，是一门理论性及实践性都很强，且二者紧密结合的综合性课程。学生需在修完化学基础、化工单元过程及操作等课程后，学习合成氨工艺。学习前需经过生产认识实习，对合成氨生产的基本过程有一定的了解。

在本课程的学习中，学生要将原料的选择与生产原理、生产方法的选择与设备的作用、催化剂的选择与使用、影响操作的因素与工艺条件的选择等有机地结合起来；利用所学的基本理论知识来分析各工段的工艺条件、工艺流程及设备；通过操作训练，把所学的计算机技术、化工自动化等紧密结合起来，培养分析问题、解决问题的能力，使自己成为一名高素质的劳动者。



复习思考题

1. 氨的用途有哪些？
2. 生产合成氨的主要原料是什么？主要生产过程是什么？
3. 氨的主要物理性质及化学性质有哪些？

第一章 固体燃料气化



学习目标

1. 掌握固体燃料气化的基本原理、工艺条件的选择及相关工艺流程。
2. 掌握固体燃料气化所用的主要设备的构造和作用。
3. 掌握固体燃料气化的操作控制要点。
4. 了解固体燃料气化的各种方法和相应特点，了解固体燃料的性质对气化过程的影响。

第一节 概 述

一、固体燃料气化过程概述

固体燃料气化是指在一定的高温条件下，利用气化剂和固体燃料进行反应，得到可燃性气体的过程，简称造气。

常用的气化剂有空气、氧气、富氧空气和水蒸气等。固体燃料包括各种煤和焦炭。气化后得到的可燃性气体称为煤气。用于实现气化过程的设备称为煤气发生炉。

气化过程产生的煤气的组成，主要取决于燃料和气化剂的种类以及气化过程的条件。例如，当使用空气作气化剂时，所得煤气的成分是一定量的一氧化碳和大量的氮；而用水蒸气作气化剂时，制得的煤气中主要含一氧化碳和氢。

根据所用气化剂的不同，工业煤气可分为下列四种。

- (1) 空气煤气 以空气为气化剂制取的煤气，也称为吹风气。
- (2) 水煤气 以水蒸气为气化剂制取的煤气。
- (3) 混合煤气 以空气和适量水蒸气为气化剂制取的煤气。
- (4) 半水煤气 混合煤气中组成符合 $V(\text{H}_2 + \text{CO})/V(\text{N}_2) = 3.1 \sim 3.2$ 的特例。

以上四种煤气的组成见表 1-1。

表 1-1 各种工业煤气的组成

煤气名称	气体组成(体积分数)/%						
	H ₂	CO	CO ₂	N ₂	CH ₄	O ₂	H ₂ S
空气煤气	0.5~0.9	32~33	0.5~1.5	64~66	—	—	—
水煤气	47~52	35~40	5~7	2~6	0.3~0.6	0.1~0.2	0.2
混合煤气	12~15	25~30	5~9	52~56	1.5~3	0.1~0.3	—
半水煤气	37~39	28~30	6~12	20~23	0.3~0.5	0.2	0.2

煤气中的氢和氮是合成氨的原料。由于一体积的一氧化碳可以通过变换反应得到一体积的氢，因此煤气中的一氧化碳也是合成氨的有效成分。因为一个氨分子由三个氢原子和一个氮原子组成，所以 $V(\text{H}_2 + \text{CO})/V(\text{N}_2) = 3.1 \sim 3.2$ 的半水煤气是适宜生产氨的原料气。

二、固体燃料气化技术简介

以固体燃料为原料，制取合成氨原料气（半水煤气）的生产技术主要有以下几种。

1. 固体燃料固定层气化

根据气化剂加入方式的不同，固体燃料固定层气化分为间歇式和连续式两种方法。

(1) 固定层间歇式气化 此法以空气和水蒸气为气化剂，分阶段进行，将空气和水蒸气交替地通过固定的燃料层，使燃料气化获得半水煤气。

通入空气的目的是利用空气中的氧与燃料中的炭燃烧放出热量，提高燃料层的温度，为蒸汽与炭的吸热反应提供热量，这个过程称为吹风阶段，所获得的煤气称为吹风气。吹风气大部分放空，小部分回收。

通入水蒸气的目的是通过蒸汽与碳反应，将获得的水煤气与回收的吹风气混合得到半水煤气。这个过程称为制气阶段。随着制气阶段的进行，燃料层温度下降，需要再次通入空气升温。

如果将吹风阶段生成的吹风气全部放空，可在制气阶段向蒸汽中加入适量空气直接制得半水煤气。

(2) 固定层连续式气化 此法以富氧空气（或氧气）与蒸汽的混合气为气化剂，连续通过固定的燃料层进行气化。它的优点是克服了间歇气化法吹风与制气间歇进行、操作复杂的缺点，提高了煤气炉的生产能力；缺点是另需制氧设备。

根据操作压力的不同，连续气化法又分为常压和加压两种。

加压法的操作压力一般为 $2.5 \sim 3.2 \text{ MPa}$ 。与常压连续气化法相比，加压法还具有以下优点：

① 反应温度低；

② 可利用的燃料范围广，可采用灰熔点较低、机械强度与热稳定性较差的燃料，除无烟煤外还可用烟煤及褐煤；

③ 生产强度大，便于实现大型化和自动化。

由于加压法具有以上优点，因此在工业化生产中得到广泛应用。但此法生产出的煤气中甲烷含量过高，所以需另外设置甲烷转化装置或甲烷分离装置。

固定层加压连续气化法的典型方法为鲁奇法，所用气化炉称为鲁奇炉。

2. 固体燃料流化床（沸腾层）气化

此法利用固体流态化的原理，将富氧空气（或氧气）与蒸汽的混合气以较高的流速吹入煤气炉中，使粒度较小的燃料在炉内呈现悬浮状态并进行气化反应。这种方法的气化强度比固定层气化法高，但因为反应温度受灰熔点和煤的黏结性的限制，所以只能气化活性较高的燃料。

3. 固体燃料气流层气化

(1) 粉煤气流层气化 此法以氧和蒸汽的混合气为气化剂，夹带粉煤进入煤气炉，在高温条件下并流气化，获得有效成分（ $\text{H}_2 + \text{CO}$ ）高达 $80\% \sim 85\%$ （体积分数）的煤气，灰渣呈熔融状排出。这种方法的优点是生产强度大，煤气中甲烷含量低，适用的燃料范围广；但要求燃料的粒度很细，煤加工过程复杂，能耗大，且另需制氧装置。

气流层气化法的典型方法是科柏斯-托切克气化法，简称 K-T 法，所用气化炉称为 K-T 炉。

(2) 水煤浆加压气化 此法也称为德士古水煤浆气化法，是将原料煤和水按一定比例磨成水煤浆，加压后和氧气一起由喷嘴喷入气化炉内进行气化反应，获得水煤气。这种方法不仅可使用的燃料范围广，而且碳的转化率很高，是新开发方法中最为成功的一种，近年来在国内外迅速得到推广使用。

第二节 固体燃料气化原理

固体燃料的主要成分是碳和氢，在气化过程中由于受热分解，放出低分子量的碳氢化合物，而固体燃料本身被焦化，此时可将它近似地看成“碳”。

工业上利用固体燃料造气主要有两种气化剂，即空气（起作用的是其中的氧气）和水蒸气。无论采用哪一种气化方法，气化过程都包括煤的干燥和热解、碳与氧及碳与蒸汽的反应。本节将从反应的化学平衡和反应速率两方面讨论其气化原理。

一、气化反应的化学平衡

1. 以空气为气化剂，碳与氧的反应

当空气通过高温燃料层时，碳与氧将发生如下反应：



在碳与氧的反应过程中，首先发生的是碳与氧的燃烧反应，即空气中的氧迅速消耗，使氧的浓度急剧下降，而生成物中二氧化碳的浓度急剧上升，并放出大量热。燃烧反应生成的二氧化碳接着在高温下被过量的碳还原成一氧化碳。

向煤气炉中通入空气的目的是为了使空气中的氧与燃料中的碳进行燃烧反应，放出热量使燃料层的温度升高，为蒸汽与碳的反应提供热量。因此希望碳与氧的反应按（1）和（3）进行，尽量避免反应（2）和（4）。

在高温的燃料层中，当空气不断鼓入时，反应（1）~（3）的平衡常数都很大，反应主要向正方向进行，可视为不可逆反应。而反应（4）的平衡常数随温度的变化明显，为可逆反应，它决定着整个反应系统的平衡组成。因此需着重分析温度对反应（4）的影响。

(1) 温度的影响 反应（4）为吸热反应，由化学平衡移动的原理可知，降低温度有利于该反应向左进行。不同温度下空气与碳反应的平衡组成如图 1-1 所示，温度降低，一氧化碳的平衡含量减少，二氧化碳的平衡含量增加。

(2) 压力的影响 反应（4）为体积增大的反应，所以压力增加有利于反应向左进行。不同压力下空气与碳反应的平衡组成如图 1-2 所示，压力增加，一氧化碳的平衡含量减少，二氧化碳的平衡含量增加。

从以上的理论分析可以看出，为了尽量避免反应（4）向正方向进行，应该采用降低温度、提高压力的操作条件。而实际生产中通入空气的目的是为了提高碳层的温度为水蒸气与碳的反应提供热量，这与化学平衡要求降低温度相矛盾，所以生产中采取的方法是增大入炉

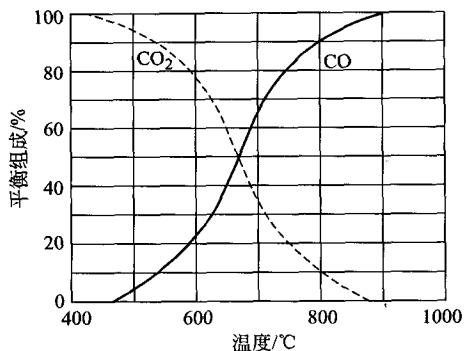


图 1-1 CO、CO₂ 的平衡组成与温度的关系

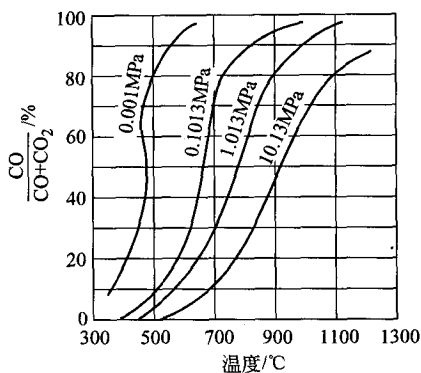
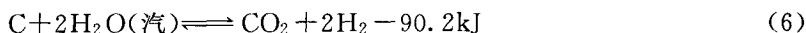
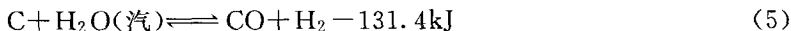


图 1-2 CO、CO₂ 的平衡组成与压力的关系

空气压力，提高空气流速，减少气体与碳层的接触时间，使二氧化碳还来不及与碳发生还原反应就离开碳层；同时控制碳层的高度和温度都不能过高。

2. 以水蒸气为气化剂，碳与水蒸气的反应

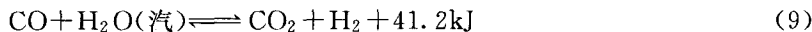
当水蒸气通过高温燃料层时，将发生如下反应：



生成的产物还可发生如下反应：



当温度较低时，还会发生生成甲烷和一氧化碳转化为氢的副反应：



通入水蒸气进行气化的目的是为了得到氢与一氧化碳，也就是说，希望反应能沿着(5)、(6)和(7)的正方向进行，而尽量避免发生反应(8)和(9)。

(1) 温度的影响 由化学平衡移动的原理可知，提高反应温度可使反应(5)、(6)和(7)的平衡向右移动，使反应(8)和(9)的平衡向左移动。如图 1-3 与图 1-4 所示，压力一定时，提高反应温度能提高煤气中氢和一氧化碳的含量，减少甲烷和二氧化碳的含量。所以在高温下进行水蒸气与碳的反应，平衡时残余水蒸气量少，水煤气中氢气和一氧化碳的含量高。

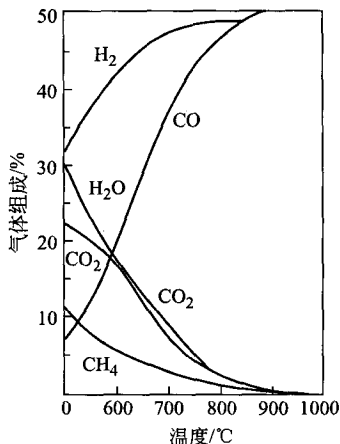


图 1-3 0.1 MPa 下碳-蒸汽反应的平衡组成

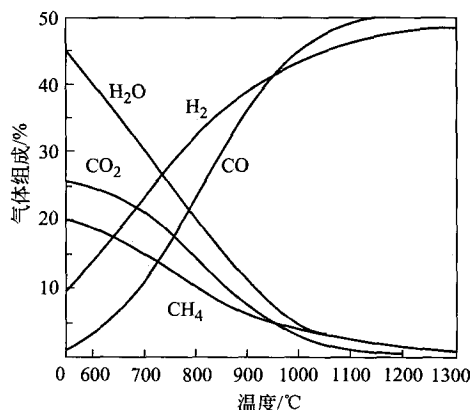


图 1-4 2 MPa 下碳-蒸汽反应的平衡组成