

761569

526

4903



化工技工学校试用教材

合成氨工艺

陕西兴平化工技工学校

赵育祥 编

化学工业出版社



中国科学院
院刊

中国科学院院刊

中国科学院院刊

中国科学院院刊

中国科学院院刊

中国科学院院刊

化工技工学校试用教材

合成氨工艺

陕西兴平化工技工学校

赵育祥 编

化学工业出版社

内 容 提 要

本书系全国化工技工学校无机工艺专业《合成氨工艺》试用教材。也适用于合成氨厂职工培训和自学。

书中重点介绍了大、中、小型合成氨厂生产合成氨的各种方法，阐述了合成氨生产过程的基本原理、工艺流程、工艺条件、主要设备、操作要点及生产控制指标的计算等。也注意介绍了近年来的新工艺和新技术。内容全面，理论与实际结合较好。

化工技工学校试用教材

合成氨工艺

陕西兴平化工技工学校

赵育祥 编

责任编辑：孙绥中

封面设计：季玉芳

*

化学工业出版社出版

(北京朝内大街七十六号)

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

*

开本787×1092¹/₁₆印张24字数567千字印数1—13,670

1985年8月北京第1版1985年8月北京第1次印刷

统一书号15063·3758·K·1985 定价3.00元

前 言

本书是按照1982年上海会议制订的《合成氨工艺教材编写大纲》编写的化工技工学校无机工艺专业教材，教学时数为140学时。同时也适用于合成氨厂职工培训和自学。

根据技工教育的特点，本书除了阐述合成氨生产过程的基本原理、工艺条件、工艺流程及主要设备外，又介绍了主要工序的操作要点及生产控制指标的计算，同时力求做到层次清楚、重点突出、理论联系实际和通俗易懂。为了满足为不同类型合成氨厂培养技术工人的各类化工技工学校教学的需要，本书既重点讲述了大、中、小型合成氨厂目前常用的各种生产方法，又注意介绍了新工艺、新技术。在教学中，各学校可根据具体教学任务重点讲授有关内容。

本书由陕西兴平化工技工学校赵育祥编写，浙江衢州化工技工学校姜志生主审，参加审稿人员还有：贵州平坝化肥厂技工学校张威俊、大连化学工业公司技工学校王景春、山东鲁南化工技工学校李敏、河南安阳化工技工学校牛海生、兰州化工技工学校毛凌云和上海吴泾化工厂技工学校袁怡南。此外，在编写过程中，曾得到许多单位和同志的热情支持与大力帮助；在此我们表示衷心的感谢。

由于我们的水平有限，加之时间仓促，书中一定还会存在不少错误和不妥之处，希望使用本书的教师和读者批评指正。

编者 1983年11月

目 录

第一章 绪论	1
一、合成氨工业在国民经济中的意义.....	1
二、合成氨工业发展概况.....	1
三、合成氨生产过程.....	1
四、氨的性质.....	2
复习题.....	3
第二章 固体燃料气化制取合成氨原料气	4
第一节 概述.....	4
第二节 固定层间歇气化法对固体燃料的要求.....	5
第三节 固定层间歇法制半水煤气的基本原理.....	7
一、燃料层的分区.....	7
二、固体燃料气化原理.....	8
三、半水煤气的制造.....	12
四、间歇法制半水煤气的工作循环.....	13
第四节 间歇法制半水煤气的工艺条件.....	14
一、气化效率.....	14
二、工艺条件.....	15
第五节 间歇法制半水煤气的工艺流程和主要设备.....	17
一、工艺流程.....	17
二、主要设备.....	20
第六节 间歇法制半水煤气的操作要点.....	32
一、原始开车.....	32
二、正常操作管理.....	33
第七节 煤球及气化特性.....	37
一、对煤球质量的基本要求.....	37
二、煤球的种类.....	38
三、石灰碳化煤球及气化特性.....	38
第八节 间歇法制半水煤气的工艺计算.....	39
一、气化指标的计算.....	39
二、简单的物料衡算.....	43
第九节 固定层加压连续气化法.....	46
一、基本原理.....	46
二、工艺条件.....	47
三、工艺流程.....	48

四、鲁奇炉	50
第十节 沸腾层气化法	52
一、基本原理	52
二、工艺操作条件	53
三、工艺流程和主要设备	55
复习题	58
第三章 气态烃及轻油转化制取合成氨原料气	60
第一节 概述	60
第二节 甲烷蒸汽转化反应的基本原理	61
一、转化反应的特点	62
二、转化反应的化学平衡和反应速度	62
三、转化过程的分段和二段转化炉内的反应	65
四、转化过程的析碳和除碳	66
第三节 烃类蒸汽转化催化剂	66
一、催化剂的组成	66
二、催化剂的还原与钝化	67
三、催化剂的中毒	67
第四节 气态烃蒸汽转化工艺条件	68
一、压力	68
二、温度	69
三、水碳比	69
四、空间速度	69
第五节 气态烃蒸汽转化工艺流程和主要设备	70
一、工艺流程	70
二、主要设备	71
第六节 气态烃蒸汽转化操作要点	74
一、原始开车	74
二、正常操作要点	76
三、常见事故及处理	77
第七节 气态烃蒸汽转化生产控制指标的计算	77
一、空间速度	77
二、水气比及水碳比	78
三、转化率	79
第八节 轻油蒸汽转化法	80
一、轻油转化法与气态烃转化法的区别	80
二、轻油转化反应过程	80
三、轻油析碳的原因及防止的方法	81
四、消耗定额	82
第九节 气态烃间歇催化转化法	82

一、基本原理	82
二、工艺操作条件	83
三、工艺流程	84
四、主要设备	85
五、消耗定额	86
复习题	87
第四章 重油气化制取合成氨原料气	88
第一节 重油的组成和性质	88
一、重油的组成	88
二、重油的性质	88
第二节 重油部分氧化法的基本原理	90
第三节 重油部分氧化法的工艺条件	91
一、温度	92
二、压力	92
三、氧气用量	93
四、蒸汽用量	93
五、原料的预热	93
六、气体的停留时间	94
七、防止炭黑生成的措施	94
第四节 重油部分氧化法的工艺流程	94
一、急冷流程	94
二、废热锅炉流程	96
第五节 重油部分氧化法的主要设备	97
一、喷嘴	97
二、气化炉	99
三、急冷室	101
第六节 重油部分氧化过程炭黑的处理方法	102
一、煤气中炭黑的清除方法	102
二、炭黑污水的处理方法	102
第七节 重油部分氧化法操作要点	104
一、原始开车	104
二、正常操作要点	106
第八节 重油部分氧化法的基本工艺计算	107
一、计算依据及条件	107
二、生产控制指标的计算	108
三、气化炉的计算	110
第九节 重油热裂解法制取合成氨原料气	110
一、烃类热裂解反应原理	110
二、影响热裂解反应的因素	111

三、重油非催化热裂解法的工艺流程	111
四、重油催化热裂解法工艺流程	113
复习题	115
第五章 空气的液化分离和惰性气体的制备	116
第一节 空气的液化分离	116
一、空气的温-焓图	116
二、空气液化的基本原理	117
三、液体空气的精馏	120
四、空气的净化	122
五、空气液化分离工艺流程	122
六、空气液化分离操作要点	124
第二节 惰性气体的制备	131
一、惰性气体的用途	131
二、惰性气体制备的原理	131
三、工艺流程	131
复习题	132
第六章 原料气的脱硫	134
第一节 概述	134
第二节 氨水中和法	135
一、基本原理	135
二、工艺条件	136
三、工艺流程	137
第三节 氨水液相催化法	137
一、基本原理	137
二、工艺操作条件	138
三、工艺流程	139
第四节 蒽醌二磺酸钠法	141
一、反应原理	141
二、工艺操作条件的选择	142
三、工艺流程	143
四、主要设备	145
五、操作要点	149
六、生产控制指标的计算	150
第五节 氧化锌法	151
一、基本原理	151
二、脱硫剂	152
三、工艺操作条件	153
四、工艺流程和主要设备	153
第六节 钴钼加氢转化法	154

一、基本原理	154
二、钴钼催化剂	154
三、工艺操作条件	155
四、工艺流程	155
第七节 活性炭法	155
一、基本原理	156
二、工艺流程	157
第八节 克劳斯硫磺回收法	158
一、基本原理	158
二、克劳斯催化剂	159
三、工艺流程	159
复习题	160
第七章 一氧化碳的变换	161
第一节 一氧化碳变换的基本原理	161
一、变换反应的热效应	161
二、变换反应的化学平衡	162
三、变换反应机理	164
第二节 一氧化碳变换催化剂	164
一、中温变换催化剂	164
二、低温变换催化剂	168
第三节 一氧化碳变换工艺条件的选择	170
一、中温变换工艺条件	170
二、低温变换工艺条件	172
第四节 一氧化碳变换的工艺流程和主要设备	172
一、工艺流程	172
二、主要设备	175
第五节 操作要点	177
一、中温变换系统操作要点	177
二、低温变换系统操作要点	179
第六节 生产控制指标的计算	180
复习题	182
第八章 原料气中二氧化碳的脱除	184
第一节 加压水洗法脱除二氧化碳	184
一、吸收原理	184
二、水洗操作条件的选择	185
三、洗涤水的再生和气体的回收	188
四、工艺流程和主要设备	189
五、操作管理要点	190
第二节 低温甲醇法脱除二氧化碳	191

一、基本原理	191
二、工艺流程	195
第三节 有机胺催化热钾碱法脱除二氧化碳	198
一、基本原理	198
二、操作条件的选择	201
三、工艺流程和主要设备	202
四、操作要点	205
第四节 浓氨水脱除二氧化碳	208
一、基本原理	208
二、工艺操作条件的选择	217
三、工艺流程和主要设备	219
四、操作管理要点	223
复习题	226
第九章 原料气中少量一氧化碳和二氧化碳的清除	228
第一节 铜氨液洗涤法	228
一、铜氨液的组成和性质	228
二、铜氨液吸收原理	229
三、铜洗操作条件的选择	231
四、铜氨液的再生	233
五、铜洗与再生的工艺流程和主要设备	235
六、铜氨液的制备	240
七、铜洗及再生过程操作要点	241
第二节 甲烷化法	245
一、基本原理	245
二、甲烷化催化剂	247
三、工艺操作条件的选择	249
四、工艺流程和主要设备	249
五、操作要点	250
第三节 液氨洗涤法	251
一、基本原理	251
二、操作条件	253
三、工艺流程	253
四、操作要点	255
第四节 原料气中少量二氧化碳的脱除	255
一、氢氧化钠溶液吸收法	255
二、氨水吸收法	257
复习题	257
第十章 气体的压缩	259
第一节 往复式压缩机	259

一、基本原理	259
二、压缩机的型号及性能	267
三、压缩系统工艺流程	268
四、往复式压缩机的结构	269
五、操作要点	272
第二节 离心式压缩机	274
一、工作原理	274
二、压缩系统的工艺流程	276
三、离心式压缩机的结构	279
四、操作要点	280
复习题	282
第十一章 氨的合成	284
第一节 氨合成的基本理论	284
一、氨合成反应的特点	284
二、氨合成反应的化学平衡	284
三、氨合成动力学	286
第二节 氨合成催化剂	288
一、催化剂在还原前的化学组成及其作用	288
二、催化剂的主要性能	289
三、催化剂的还原	290
四、催化剂的钝化	291
五、催化剂的中毒与衰老	291
第三节 氨合成操作条件的选择	292
一、压力	292
二、温度	293
三、空间速度	294
四、合成塔进口气体组成	294
第四节 氨合成的工艺流程	295
一、氨合成的基本工艺步骤	295
二、氨合成工艺流程	298
第五节 氨合成系统设备	302
一、氨合成塔	302
二、水冷器	307
三、氨分离器	308
四、氨冷器	308
五、冷凝塔	309
六、高压管道	310
第六节 氨合成系统操作要点	310
一、原始开车	310

二、催化剂的升温还原操作	313
三、正常操作控制要点	316
第七节 氨合成系统的工艺计算	319
一、生产控制指标的计算	319
二、物料衡算和热量衡算	323
第八节 冷冻及液氨的贮存	326
一、冷冻	326
二、液氨的贮存	331
复习题	332
第十二章 合成氨生产综述	334
第一节 合成氨生产总流程	334
一、以煤为原料生产合成氨工艺流程	334
二、以重油为原料生产合成氨工艺流程	337
三、以天然气为原料生产合成氨工艺流程	337
第二节 现代大型合成氨厂特点	340
第三节 中小型合成氨厂节能及技术改造措施	342
第四节 合成氨厂水处理	344
一、水中杂质及危害性	345
二、水中杂质的清除方法	346
三、大型合成氨厂水处理	351
第五节 合成氨厂安全技术	355
一、防毒	355
二、防烧伤	358
三、防爆	358
四、防火	359
五、防触电	361
六、防机械伤害	362
复习题	362
主要参考资料	362
附录	364
1. 液体合成氨国家标准: GB536—65	364
2. 国产重油标准	364
3. 石油化学工业部颁布的化肥催化剂分类和命名	365
4. 氨的饱和蒸气压及有关性质	366
5. 氢、氮、氩、甲烷在液氨中的溶解度	367
6. 混合气体的比热	367
7. 中华人民共和国法定计量单位	368
8. 书中使用的法定单位及法定单位与现行其它单位换算关系表	370

第一章 绪 论

一、合成氨工业在国民经济中的意义

氨(NH_3)是一种重要的含氮化合物,工业上采用氮和氢直接合成的方法生产氨,用合成的方法生产的氨称为合成氨。

氨是基本化工产品之一,用途很广。以氨为主要原料可以制造各种氮素肥料,如尿素、硝酸铵、碳酸氢铵、硫酸铵、氯化铵等。还可以将氨加工制成各种含氮复合肥料。此外,液氨本身就是一种高效氮素肥料,可以直接施用。可见,合成氨工业是氮肥工业的基础,对农业增产起着重要的作用。

氨也是重要的工业原料,广泛用于制药、炼油、纯碱、合成纤维、合成树脂、含氮无机盐等工业部门。将氨氧化可以制成硝酸,而硝酸又是生产炸药、染料等产品的重要原料。生产火箭的推进剂和氧化剂,同样也离不开氨。此外,氨还是常用的冷冻剂。

合成氨工业的迅速发展,也促进了高压、催化、特殊金属材料、固体燃料气化、低温等科学技术的发展。同时,尿素和甲醇的合成、石油加氢、高压聚合等工业,也是在合成氨工业的基础上发展起来的。所以合成氨工业在国民经济中占有十分重要的地位,氨及氨加工工业已成为现代化学工业的一个重要部门。

二、合成氨工业发展概况

自从1754年发现氨以后,直到本世纪初才由哈伯等人研究成功了合成氨法,于1913年在德国奥堡建成世界上第一个合成氨工厂。

第一次世界大战以后,德国因战败而被迫把合成氨技术公开。有些国家还在这个基础上作了一些改进,从此合成氨工业得到了迅速的发展。目前合成氨生产技术已发展到相当高的水平,生产操作高度自动化,生产规模大型化,生产能力高达1550吨氨/天,热能的综合利用充分合理,大大降低了生产成本。全世界合成氨产量迅速增加,1950年为443万吨,1960年为1700万吨,1981年增加到7850万吨。

解放前,我国合成氨工业与其它工业一样,是十分落后的。那时只有两个规模不大的合成氨工厂,不仅生产能力低,而且技术水平也很落后。解放后,在党的正确领导下,我国合成氨工业发展十分迅速。现在全国已有大、中、小型合成氨厂一千四百多个,年产量进入了世界的前列。在生产技术上也取得了显著的成就,由我国自己设计、制造、安装的年产三十万吨合成氨厂已于1980年投产,使我国合成氨工业朝现代化又迈进了一步。

三、合成氨生产过程

合成氨的生产过程包括三个主要步骤。

第一步是原料气的制备。采用合成法生产氨,首先必须制备含氢和氮的原料气。它可以由分别制得的氢气和氮气混合而成,也可以同时制得氢氮混合气。

氮气来源于空气。在制氢过程中直接加入空气，将空气中的氧与可燃性物质反应而除去，剩下的氮与氢混合，获得氢氮混合气；或者在低温下将空气液化，再利用氮与氧沸点的不同进行分离，得到纯的氮气。

氢气来源于水和含有碳氢化合物的各种燃料。目前工业上普遍采用焦炭、煤、天然气、轻油、重油等原料，在高温下与水蒸汽反应的方法制氢。将水电解可以直接得到氢，但此法电能消耗大，因而受到限制。焦炉气或石油加工废气等含有大量的氢，采用深度冷冻的方法除去其它组分，也可以得到氢气。

第二步是原料气的净化。除电解水方法以外，不论用什么原料制取的氢氮原料气中都含有硫化物、一氧化碳、二氧化碳等杂质。这些杂质不但能腐蚀设备，而且能使氨合成催化剂中毒。因此，把氢氮原料气送入合成塔之前，必须进行净化处理，除去各种杂质，获得纯净的氢氮混合气。

原料气的净化一般包括：脱除硫化物，一氧化碳的变换（一氧化碳与水蒸汽作用生成氢和二氧化碳），脱除二氧化碳，清除残余的一氧化碳和二氧化碳。

第三步是原料气的压缩和氨的合成。将纯净的氢氮混合气压缩到高压，并在高温和有催化剂存在的条件下合成为氨。

综上所述，生产合成氨的原料主要为焦炭、煤、天然气、重油、轻油等燃料，以及水蒸汽和空气；生产合成氨的主要过程一般如图1-1所示。

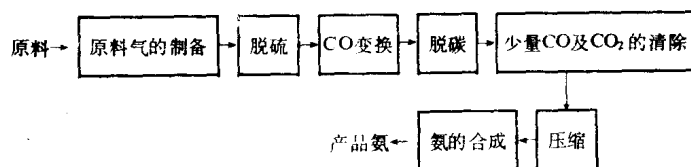


图 1-1 生产合成氨的主要过程

由于所用原料不同，原料气的制备及净化方法也不相同，因而生产合成氨的过程亦有差异。例如，以天然气或轻油为原料制备合成氨原料气时，一般需要先除去硫化物；以重油为原料制备的原料气，往往先经过变换后再进行脱硫。

四、氨的性质

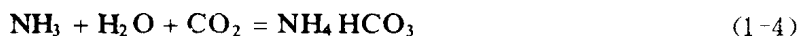
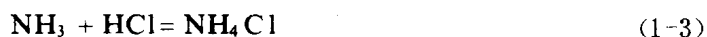
1. 物理性质 在常温常压下，氨是有特殊刺激性臭味的无色气体，能刺激人体器官的粘膜。氨有强烈的毒性，空气中含有0.5%（体积）的氨，就能使人在几分钟内窒息而死。在标准条件下，1摩尔气氨体积为22.05升，比重为0.5971（空气为1）。

氨很易被液化，在1大气压下把氨冷却到 -33.4°C ，或在常温下加压到7~8大气压，氨就能冷凝成无色的液体，同时放出大量的热量。气体氨被加热到 132.9°C 以上时，不能单用压缩体积的方法使它变成液态，这个温度称为氨的临界温度。在临界温度时，使气氨液化的最低压力为112.3大气压，这个压力称为氨的临界压力。液氨的比重为0.667（ 20°C ）。如果人与液氨接触，则会严重地冻伤皮肤。若将液氨在1大气压下冷至 -77.7°C ，就凝结成略带臭味的无色结晶物。液氨也很容易气化，降低压力就急剧蒸发，并吸收大量的热。

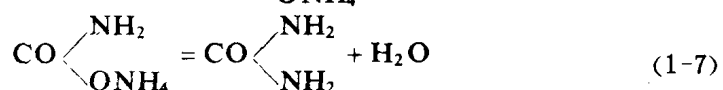
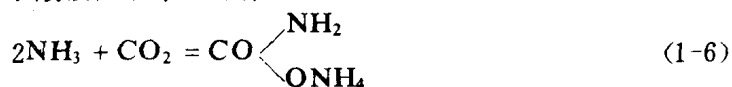
氨极易溶于水，可生产含氨15~30%（重量）的商品氨水。氨溶解时放出大量的热。

氨的水溶液呈弱碱性，易挥发。

2. 化学性质 氨与酸或酸酐可以直接作用，生成各种铵盐：



氨与二氧化碳作用生成氨基甲酸铵，脱水成尿素：



在铂催化剂存在的条件下，与氧作用生成一氧化氮：



一氧化氮继续氧化并与水作用便能制得硝酸。

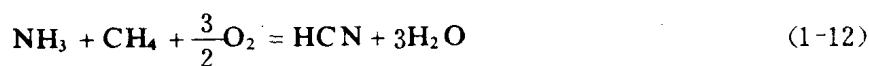
在铜催化剂或钨催化剂存在的条件下，氨与氧作用生成氮：



在高温下（800℃以上），氨能分解成氢和氮：



氨与一氧化碳或甲烷和氧作用生成氢氰酸：



液氨或干燥的氨气对大部分物质没有腐蚀性，但在有水的条件下，对铜、银、锌等金属有腐蚀作用。

氨自燃点为630℃，燃烧时生成蓝色火焰。氨与空气或氧按一定比例混合后，遇火能爆炸。在常温常压下，氨在空气中的爆炸范围为15.5~28%，在氧气中为13.5~82%。

复 习 题

1. 氨的用途有哪些？
2. 生产合成氨的主要原料是什么？合成氨的生产过程主要有哪几个步骤？各步骤的作用是什么？
3. 氨的主要物理性质和化学性质有哪些？

第二章 固体燃料气化制取合成氨原料气

第一节 概 述

固体燃料气化是用气化剂对固体燃料进行热加工,生成可燃性气体的过程,简称造气。固体燃料为各种煤和焦炭;气化剂有空气、富氧空气、氧和水蒸汽等。气化后得到的可燃性气体称为煤气。进行气化的设备称为煤气发生炉。

煤气的成分取决于燃料和气化剂的种类以及进行气化的条件。根据所用气化剂的不同,工业煤气可分为下列四种:

空气煤气:以空气为气化剂制取的煤气,又称为吹风气。

水煤气:以水蒸汽(或水蒸汽与氧的混合气)为气化剂制取的煤气。

混合煤气:以空气和适量的水蒸汽为气化剂制取的煤气,一般作燃料用。

半水煤气:是混合煤气中组成符合 $(H_2 + CO)/N_2 = 3.1 \sim 3.2$ 的一个特例。可用蒸汽与适量的空气或蒸汽与适量的富氧空气为气化剂制得,也可用水煤气与吹风气混合配制。

上述四种煤气的大致组成,列于表2-1。

表 2-1 各种工业煤气的组成

煤气名称	气 体 组 成, % (体积)						
	H ₂	CO	CO ₂	N ₂	CH ₄ ^①	O ₂	H ₂ S ^②
空气煤气	0.9	33.4	0.6	64.6	0.5	—	—
水煤气	50.0	37.3	6.5	5.5	0.3	0.2	0.2
混合煤气	11.0	27.5	6.0	55.0	0.3	0.2	—
半水煤气	37.0	33.3	6.6	22.4	0.3	0.3	0.2

① CH₄含量随燃料及操作条件而变。

② H₂S含量随燃料中含硫量而变。

煤气中的氢和氮是合成氨的原料。由于一体积的一氧化碳通过变换反应可生成一体积的氢,因此煤气中的一氧化碳和氢均为合成氨的有效成分^①。一个氨分子是由三个氢原子和一个氮原子组成,要求原料气中 $(H_2 + CO)/N_2 = 3.1 \sim 3.2$ ^②,故半水煤气是适宜于生产氨的原料气。水煤气经过净化后得到纯净的氢气,再配入适量氮气,也可成为合成氨的原料气。

目前,工业上以固体燃料为原料,制取合成氨原料气的方法,主要有以下几种:

① 虽然氮是合成氨的原料,但因氮在半水煤气制造中比较容易获得,并且不与碳发生化学反应,也不具备煤气的可燃性,因此习惯上认为半水煤气的有效成分是氢和一氧化碳,而不是氮。

② 按照氨合成反应,半水煤气中 $(H_2 + CO)/N_2$ 应等于3。但是,变换反应时,一氧化碳不能百分之百地转变为氢气,因此要求 $(H_2 + CO)/N_2 = 3.1 \sim 3.2$ 。