

980427

高等学校教材



无机化工工艺学

第二版

(一)

合成氨

陈五平 主编

化学工业出版社

高等学校 ~~教材~~

无机化工工艺学

第二版

(一)

合成氨

陈五平 主编

化学工业出版社

·北京·

(京)新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

无机化工工艺学 (一) 合成氨/陈五平主编. —2 版.
北京: 化学工业出版社, 1995. 6
ISBN 7-5025-1452-X

I. 无… II. 陈… III. ① 无机化工-工艺学-高等学校-
教材②合成氨-生产-工艺学-高等学校-教材 IV. ①TQ11②
TQ113.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (94) 第 00317 号

出版发行: 化学工业出版社 (北京市朝阳区惠新里 3 号)

社长 俸培宗 总编辑 蔡剑秋

经 销: 新华书店北京发行所

印 刷: 北京市燕山联营印刷厂印刷

装 订: 三河市正发装订厂

版 次: 1995 年 5 月第 2 版

印 次: 1995 年 5 月第 1 次印刷

开 本: 850×1168 $\frac{1}{32}$

印 张: 12 $\frac{1}{2}$

字 数: 337 千字

印 数: 1—10 500

定 价: 7.70 元

第二版 前 言

本书第一版四个分册于1980、1981年先后出版,在使用过程中承蒙兄弟院校提出不少宝贵意见,并根据十多年来无机化工在工艺、设备方面的新进展,参照《无机化工工艺学》第二版的编写大纲,将本书修订再版。

第二版内容更动较大的是增加了工艺、设备方面的最新成就,充实了基础理论,调整了某些内容的章节,并采用中华人民共和国法定计量单位。

第二版仍分《合成氨》、《硫酸与硝酸》、《化学肥料》和《纯碱与烧碱》四个分册出版。初稿完成后,先由审稿人初审,修改后再经审查定稿。

全书仍由大连理工大学陈五平主编。本分册除第六章第二节物理吸收法脱碳中的低温甲醇洗涤法由大连理工大学俞裕国编写外,其他章节全部由陈五平修订。本分册由华东理工大学张成芳审稿。

由于我们的水平有限,书中还难免有不足之处,甚至有错误的地方,希望使用本书的师生和读者多加批评和指正。

编者

一九九四年八月

内 容 提 要

本书是高等学校无机工艺类专业课教材《无机化工工艺学》第一分册合成氨的修订本。全书分为三篇,共九章。

第一篇原料气制取,包括烃类蒸汽转化、重油部分氧化、煤气化、一氧化碳变换四章,介绍用气、液、固三种燃料制合成氨原料气的方法。第二篇原料气净化,包括原料气中硫化物、二氧化碳的脱除,原料气的最终净化三章,介绍从原料气制取纯氢氮气的方法。第三篇氨的合成与综述,包括氨的合成,合成氨生产综述两章,介绍产品氨的合成与分离,总流程的组合,各种节能型合成氨工艺和节能措施。

全书着重阐述生产合成氨的基本原理,各过程的热力学分析与计算,催化剂的性能与应用,工艺流程和主要设备,并反映了当代合成氨工业新的进展,新催化剂、新设备的技术现状。每章附有参考文献,指引读者进一步查阅所需资料。

全书由大连理工大学陈五平修订,其中第六章的低温甲醇洗涤法由大连理工大学俞裕国编写。本书由华东理工大学张成芳审稿。

1
7411E2
7011

目 录

绪论	1
一、氨的性质和用途	1
二、氨的发现与生产方法	6
三、合成氨生产的进展	7
四、我国合成氨工业概况	17
五、合成氨生产的典型流程	19
参考文献	

第一篇 原料气制取

第一章 烃类蒸汽转化	24
第一节 气态烃蒸汽转化的化学反应	24
第二节 甲烷蒸汽转化反应原理	26
一、甲烷蒸汽转化反应热力学	27
二、甲烷蒸汽转化反应动力学	31
三、甲烷蒸汽转化过程的析炭	39
四、二段转化反应	47
第三节 转化催化剂	48
一、活性组分和助催化剂	48
二、镍催化剂的载体	49
三、物理结构、外形及尺寸	50
四、催化剂还原	51
五、镍催化剂的中毒和寿命	54
第四节 工业生产方法	56
一、转化过程的分段	56
二、工艺条件	57
三、工艺流程	62
四、主要设备	66

第五节 石脑油蒸汽转化	76
一、反应过程	77
二、防止石脑油析炭的方法	78
参考文献	
第二章 重油部分氧化	80
第一节 重油气化的基本原理	81
一、气化反应	81
二、重油气化的化学平衡	82
三、炭黑生成问题的热力学讨论	83
四、重油气化反应速率	84
第二节 重油部分氧化的工艺条件	85
一、温度	85
二、压力	86
三、氧油比	88
四、蒸汽油比	90
五、原料油中杂质的影响	91
第三节 工艺流程	91
一、德士古激冷流程	92
二、谢尔废热锅炉流程	93
三、炭黑回收流程	94
第四节 主要设备	97
一、气化炉	97
二、喷嘴	100
参考文献	
第三章 煤气化	105
第一节 煤气化的基本原理	106
一、化学平衡	106
二、反应速率	110
第二节 制取半水煤气的工业方法	112
一、半水煤气生产的特点	112
二、间歇式制半水煤气的工作循环	113
三、间歇式制半水煤气的工艺条件	116
四、间歇式气化过程的原料煤消耗和热能回收	120

五、间歇式气化的工艺流程	122
第三节 氧-蒸汽连续气化法	123
一、固定床煤气化法	123
二、流化床气化法	125
三、气流床气化法	126
参考文献	
第四章 一氧化碳变换	131
第一节 一氧化碳变换的基本原理	132
一、变换过程的反应	132
二、平衡含量的计算	132
第二节 变换催化剂	134
一、中(高)变催化剂	134
二、低变催化剂	146
三、耐硫变换催化剂	151
四、反应速率及动力学方程式	153
第三节 工艺条件	157
一、压力	157
二、温度	159
三、水蒸汽比例	161
第四节 工艺流程	163
一、中(高)变-低变串联流程	163
二、多段变换流程	164
第五节 变换系统的热能回收	166
一、变换过程的热能分析	166
二、热能回收及降低能耗的方法	167
参考文献	

第二篇 原料气净化

第五章 原料气的脱硫	171
第一节 干法脱硫	172
一、钴钼加氢法	173
二、氧化锌法	180
第二节 湿法脱硫	186

一、概述	186
二、氧化法催化剂的选择	189
三、蒽醌二磺酸钠法	191
四、其他氧化法	197
第三节 脱硫方法的选择	199
参考文献	
第六章 二氧化碳的脱除	202
第一节 物理吸收和化学吸收的比较	203
第二节 物理吸收法脱碳	205
一、碳酸丙烯酯法	207
二、低温甲醇洗涤法	210
第三节 化学吸收法脱碳	238
一、热碳酸钾法	238
二、活性 MDEA 法	261
第四节 脱碳方法的选择	267
参考文献	
第七章 原料气的最终净化	271
第一节 铜氨液吸收法	272
一、铜氨液的组成	272
二、铜氨液吸收一氧化碳的基本原理	276
三、铜氨液吸收二氧化碳、氧和硫化氢	279
四、铜洗操作条件	281
五、铜氨液的再生	283
六、工艺流程	286
第二节 甲烷化法	289
一、基本原理	289
二、甲烷化催化剂	297
三、工艺条件和流程	299
第三节 深冷分离法	301
一、基本原理	301
二、液氮洗涤一氧化碳	303
三、深冷脱除过量氮	310
参考文献	

第三篇 合成与综述

第八章 氨的合成	313
第一节 热力学基础	313
一、氨合成反应的化学平衡	313
二、氨合成反应的热效应	318
第二节 氨合成催化剂	319
一、化学组成和结构	319
二、催化剂的还原和使用	323
第三节 氨合成反应动力学	327
一、反应机理和动力学方程式	327
二、内扩散对氨合成速率的影响	331
第四节 工艺参数的选择	333
一、温度	333
二、压力	335
三、空间速度	337
四、合成塔进口气体组成	339
第五节 氨的分离及氨合成回路流程	340
一、氨分离的方法	340
二、氨合成回路流程	341
三、回收排放气中的氨	345
第六节 氨合成塔	348
一、结构特点及基本要求	348
二、冷管式氨合成塔	350
三、冷激式氨合成塔	353
四、其他形式氨合成塔	358
第七节 氨合成过程的热能分析及回收	359
一、热能分析	359
二、热能回收的方法	362
参考文献	
第九章 合成氨生产综述	365
第一节 能量消耗及节能	365
一、大型氨厂的能耗及余热利用	365

二、大型氨厂的节能措施	370
第二节 生产总流程	373
一、三种原料的制氨流程	373
二、节能型的合成氨工艺	373
参考文献	

绪 论

一、氨的性质和用途

氨在标准状态下是无色气体，比空气轻，具有特殊的刺激性臭味。人们在空气含氨浓度 $>100\text{ppm}$ ($76\text{mg}/\text{Nm}^3$)的环境中，每天接触8小时会引起慢性中毒； $5000\sim 10000\text{ppm}$ 时，只要接触几分钟就会有致命作用。氨水溶液能引起局部刺激作用，浓氨水对眼睛会产生特别严重的作用；对皮肤的作用随浓度和接触时间而变化，从轻度皮肤炎到严重烧伤。因此，应牢记氨对人可能造成的危害以及应采取的措施。

(一)物理性质 氨的主要物理性质列于表0-1。

表0-1 氨的主要物理性质^[1]

分子量	17.03	沸点(0.1MPa), $^{\circ}\text{C}$	-33.35
含氮量, %	82.2	蒸发热(-33.4 $^{\circ}\text{C}$), kJ/kg	1368.02
摩尔体积 (0 $^{\circ}\text{C}$, 0.1MPa), L/mol	22.08	冰点, $^{\circ}\text{C}$	-77.70
气体密度 (0 $^{\circ}\text{C}$, 0.1MPa), g/L	0.7714	熔化热(-77.7 $^{\circ}\text{C}$), kJ/kg	332.42
液体密度 (-33.4 $^{\circ}\text{C}$, 0.1MPa), g/cm^3	0.6818	气体高热值, MJ/m^3	17.25
临界温度, $^{\circ}\text{C}$	132.4	液体高热值, MJ/kg	22.35
临界压力, MPa	11.30	液体低热值, MJ/kg	16.74
临界比容, L/kg	4.257	标准焓 ΔH° , kJ/mol	-46.21
临界密度, g/cm^3	0.235	自由能 ΔF° (气体, 25 $^{\circ}\text{C}$)	-16.64
临界压缩系数	0.242	标准熵 S° (气体, 25 $^{\circ}\text{C}$, 0.1MPa), $\text{J}/\text{mol} \cdot \text{K}$	192.60
临界导热系数, $\text{kJ}/\text{K} \cdot \text{h} \cdot \text{m}$	0.522	导电系数(工业品, -35 $^{\circ}\text{C}$), $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	3×10^{-5}

20 $^{\circ}\text{C}$ 下将氨气加压到0.87MPa时，液化为无色的液体。液氨的

物理性质和水相似,也是一种优良的溶剂。

氨气易溶于水,在水中的溶解度列于表 0-2,溶解时放出大量的热,溶解热列于表 0-3。

表 0-2 氨在水中的溶解度^[2], kgNH₃/kg 溶液

温度, °C 压力, MPa	10	20	30	40	60	80
0.101	0.378	0.325	0.275	0.228	0.140	0.062
0.303	0.568	0.487	0.424	0.371	0.280	0.195
0.606	0.791	0.681	0.564	0.490	0.379	0.292
1.012			0.824	0.630	0.473	0.372

表 0-3 氨在水中的溶解热, kJ/mol NH₃

温度, °C mol H ₂ O/mol NH ₃	20	40
1	27.293	24.542
4	33.676	32.927
19	34.685	33.886
49	34.848	33.965
99	34.936	34.015

氨水溶液的氨、水蒸气分压和氨水体系相图分别如图 0-1、0-2 所示。

液氨或干燥的氨气对大部分物质不腐蚀,在有水存在时,对铜、银、锌等金属有腐蚀。

氨是一种可燃性气体,自燃点为 630℃,故一般较难点燃。

氨与空气或氧的混合物在一定浓度范围能够发生爆炸,氨-空气混合物的爆炸界限见图 0-3。有饱和水蒸气存在时,氨-空气混合物的爆炸界限较窄。

(二)化学性质

氨在常温时相当稳定,在高温、电火花或紫外光的作用下可分解

为氢和氮：

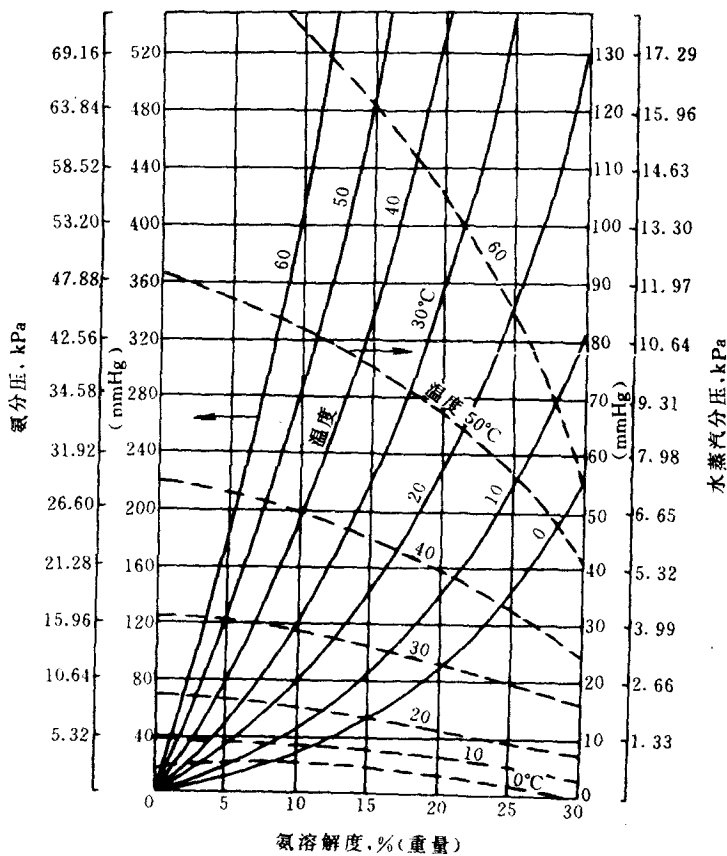
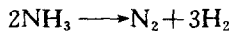
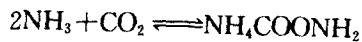
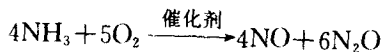


图 0-1 氨水溶液的氨、水蒸气分压图^[3]

氨易与许多物质发生反应,例如:在催化剂作用下能与氧反应生成 NO,与 CO₂ 反应生成氨基甲酸铵,然后脱水成尿素。



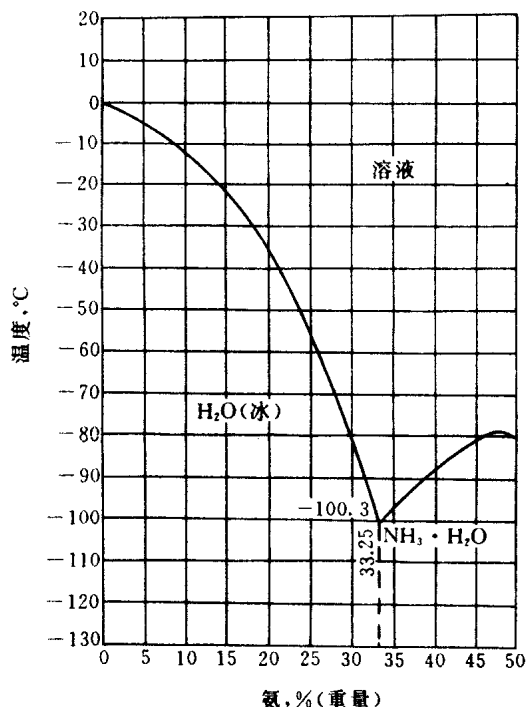
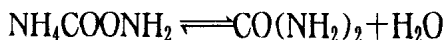
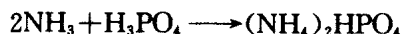
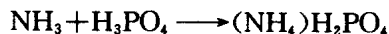
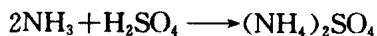
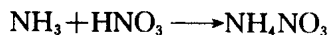
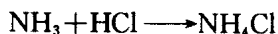


图 0-2 氨-水体系相图^[4]

氨与无机酸反应:



工业上利用这些反应制取尿素、硝酸铵和磷酸铵等主要品种的氮肥。

氨能生成各种加成配位化合物,它们和水合物类似,通称氨合物,例如:对应 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 也分别有 $\text{CaCl}_2 \cdot$

6NH_3 和 $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3$ 。此等化合物作为配位化合物时,常称氨络物。

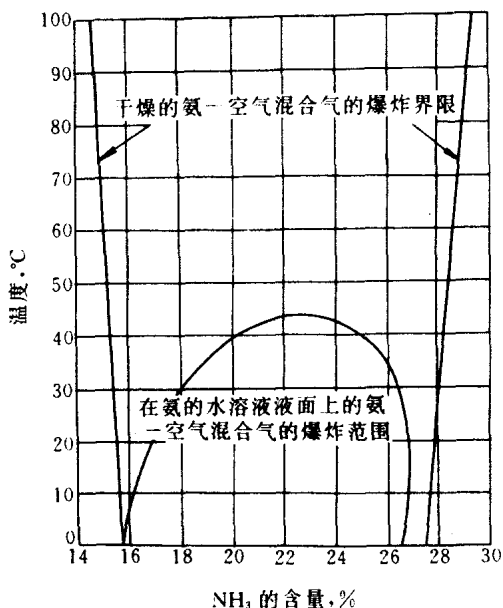


图 0-3 干燥的和饱和水蒸气的氨-空气混合气的爆炸界限^[5]

[0.1MPa(760mmHg)]

(三)氨的用途

氨在国民经济中有着重要意义,现在约有 85% 的氨用来制造化学肥料,其余作为生产其他化工产品的原料。

除液氨可直接作为肥料外,农业上使用的氮肥,例如尿素、硝酸铵、磷酸铵、硫酸铵、氯化铵、氨水以及各种含氮混肥和复肥,都是以氨为原料的。

氨在工业上主要用来制造炸药和各种化学纤维及塑料。从氨可以制得硝酸,进而再制造硝酸铵、硝化甘油、三硝基甲苯和硝基纤维素等炸药。在化纤和塑料工业中,则以氨、硝酸和尿素等作为氮源,生产己内酰胺、尼龙 6 单体、己二胺、人造丝、丙烯腈、酚醛树脂和脲醛树脂等产品。

氨的其他工业用途也十分广泛,例如:在制冰、空调、冷藏等系统的致冷剂,在冶金工业中用来提炼矿石中的铜、镍等金属,在医药工业中用作生产磺胺类药物、维生素、蛋氨酸和其他氨基酸等等。

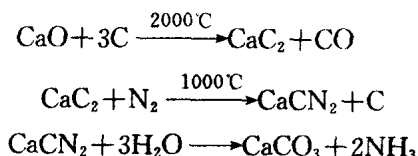
二、氨的发现与生产方法

氨是 1754 年普里斯特利(J. Priestley)在加热氯化铵和石灰混合物时发现的,1784 年伯托利(C. L. Berthollet)确定氨由氮和氢组成。

19 世纪中叶,随着炼焦工业兴起,副产物焦炉气除氢、甲烷等主要组分以外,尚有少量氨。但因回收的氨量不能满足需要,促使人们研究从空气中将游离态氮转变成氨的方法。直到 20 世纪初开始相继在工业上实现了氰化法和直接合成法制氨工艺。

(一) 氰化法

1898 年弗兰克(A. Frank)等人发现碳化钙在氮气中加热到 1000℃ 时生成氰氨化钙。氰氨化钙除作为氮肥外,与过热蒸汽反应即可得氨,人们称这种制氨方法为氰化法。从制取碳化钙开始到生成氨的系列反应为:



1905 年在德国建成世界第一座氰氨化钙的工业装置。一次大战期间,德国、美国炸药工业需要的氨主要采用氰化法获得。但是该法能量消耗高,每制取 1t 氨需 190GJ(45.38 Gcal)^[6],所以并不经济。

(二) 直接合成法

此法是在高压、高温和有催化剂时,氮气和氢气直接合成为氨的一种生产方法。早在 1900 年,德国物理化学家哈伯(F. Haber)根据化学热力学原理计算了不同压力和温度下氨的平衡含量(见表 0-4)。

1909 年,哈伯以很细的铁粉末做催化剂,在 17.5~20MPa 和