

合成氨

第一分册

[美]A.V.斯拉克 G.R.詹姆斯主编

石油化学工业出版社



— — —

— — —

— — —

合成氨

第一分册

【美】A.V.斯拉克 G.R.詹姆斯主编
石油化工规划设计院资料组译

石油化学工业出版社

毛主席语录

凡属我们今天用得着的东西，都应该吸收。但是一切外国的东西，如同我们对于食物一样，必须经过自己的口腔咀嚼和胃肠运动，送进唾液胃液肠液，把它分解为精华和糟粕两部分，然后排泄其糟粕，吸收其精华，才能对我们的身体有益，决不能生吞活剥地毫无批判地吸收。

译 者 说 明

随着化肥消耗量日益增长的需要，合成氨工业生产技术也有较大的改进。所以原著的编者组织了一些有关的公司开发部门（相当于科研设计单位）的技术人员（有些是专利创造者）分头写了各有关章节，编辑成《合成氨》一书。由于章节多，原著分成四个分册出版。

第一分册：主要写氨生产的历史发展概况和用不同原料生产合成气的各种方法。

第二分册：主要写一氧化碳的变换和气体的净化。

第三分册和第四分册：主要写气体的压缩、氨的合成、计算机应用、工业化流程、建设材料、技术经济、氨的贮存和运输，以及氨在工业和肥料方面的用途等。

本书为第一分册。书中介绍的内容虽然广泛，但十分概略，仍属基本知识性质，而且作者对有些技术问题的观点还不够正确。我们遵照伟大领袖毛主席关于洋为中用及批判地吸收其中一切有益的东西等教导，先将第一分册译出供有关同志参考。

译者

1975年12月

32809

目 录

第一章 合成氨制造和使用的历史和现状	1
I. 历史	3
A. 早期尝试.....	4
B. 哈伯时代.....	7
C. 工业化的发展.....	10
D. 近代技术.....	14
II. 化学	19
A. 合成气的制造和净化.....	19
B. 氨的合成.....	23
C. 氨的性质.....	24
III. 原料	26
A. 天然气.....	26
B. 石脑油.....	28
C. 重油.....	29
D. 焦炉气.....	30
E. 炼厂气.....	31
F. 其他原料.....	31
IV. 工艺和设计的考虑	32
A. 原料的净化.....	33
B. 一段转化.....	34
C. 二段转化.....	38
D. 部分氧化.....	39
E. 一氧化碳的变换.....	43
F. 二氧化碳的脱除.....	45
G. 最后净化.....	51

H. 压缩	58
I. 合成	64
J. 能量平衡	75
V. 生产情况	79
VI. 生产经济分析	80
A. 厂址	91
B. 原料的类别	92
C. 工厂规模	94
D. 设计因素	96
E. 氨价格	96
VII. 三废处理	98
VIII. 用途	99
参考文献	99
第二章 烃类转化制合成气	103
I. 转化动力学和转化催化剂	103
A. 天然气	103
B. 石脑油	129
II. 一段转化炉的设计和操作	138
A. 设计中的一般问题	138
B. 热强度和压力降	155
C. 转化炉的设计	160
D. 天然气转化炉的操作	181
E. 石脑油转化炉的操作	187
III. 二段转化炉的设计和操作	194
A. 序言	194
B. 过程设计	195
C. 机械设计	198
D. 操作	202
第三章 部分氧化法和其他方法制备合成气	205
I. 烃类的部分氧化	205

A. 序言·····	205
B. 化学反应·····	206
C. 工艺流程·····	207
D. 炭黑的形成和清除·····	212
E. 气体成分·····	215
F. 气体净化·····	221
G. 摘要·····	225
参考文献·····	226
I. 煤的部分氧化·····	228
A. 工业用的方法·····	228
B. 新的发展·····	243
II. 氢气的各种来源·····	248
A. 焦炉气·····	248
B. 炼厂气·····	254
C. 生产乙炔的尾气·····	256
D. 生产乙烯的尾气·····	256
E. 制氯气的尾气·····	257
参考文献·····	257
IV. 电解·····	258
A. 化学工艺·····	259
B. 工业化电解槽设计·····	262
C. 水电解的先进技术·····	263
D. 电解氢气制氨的经济问题·····	272
参考文献·····	279

第 一 章

合成氨制造和使用的历史和现状

A.V.SLACK

合成氨与硫酸和纯碱一样是世界上较为重要的基础化学品之一。但是，其不同于硫酸和纯碱的是在较复杂的化工生产中，氨既是主要最终产品，也是重要中间体。在美国化肥领域内，液氨已成为主要氮肥。在世界其他地区，液氨的使用亦在增加。

氨的用途，无论是直接用或作为中间体，主要均在化肥领域。美国1968年氨产量中89%用作这样或那样的肥料。在无机和有机化学品制造中，氨也有许多其它较次要的用途，例如制造炸药和丙烯腈等。

氨作为最终产品和中间体的主要功能是提供反应态的氮。实际上即使直接作为肥料用，氨也只起中间体的作用，因为生长着的植物通过化学过程仍是将氨变为许多其它化学品，包括最终产品蛋白质。为此，必须向植物提供在常温常压下容易反应的氮。

氨不同于其他基本化工原料的特点是其主要组分氮容易就地取得，而且取之不竭。据估计，每英亩地球表面上的大气中有36,000吨以上的元素氮。这与其他基本化学品相反，因为后者的原料大多蕴藏于地下。

遗憾的是，元素氮是一个十分不活跃的情性物质，除非转变为化学品状态，不然就没有什么用途。为实现这个转变，必须采用高温和高压，而这是其他基本化学品所不需的。由于制造和设计技术的不配套，推迟了氨制造技术的充分发展，但至六十年代，工厂和工艺设计已达到相当先进的水平，可与其他重化工产品媲美，甚至领先。

使大气中的氮转变为可用状态的氮，常称为“固定氮”，即具有足够活性而适于使用的固体或液体的氮化合物。这种状态不一定是氨；大气氮曾被固定为氮氧化物，金属氮化物，生长的植物中的复杂的有机氮化合物。最后的一种是相当重要的，因为它代表一种不需化学工厂生产的氮肥来源。有些植物具有根瘤，在生长过程中借微生物而固定氮。可惜只有少数几种植物能这样做。但是这种方法相当迟缓不适应近代农业实践需要。经验证明，氨的生产比植物固定氮或其他氮化合物的生产都经济。

由于氮是这样易于取得，故主要问题是取得氢与之反应而生产氨。水更易于取得，是明显的制氢原料；因此碳氢化合物是用以与水中的氧结合而放出氢的重要原料。按其重要性排列，所用的主要原料是：天然气、液态烃和煤。这些物质资源都很丰富，但其开采、净化和运输均涉及费用问题。故其售价以及生产氢过程的难易也有不同。

氨的合成主要经过四道工序：（1）水和烃或煤反应产生“合成气”，即氢和一氧化碳的气体混合物；（2）“变换”工序，合成气中的一氧化碳与水反应多产生些氢；（3）氢的净化；（4）氢与氮（来自第一道工序中除掉氧的空气）反应而生成氨。这种方法历年来虽有某些变更，但从重要性来说，这些变更是相对次要的。

氨还有另一来源，即炼焦副产，在工业上也有一定重要性。在生产焦炭（主要用于钢铁工业）的过程中，煤中的氨（一般1至2%重量）一般作为气体而逸出，然后分离、回收、利用。这种副产氨一度曾是氨的主要来源，现在与合成氨相比是相对的不重要了。

现代工厂生产的氨，其纯度是十分高的，因为实际上合成气在进入合成工序前必需脱除其中所含杂质，所以不需进一步处理实际上就可以用于各种目的。由于氨在常温常压下是气体，需经压缩和冷却而液化才能运输。常温下贮存和运输的正常压力是225磅/吋²(表)。液氨的主要运输方法是用保温槽车通过铁路运输，或用地下管道输送。

在美国氨的主要单独用途之一，是直接用作肥料。其操作方法是將液氨注射进土壤表层下面，压力降低后液氨变为气体，为土壤粒子所吸附直至被土壤或植物作用而变为其它状态，这与普通施肥方法有较大的不同。由于氨是有毒的化学品，而且是在压力下呈液态使用，所以须注意安全。虽然如此，由于使用这种廉价和高浓度（82% N₂）肥料的经济性迅速將这种方法推进到最前列。

本章的目的是概括氨生产的各方面技术，并揭示这个领域的各方面发展趋向。至于生产和施用各方面的问题和整个技术的适当前景亦尽可能予以介绍。对于那些对工艺化学和操作的细节不感兴趣的人们，可视本章为氨生产和使用的概括和全貌。以后章节详细包括本题的许多方面。

I. 历史

氨生产的历史，是为肥料工业和化学工业提供氮素这个更大的问题分不开的。

在化学工业的早期，合成氨尚未问世，施肥要依靠各种天然物质和废物。合成氨要发展，首先必需与这些肥源竞争和取而代之。

1800年以前农业上所需氮的来源主要是各种有机物的副产，包括畜粪、种子饼、废鱼、废牛皮以及屠场的各种废料，由于当时施肥量很小，这些物质虽然来源有限，但亦能满足要求。种植能固定空中氮的豆科植物亦是提供氮肥的一种方法，虽然这种做法是费时的，而且占用了这块土地，就不能同时用来生产更有价值的作物。但这种缺点在当时不那么明显。

1800年前化学生产规模有限，其所需氮来自当时的工业化国家数量有限的天然盐类，例如硝石（硝酸钾）；遥远地区的矿藏，虽然后来显得重要，但当时并没有怎样开发。从畜产回收的氯化铵盐在某些领域亦有使用。

1809年在智利沙漠地区发现一个很大的硝酸钠矿藏。随后很

快就开采了。至1850年，世界上氮肥供应的主要部分来自于此。据估计智利硝石供应了由1850至1900年世界氮肥的70%。直至1914年约为50%。

智利硝石是从来所发现的唯一主要硝石矿藏。它的重要性在十九世纪大部分岁月里一直占据首位，但过后，由于矿场遥远和其他因素，其地位很快下降。原因之一是炼焦工业的副产硫酸铵和氨水生产的上升，这些物质是副产，它们的售价只是运输费用。很快就变成硝酸钠的主要竞争者。有机副产物又是另一因素，即使智利硝石在世界上占领先地位的岁月里，在美国有机副产品仍是大部分氮肥的来源。在美国1923年副产硫酸铵是领先的氮肥供应者，这个地位一直维持到1947年。

在1910~1925年期间，当第一个不太完善工厂在建设时，合成氨就已进入市场竞争。此后由于氮肥需要增长极快，副产的来源赶不上需要，所以合成氨迅速增加显出其重要性，直至1970年合成氨已是供应世界氮肥量的90%。

A. 早期尝试

氨曾是一个较难合成的基本化工原料，从第一次试验室研制到第一个以氮氢反应制氨的工业生产厂投产约经历了150年时间。普里斯特利（Priestly）在1754年将砷砂（氯化铵）和石灰加热第一次制造出氨。

大约30年后，伯托利（Bertholet）确定氨的组分。1795年希尔德布兰德（Hildebrand）试图在常压下用氮和氢进行合成，其他人也试过高达50大气压的压力，但由于这一反应进行太慢，结果都失败了。1823年，德贝赖纳（Döbereiner）大概是第一个尝试采用催化剂的人。

1850~1900年间物理化学的普遍发展——质量作用、化学平衡和化学动力学等新概念为氨合成开辟了道路。这时已经清楚，由氮氢制氨的反应是可逆的，压力将反应推向生成氨的方向，而提高温度将反应推向相反方向，而催化剂对获得可接受的反应速度是主要的。虽然这一阶段取得了不少进展，但是因为尚没有人

找出可以获得多于痕迹氮的条件，工业方法还提不到日程上来。

1. 氮-氧反应

二十世纪初氮合成可能性本来可能引起人们更多注意，但当时注意力却放在由氮和氧反应来固定氮而产生氮氧化物方面。因后者能转变为硝酸。这个反应不需高压，而高温则是有帮助的，由于制氮所需的高压设备和技术当时尚未开发，这就使它比氮合成优越得多。纳恩斯脱 (Nernst) 研究了 this 反应，并认为将空气加热至很高的温度， 3000°C 或以上，然后迅速冷却之，以避免分解，这样可以获得可以接受的氧化氮浓度。

伯克兰 (Birkeland) 和艾德 (Eyde) 在将空气通过电弧而达到所需的高温，进一步发展了这个方法。一个挪威公司——诺司克海德罗 (Norsk Hydro) 将电弧法工业化。由于挪威具有大量廉价水电的供应，这个方法是有希望的。

电弧法的工作在美国也在进行。根据布雷德利 (Bradley) 和洛夫乔伊 (Lovejoy) 研究而建成的第一个工厂，1902年在尼亚加拉瀑布城开工。显然由于研究工作做得不够，使工厂在1904年因操作困难关闭了。后来(1912年)，在南加罗来纳州进行了第一个不成功的尝试，但最后，在1917年于华盛顿州获得了成功运转。这个工厂时开时停，直至1917年被火灾毁灭了，终结了美国电弧法的工作。其他高温固定氮的方法都试过，包括采用燃料燃烧蓄热炉，磁致流体动力学和原子能，但没有一个具有希望的。

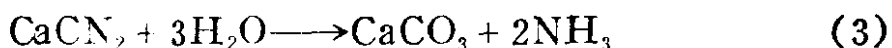
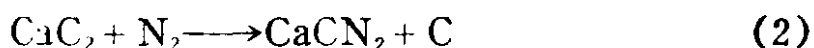
在挪威，于1903年一个工厂投产了并于1905年成功地进行了工业化运转。硝酸成品与石灰石反应生成硝酸钙，虽然含氮量低和吸潮性大，但它亦是一个可用的肥料。接着其他工厂也建起来了。这个工艺成为提供挪威肥料和工业氮的一个主要方法。

但是，在1910至1930年合成氨法获得进展，电弧法开始让位。虽然新合成氨工艺的高温高压提出了困难的要求，但它具有许多突出的优点。产品比硝酸钙较为多样化，性能较好，而且电耗少得多。电弧法与大自然的闪电相似，它能固定氮，但浪费大量电能。由于挪威的电价低廉，电弧法曾保持了一些年月，但最

后还是被淘汰，为合成氨法所取代。

2. 氰化法

人们也在研究其它方法。这些方法是产生氨而不是产生氧化氮，同时也不象电弧法那样需要大量电能。1898年弗兰克(Frank) 卡洛(Caro)和罗瑟(Rothe)发现氮能被碳化钙固定而生成碳氮化钙(石灰氮)，碳氮化钙能水解而产氨。



第一个成功的碳氮化钙生产厂是1906年在意大利建立的。另外，在加拿大，当时新成立的美国氰化物公司于1909年在尼亚加拉瀑布地区也建了一个厂。其他国家，特别是德国，至1915年碳氮化钙年产量已达到400,000吨。

在第一次世界大战期间，美国氨生产主要采用碳氮化钙路线。由于军工大量需要硝酸盐，而在战时从智利进口硝酸钠又有困难，于是决定建设一座大型碳氮化钙-氨-硝酸铵工厂；厂址选在北亚拉巴马州田纳西河上的马斯尔寿尔斯(Muscle Shoals)。

“美国第二硝酸盐厂”的建设，在美国化学工业历史上是具有兴趣的一章。这个厂是在偏僻的地区、不寻常的严冬、流行性感冒横行的不利环境下进行建设的。从设计开始至工厂投产，只用了不到一年的时间。在施工高峰，聚集在这个地区的人员达19,000名以上。在田纳西河上建成一座堤坝，为电石炉供电。另外还包括碳氮化钙炉、液氮装置、水解装置（将碳氮化钙转变为氨）、硝酸装置以及制造硝酸铵的中和器和蒸发器。整个工程耗资7500万美元以上，氨产量是每天150吨。

这个工厂是在1918年下半年投产的，没有遇到什么特殊困难。但当硝酸铵一制造出来，战争已告终结。

马斯尔寿尔斯工厂的成本指出碳氮化钙法生产氨的主要问题：设备笨重和费钱，能量消耗大，生产出的氨是非常不经济

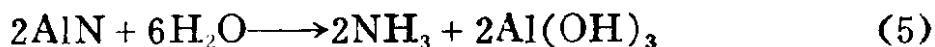
的。战后，这个方法没有用来生产什么氨。

3. 其他开发工作

电弧法和碳氮化钙法都要消耗大量电能，促使人们寻找耗电较少的方法。布克(Bucher)^[1]研究了一个方法，将纯碱、焦炭和铁的混合物做成团块，然后用外部加热的炉子于1000℃与氮气同时加热。生成的氰化钠水解而得到氨。

布克的方法由于太不经济，没有取得什么进展。但是，在弗吉尼亚州索特维尔(Saltville)曾建立过一个战时工厂，于1918年9月4日开始运转。克服了原先的困难后，1918年12月的第一周生产出氰化物约1.5吨。此后，这个厂关闭了^[2]。显然，这个方法以后也没有再被采用。

在欧洲曾试验用金属氮化物作为氨生产的中间体。佩希尼(Pechiney)财团在阿尔萨斯建设的一个工厂，是将氧化铝(铝矾土)在氮气氛下于1600℃被还原为氮化铝，然后水解而成氨^[3]。



其主要困难是高温下耐火材料的损坏，这个问题显然从未得到解决。

B. 哈伯时代

二十世纪初氨生产技术约处在转折点。但已知的各种合成氨方法都是太笨重和不经济的，没有发展前途。所需要的是一个不需固体或液体化合物作中间体而将氮和氢直接结合的方法。

1902年，弗里茨·哈伯(Fritz Haber)当时是德国卡尔斯鲁厄工程学院的化学教授，曾访问美国并在尼亚加拉参观了正在研究电弧法固定氮的工厂。返回德国后，他对固定氮为氮氧化物和氨^[4]感兴趣。维也纳的马古利斯(Margulies)兄弟，一个化学公司的老板，与哈伯签订了研究由氮氢元素合成氨的合同。哈伯和他的学生范奥尔特(Gabriel van Oordt)积极投入这项研究。但是，甚至在1000℃气体混合物也只有约0.01%转变为氨。更高的温度和采用催化剂并不产生很大的改进；马古利斯于是不再支

持这个项目。

柏林大学物理化学教授纳恩斯脱 (Walter Nernst) 审查了哈伯的研究结果，并不同意它的发现。于是这两位科学家为着氨合成的研究互相竞争了好几年，虽然纳恩斯脱对问题的理论方面比对寻找工业化流程更感兴趣一些。

1901年勒夏特利埃 (Le Chatelier) 在法国采用高压高温合成了氨。虽然他的工作最终结果是发生爆炸，但这个成就足以使他获得一项专利，纳恩斯脱和哈伯都采用了这个技术并继续他们的竞争。哈伯取得了高收率，而纳恩斯脱根据理论观点却认为太高。后来的发展证明，两人都是对的；哈伯取得的收率确象他所报导的那样高，而纳恩斯脱的理论也是正确的，只有其中的一个基础理论数据有错误除外。

这一“胜利”后，哈伯在他的研究助手勒罗西尼约 (R. Le Rossignol) 和机械师基兴鲍尔 (Kirchenbauer) 的帮助下加紧这个方法的工业化开发工作。对于承受高温高压所需新设备的设计和制造的艰巨工作，这位机械师的技能是非常重要的。哈伯和范奥尔特早期曾对温度高达1000℃为止的 $N_2-H_2-NH_3$ 平衡进行过完整的研究^[5]。当研究进入催化剂开发阶段，这些工作就成为响导。采用压力曾有帮助但还不够高，直至当时所采用的催化剂也不十分有效。例如纳恩斯脱在50大气压和685℃采用锰催化剂，只获得0.9%氨。当时许多人预测永远不可能找出一个工业化方法了。

但哈伯仍坚持研究。他在1909年报导用钨催化剂时氨浓度为6%。这可能说是开发一个实际工艺方法的转折点。虽然设备笨重，催化剂昂贵，但其获得的足够高的收率使一个工业化方法成为可能；这就使氨合成迈出了实验室阶段。

但是，相当明显， H_2-N_2 混合气即使在高温高压条件下，一次通过反应器也只有一部分转化。哈伯研究出循环方法(图1-1)概念解决了这个问题^[6]。幸而在所涉及的高压下，用冷却合成塔的出口气，大部分氨能冷凝下来；未反应的气体混合物于是返回

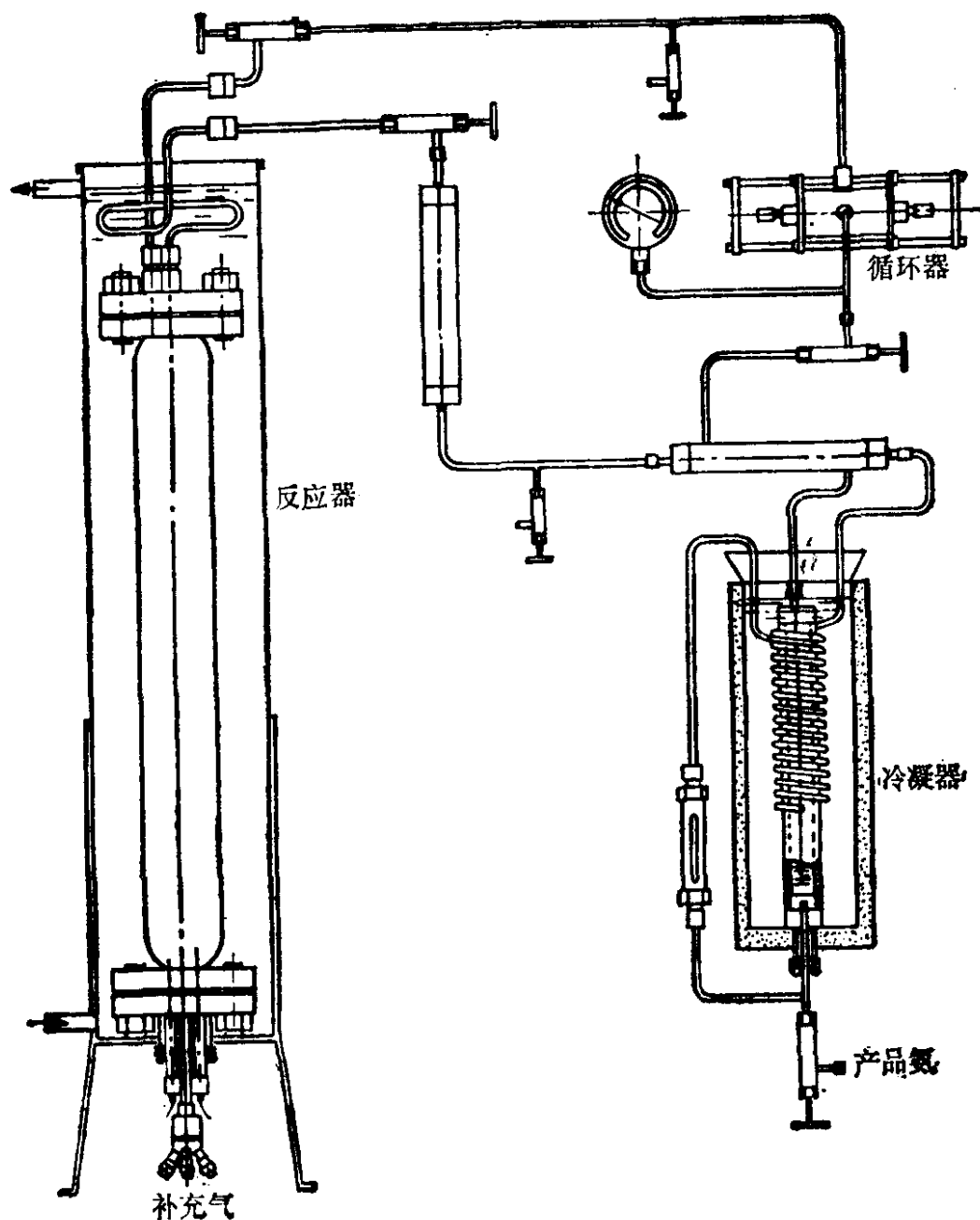


图 1-1 哈伯和勒罗西尼约的实验设备^[6]
(氨从转化器出口气体中冷凝下来，而气则循环回去)

合成塔。对于这个概念所授给哈伯的专利的申请点是这样写的^[3]：

1. 氨的制造是将氮和氢或含有氮氢的气体混合物通过一个在高温下的催化剂，然后在较低的温度下除去催化剂出口气体中的部分或全部的氨，再将已除氨的气体通过催化剂。这个方法是在压力下进行的。根据从气体中除去的氨量补充氮和氢或含有氮氢的气体。