

高 职 高 专 系 列 教 材

化工装置仿真实训

HUAGONG ZHUANGZHI FANGZHEN SHIXUN

侯 侠 于秀丽 主编

中國石化出版社

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

高职高专系列教材

化工装置仿真实训

侯 侠 于秀丽 主编

中国石化出版社

内 容 提 要

本书结合中国化工行业的实际,较系统地介绍了化工行业中合成氨生产、甲醇生产、乙烯生产、醋酸生产、聚丙烯生产的装置仿真实训内容,同时又结合化工生产及高职类化工专业学生的就业广泛性,同时介绍了常减压蒸馏装置及催化重整装置的仿真实训内容。

为了更好地使学生进行各类装置的操作,在最后两章中介绍了设备的使用与维护、化工仪表的相关知识。

本书可作为高职高专院校、本科院校举办的职业技术学院化工技术专业及相关专业教材,也可作为五年制高职、成人教育化工及相关专业的教材,还可供从事化工技术工作的人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

化工装置仿真实训 / 侯侠,于秀丽主编. —北京:
中国石化出版社,2013.6
(高职高专系列教材)
ISBN 978-7-5114-2112-8

I. ①化… II. ①侯… ②于… III. ①化工设备-计算机仿真-高等职业教育-教材 IV. ①TQ05-39

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013)第 097683 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

*

787×1092 毫米 16 开本 21.75 印张 539 千字

2013 年 8 月第 1 版 2013 年 8 月第 1 次印刷

定价:50.00 元

前 言

本书是根据高职高专教材的编写要求而编写的教材。此教材可根据各学院的实际教学内容进行选择学习，每一章节自成一个实训环节。

本书作为高职高专及其相关专业人才培养的专业必修课程，其任务是通过不同装置仿真软件的学习，使学生能够掌握合成氨装置、甲醇装置、乙烯装置、醋酸装置、聚丙烯装置、常减压蒸馏装置及催化重整装置等的基本原理、流程、参数控制、实际操作等内容。另外为了加强煤化工专业人对实际操作的掌握，专门在部分章节中加入了实际操作及原理分析等内容的习题。同时，为了使学生能够更好地掌握各个装置的操作，还在最后两章中介绍了设备的使用与维护、化工仪表的相关知识。

本书包括12章。其中第一章化工装置仿真基础知识，主要介绍装置仿真软件的基本使用内容；第二章合成氨装置仿真，主要介绍此装置氨合成的原理、工艺流程、工艺条件的选择、合成冷冻单元及氨合成单元的操作规程等内容；第三章甲醇装置仿真，主要介绍甲醇用途、合成原理、工艺及甲醇合成操作；第四章乙烯裂解装置仿真，主要介绍了乙烯裂解原理、方法、工艺流程及操作；第五章丙烯压缩制冷装置仿真，主要介绍裂解气的组成、分离方法及裂解气的压缩制冷、操作；第六章乙烯分离装置仿真，主要介绍气体净化、裂解气深冷分离及乙烯分离装置的操作；第七章醋酸装置仿真，主要介绍乙醛氧化制醋酸的原理、工艺及操作；第八章聚丙烯装置仿真，主要介绍聚丙烯的用途、合成原理、方法、操作；第九章及第十章是常减压装置仿真及催化重整装置仿真，主要从拓展的角度介绍原理、工艺设备及操作。第十一章化工设备的使用及维护，主要介绍管道、阀门、泵、换热器、塔、反应器等设备的使用与维护；第十二章主要介绍化工仪表相关知识。

本书由兰州石化职业技术学院侯侠、于秀丽主编，兰州石化公司任立鹏参编，兰州石化职业技术学院马祥麟、王雪香参编。侯侠老师主要编写第一章、第三章、第四章、第五章、第六章、第九章、第十章；于秀丽老师主要编写第十二章；马祥麟老师参编第二章，王雪香老师参编第七章、第八章，任立鹏工程师参编第十一章。全书由侯侠统稿。

由于编者水平有限，时间有限，书中疏漏之处在所难免，欢迎老师和读者批评指正。

目 录

第一章 化工装置仿真基础知识	(1)
第一节 概述	(1)
第二节 装置仿真培训系统学员站的使用方法	(3)
一、仿真培训软件的启动	(3)
二、学员操作站的操作方法	(3)
三、操作质量评分系统的操作——软件功能概述及软件使用说明	(4)
第二章 合成氨装置仿真	(6)
第一节 氨合成的基本原理	(6)
一、氨合成反应的化学平衡	(6)
二、氨合成反应的热效应	(7)
第二节 氨合成催化剂	(7)
一、化学组成和结构	(7)
二、催化剂的还原和使用	(8)
第三节 工艺条件的选择	(9)
第四节 工艺流程	(10)
一、氨的分离方法	(10)
二、氨合成回路流程	(11)
三、弛放气回收	(13)
四、氨合成塔	(13)
五、反应热的回收利用	(15)
第五节 合成冷冻单元操作指南	(16)
一、合成系统操作原则	(16)
二、系统加量操作	(16)
三、控制项目	(17)
第六节 氨合成工段仿真系统	(22)
一、合成系统工艺流程简述	(22)
二、冷冻系统工艺流程简述	(22)
三、工艺仿真范围	(23)
四、控制回路一览表	(23)
五、装置冷态开工过程	(24)
六、正常操作规程	(25)
七、装置正常停工过程	(26)
八、事故列表	(26)
九、自动保护系统	(27)
十、合成氨装置仿真图	(28)

习题与答案	(33)
第三章 甲醇装置仿真	(39)
第一节 概述	(39)
第二节 合成工段介绍	(40)
一、概述	(40)
二、工艺路线及合成机理	(41)
三、主要工艺控制指标	(43)
第三节 岗位操作	(45)
一、开车准备	(45)
二、冷态开车	(46)
三、正常停车	(47)
四、紧急停车	(48)
五、事故列表	(49)
习题与答案	(54)
第四章 乙烯裂解装置仿真	(56)
第一节 乙烯的生产方法	(56)
一、管式炉裂解技术	(56)
二、催化裂解技术	(56)
三、合成气制乙烯(MTO)	(57)
第二节 石油烃热裂解的原料	(57)
一、裂解原料来源和种类	(57)
二、合理选择裂解原料	(57)
第三节 石油烃热裂解的生产原理	(58)
一、烃类裂解的一次反应	(58)
二、烃类裂解的二次反应	(59)
第四节 石油烃热裂解的操作条件	(60)
一、裂解温度	(60)
二、停留时间	(61)
三、裂解压力	(61)
第五节 石油烃热裂解的工艺简介	(63)
一、管式炉的基本结构和炉型	(63)
二、裂解气急冷	(64)
三、裂解炉和急冷锅炉的结焦与清焦	(65)
第六节 乙烯裂解装置仿真操作	(66)
一、工艺流程简介	(66)
二、设备列表	(67)
三、仪表列表	(67)
四、操作参数	(69)
五、联锁逻辑图	(70)
六、复杂控制说明	(71)

七、重点设备的操作	(72)
八、操作规程	(72)
九、仿 DCS 操作组画面	(84)
十、乙烯装置裂解单元仿真 PI&D 图	(84)
习题与答案	(89)
第五章 丙烯压缩装置仿真	(94)
第一节 裂解气的组成及分离方法	(94)
一、裂解气的组成及分离要求	(94)
二、裂解气分离方法简介	(95)
第二节 压缩与制冷	(95)
一、裂解气的压缩	(95)
二、制冷	(96)
第三节 丙烯压缩制冷单元	(100)
一、工艺流程简介	(100)
二、设备列表	(101)
三、仪表列表	(102)
四、操作参数	(104)
五、联锁系统	(104)
六、操作规程	(105)
七、仿 DCS 系统操作画面	(110)
八、压缩机升速曲线	(111)
九、乙烯装置压缩单元仿真 PI&D 图	(112)
习题与答案	(120)
第六章 乙烯分离装置仿真	(123)
第一节 气体净化	(123)
一、酸性气体的脱除	(123)
二、脱水	(123)
三、脱炔	(124)
四、脱一氧化碳(甲烷化)	(126)
第二节 裂解气深冷分离	(126)
一、深冷分离流程	(126)
二、脱甲烷塔	(128)
三、乙烯的精馏	(129)
四、丙烯的精馏	(130)
第三节 乙烯分离装置仿真操作	(131)
一、工艺流程简介	(131)
二、设备列表	(132)
三、仪表列表	(132)
四、操作参数	(135)
五、复杂控制说明	(136)

六、联锁系统	(138)
七、操作规程	(138)
八、仿 DCS 系统操作画面	(146)
九、乙烯分离单元仿真 PI&D 图	(147)
习题与答案	(151)
第七章 乙酸生产工艺	(155)
第一节 概述	(155)
第二节 乙酸典型生产工艺	(155)
第三节 乙醛氧化法制备乙酸装置仿真	(157)
一、装置流程简述	(157)
二、氧化系统流程简述	(158)
三、工艺技术指标	(158)
四、工艺仿真画面	(159)
五、操作规程	(162)
习题与答案	(167)
第八章 聚丙烯装置仿真	(169)
第一节 概述	(169)
第二节 聚丙烯典型生产工艺	(170)
一、浆液法聚合工艺	(170)
二、溶液法聚合工艺	(170)
三、本体法聚合工艺	(170)
四、本体法 - 气相法组合工艺	(173)
五、气相法工艺	(173)
六、工艺技术比较	(176)
七、原料及公用工程	(177)
八、聚丙烯生产的工艺过程	(178)
九、安全	(179)
第三节 聚丙烯装置仿真	(180)
一、工艺流程简述	(180)
二、工艺设备	(180)
三、工艺仿真流程图	(181)
四、正常工况下工艺参数	(187)
五、操作规程	(187)
习题与答案	(193)
第九章 原油常减压装置仿真	(196)
第一节 概述	(196)
一、原油的组成	(196)
二、我国原油的类型	(194)
三、原油蒸馏的基本原理及特点	(197)
第二节 原油常减压蒸馏	(198)

第三节	工艺流程	(200)
一、	三段汽化原油蒸馏工艺流程的特点	(201)
二、	初馏塔的作用	(202)
三、	蒸馏设备的腐蚀及防腐措施	(202)
第四节	油品质量指标简介	(204)
第五节	常减压装置仿真操作	(205)
一、	工艺流程简述	(206)
二、	主要设备工艺控制指标	(207)
三、	装置冷态开工过程	(208)
四、	装置正常停工过程	(214)
五、	紧急停车	(215)
六、	事故列表	(216)
七、	原油常减压装置现场及 DCS 图	(217)
习题与答案		(230)
第十章	催化重整装置仿真	(236)
第一节	概述	(236)
一、	催化重整在石油加工中的地位	(236)
二、	催化重整发展简介	(236)
三、	催化重整原则流程	(237)
第二节	催化重整反应	(237)
第三节	催化重整催化剂	(239)
一、	催化重整催化剂类型及组成	(239)
二、	催化重整催化剂使用	(240)
第四节	催化重整原料选择及处理	(244)
一、	原料的选择	(244)
二、	重整原料的预处理	(245)
第五节	催化重整工艺流程	(246)
一、	固定床半再生式重整工艺流程	(246)
二、	连续再生式重整工艺流程	(247)
三、	重整反应的主要操作参数	(247)
第六节	芳烃抽提和精馏	(250)
一、	重整芳烃的抽提过程	(250)
二、	芳烃精馏	(251)
第七节	催化重整装置仿真	(252)
一、	工艺流程简介	(252)
二、	复杂控制说明	(257)
三、	联锁逻辑	(257)
四、	操作规程	(258)
五、	仿 DCS 系统操作画面	(261)
习题与答案		(272)

第十一章 化工设备使用与维护	(275)
第一节 管道及阀门的使用与维修	(276)
一、管道	(277)
二、阀门	(281)
第二节 泵的使用及维护	(290)
第三节 塔设备的使用与维护	(291)
一、塔的种类	(291)
二、塔设备运行时期的巡回检查内容及方法	(291)
三、塔设备常见问题的分析与处理	(292)
第四节 换热器的保养和维护	(294)
一、启动	(294)
二、停车	(294)
三、运行和维护	(294)
四、换热器的维护检修要点	(294)
第五节 反应器的使用与维护	(296)
一、反应器保温应注意的几个问题	(297)
二、管式反应器的日常维护要点	(298)
三、釜式反应器的维护	(298)
四、搪玻璃反应釜维护	(299)
第十二章 自动化仪表基础知识	(300)
第一节 自动化介绍	(300)
一、自动化概念	(300)
二、自动化系统的控制规律	(304)
第二节 仪表基本知识	(309)
一、仪表的类别	(309)
二、仪表的位号表示	(311)
第三节 自动控制系统及应用	(312)
一、简单控制方案的实现	(312)
二、典型控制系统	(318)
第四节 化工阀门	(324)
一、阀门的种类	(324)
二、调节机构介绍	(324)
三、执行机构介绍	(325)
四、控制阀开关形式的选择与流量特性	(326)
第五节 集散控制系统	(329)
一、DCS 系统的构成	(330)
二、控制站及其与现场的连接	(331)
三、操作站及其功能	(332)
四、DCS 体系	(333)
参考文献	(335)

第一章 化工装置仿真基础知识

第一节 概述

随着石油资源匮乏和国内石油供应不足，我国石油对外依存度逐渐增加(2010年石油对外依存度 53.79%，预测 2020 年石油对外依存度达 60%)，同时我国的能源结构特点是多煤少油，因此煤化工越来越成为我国重要的能源基础，在中国能源、化工领域中占有越来越重要地位。煤化工产业的健康发展对于降低我国石油对外依存度、保证国家能源安全都具有战略意义。

煤化工行业是指所有以煤炭为原料的化学工业。按不同工艺路线可以分为煤焦化、煤气化和煤液化，按产品路线可以分为煤焦化-焦炭-电石、煤气化-合成氨、煤制醇醚、煤制烯烃、煤制油等。目前所说的煤化工包括煤焦化、合成氨制尿素等传统煤化工，也包括煤制醇醚、煤制烯烃和煤制油的新型现代煤化工，见图 1-1 所示。

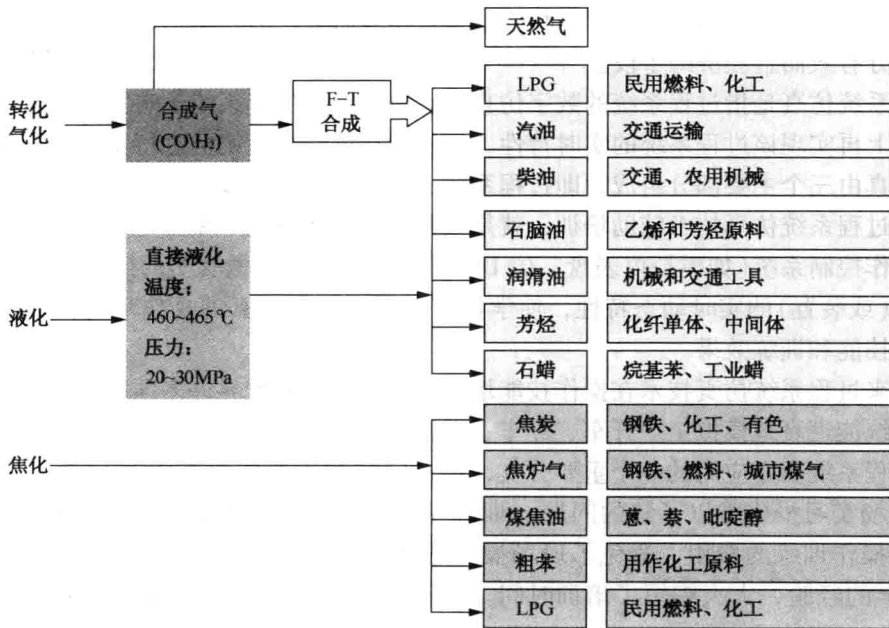


图 1-1 煤化工工艺路线图

综上所述煤化工是以煤为原料，经过化工过程而制取各种石油化工产品的工业。现代煤化工过程的特点：生产过程处理的物料基本上呈流程型，一般为连续化操作；处理过程都包括改变物质状态、结构、性质的生产过程，且各过程往往在密闭状态下进行；规模较大，通常存在高温、高压过程，部分原料易燃易爆或有毒性，生产操作具有一定的危险性等。化工过程的上述特点，决定了从事煤化工生产的人员必须具有综合的理论和很强的实际操作能力。这种能力的获得主要是通过现场实习，而随着现代煤化工的发展，企业为了保证和维

持生产过程的正常运转，往往限制学生在实习过程中动手的能力，这样就达不到实际操作技能的训练目的。在实际教学过程中，该问题可通过仿真技术的应用，得到很好地解决和补充。

石油化工又称石油化学工业，指化学工业中以石油为原料生产化学品的领域，广义上也包括天然气化工。石油化工的范畴以石油及天然气生产的化学品品种极多、范围极广。石油化工原料主要为来自石油炼制过程产生的各种石油馏分和炼厂气，以及油田气、天然气等。石油馏分(主要是轻质油)通过烃类裂解、裂解气分离可制取乙烯、丙烯、丁二烯等烯烃和苯、甲苯、二甲苯等芳烃，芳烃亦可来自石油轻馏分的催化重整。石油轻馏分和天然气经蒸汽转化、重油经部分氧化可制取合成气，进而生产合成氨、合成甲醇等。从烯烃出发，可生产各种醇、酮、醛、酸类及环氧化合物等。随着科学技术的发展，上述烯烃、芳烃经加工可生产包括合成树脂、合成橡胶、合成纤维等高分子产品及一系列制品，如表面活性剂等精细化学品，因此石油化工的范畴已扩大到高分子化工和精细化工的大部分领域。石油化工生产一般与石油炼制或天然气加工结合，相互提供原料、副产品或半成品，以提高经济效益。

仿真是对代替真实物体或系统的模型进行实验和研究的一门应用技术科学，按所用模型分为物理仿真和数字仿真两类。物理仿真是以真实物体或系统，按一定比例或规律进行微缩或放大后的物理模型为实验对象，如飞机研制过程中的风洞实验。数字仿真是以真实物体或系统规律为依据，建立数学模型后在仿真机上进行的研究。与物理仿真相比，数字仿真具有更大的灵活性，能对截然不同的动态特性模型做实验研究，为真实物体或系统的分析和设计提供了十分有效而且经济的手段。

过程系统仿真是指过程系统的数字仿真，它要求描述过程系统动态特性的数学模型，能在仿真机上再实现该过程系统的实时特性，以达到在该仿真系统上进行实验研究的目的。过程系统仿真由三个主要部分组成，即过程系统、数学模型和仿真机。

采用过程系统仿真技术辅助培训，就是人用仿真机运行数学模型建造的一个与真实系统相似的操作控制系统(如模拟仪表盘、仿DCS操作站等)，模拟真实的生产装置，再现真实生产过程(或装置)的实时动态特性，使学员可以得到非常逼真的操作环境，进而取得非常好的操作技能和训练效果。

近年来过程系统仿真技术在操作技能培训方面的应用在世界许多国家得到普及。这种仿真培训系统能逼真地模拟工厂开车、停车、正常运行和各种事故状态的现象。化工仿真培训系统是过程系统仿真应用的一个重要分支，相对完整的工段级工艺过程仿真，对于解决学生生产现场实习操作难以了解的问题、训练学生的实际操作技能有很大的帮助，同时节省了实际操作训练的费用，避免了现场操作的不安全问题，可以使学员在数周内取得现场2~5年的经验，大大缩短了培训时间。是符合职业教育现状、解决学生实习实训的有效手段。

针对煤化工专业的课程体系，结合煤化工生产的特点及工艺，将甲醇装置仿真、合成氨装置仿真、醋酸装置仿真、乙烯裂解装置仿真、丙烯压缩装置仿真、烯烃分离装置仿真纳入到实训课程体系中；同时结合现代煤化工生产的需求，将油品生产的相关单元也纳入到实训课程体系中，如常减压装置仿真、催化重整装置仿真等，使煤化工专业的实训课程饱满、充实。

第二节 装置仿真培训系统学员站的使用方法

一、仿真培训软件的启动

(一) 单机运行

仿真培训软件单机运行是指学员在学员操作站上自行启动仿真培训软件，学员操作站不受教师站管理系统授权控制。

1. 启动仿真软件

启动计算机，单击“开始”按钮，弹出上拉菜单，将光标移到“程序”，并在随后弹出的菜单中依次指向“东方仿真”、“大型化工流程仿真教学软件”、“甲醇”，单击“甲醇”，输入姓名和学号，点击“自由训练”。

2. 培训项目选择

按培训要求双击“冷态开车”、“正常运行”、“正常停车”或“其他事故处理”项目。

3. DCS 类型选择

选择通用 DCS 风格、TDC3000 风格、IA 系统或 CS3000 风格，单击“启动培训单元”。

(二) 网络运行

与单机运行不同的是教师指令台在启动的同时指定启动装置、培训工况、训练模式等，或者考试时指定使用的试卷。

1. 启动仿真软件

方法同单机运行，选择在线考核。

2. 培训教室选择

选择培训教室，点击“连接”；再一次确认本人信息。

二、学员操作站的操作方法

(一) 进程切换

进入仿真培训系统后，在 Windows 的任务栏中可以见到工艺仿真系统、操作质量评分系统。

两个软件之间的切换采用 Windows 的标准任务切换方式，用鼠标左键点任务图标即可在两个任务间切换。在培训中且不可将“评分系统”退出，否则系统无法正常工作。

操作质量评分系统主要功能包括：工艺操作指导和操作诊断评定。操作方法在后面介绍。

(二) 学员操作站的退出

在工艺菜单中选择“系统退出”命令或点击“窗口关闭”按钮。

(三) 装置仿真软件的操作方法

1. 状态恢复

在工艺菜单中选择“重做当前任务”命令。

2. 切换工艺内容

在工艺菜单中选择“切换工艺内容”命令，选择需要的其他工艺单元。

3. 培训项目选择

在工艺菜单中选择培训项目选择命令，选择需要的其他培训项目。

4. 进度存盘

在工艺菜单中选择“进度存盘”命令，打开“保存快门窗口”，输入文件名，点击“保存”进行进度存盘。

5. 进度重演

在工艺菜单中选择“进度重演”命令，打开“读取快门窗口”，选择保存文件，点击“打开”进行进度重演。进度存盘和进度重演结合使用，可对难控制的步骤反复操作，避免了从头操作，节省练习时间。

6. 系统冻结(解冻)

在工艺菜单中选择“冻结”命令，经确认程序冻结，同时菜单项变为解冻；在工艺菜单中选择“解冻”命令，经确认程序解冻，同时菜单项变为冻结。当暂停仿真操作时，可选择系统冻结命令。

7. 变量监视

在工具菜单中选择“变量监视”命令，打开变量监视窗口，变量监视的内容包括：变量名、位号、描述、当前值、上限值、下限值等。

8. 仿真时钟

在工具菜单中选择“仿真时钟设置”命令，选择需要的时标，单击“应用”按钮。在仿真练习时，可根据实际情况选择时标，以加快或减慢工艺仿真过程，正常时间时标为100%，最快时标为300%，最慢时标为30%。

9. 学员成绩显示

在智能评价系统的浏览菜单中选择“成绩”命令，调出学员成绩单窗口，可获得学员成绩的详细信息。

10. 报警

在画面菜单中选择“报警”命令，可打开报警窗口。可以查看操作过程中的报警信息及各报警点值的上限和下限。

三、操作质量评分系统的操作——软件功能概述及软件使用说明

操作质量评分系统通过对用户的操作过程进行跟踪，在线为用户提供如下功能：

1. 操作状态指示

对当前操作步骤和操作质量所进行的状态以不同的颜色表示出来。

(1) 操作步骤状态及提示

红色小圆点：表示本步还没有开始操作，即还未满足此步的起始条件。

绿色小圆点：表示本步已满足起始条件，但未满足终止条件，即未操作。

红色叉号：表示本步操作已经结束，但操作不正确。

绿色对号：表示本步操作已经结束，且操作完全正确。

震荡曲线：质量操作步骤。

(2) 步骤属性

双击“普通步骤”可打开普通步骤属性窗口：可察看该步骤的描述以及起始条件和终止条件。

双击“质量步骤”可打开质量步骤属性窗口：可察看该步骤的起始条件、终止条件、质量指标、标准值、上偏差、下偏差、最大上偏差、最大下偏差、零限上偏差、零限下偏差。

双击“过程步骤”可打开过程属性窗口：可察看该过程的起始条件、终止条件、过程时间等。

2. 操作方法指导

可在线给出操作步骤的指导说明，对于操作质量可给出关于这条质量指标的目标值、上下允许范围、上下评定范围。

3. 操作诊断及诊断结果指示

对操作过程进行实时跟踪检查，并根据组态结果对其进行诊断，将操作错误的操作过程或操作动作列举出来，以使用户以后对这些错误操作进行重点培训。

4. 操作评定及生成评定结果

对操作过程进行实时评定，并给出整个操作过程的综合评分，还可根据需要生成评分文件。在操作质量评分系统的浏览菜单中选择“成绩命令”(或 ctrl + c)，调出学员成绩单窗口。

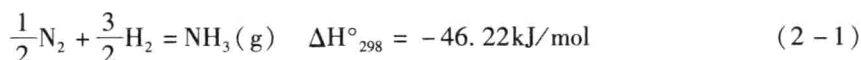
第二章 合成氨装置仿真

第一节 氨合成的基本原理

氨的合成是提供液氨产品的工序，是整个合成氨生产过程中的核心部分，氨合成反应是在较高压力和催化剂存在下进行的。由于反应后气体中氨含量不高，一般只有 10% ~ 20%，故采用分离氨后的氢氮气体循环的回路流程。

一、氨合成反应的化学平衡

氨合成反应为：



式(2-1)氨合成反应的化学平衡常数 K_p 可表示为：

$$K_p = \frac{P_{\text{NH}_3}}{P_{\text{N}_2}^{\frac{1}{2}} P_{\text{H}_2}^{\frac{3}{2}}} = \frac{1}{p} \times \frac{y_{\text{NH}_3}}{y_{\text{N}_2}^{\frac{1}{2}} y_{\text{H}_2}^{\frac{3}{2}}} \quad (2-2)$$

压力较低时，化学平衡常数可由下式计算：

$$\lg K_p = \frac{2001.6}{T} - 2.6911 \lg T - 5.513 \times 10^{-5} T + 1.8489 \times 10^{-7} T^2 + 3.6842 \quad (2-3)$$

当压力在 1.01 ~ 101.33 MPa 下，化学平衡常数可由下式求得：

$$\lg K_p = \frac{2074.8}{T} - 2.49431 \lg T - \beta T + 1.8564 \times 10^{-7} T^2 + I(2-4)$$

平衡氨含量及其影响因素：已知原始氢氮比为 r ，总压为 p ，反应平衡时氨、惰性气体的平衡含量分别为 y_{NH_3} 和 y_i ，则氨、氢、氮等组分的平衡分压分别为：

$$p_{\text{NH}_3} = p y_{\text{NH}_3}; \quad p_{\text{H}_2} = p \times \frac{r}{1+r} (1 - y_{\text{NH}_3} - y_i);$$

$$p_{\text{N}_2} = \frac{1}{1+R} (1 - y_{\text{NH}_3} - y_i)$$

将各平衡分压代入得：

$$\frac{y_{\text{NH}_3}}{(1 - y_{\text{NH}_3} - y_i)^2} = K_p p \times \frac{r^{1.5}}{(1+r)^2} \quad (2-5)$$

由式(2-5)看出，平衡含量是温度、压力、氢氮比和惰性气体含量的函数。

(1) 温度和压力的影响

当 $r=3$ 、 $y_i=0$ 时，式(2-5)可简化为：

$$\frac{y_{\text{NH}_3}}{(1 - y_{\text{NH}_3})^2} = 0.325 K_p p \quad (2-6)$$

由式(2-6)可知，提高压力、降低温度、 $K_p p$ 数值增大， y_{NH_3} 随之增大。

(2) 氢氮比的影响

$r=3$ 时平衡氨含量具有最大值。若考虑组成的影响, 其值约在 2.68 ~ 2.90 之间。

(3) 惰性气体的影响

当氢氮混合气含有惰性气体时, 就会使平衡氨含量降低。

综上所述, 提高压力、降低温度和惰性气体含量, 平衡氨含量随之增加。

二、氨合成反应的热效应

氨合成反应的热效应不仅取决于温度, 而且与压力、气体组成有关。

在工业生产中, 反应物为氢、氮、氨及惰性气体的混合物。由于高压下气体为非理想气体, 气体混合时吸热, 总反应热效应 (ΔH_R) 为反应热 (ΔH_F) 与混合热 (ΔH_M) 之和。即:

$$\Delta H_R = \Delta H_F + \Delta H_M \quad (2-7)$$

第二节 氨合成催化剂

一、化学组成和结构

长期以来, 人们对氨合成催化剂做了大量的研究工作, 发现对氨合成有活性的一系列金属为 Os、U、Fe、Mo、Mn、W 等, 其中以铁为主体并添加有促进剂的铁系催化剂, 价廉易得、活性良好、使用寿命长, 从而获得了广泛应用。

目前, 大多数铁系催化剂都是用经过精选的天然磁铁矿通过熔融法制备的, 称熔铁催化剂。从磁铁矿制备的催化剂活性, 优于共沉淀法制备的催化剂。铁系催化剂活性组分金属铁未还原前为 FeO 和 Fe₂O₃, 其中 FeO 质量分数占 24% ~ 38%, Fe²⁺/Fe³⁺ 约为 0.5, 一般在 0.47 ~ 0.57 之间, 成分可视为 Fe₃O₄, 具有尖晶石结构。作为促进剂的成分有 K₂O、CaO、MgO、Al₂O₃、SiO₂ 等多种。

加入 Al₂O₃ 能与 FeO 作用形成 FeAl₂O₄, 同样具有尖晶石结构, 所以 Al₂O₃ 能与 Fe₃O₄ 形成固溶体, 在 Fe₃O₄ 中均匀分布。当铁系催化剂用氢还原时, 氧化铁被还原为 α -Fe, 而未还原的 Al₂O₃ 仍保持着尖晶石结构起到骨架作用, 从而防止铁细晶长大, 增大了催化剂表面, 提高了活性。Al₂O₃ 的加入使催化剂的表面积增大, 氨含量亦随之增加, 二者有相似的变化趋势。所以 Al₂O₃ 为结构型促进剂, 是通过改善还原态铁的结构而呈现出促进作用。MgO 的作用与 Al₂O₃ 相似, 也是结构型促进剂。

K₂O 的作用与 Al₂O₃ 不同, 在 Fe-Al₂O₃ 催化剂中添加 K₂O 后, 催化剂的表面积有所下降, 然而活性反而显著增大。K₂O 为电子型促进剂, 它可以使金属电子逸出功能降低。氮活性吸附在催化剂表面上形成偶极子时, 电子偏向于氮, 电子逸出功降低有助于氮的活性吸附, 从而提高其活性。CaO 也属于电子型促进剂, 同时 CaO 能降低熔体的熔点和黏度, 有利于 Al₂O₃ 与 Fe₃O₄ 固溶体的形成。此外, 还可以提高催化剂的热稳定性。SiO₂ 一般是磁铁矿的杂质, 具有“中和”K₂O、CaO 等碱性组分的作用, SiO₂ 还具有提高催化剂抗水毒害和耐烧结的性能。

过高的促进剂含量对活性反而不利。通常制成的催化剂为黑色不规则颗粒, 有金属光泽, 堆密度约为 2.5 ~ 3.0 kg/L, 空隙率约为 40% ~ 50%。

催化剂还原后, Fe₃O₄ 晶体被还原成细小的 α -Fe 晶体, 还原前后表观体积并无显著改