

小型合成氨生产新工艺

# 氨的合成

河南省巩县回郭镇化肥厂编

石油化学工业出版社

小型合成氨生产新工艺

# 氨 的 合 成

河南省巩县回郭镇化肥厂编

石油化学工业出版社

回郭镇化肥厂是河南省巩县回郭镇公社办的一个年产2000吨合成氨的小型氮肥厂。该厂在党的领导下，以党的基本路线为纲，坚持贯彻执行毛主席“独立自主，自力更生”的伟大方针，在合成氨原料气的净化方面，采用了氧化锌脱硫、低温变换和甲烷化的新工艺；在氨的合成方面，采用了高压水吸收氨和分子筛脱除微量水等新技术。为交流、推广该厂在这两方面的工艺及生产操作经验，我们约请该厂编写了这套“小型合成氨生产新工艺”的小册子，共分两个部分出版：第一部分为原料气的净化；第二部分为氨的合成。

本书为“小型合成氨生产新工艺”的第二部分，介绍氨合成的基本原理、工艺流程、主要设备及操作管理等。

本书可供氮肥厂的操作工人和技术人员及中、高等化工院校师生参考。

## 小型合成氨生产新工艺

### 氨 的 合 成

河南省巩县回郭镇化肥厂编

\*

石油化学工业出版社 出版

(北京安定门外和平北路16号)

燃料化学工业出版社印刷二厂 印刷

新华书店北京发行所 发行

\*

开本787×1092<sup>1</sup>/<sub>32</sub> 印张2<sup>5</sup>/<sub>8</sub>

字数56千字 印数1—20,400

1976年1月第1版 1976年1月第1次印刷

书号15063·化99 定价0.20元

只限国内发行

# 毛主席语录

中国人民有志气，有能力，一定要在不远的将来，赶上和超过世界先进水平。

我们不能走世界各国技术发展的老路，跟在别人后面一步一步地爬行。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。

# 目 录

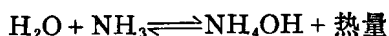
|                                |    |
|--------------------------------|----|
| <b>第一章 氨合成的基本原理</b> .....      | 1  |
| 第一节 氨的主要物理化学性质.....            | 1  |
| 第二节 氨合成反应的化学平衡.....            | 2  |
| 第三节 氨合成反应的速度.....              | 4  |
| 第四节 工艺条件的选择.....               | 6  |
| <b>第二章 氨合成触媒和分子筛</b> .....     | 14 |
| 第一节 氨合成触媒.....                 | 14 |
| 第二节 分子筛.....                   | 17 |
| <b>第三章 工艺流程与主要设备</b> .....     | 21 |
| 第一节 工艺流程.....                  | 21 |
| 第二节 再生流程.....                  | 21 |
| 第三节 主要设备.....                  | 22 |
| <b>第四章 原始开车与触媒的钝化</b> .....    | 35 |
| 第一节 原始开车的步骤.....               | 35 |
| 第二节 触媒的升温还原.....               | 43 |
| 第三节 触媒的钝化.....                 | 47 |
| <b>第五章 正常生产的操作管理</b> .....     | 51 |
| 第一节 生产控制要点.....                | 51 |
| 第二节 分子筛的使用和再生.....             | 57 |
| 第三节 开停车及操作管理.....              | 60 |
| 第四节 主要设备的操作、控制和管理.....         | 63 |
| <b>第六章 操作中不正常现象及事故处理</b> ..... | 69 |
| <b>第七章 安全技术要点</b> .....        | 75 |
| 附录:                            |    |
| 合成岗位简单的化工计算.....               | 77 |

# 第一章 氨合成的基本原理

## 第一节 氨的主要物理化学性质

在常温常压下，氨是有刺激性臭味的无色气体，其比重为0.596(空气为1)。在温度为0℃、压力为760毫米汞柱时，1米<sup>3</sup>气氨重0.77公斤。若将气氨在大气压下冷至-33.4℃，即变成液氨(液氨比重为0.6318)，冷至-77.3℃时，则凝固成略带臭味的无色结晶。气体氨被加热到132℃以上时，在任何压力下，也不会变成液体状态，这个温度被称为氨的临界温度。

氨极易溶于水，在常温常压下，1升水大约可溶解700升氨，氨溶于水时放出热量，其反应式为：



氨在水中的溶解度随压力的提高和温度的降低而增大(如表1—1所示)，当含有氨的气体和水充分接触后，水将

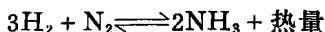
表1—1 不同温度压力下氨在水中的溶解度

| 压 力 | 溶 解 度， 升氨/升水 |         |         |        |        |
|-----|--------------|---------|---------|--------|--------|
|     | 0℃           | 20℃     | 30℃     | 50℃    | 60℃    |
| 0.1 | 285.71       | 110.39  | 55.84   |        |        |
| 0.5 | 740.26       | 438.96  | 320.78  |        | 84.42  |
| 1.0 | 1142.86      | 668.83  | 519.48  | 388.31 | 316.88 |
| 2.0 | 2103.90      | 1054.55 | 820.78  | 505.19 |        |
| 3.0 | 3116.88      |         | 1089.61 | 680.52 |        |

能吸收气体中的大部分氨而使气相中含氨达到很低，我们生产中就是利用氨的这个性质，把合成工段循环气中的气态氨用高压软水吸收后分离出来，从而打破了长期以来制氨工业中冷冻分离的局面。

## 第二节 氨合成反应的化学平衡

氨的合成反应是按下式进行的：



上式可以看出，氨合成反应是一个可逆、放热、体积缩小的化学反应。所谓可逆，就是在一定条件下（即一定的温度、压力、气体组成），系统中有 $\text{H}_2$ 和 $\text{N}_2$ 生成氨的反应，也有氨分解成 $\text{H}_2$ 和 $\text{N}_2$ 的反应。前者叫正反应，后者叫逆反应。

可逆化学反应进行的程度，有一个极限。当反应开始时，正向反应的速度要比逆向反应的速度大，这时气体混合物中的氨含量会逐渐增加。但是随着反应不断进行及混合气中氨含量不断增加，逆向反应速度会逐渐加快，而正向反应速度就逐渐减慢，最后正逆两个方向反应的速度达到相等，总反应速度等于零，系统中氨的浓度不再增加，此时，反应所处的状态，称为反应的平衡状态。当反应平衡建立以后，反应物与生成物的浓度都不再发生变化。此时从表面看来，似乎反应已经停止，但实际上正逆反应仍在不断进行，只是在同一时间内，由 $\text{H}_2$ 和 $\text{N}_2$ 合成了多少氨，就有多少氨分解成 $\text{H}_2$ 和 $\text{N}_2$ ，因此化学平衡是动态平衡。达到平衡状态时的氨含量，称为平衡氨含量。平衡氨含量就是在一定条件下，反应所能达到的最大氨含量。

氨合成反应的化学平衡，也和其 它化学 反应平衡一

样，是随着反应所处条件（温度、压力、气体组成）的改变而改变的。如果改变影响可逆反应平衡状态时的条件之一，平衡就破坏，也就是平衡向减弱这个改变的方向移动。这个规律叫平衡移动原理。例如，提高温度可使平衡向吸热反应方向移动；反之，降低温度可使平衡向放热反应方向移动。增加压力可使平衡向体积减小的反应方向移动；反之，降低压力可使平衡向体积增大的反应方向移动。同理，增加反应物的浓度或降低生成物的浓度，可使平衡向增加生成物浓度的反应方向移动；减少反应物的浓度或增加生成物的浓度，可使平衡向增加反应物浓度的反应方向移动。

氨合成反应是一个可逆、放热而且体积减小的反应，根据平衡移动原理分析影响氨合成反应平衡的因素有以下几个方面：

1. 温度 氨的合成反应是一个可逆放热反应。当反应温度升高，反应平衡向着氨的分解方向移动；反之，降低温度，反应平衡向氨生成方向移动。因此，从平衡观点来看，要使氨的平衡产率<sup>①</sup>高，就应该采取较低的反应温度。

2. 压力 由氨合成的反应式可知，一个分子  $N_2$  与三个分子  $H_2$  作用生成两个分子氨，即氨合成反应是一个分子数目减少、体积缩小的反应，提高压力，可使反应向着生成物的方向移动。因此，提高压力，可以提高氨的平衡浓度。

从表1—2可见，温度愈低，压力愈高，平衡时氨含量愈高。

3. 氢氮比 根据平衡移动原理，如果改变平衡体系的浓度，平衡就向减弱这个改变的方向移动。氨合成反应的进

① 反应达到平衡时，氮在混合气中的百分含量，称为氮的平衡产率。

表 1—2 不同温度 and 不同压力下的平衡氨含量  
(体积百分数)

( $H_2 : N_2 = 3$ , 惰性气 = 0)

| 温 度 | 压 力 (绝对), 公斤/厘米 <sup>2</sup> |       |       |       |       |       |
|-----|------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| ℃   | 50                           | 100   | 150   | 160   | 200   | 300   |
| 350 | 25.23                        | 37.86 |       |       | 52.46 | 61.61 |
| 400 | 15.27                        | 25.37 | 32.83 | 34.13 | 38.82 | 48.18 |
| 450 | 9.15                         | 16.40 | 22.32 | 23.40 | 27.40 | 35.87 |
| 500 | 5.56                         | 10.51 | 14.87 | 15.68 | 18.81 | 25.80 |
| 550 | 3.45                         | 6.82  | 9.91  | 10.50 | 12.82 | 18.23 |

行, 是按 $H_2/N_2=3$ 的比例消耗的, 因此提高  $H_2$ 、 $N_2$  气的分压, 维持 $H_2/N_2=3$ 可以提高平衡氨含量。

4. 惰性气体含量 混合气中含有 象甲 烷 ( $CH_4$ ) 和 氩 ( $Ar$ ) 等不参加氨合成反应的气体成分, 称为惰性气体。它们的存在会减低氢氮气的有效分压, 从压力对反应平衡的影响得知, 会使氨的平衡浓度下降。

### 第三节 氨合成反应的速度

反应速度是以单位时间内反应物质浓度的减少量或生成物质浓度的增加量来表示。

氢与氮合成为氨的反应, 在常温常压下反应速度是很慢的, 而在高温高压下反应速度显著加快。

工业生产要求较快的反应速度, 要在单位时间内合成更多数量的氨, 才有工业现实意义。前面讨论的化学平衡问题, 也必须在有足够的反应速度的前提下, 才有实际意义。因此研究氨合成反应的速度, 了解影响氨合成反应速度的诸因素, 对提高单位时间内氨的生成量就更为重要。

工业生产上为使氮合成反应在较低的温度下，具有较快的反应速度，采用了铁触媒。在触媒的作用下，氢与氮生成氨的反应是一多相气体催化反应，其反应过程可归纳为如下几个步骤：

1. 氢氮气从气体中扩散到触媒的外表面，其绝大部分自外表面向触媒的微孔内扩散。

2. 氮分子被触媒表面（主要是内表面）吸附，将它分裂为两个氮原子，与触媒生成过渡性的氮化物。这样，吸附使分子结构产生了变化，因此这种吸附称为活性吸附。

3. 氢分子与过渡性的氮化物碰撞生成一系列的中间化合物最后生成氨。

4. 氨从触媒的内外表面解吸。

5. 解吸的氨从触媒表面扩散到气体中去。

经研究和测定证明，氮的吸附步骤进行得最慢，是氮合成反应速度的控制步骤，所以加快触媒对氮的吸附速度，就能加快氮合成反应。

氮的活性吸附是化学吸附，即吸附过程同时伴有化学反应，因此一般影响化学反应速度的因素，对氮合成反应速度均有影响。下面诸项进行讨论。

### 一、温度

随着温度的升高，氮合成反应速度显著加快。这是因为温度升高，反应物气体分子的运动速度加快，分子与分子间的碰撞次数增加，同时使分子化合时克服阻力的能量增大，从而增加了反应物分子有效结合的机会。对于氮合成反应，温度升高能增加吸附氮与氢接触的机会，加速了氮的活性吸附。

因此温度愈高，氮合成反应速度愈快，这样与氮合成反

应平衡对温度的要求相矛盾了。实际生产中，氨合成反应温度的选择，要求在此温度下反应速度最大，而这个温度是受触媒活性限制的（见第四节工艺条件的选择）。

## 二、压力

在较高的压力下，由于气体体积缩小了，气体密度增加，缩短了氢与氮分子间的距离，从而使分子间碰撞的机会增加，加速了氨合成反应。

## 三、触媒

提高触媒活性，可以提高其吸附氮的能力，降低反应进行时的阻力。而触媒活性与触媒质量、操作温度、气体成分等有关。当触媒质量好，操作温度控制在活性范围内，气体中的有毒物质含量少，则触媒活性高。

## 四、气体组成

提高气体中氮的分压，也即提高了混合气中氮的浓度，使有更多的氮分子扩散到触媒表面，以增加触媒对氮的吸附速度，从而加快氨合成的反应速度。氮的分压与总压和气体成分有关。当气体成分一定时，总压增加，分压亦增加；当总压一定时，气体其它成分如甲烷、氨含量少，氢氮比较低时，则氮的分压增加。

# 第四节 工艺条件的选择

根据以上对氨合成反应的平衡和反应速度的讨论来看，选择合适的工艺条件，对于合成氨的生产是非常重要的。

## 一、压力

增加压力，对于提高氨的平衡浓度和反应的速度的影响来看，都有好处。因此压力提高后，就能使单位时间内氨产量增加。

如果空速不变，单使压力增加，则气体体积缩小，气体与触媒的接触时间就会增长，反应就会进行的更快更好，在同样的时间内，产量就会提高。

氨产率与压力的关系，如图1—1所示。

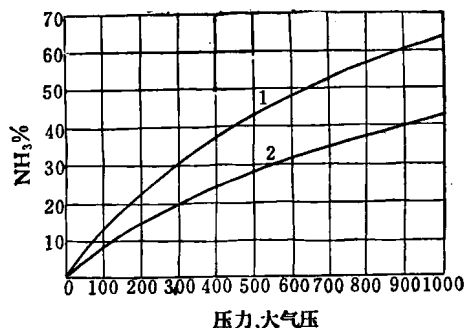


图 1—1 氨产率与压力的关系

1—平衡时的情形，2—经过一定时间反应后的情形

从图1—1可以看出，氨产率是随着压力的提高而上升的。但是压力高，对设备的材质及制造要求都严格，操作管理也很困难，且投资大，不能很快上马，同时氨的产量也不能随着压力的增加而成比例的增加，因此，目前大多数小合成氨厂都采用150~320公斤/厘米<sup>2</sup>的压力进行生产。

## 二、温度

### 1. 温度控制线

在触媒层的活性温度范围内，触媒层各点温度的分布应该保证反应速度快，反应后氨含量大为原则。

从图1—2可以看出，平衡曲线1是向下倾斜的，说明升高温度对平衡始终不利。但由曲线2得知，反应开始，在远离平衡的情况下，反应速度是随着温度的升高而增大的，当

氨产率达到相对最大值时，反应速度由于受平衡的影响，温度升高时，而重趋下降，从反应的机理可知，是由于逆反应的速度增加得更快了。

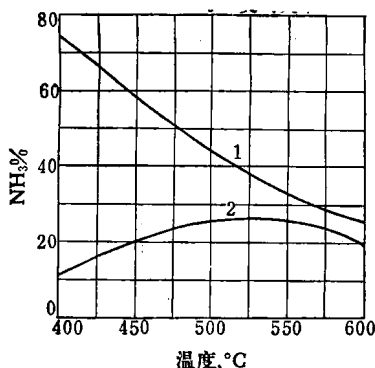


图 1—2 氨产率与温度的关系

1—平衡时的情形；2—在一定空速下的情形

所以控制反应温度的原则是：随着反应的进行，首先逐渐提高反应温度，然后逐渐降低反应温度，使反应过程前后阶段都保持较快的速度，出口氨含量较高。

## 2. 热点温度控制

热点就是反应过程中温度最高的一点。热点全面地反映了触媒层各点温度的变化。因此应当把热点控制在适当

范围内。热点控制随着触媒使用阶段和反应条件的不同而改变。

触媒使用初期，活性高，热点温度控制较低，以利于提高平衡氨含量，增加反应推动力。触媒使用后期，活性低，热点温度控制较高，以相应的增加反应物分子的能量，促进反应速度加快。触媒使用半年内，热点温度控制在 480℃，使用半年至一年内控制在 490℃，以后可以逐渐提高热点温度。

不同的空间速度，热点控制也应有所差异，如图1—3所示。

从图1—3中可以看出，在一定的空间速度下，开始时氨产率随着温度的升高而增加，到达一定高点（此最高点相应的温度，称为最适宜温度）后，温度升高，氨产率反而降低。由图中可以看出，不同的空间速度其最适宜温度也不同。因此，合成塔的反应温度应随空间速度的增加而提高。

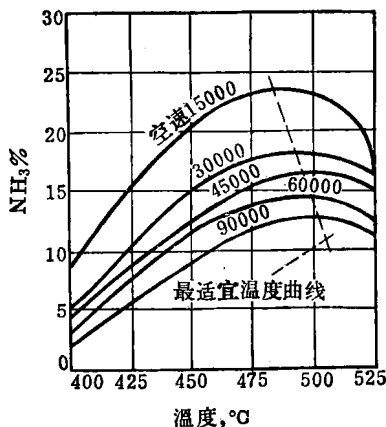


图 1—3 氨产率与温度和空间速度的关系

条件不同，所控制的热点温度也不一样，当压力高，进口含氨量低，距离平衡状态远，反应推动力较大，应将热点控制得高些，以增加反应分子的能量。反之，压力低，氨含量高，热点温度应控制得低些，以提高平衡氨含量，增加反应推动力。

### 3. 空间速度

氨产率的高低，不仅与反应所处的条件（温度、压力、气体成分）有关，而且和气体与触媒接触的时间有关。

气体与触媒接触时间的长短，通常是用空间速度来表示的。空间速度简称空速，表示在标准状况下，单位时间内，通过每米<sup>3</sup>触媒的气体体积。其单位为标准米<sup>3</sup>气体/小时·米<sup>3</sup>触媒，简写为小时<sup>-1</sup>。

在一定条件下，空间速度越大，通过触媒的气量越多，与触媒接触时间越短，则反应完全程度越小，因此出口氨含

量低。

例如：在300公斤/厘米<sup>2</sup>，475℃下反应，空速由10000小时<sup>-1</sup>，增加到20000小时<sup>-1</sup>或40000小时<sup>-1</sup>，则出塔气体氨含量由25%降低到21.5%或16.2%。

这样，似乎提高空速于生产不利，其实不然，气体经过一次触媒反应的氨含量虽然因空速提高而降低，但在单位时间内循环气体经过触媒的次数增加，则单位时间内总产氨量还是提高，即生产能力提高。如上例中空速由10000小时<sup>-1</sup>提高到20000小时<sup>-1</sup>、40000小时<sup>-1</sup>，每立方米触媒每小时的产氨量分别为：

$$10000 \times 25\% \times \frac{17}{22.4} \approx 1900 \text{ 公斤}$$

$$20000 \times 21.5\% \times \frac{17}{22.4} \approx 3270 \text{ 公斤}$$

$$40000 \times 16.2\% \times \frac{17}{22.4} \approx 4930 \text{ 公斤}$$

式中 17——氨的分子量；

22.4——在标准状况下，1公斤分子气体的体积，标准米<sup>3</sup>。

空速的增加决不是无限制的，增大空速受到以下几个因素限制：

(1) 生产过程中，合成塔触媒层的反应温度是依靠生成氨时放出的反应热来维持的，如以每公斤氨的生成放出热为745千卡计，则在不同的空间速度下，每米<sup>3</sup>气体所放出的热量为：

|      |                  |       |       |       |
|------|------------------|-------|-------|-------|
| 空间速度 | 小时 <sup>-1</sup> | 10000 | 20000 | 40000 |
| 热 量  | 千卡               | 145.2 | 124.5 | 94.0  |

增大空间速度，不仅单位体积反应气体所放出的热量有所减少，而且出口气体所带出的热量也相应增多，这样就不能维持触媒层的热量平衡，必然会使触媒层温度下降，达不到反应所需要的温度，从而造成产量下降。

(2) 空速增大，系统阻力也会增加，而合成塔和生产系统的阻力是有限制的。

(3) 增大了空速，即增大了循环气量，这时输送循环气的动力也会相应增加，从而造成生产成本的提高。

根据以上几个条件，在采用高压水吸氨的合成工艺中，选用14000至20000的空间速度，可获得较好的生产效果。

#### 4. 惰性气体与含氮量

合成氨原料气中的惰性气体是指 $\text{CH}_4 + \text{Ar}$ 。它们不参加氨合成反应，所以称惰性气体，但会遮盖触媒表面，降低原料气中 $\text{N}_2$ 和 $\text{H}_2$ 的分压，影响触媒的活性吸附，使反应速度减慢，影响合成氨产率。惰性气在净化气中只有2%左右，进入合成系统以后，由于是循环过程，它在循环过程中，逐渐积累，对合成反应速度的影响逐渐增大。生产中只好采用放空的方法来降低它的含量。但在放惰性气体的同时， $\text{H}_2$ 、 $\text{N}_2$ 气体和氨也与之一起放走，造成了损失。因此放空量不宜过多。即入合成塔内气体中惰性气含量控制不宜过低。只要反应不到显著恶化，压力不致超过指标，就尽量维持较高的惰性气含量。如果反应条件好，甲烷含量可控制在20~22%<sup>①</sup>，如果反应条件差，甲烷可控制在18~20%。

合成系统由于采用了高压水吸氨的新工艺，氨净值较高，创造了较好的反应条件，因此甲烷含量控制得较高，可

① 此惰性气体含量是本厂控制指标，一般较此数值为低。

以减少放空量，提高对有效气体的利用。

进塔气体中的氨含量，直接影响着反应的推动力，同时氨含量越大，使触媒表面新生成的氨扩散到气体中的妨碍越大。新生成的氨较长时间的占据着触媒表面，影响了对氮的吸附，减慢了反应速度，因此进塔气体中含氨越少越好。

合成系统采用了高压水吸氨的生产方法，进塔气体中的氨含量仅有0.1~0.5%，这些氨对反应的影响基本不大。在操作中要注意各种因素的变化，不使进塔气体中的氨含量升高。

### 5. 微量水和毒物的含量

进塔气体中的氧化物，如CO、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O等，虽然它们的含量很小，但对触媒有相当的毒害作用，触媒中毒后，使反应速度大大减慢。

对合成触媒来说，即使毒物含量很少，例如，CO + CO<sub>2</sub>含量在75~100ppm，也能严重地毒害触媒。原因是触媒所有表面积中，不是都能对氮形成活性吸附，而是只有少数的活性中心才能对氮形成活性吸附。很少的毒物，足以破坏大部分或所有的活性中心，使触媒失去活性，因此应控制净化气中CO + CO<sub>2</sub> < 15ppm。

气体中的微量水，会使触媒氧化失去活性。根据研究可知，当混合气中微量水含量到0.32%时，触媒就会突然中毒，无水后一小时又恢复原来活性，含水量64ppm已有中毒现象。含水量40ppm以下，热点稳定，反应正常。因此，在正常操作中应控制进塔微量水小于30ppm，使进塔CO + CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O < 40ppm。

### 6. 氢氮比

从反应的速度和反应平衡两方面来考虑，氢氮比对反应