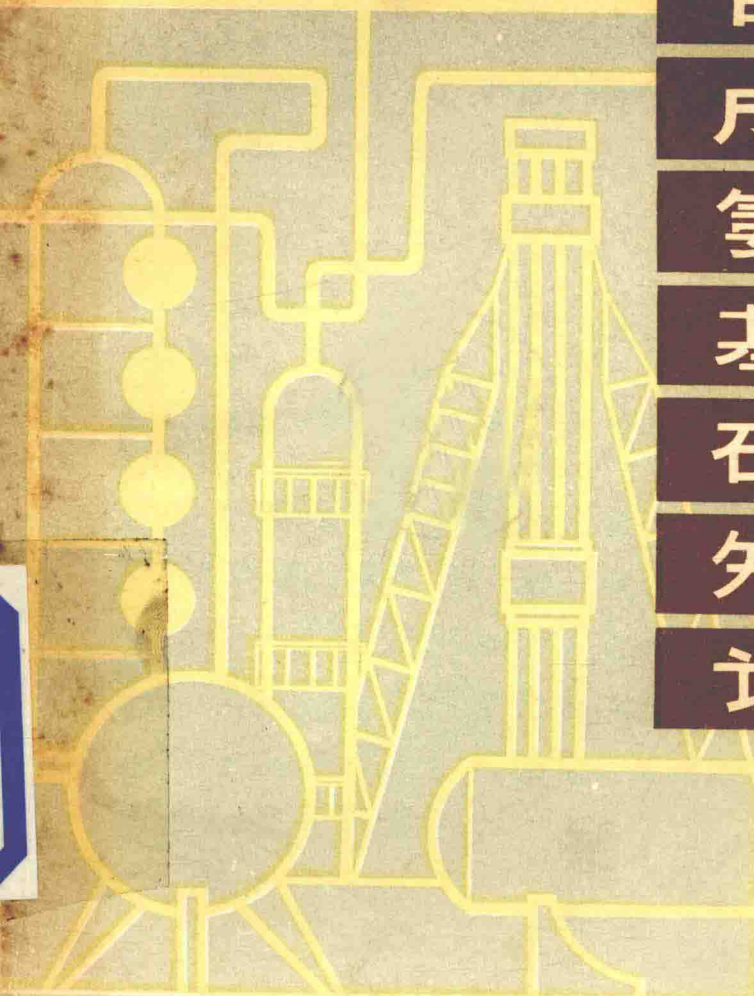


小
合
成
氨
基
础
知
识



小合成氨基础知识

山东化工学院无机化工教研组编



山东人民出版社

小合成氨基础知识

山东化工学院无机化工教研组编

*

山东人民出版社出版

山东新华印刷厂德州厂印刷

山东省新华书店发行

*

1973年10月第1版 1973年10月第1次印刷

印数：1—10,000

统一书号：15099·18 定价：0.29元

毛主席语录

鼓足干劲，力争上游，多快好省地建设社会主义。

我们必须打破常规，尽量采用先进技术，在一个不太长的历史时期内，把我国建设成为一个社会主义的现代化的强国。

有工作经验的人，要向理论方面学习，要认真读书，然后才可以使经验带上条理性、综合性，上升成为理论，然后才可以不把局部经验误认为即是普遍真理，才可不犯经验主义的错误。

内 容 提 要

本书主要讲述小型合成氨厂生产的基本原理、操作条件、工艺流程、设备构造和操作控制要点等方面的基础知识，并对技术革新成果作了适当的介绍。

本书内容通俗易懂，文字简明扼要，适合小型合成氨厂工人和干部学习，也可供技术人员及有关院校师生参考。

前 言

在毛主席无产阶级革命路线的指引下，我省小合成氨工业蓬勃发展，现已初步形成了星罗棋布的氮肥工业系统。为了增产化肥、支援农业，小合成氨战线的广大职工，积极要求学习生产技术知识。为适应广大职工群众学习的需要，我们组织山东化工学院和生产厂的有关同志编写了这本《小合成氨基础知识》。

本书着重讲述小合成氨生产的基本原理、工艺流程、设备构造和操作控制要点等方面的基础知识，适合小合成氨厂工人、干部学习，也可供技术人员及有关院校师生参考。

本书是根据我省一些小合成氨厂提出的实际问题编写的。编写工作以山东化工学院为主，同时征求了胶南、莱阳、青岛、即墨、历城和济南等化肥厂的工人、技术人员的意见。在编写工作中，力求理论联系实际，通俗易懂，但由于我们经验不足，水平所限，书中难免有不妥之处，请读者批评指正。

山东省革命委员会化学石油工业局

一九七三年七月

目 录

第一章 半水煤气的制造	(3)
一、制造半水煤气的基本原理.....	(4)
二、制取半水煤气的工作循环.....	(9)
三、操作条件的选择与控制要点.....	(11)
四、制取半水煤气的工艺流程和设备.....	(14)
第二章 半水煤气的脱硫	(19)
一、氨水法脱硫.....	(19)
二、A.D.A.法脱硫.....	(24)
三、氨水催化法脱硫.....	(31)
第三章 一氧化碳的变换	(32)
一、化学反应原理及变换率.....	(32)
二、反应条件的选择.....	(34)
三、变换触媒.....	(38)
四、工艺流程及主要设备.....	(41)
五、操作控制要点.....	(47)
第四章 压缩与冷冻	(51)
一、活塞式压缩机的工作原理.....	(51)
二、压缩机的示功图.....	(53)
三、气体压缩过程.....	(55)
四、多段压缩.....	(56)
五、卧式双列对称平衡往复式压缩机.....	(58)
六、压缩系统的工艺流程.....	(59)

七、操作控制要点	(60)
八、冷冻	(62)
第五章 水洗	(64)
一、加压水洗	(64)
二、操作条件的选择	(65)
三、洗涤水的再生	(68)
四、水洗系统的工艺流程及主要设备	(69)
五、操作控制要点	(72)
第六章 铜洗	(73)
一、铜洗的基本原理	(73)
二、操作条件的选择	(75)
三、铜液的再生	(78)
四、工艺流程及主要设备	(80)
五、铜洗及再生的操作控制要点	(89)
第七章 氨的合成	(93)
一、合成氨的原理	(93)
二、操作条件的选择	(96)
三、氨合成触媒	(100)
四、合成系统的工艺流程及设备	(103)
五、操作控制要点	(111)
第八章 氨水的制造	(114)
一、吸收原理及工艺条件的选择	(114)
二、工艺流程及主要设备	(116)

氨 (NH_3) 是由氮 (N_2) 和氢 (H_2) 在高温、高压和有触媒的条件下合成的。

氮气，一般是用化学方法或物理方法从空气中获得。所谓化学方法，就是燃料中的碳与空气中的氧进行燃烧而剩下氮。所谓物理方法，就是采用深度冷冻使空气液化，然后再利用氮和氧 (O_2) 沸点不同的特点将它们分开。氢气，一般采用水与碳或碳氢化合物 (石油、天然气等) 的反应而获得。

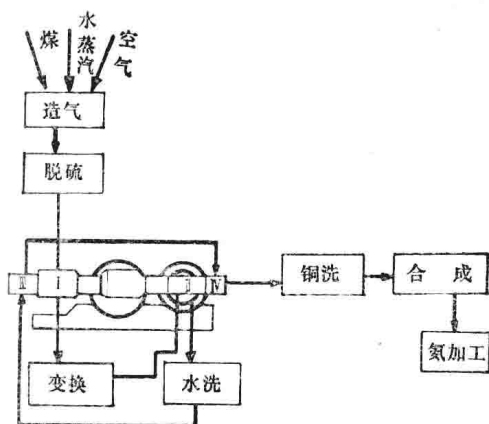


图1 年产三千吨型小合成氨生产的工艺流程

图1为年产三千吨型小合成氨生产的工艺流程。空气和水蒸汽交替通过装有无烟煤或焦炭的煤气发生炉，在温度 $900^{\circ}\sim 1000^{\circ}\text{C}$ 下，产生出半水煤气。在每一标准立方米的半水煤气中，含有1~5克的有害气体——硫化氢 (H_2S)，必须

予以脱除。脱硫后的半水煤气，进入压缩机一段，加压到4公斤/厘米²左右，然后进入变换炉。在变换炉里，半水煤气按一氧化碳 + 水 = 二氧化碳 + 氢的方程式反应，消耗了一氧化碳（CO），增加了氢气。变换后的气体进入压缩机二段，加压到14公斤/厘米²左右，再经水洗塔洗掉变换气中的二氧化碳（CO₂）。水洗气连续通过压缩机的三段和四段，加压到150公斤/厘米²左右，进入铜洗塔，洗掉其中的一氧化碳和残余的氧、硫化氢、二氧化碳等。铜洗后的精炼气进入合成系统，合成为氨。氨用水吸收加工成氨水。现按照工艺流程的顺序，分别叙述如下：

第一章 半水煤气的制造

小合成氨厂制造半水煤气，主要采用固体燃料气化法。它的基本原理是：在高温下，空气和水蒸汽与无烟煤或焦炭作用，生成氢、一氧化碳、二氧化碳、甲烷（ CH_4 ）等气体，作为生产合成氨的氮和氢的来源。其中，空气和水蒸汽叫做气化剂，所进行的气化过程叫做固体燃料气化（简称造气），进行气化的设备叫做煤气发生炉。在气化过程中，空气和水蒸汽与无烟煤或焦炭作用，生成的气体叫做半水煤气，对合成氨来讲叫做原料气。气化剂不同，生产出来的煤气种类也不同，一般可分以下四种：

空气煤气：以空气为气化剂。

水煤气：以水蒸汽为气化剂。

混合煤气：以空气和水蒸汽为气化剂。

半水煤气：是空气和水蒸汽交替通过炭层而产生的。

上述几种气体的成分见表1。

从表1中可看出，空气煤气中二氧化碳的含量高，而氢气和一氧化碳的含量较低；水煤气中氢气和一氧化碳的含量高，而氮气的含量较低。所以，两者都不能单独作为合成氨的原料气。在实际生产中，是把空气和水蒸汽按照一定循环时间，交替通入煤气炉，配成（ $\text{CO} + \text{H}_2$ ）： $\text{N}_2 = 3.1 \sim$

3.2. 这就是上面所说的半水煤气。

表 1 煤或焦炭气化所得几种煤气的组成

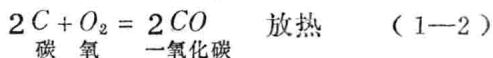
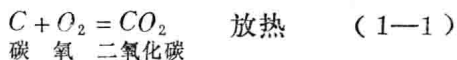
煤气成分 (%) 煤气名称	H ₂	CO	CO ₂	N ₂	CH ₄	O ₂
空气煤气	2.6	10.0	14.7	72.0	0.5	0.2
水煤气	48.4	38.5	6.0	6.4	0.5	0.2
混合煤气	13.5	27.5	5.5	52.8	0.5	0.2
半水煤气	40.0	31.7	8.0	19.6	0.5	0.2

一、制造半水煤气的基本原理

在半水煤气的制造过程中，空气和水蒸汽交替通过炭层，但它们与碳的反应和反应所需要的条件是不一样的。其主要区别如下：

1. 氧与碳的反应

当空气通过炭层时（生产上叫做吹风过程），只有空气中的氧和碳起反应，而氮是不起反应的。其反应式如下：



为了提高碳的利用率，用最低的消耗生产出优质的半水煤气，选择优越的操作条件是非常重要的。为在吹风过程中

选择合理的操作条件，必须弄清化学平衡和反应速度这两个基本概念。所谓化学平衡，就是在一定的条件（温度、压力和浓度）下，反应所达到的最大限度，这时，正方向的反应速度与逆方向的反应速度相等（决不是反应的停止，如果条件改变，则平衡也改变）。一个反应达到平衡时，可以得到在这个条件下的最大转化率。从理论和实践得知：在一般发生炉的温度范围内，反应式（1—1）、（1—2）和（1—3）的反应，可以认为是不可逆的。图 2 是在一个大气压和不同温度时，空气与碳反应后的二氧化碳和一氧化碳平衡实验数据。从图 2 中可以看出，随着温度的升高，一氧化碳的含量增加，而二氧化碳的含量则降低。

平衡，仅仅说明反应进行的最大程度，没有指出达到平衡所需要的时间，因此不能说明反应进行的快慢。

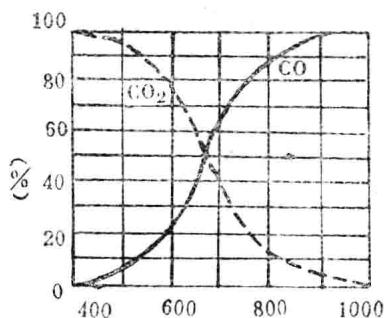


图 2 CO_2 和 CO 的平衡含量与反应温度的关系

化学反应速度，就是在单位时间内，反应物质浓度减少或生成物质浓度增加的量。空气通过高温炭层时，空气中的氧与碳按（1—1）和（1—2）式反应，速度很快，迅速达到平衡，并放出大量的热。然后，由反应式（1—1）生成的二氧化碳再与碳按（1—3）式进行反应。这个反应与（1—1）和（1—2）式反应，在相同条件（温度、压力和浓度）下，

反应速度慢得多，需要很长时间才能达到平衡。

吹风阶段的主要目的是把反应热储存在炭层中，以提高炉内温度。我们知道，(1—1)和(1—2)式是速度很快的放热反应，而(1—3)式是速度较慢的吸热反应。生产中就是利用反应速度一快一慢和放热吸热的矛盾，在吹风时尽可能提高吹风速度，缩短吹风时间，来减少(1—3)式的吸热反应。

(1—3)式与(1—1)、(1—2)式的反应速度相比是很慢的，但它的反应速度也随温度的升高而加快。图3为实验室得出的结果。在温度 1000°C 时，二氧化碳与碳接触43秒钟，气体中含有60%的一氧化碳，当温度升高到 1100°C ，只需要6秒钟的时间就能达到同样的结果。

总之，在吹风阶段，随着温度的升高，一氧化碳的平衡转

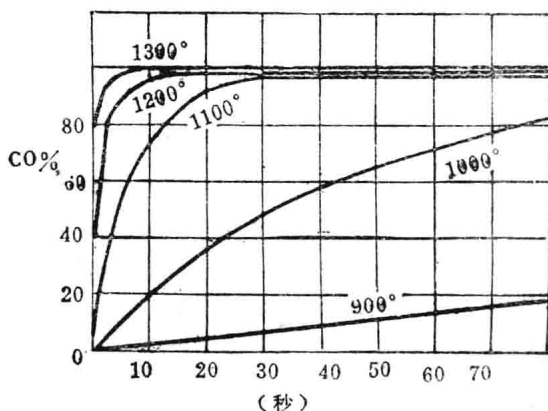
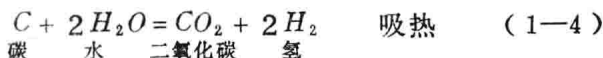


图3 不同温度下焦炭还原 CO_2 的速度

化率上升，（1—3）式的反应速度加快，这样吹风气中一氧化碳的含量也就升高。但一氧化碳可以经过变换制取氢气，所以在实际操作中，吹风的后期要回收一部分吹风气，以回收其中的一氧化碳。

2. 碳和水蒸汽的反应

碳与水蒸汽的反应（生产上叫做制气过程），按下式进行。



实践证明：对吸热反应，升高温度则平衡转化率加大；对放热反应，升高温度则平衡转化率减小。反应式（1—4）和（1—5）都是吸热反应，所以升高温度能提高它们的平衡转化率。图4是在不同温度下，碳和水蒸汽反应达到平衡时的气体组成。从图中可以看出：随着温度的升高，气体中氢和一氧化碳的含量逐步增加，当温度900°C时，气体中含有等量的氢和一氧化碳。相反，二氧化碳、水蒸汽、甲烷的含量，随温度的升高而下降。因此，发生炉温度越高，越有利于蒸汽的分解，从而获得优质的煤气。

水蒸汽和碳的反应速度，主要决定于温度和燃料的活性。当

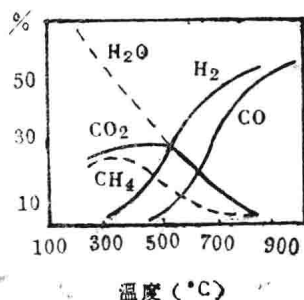


图4 C—O—H物系平衡组成

燃料品种确定后，温度便是决定的因素了。例如，在 5 秒钟的接触时间内，当温度 1200°C 、 1000°C 和 900°C 时，则蒸汽分解率分别为 74%、18% 和 12%。

此外，碳和水蒸汽接触的时间越长，反应进行得越充分。例如，在温度 1100°C 时，水蒸汽与碳接触 1 秒钟，蒸汽分解率为 13%；如接触时间延长至 5 秒钟，则蒸汽分解率为 42%。所以，在生产中提高气化层的高度可以延长接触时间，能够提高蒸汽的分解率。焦炭与水蒸汽反应时，温度、接触时间与水蒸汽分解率的关系，如图 5 所示。

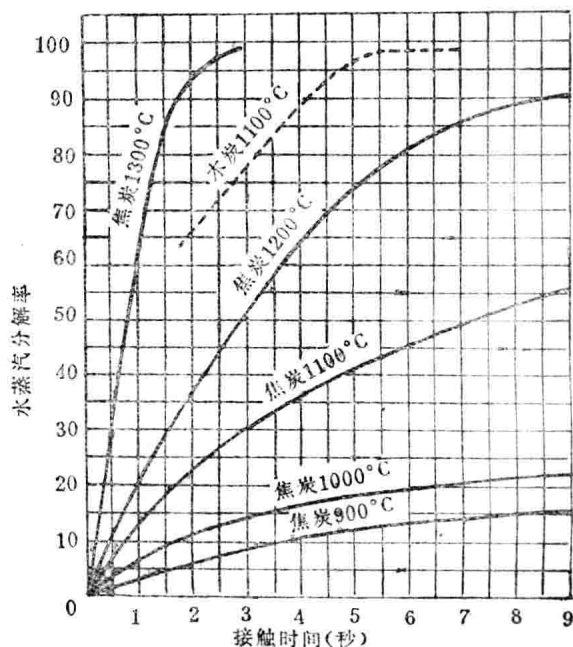


图 5 蒸汽分解率与温度、接触时间的关系

综上所述，在制气阶段应降低阻力，加大风量，拉长气化层，多储热量，使炉温提高，从而增加气体中有效成分（氢和一氧化碳）的含量。所以，在生产中应尽量维持在比较高的温度下进行制气操作。但因受燃料灰熔点的限制，温度不能升得过高。

二、制取半水煤气的工作循环

吹风阶段以放热反应为主，气体中含有大量的氮气。制气阶段则以吸热反应为主，气体中大部分是一氧化碳和氢气。一个是放热，一个是吸热；一个含氮高，一个含一氧化碳和氢高。所以，在具体操作中，为了维持正常生产，制出合格的半水煤气，一般将一个工作循环分如下六个阶段。

1. 吹风：空气从炉底吹入炉内，氧与燃烧着的无烟煤或焦炭中的碳发生化学反应，放出大量的热储存于炭层中，以供给制气过程中水蒸汽与无烟煤或焦炭反应时所需的热量。吹风气中含有大量的氮和少量的二氧化碳、一氧化碳，不宜配制合成氨原料气。在生产中，将这部分气体放入大气。

2. 回收：在吹风的后一阶段，随着温度的升高，一氧化碳的含量不断增高。放空到一定时间后，关闭放空阀，将吹风气经洗涤和冷却后，送入气柜储存。由于吹风气中含有大量的氮和较多的一氧化碳，在气柜中与制气过程中产生出来的水煤气混合，可配制成符合氨合成要求的原料气。

3. 上吹：当炉温升至规定温度时，即停止回收，然后从