

固定氮工艺学

合成氮

上册

[波兰] E. 布拉夏克等著
赵修仁 潘大任等译

中国工业出版社

81.39
164
1:1

固定氮工艺学 合成氨

上册

[波兰]E·布拉夏克等著

赵修仁 潘大任等译

中国工业出版社

81.39
164
2:2

固定氮工艺学 合成氨

下 册

[波兰]E·布拉夏克等著

苏裕光 陈应祥等译

214.23

中国工业出版社

TECHNOLOGIA
ZWIAZKOW AZOTOWYCH

tom 1. amoniak syntetyczny

Opracowali

Prof. dr inż. Eugeniusz Blasiak

Mgr inż. Konstanty Laidler

Prof. dr Stefan Pawlikowski

Mgr inż. Jan Sobolewski

Mgr inż. Ludwik Sobolewski

WARSZAWA 1955

PAŃSTWOWE WYDAWNICTWA
TECHNICZNE

ТЕХНОЛОГИЯ
СВЯЗАННОГО АЗОТА
СИНТЕТИЧЕСКИЙ АММИАК
Перевод с польского Н. Н. Полякова
ГОСХИМИЗДАТ МОСКВА • 1961

* * *

固 定 氮 工 艺 学
合 成 氨
上 册

赵修仁 潘大任等译

*

化学工业部图书编辑室编辑 (北京安定门外和平北路四号楼)

中国工业出版社出版 (北京佟麟阁路丙10号)

北京市书刊出版业营业许可证出字第110号

中国工业出版社第四印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 • 各地新华书店经售

*

开本 $850 \times 1168\frac{1}{32}$ • 印张 $11\frac{1}{16}$ • 字数284,000

1963年4月北京第一版 • 1964年10月北京第二次印刷

印数1,657—3,729 • 定价 (科六) 1.70元

*

统一书号: 15165 • 1919 (化工-157)

TECHNOLOGIA
ZWIĄZKÓW AZOTOWYCH

tom 1. amoniak syntetyczny
opracowali
Prof. dr inż Eugeniusz Blasiak
Mgr inż. Konstanty Laidler
Prof. dr Stefan Pawlikowski
Mgr inż. Jan Sobolewski
Mgr inż. Ludwik Sobolewski
WARSZAWA 1955

PAŃSTWOWE WYDAWNICTWA
TECHNICZNE

ТЕХНОЛОГИЯ
СВЯЗАННОГО АЗОТА
СИНТЕТИЧЕСКИЙ АММИАК
Перевод с польского Н.Н. Полякова
Госхимиздат Москва • 1961

* * *

固 定 氮 工 艺 学
合 成 氨
下 册

苏裕光 陈应祥等译

*

化学工业部图书编辑室编辑 (北京安定门外和平北路四号楼)

中国工业出版社出版 (北京佟麟阁路丙10号)

北京市书刊出版业营业许可证出字第110号

中国工业出版社第四印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 • 各地新华书店经售

*

开本 $850 \times 1168^{1/32}$ • 印张 $7^{5/16}$ • 字数185,000

1963年6月北京第一版 • 1964年10月北京第二次印刷

印数1,807—3,806 • 定价 (科六) 1.15元

*

统一书号: 15165 • 1970(化工-170)

本书原文为波兰专家 E. 布拉夏克 (Blasiak) 等集体著作, 书名“固定氮工艺学, 卷一, 合成氨” (TECHNOLOGIA ZWIĄZKÓW AZOTOWYCH, tom 1, amoniak syntetyczny)。1955年由波兰国家技术出版社出版。

苏联 H. H. 波利亚科夫 (Поляков) 根据波兰文本并加适当删节后译成俄文。1961年由苏联国家化学科技书籍出版社以“固定氮工艺学” (Технология связанного азота) 为名出版。

本书中译本系按俄译本转译而成, 分上下两册出版。上册为气体混合物的制取和精制; 下册为深度冷冻法分离气体混合物和氨的合成。

本书可作为高等院校及中等专业技术学校无机物专业的教学参考书, 也可供氮素工业和其他有关化学工业部门的工程技术人员参考。

本书由大连工学院、成都工学院和华南工学院的部分教师翻译和校订。参加翻译工作的有: 潘大任 (俄译本序和第一章), 赵修仁、袁一 (第二章), 苏裕光 (第三、四、五章), 陈应祥 (第六、七章)。参加校订工作的有: 袁一 (第五、六、七章) 赵修仁 (第一、二、三、四章并总校)。

俄 譯 本 序

“固定氮工艺学—合成氨”一书为波兰专家的集体著作，系“固定氮工艺学”这一关于氮素工业的理论基础和工艺过程专著的第一卷。全书分两篇：第一篇研讨合成用原料气的制取和精制；第二篇论述合成氨的工艺方法[●]。各篇对所描述过程的物理化学基础、工艺的流程和计算以及有关的设备都作了说明介绍。

本书的优点在于具有足够完备的理论和实验的数据以及丰富的图表材料，而且广泛利用了现有的文献资料。与此同时，必须指出的是书中过份详尽地研究一系列少有前途的过程，而对于某些工艺过程，特别是新型的工艺过程只作简略的叙述，当然这与本书的波兰文原版是早在1955年出版有关系。

例如，在关于原料气生产过程的第一章中，着重于利用煤和焦炭气化的方法制取合成气，而对于气体烃的转化过程则很少论述。众所周知，气体烃用作氮素工业和其他化学工业部门的原料有着越来越大的意义。因此，在准备出版这一专著的俄文版本时，对于涉及某些陈旧而少用的气化装置的章节都酌予精简。

原著绪论中关于氮素工业发展经过的报导主要是包括本世纪二十到三十年代这个时期，在俄译本中已将绪论全部删略。

本书无疑地会引起苏联化学工业工程技术人员的注意和兴趣，在目前明显缺乏固定氮工艺方面的综合性书籍的情况下更是如此。

在本书的翻译出版过程中，对原著中个别不够确切的地方已予改正或在译者注和编辑注中加以说明；其余部分都尽可能精确地按原著翻译给予保留。文献目录中凡苏联研究者的著作和已在

● 中译本将原书第一篇分译为二篇。这样，第一篇为合成用原料气的制取和精制；第二篇为深度冷冻法分离气体混合物；第三篇为氨的合成。

——中译本注

苏联发表的国外作者的著作另用俄文刊出，其余部分则概照波兰文原版转载。

第一章“合成用原料气的制取”由K.拉伊德列尔(Laidler)执笔；第二章“合成气的精制”由L.索博列夫斯基(Sobolewski)执笔；第三章“深度冷冻法分离气态烃”和第七章“氨合成设备”由J.索博列夫斯基(Sobolewski)执笔；第四章“空气的液化和分离成氮和氧”由S.巴夫利科夫斯基(Pawlikowski)执笔；第五章“氨合成过程的理论基础”和第六章“氨合成工艺”由E.布拉夏克(Blasiak)执笔。

苏联发表的国外作者的著作另用俄文刊出，其余部分则概照波兰文原版转载。

第一章“合成用原料气的制取”由K.拉伊德列尔(Laidler)执笔；第二章“合成气的精制”由L.索博列夫斯基(Sobolewski)执笔；第三章“深度冷冻法分离气态烃”和第七章“氨合成设备”由J.索博列夫斯基(Sobolewski)执笔；第四章“空气的液化和分离成氮和氧”由S.巴夫利科夫斯基(Pawlikowski)执笔；第五章“氨合成过程的理论基础”和第六章“氨合成工艺”由E.布拉夏克(Blasiak)执笔。

目 录

俄譯本序

第一篇 气体混合物的制取和精制

第一章 合成用原料气的制取	1
1. 合成用原料气及其制取方法概論	1
2. 固体燃料气化的理論基础	5
煤气化的化学反应、平衡状态及反应动力学	5
在理想气化过程的条件下制取空气煤气、半水煤气和水煤气时 气化过程反应的作用	19
3. 在制取合成气时固体燃料气化过程中供热的技术方法	28
連續操作的豎式发生炉中气化过程的机理、质交换和热交换的 条件	29
間歇操作的豎式发生炉中气化过程的机理、质交换和热交换的 条件	37
利用气体热载体时气化过程的机理、质交换和热交换的条件	41
間接加热的发生炉中燃料气化的质交换和热交换条件的一般 評述	42
沸腾层发生炉和处理粉状燃料的发生炉中气化过程的机理、质 交换和热交换的条件	43
4. 气化用燃料的特征	55
5. 应用于气化过程的设备	57
6. 气体烴轉化为合成气的理論基础	92
气体烴轉化的化学反应、平衡状态及反应动力学	92
气体烴轉化为合成气的工业方法	97
7. 气体烴轉化为合成气的过程中应用的设备	98
参考文献	108
第二章 合成气的精制	111
1. 合成气中所含的杂质	111
2. 合成气中固体与液体杂质的清除	119

气体的除尘.....	119
液体的分离.....	127
3. 合成气的脱硫.....	128
干法脱硫.....	130
湿法脱硫.....	139
气体中有机硫化物的脱除.....	174
各种脱硫方法的比较.....	181
4. 合成气中一氧化碳的清除.....	186
一氧化碳变换.....	188
在合成甲醇的同时清除气体中的一氧化碳.....	228
用铜氨溶液清除气体中的一氧化碳.....	232
用烧碱溶液清除气体中的一氧化碳.....	258
用冷凝和液氮洗涤气体的方法除去一氧化碳.....	259
甲烷化法清除气体中的一氧化碳.....	260
5. 合成气中二氧化碳的清除.....	263
用水吸收二氧化碳.....	264
用乙醇胺溶液吸收二氧化碳(吉尔勃托尔法).....	310
用氨水吸收二氧化碳.....	328
6. 合成气中一氧化氮的清除.....	333
7. 合成气中氧的清除.....	337
8. 合成气中水分的清除.....	338
9. 结束语.....	341
参考文献	342

目 录

第二篇 深度冷冻法分离气体混合物

第三章 深度冷冻法分离气态烃	349
1. 气体混合物分凝过程的意义和理论基础	349
2. 林德-勃朗过程	360
3. 克劳德过程	365
4. 所用设备的特性	367
参考文献	368
第四章 空气的液化和分离成氮和氧	369
1. 历史综述	369
2. 低温技术的热力学基础	370
空气的理想液化过程	371
空气的真实液化过程	376
3. 深度冷冻法分离空气	388
空气中主要组份的蒸气和液体的平衡状态	388
精馏过程	389
精馏装置	391
4. 空气的液化和分离工艺	393
辅助装置	395
列管式热交换器	402
蓄冷器	402
冷凝器	404
精馏塔	404
膨胀机	406
保冷	406
工艺装置的流程	406
工业氧的生产	418
5. 稀有气体的制取	420
6. 制氧设备和装置的安全操作条件	422
7. 压缩气体和液化气体的储藏和运输	423

8. 液体空气及其各組份的工业用途	428
9. 低温技术中所采用的材料和联结设备零件的方法	429
参考文献	430

第三篇 氨的合成

第五章 氨合成过程的理論基础	432
1. 历史綜述	432
2. 氮、氢和氨的物理性质	435
克分子热容与温度的关系	435
体积、压力和温度之間的关系(压缩因子)	437
作为对比温度和对比压力函数的气体性质	440
氨的蒸气压	445
3. 氨合成过程的物理化学基础	446
反应的热效应	446
反应的平衡常数	448
热力势	449
气体混合物中的氨含量	450
逸度和活度系数	455
在超高压下氮氢混合气轉变为氨的轉化率	460
4. 氨合成过程的触媒	461
触媒的活性与化学組成的关系	461
氮氢混合气的杂质对触媒活性的影响	466
5. 催化理論	470
物理吸附和化学吸附	472
活性中心理論	472
触媒作用机理的近代概念	474
6. 氨合成触媒的表面性质	475
触媒表面积的大小	478
7. 氨合成反应动力学	480
氨合成反应机理	481
吸附的影响	481
静态下氨的分解速度	482
动态下氨的分解速度	483

氮的生成速度·····	484
气体空間速度的影响·····	498
氮氢比例的影响·····	500
活化能·····	501
第六章 氮合成工艺 ·····	503
1. 氮合成反应理論研究的实际結論 ·····	503
触媒性质的影响·····	503
气体中氮含量的影响·····	504
溫度的影响·····	506
負荷对触媒的影响·····	507
用預催化法进一步精制合成气·····	507
从气体混合物中分离氮的方法·····	508
合成塔中溫度的調节·····	510
循环气放空·····	512
2. 氮合成的工业触媒綜述 ·····	513
触媒的工业生产方法·····	515
工业触媒的化学組成和特性·····	519
3. 氮合成的工业方法 ·····	522
哈柏-波士法 ·····	522
克劳德法·····	526
卡薩萊法·····	530
氮素工业公司法·····	532
佛瑟法·····	533
蒙特-謝尼法 ·····	534
其他的氮合成方法·····	535
各种氮合成方法的比較及它們的发展远景·····	536
参考文献·····	542
第七章 氮合成設備 ·····	545
1. 高压容器的构造和密封 ·····	545
2. 高压容器的强度 ·····	550
3. 高压管道 ·····	555
4. 构造材料 ·····	558

5. 高压閥門	561
6. 压缩机	563
7. 热交换器	568
8. 过滤器及分离器	569
9. 合成塔内件	569
10. 控制测量仪表	573
11. 結論	575
参考文献	576

第一篇 气体混合物的制取和精制

第一章 合成用原料气的制取

1. 合成用原料气及其制取方法概論

在現代的化学工艺学中，許多以气相催化反应为基础的过程在較短时期內获得了广泛的发展和应用。属于这些过程的有：由氢氮混合气合成氨；由 H_2 和 CO 、 H_2O 和 CO 以及 H_2 和 CO_2 所組成的各种气体混合物合成烴类、甲醇和其他醇类。在有机和无机工艺中，工业气相催化合成所用的原料首先是氢、一氧化碳和氮。

除此之外，氢气大量应用于煤、煤焦油、石油产品和油脂的加氢；一氧化碳和甲醇应用于制取甲酸甲酯；一氧化碳和氮应用于制取甲酰胺；氨和二氧化碳用作合成尿素的原料等等。

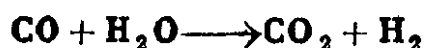
对于生产固定氮和按照現代氮素工业企业的綜合流程生产合成产品來說，最重要的原料是氢、氮、一氧化碳和氧。

• 氢可按下列方法制取：

1. **电解法** 可以制得非常高純度的氢 ($99.7 \sim 99.9\% H_2$)，原則上这是最簡單的方法，但是它要消耗很大量的电能，电能的价值也就决定了本方法的經濟性。

2. **应用水蒸汽气化固体燃料法** 本法已实际应用的各種方案大致可以归納为如下的过程：最初是燃料中的碳与水蒸汽反应，結果制得主要由氢和一氧化碳組成的气体混合物；气体①在除去杂质并添加水蒸汽之后，在适宜的触媒存在下于 $400 \sim 500^\circ C$ 进行 CO 的变换：

● 在工程上，气体通常不仅是指单一的气态物质(氮、氧、一氧化碳等)，也指焦炉气、天然气、发生炉煤气和合成气等气体混合物。——俄譯本注



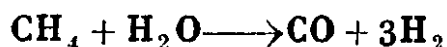
气体混合物经过不算复杂的步骤除去 CO_2 （如在加压下用水洗涤气体）之后，即可得到高浓度的氢。

上述工业上生产氢的方法已得到广泛的应用，其中也包括在合成氨中的应用。

3. 克劳特法、林德法以及其他与此类似的方法 这些方法是以氢只能在极低的温度（ -252°C ）下液化的这种性质为基础的。焦炉气和有机合成过程中排出的含有大量氢（45~65%）的气体都可按这些方法加工。这些气体在压缩和冷冻时分离出全部杂质。气体在约 -196°C 的温度下用液氮洗涤之后，得到高纯度的氮氢混合气。

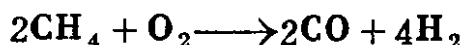
4. 以甲烷和某些其他烃类分解为基础的方法 在拥有大量廉价的主要含甲烷（90%以上）的天然气的国家中，采用各种方法由甲烷制得廉价的氢：

(1) 甲烷用水蒸汽氧化：



生成的 CO 随后进行变换；

(2) 甲烷用氧部分氧化（不完全燃烧）：



随后，同样可利用水蒸汽将生成的一氧化碳进行变换。

除了上述广泛应用的工业生产氢的过程之外，还有着并使用着许多方法，它们是上述各种方法的综合及其不同的变型，其中包括焦炉气和甲烷在特殊的炉子或者在水煤气发生炉中的热分解。

下面将研究各种合成过程所需原料气的制取方法，而对于合成氨用的下列气体的生产将予以特别的重视：

水煤气和氧-蒸汽煤气（含相当少量的氮），其中含 95% 以上的 $(\text{CO} + \text{H}_2 + \text{CO}_2)$ ；

空气煤气（发生炉煤气）、蒸汽-空气煤气和二氧化碳-空气煤