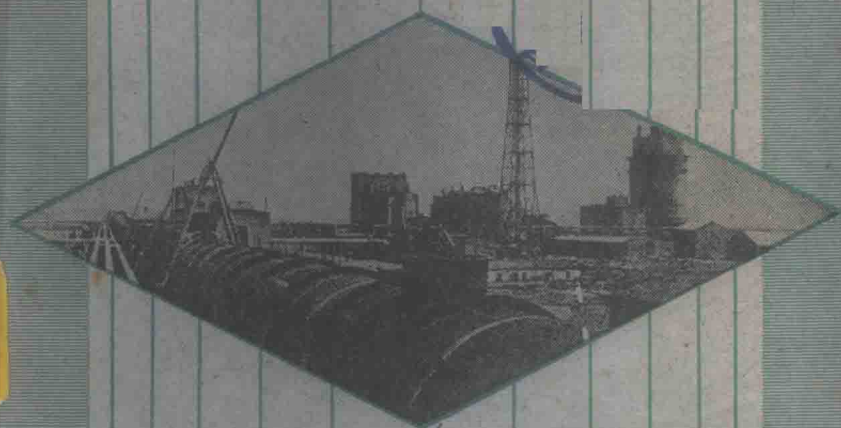


~~化工~~技工学校教材

(試用本)

合 成 氨

大連化学工業公司技工学校选編



中国工业出版社

本书是化学工业部教育司組織有关化工技工学校部分教师选編成的，作为全国化工系統三年制技工学校的专业教材；也可供相当程度的职工业余学校选用。

书中討論合成氨和主要氮肥的基本生产原理、工艺流程和生产操作条件及主要設備。全书共分四篇：其中第一至第三篇为原料气的制取及氨的合成，共十章；第四篇为氮肥部分，共三章。

参加本书选編的有张宗林、王若涛、刘汉浦、张华等同志。

化 工 技 工 学 校 教 材
(試 用 本)
合 成 氨
大連化学工业公司技工学校选編

化学工业部图书編輯室編輯 (北京安定門外和平北路四号楼)

中国工业出版社出版 (北京佟麟閣路丙10号)

(北京市书刊出版事业許可證出字第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 · 各地新华书店經售

开本 $787 \times 1092^{1/32}$ · 印张 $8^{3/4}$ · 字数190,000

1963年11月北京第一版 · 1963年11月北京第一次印刷

印数0001—2829 · 定价(8-3) 0.82元

統一书号：K15165 1649 (化工-110)

目 录

緒論	5
----------	---

第一篇 高温法制取原料气

第 一 章 概述	7
第 二 章 煤气的制造	9
第一节 固体燃料的气化	9
第二节 水煤气和半水煤气的生产过程	19
第三节 制造水煤气和半水煤气的工艺流程	23
第四节 造气系统的主要设备	27
第五节 沸腾层气化燃料的装置	37
第六节 造气系统的操作	39
第 三 章 煤气的除尘与脱硫	46
第一节 煤气的除尘	46
第二节 煤气的脱硫	48
第三节 干法脱硫	50
第四节 砷碱法脱硫	55
第五节 砷碱法脱硫的操作	61
第六节 三氧化二砷的毒性及特殊安全措施	65
第 四 章 一氧化碳的变换	67
第一节 变换过程的基本原理	67
第二节 一氧化碳变换触媒	72
第三节 有触媒存在下的一氧化碳变换反应步骤及 变换率的计算	77
第四节 变换系统的工艺流程	79
第五节 变换系统的主要设备	84

第六节	变换系统的操作	97
第五章	原料气的净制	102
第一节	气体的压缩与洗涤	102
第二节	原料气中二氧化碳的清除	110
第三节	原料气中一氧化碳的清除	127
第四节	原料气中残余二氧化碳的清除	167

第二篇 低温法制取原料气

第六章	空气的液化和分离	177
第一节	空气的液化	177
第二节	液态空气的分离	182
第三节	空气液化分离法制取氧和氮的工艺流程 与主要设备	188
第四节	操作控制与设备维护	193
第五节	安全技术	195
第七章	深度冷冻法分离焦炉气制取氢	197
第一节	焦炉气的组份与其进入系统前的预精制	198
第二节	焦炉气分离的基本原理	200
第三节	工艺流程及主要设备	203
第四节	操作控制与设备维护	210
第五节	安全技术	214

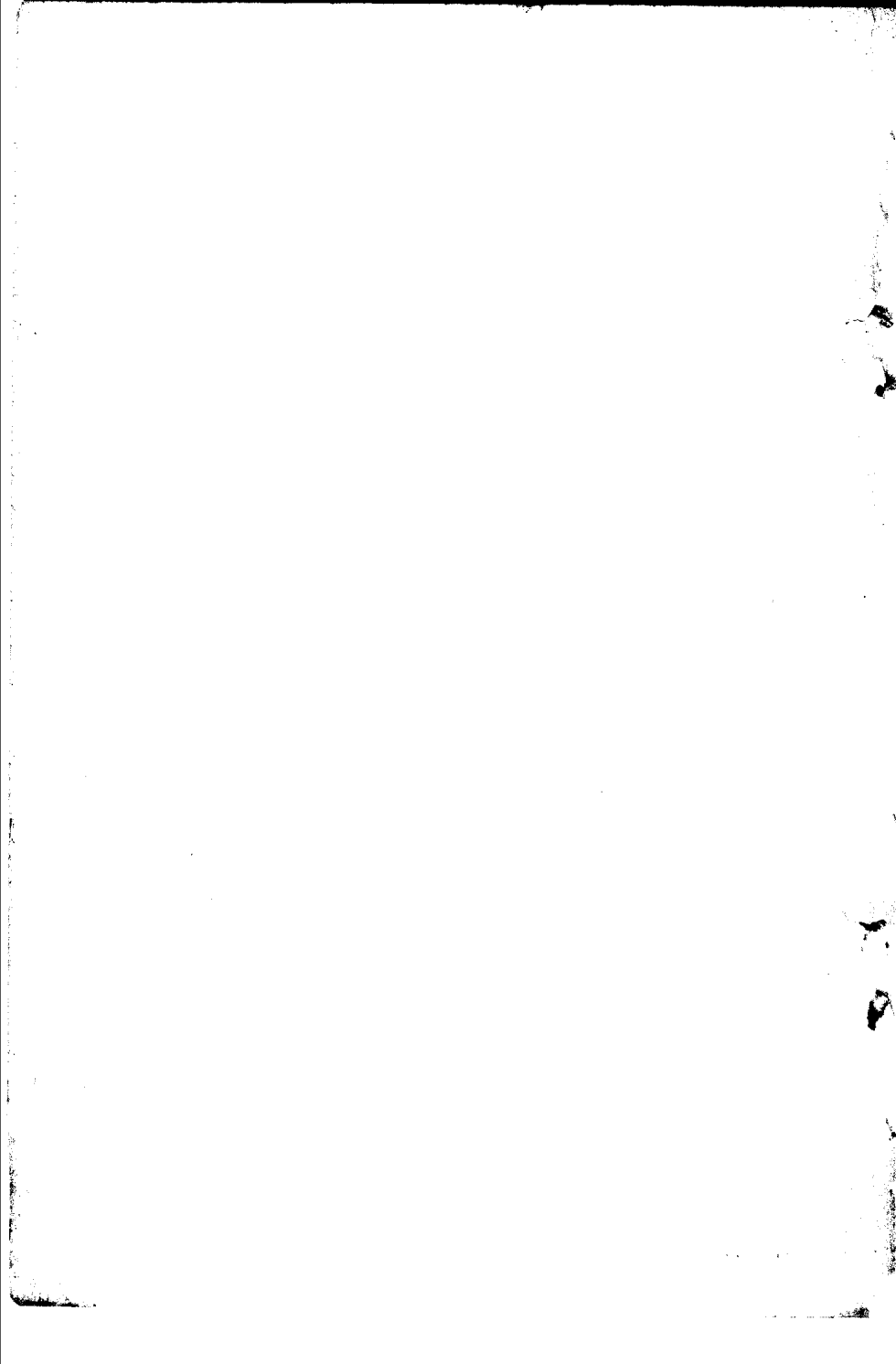
第三篇 氨的合成

第八章	氨的合成	215
第一节	氨的物理化学性质	215
第二节	氨合成的基本原理	216
第三节	氨合成触媒	223
第四节	氨合成的工艺流程与主要设备	226
第五节	氨合成的操作控制与设备维护	237

第九章	氨的儲藏和運輸	249
第一节	液氨倉庫的作用	249
第二节	液氨倉庫的工艺流程	250
第三节	正常操作	251
第十章	安全技术	254
第一节	氨的毒害作用	254
第二节	有害气体的防护	254

第四篇 用合成氨制造氮肥

第十一章	硝酸銨	257
第一节	硝酸銨的性质及用途	257
第二节	制造硝酸銨的基本原理	258
第三节	制造硝酸銨的工艺流程及主要設備	260
第十二章	硫酸銨	263
第一节	硫酸銨的性质及用途	263
第二节	制造硫酸銨的基本原理	264
第三节	制造硫酸銨的工艺流程及主要設備	265
第十三章	碳酸氢銨	270
第一节	碳酸氢銨的性质及用途	270
第二节	制造碳酸氢銨的基本原理	271
第三节	制造碳酸氢銨的工艺流程及主要設備	274



緒 論

植物維持正常发育和生长所需的营养元素主要为氮、磷、鉀，其中的氮，除可以从有机肥料（农家肥料）获得外，以化学肥料的形式加入土壤也是一项重要的来源。根据有关方面試驗的結果，施用含有1斤氮的氮肥約可增产稻谷20斤左右，小麦15斤左右，籽棉10斤左右，玉米30斤左右；从世界上氮肥产量逐年上升的事实：1950年世界氮肥产量（以純氮計）为331万吨，1957年为714万吨，1962年增加到1500多万吨，也可以看出氮肥对农业的作用。氮肥的主要品种有硫酸銨、硝酸銨、液氮（或氨水）、氯化銨、尿素及碳酸氢銨等，都是以含氮化合物中最重要的一个品种——氨作为原料的。

此外，化学工业及其他工业和国防上所需的很多的含氮化合物，如各种銨盐、硝酸盐、硝酸、硝基化合物以及染料中的重氮化合物等，也都是与氨的生产有密切的关系。

但是，氨很少单独存在于自然界中。

智利硝石（因盛产于智利而得名，它的学名叫硝酸鈉）是自然界的无机含氮化合物中的重要的一种；含氮化合物的另一来源是炼焦副产的氨水。但这些含氮化合物的数量在氮的总含量中为数很少。大家知道，空气中有五分之四是氮；如能利用，真是取之不尽、用之不竭。将空气中的氮加工成氨或其他含氮化合物的方法，叫做“固定氮工艺”。

固定氮的方法有好几种：一种是用电弧法从空气中取得氮的氧化物，这种方法的电能消耗量很大；另一种是氰氨法，是以碳化鈣在高溫下与氮气作用制成氰氨基鈣。但最普

遍采用的固定氮的方法，是将空气中的氮与氢作用制成氨。这种方法常称为“合成氨”法。

合成氨是1904年才正式制得的，而大型的合成氨厂直到1913年才在德国汉堡开始建立。以后即迅速发展起来，到1934年这种方法已成为固定氮生产中的最主要方法了。

我国的合成氨工业也和其他工业一样，解放前生产水平很低、技术十分落后；解放后在党的正确领导下，已经获得了很大的发展，在技术上也取得了显著的成就。但由于底子太差，目前产出的合成氨还远远不能满足国民经济发展的需要，农业单位面积上氮肥的施用量仍很低。因此，为了适应今后国民经济各部门，特别是农业大发展的需要，我们还必须作巨大努力，以更快的速度来发展这个在国民经济中占有重要地位的工业。

第一篇 高溫法制取原料气

第一章 概 述

大家知道，氨是由三份氢、一份氮組成的。为了合成氨就必须供給适合要求的氢和氮的混合气。它可以由分別制得的氢和氮混合而成，也可以同时制得。我們通常講的用高溫法制取原料气，就是在制取氢的同时也取得氮。

原料气的高溫法制造以及用这种原料气来生产氨的过程，是在六个彼此紧密联系的系統內进行的。合成氨的概略流程如图1—1所示。

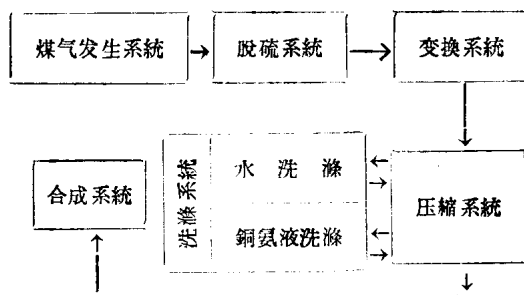


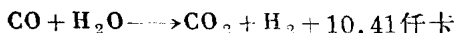
图 1—1 合成氨的概略流程

煤气发生系統 用空气与蒸汽作用于赤热的固体燃料上，便得到由二氧化碳、一氧化碳、氢、氮、硫化氢和甲烷所組成的原料气体。

脫硫系統 把从煤气发生系統制得的原料气中的硫化氢

脫除。因为硫化氢对于气体下一步的加工过程会发生有害的影响，并对設備起腐蝕作用。

一氧化碳变换系統 原料气通过脫硫系統后，在本系統內与水蒸汽混合后进入变换炉。在变换炉中，一氧化碳与水蒸汽在有触媒（三氧化二鉄）存在下发生化学反应。这个反应称为一氧化碳的变换反应。反应方程式如下：



上述反应的結果，使原料气中的氢气更为丰富；而一氧化碳的含量，則由35—38%减少到2.5—4%。

气体的洗滌及压缩系統 这两个系統的操作是紧密联系着的。来自变换系統的原料气被送入压缩系統，并在該处压缩到 16—20 气压（表压）。压缩后的气体，送往洗滌系統用水洗滌。这时，原料气中所含的二氧化碳，大部分溶解于水。原料气中二氧化碳的含量由 28—30% 减少到 1.5—4.5%。

原料气由水洗系統再送入压缩系統，在該处被压缩到120—125气压（表压），又重新送回到洗滌系統，在这里气体用銅氨液精洗。原料气中的一氧化碳和残余的二氧化碳被銅氨溶液吸收。

为了最終清除原料气中的二氧化碳，将其通过装有碱溶液的設備。之后，再度把气体送入压缩系統，并压缩到 300—320气压（表压），送入氨合成系統。

合成系統 来自上一系統的純淨氮氢混合气进入本系統的合成塔。在触媒的作用下，氢和氮化合成氨。其反应式如下：



第二章 煤 气 的 制 造

用高温法制造氮-氢混合气体时，须将固体燃料(通常为焦炭或无烟煤)进行气化。

在这一章中，我们来熟悉一下气化过程的基本原理、设备以及气化过程的操作。

第一节 固体燃料的气化

燃料中的有机成分被氧或含氧化合物(水蒸汽或二氧化碳)氧化而转变为可燃气体的过程,称为固体燃料的气化。

气化过程是在特殊设备——煤气发生炉中进行的。煤气

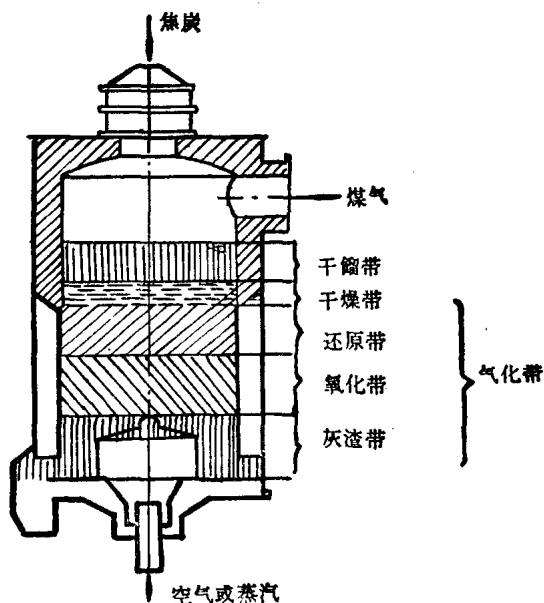


图 1—2 煤气发生炉分层图

发生爐系一鋼制直立爐身，內衬耐火砖。图1—2表示气化块状燃料用的煤气发生爐的分层图。

自煤气发生爐頂部不断加入燃料，加入的燃料占爐子本身容积一半以上。自煤气发生爐底部通入空气、蒸汽或蒸汽-空气混合物，就得到不同的气体混合物。我們把它們分別簡称为吹风气^①、水煤气和半水煤气。

煤气发生爐內的燃料层經常保持熾热状态。

当燃料中的碳与游离氧（例如空气中的氧）或化合氧（例如水蒸汽中的氧）相互作用时，就发生化学反应，生成气体。此气体沿管道自煤气发生爐內引出。

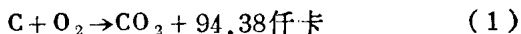
現在我們来研究一下，当向煤气发生爐內通入空气、蒸汽、蒸汽-空气混合物时，燃料的气化是怎样在爐內进行的。

一、煤气发生爐的空气吹风

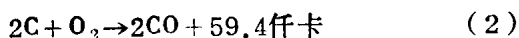
气化过程如图1—2所示。煤气发生爐下部設有爐条，通过这里鼓入空气。为了使爐条不致因高溫而变形，其上經常保持有一层灰渣。位于煤气发生爐內的这一层灰渣，叫做灰渣带。

在灰渣带不发生任何化学反应。空气通过灰渣层时就被預热，但其組成不变。

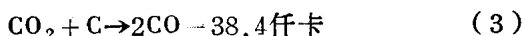
然后，空气上升至燃料主要层。在这一层，由于維持着高溫，空气中的氧与燃料中的碳发生化学反应。这层燃料层叫做氧化带。反应按（1）和（2）式进行：



① 在这里，吹风气也可称为“空气煤气”。



当气体繼續向上升时，在氧化带中所生成的二氧化碳与燃料中的碳发生如下的化学反应：



碳与二氧化碳进行反应生成一氧化碳是属于还原反应，所以把这层叫做还原带。

在还原带以上，燃料层的温度已經相当低，那里基本上不发生化学反应。

还原带以上的燃料层通常分成两个带：干馏带和干燥带。

自煤气发生爐頂部加入的燃料，在干燥带被上升的可燃气体所接触和加热。此时，水分即自燃料中蒸发出来。

燃料在干馏带繼續被加热，并自燃料中分离出揮发物（气体和焦油）。这些主要由碳和氢（碳氢化物）所組成的气体，同气化时所生成的气体相混合，与燃料中的水分一道自煤气发生爐逸出。

氧化带和还原带总称为气化带，因为在此二带内进行着燃料中碳轉化为气体的过程。

燃料中的碳与空气在煤气发生爐里彼此作用所生成的混合气体叫做吹风气。吹风气中含有氮（空气中含氮79%），以及（1）、（2）和（3）反应后生成的二氧化碳和一氧化碳以及少量的氢气。

吹风气中二氧化碳与一氧化碳含量的比例，决定于气化过程的条件。

燃料中碳与氧的氧化反应，是以极快的速度进行的。所以，从氧化带进入还原带气体的組成，差不多經常是一样的。

在还原带，二氧化碳还原为一氧化碳的还原反应，較氧

化反应的进行慢得多。

假使气体緩慢地通过还原层，則二氧化碳有足够時間同燃料中的碳进行反应。这样，从煤气发生爐出来的气体将含有較少量的二氧化碳和較多的一氧化碳。相反地，假使气体急速地通过还原带，則二氧化碳和碳之間的反应（3）来不及进行得完全。在这种情况下，吹风气中将含有較多量的二氧化碳和較少量的一氧化碳。此外，溫度对还原反应的速度影响也很大。还原带溫度越高，則二氧化碳还原为一氧化碳的量越多。所以，若要提高吹风气中的一氧化碳含量，則爐內必須保持高溫，并以慢速吹风。相反地，若要吹风气含有少量的一氧化碳和多量的二氧化碳，則燃料层必須維持較低溫度，并使空气迅速地通过燃料层。

由于反应时放出大量的热量，气化带的溫度可达到1100—1400°C。

吹风气在干燥带和干餾带沒有得到完全冷却，因而自煤气发生爐逸出的气体溫度仍达500—600°C，气体本身帶出了大量的热量。

吹风气是一种貧乏的可燃气体，热值較低。它含很少量的氢气和一氧化碳，不能直接用来制造氮-氢混合气体。

吹风气的成分（按体积%計）：

二氧化碳	16—18	氮	71—78
一氧化碳	3—4	氢	1—2

吹风气中含有的氢气，是空气中的水分与熾热的燃料相互作用而生成的。

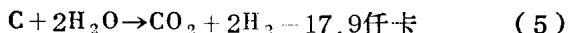
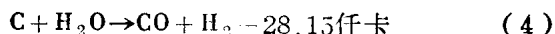
二、煤气发生爐的吹蒸汽

如果以蒸汽代替空气通入煤气发生爐（图1—2），則

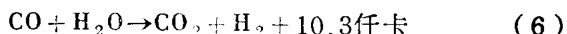
在气化过程中所生成的气体叫做水煤气。它不仅具有高热值，而且适用于制取氮-氢混合气。

水蒸汽如空气一样，先通过灰渣带，然后进入气化带。

水蒸汽和燃料中的碳在气化带的反应如下：



一氧化碳与水蒸汽的反应如下：



上述这些反应在进行时，生成大量的氢和一氧化碳。这些气体是水煤气中最有价值的成分。

同一煤气发生炉在较高的温度下比在低温时能产生更多的水煤气。生成水煤气的反应（4）和（5）为吸热反应，因此，减少的热量必须予以补充。

大家也知道，如水蒸汽的流速加大，则参加反应的蒸汽量就会减少，而水煤气中的二氧化碳含量就会增多。因此，假使要求煤气发生炉达到高生产能力，同时得到含二氧化碳少的水煤气，就必须在煤气发生炉内维持高温，并以一定速度吹入蒸汽。

但水蒸汽同碳的作用是吸热反应，所以不能连续地向煤气发生炉内吹入蒸汽，因为这样燃料将迅速地被冷却。为了在燃料层中维持必要的温度，必须使空气和蒸汽交替吹入。当炉内吹入空气时，反应按（1）和（2）式进行，并放出热量。放出的热量一部分被气体带走，另一部分则消耗于加热燃料层。

相反地，当吹蒸汽时，燃料层迅速地冷下来。所以，当气化带的温度降低到一定限度时，要停止吹入蒸汽，重新将空气通入煤气发生炉。因此，在生产水煤气时，空气吹风是

一种輔助操作，它仅起加热燃料层的作用。吹蒸汽是煤气发生爐操作的主要步驟。通蒸汽时，生成的水煤气应收集起来，供下一工序使用。

現在我們来討論一下，欲使制造水煤气的全部过程最有成效，必需具备哪些条件。

生成二氧化碳比生成一氧化碳时放出較多的热量。

因为空气鼓风的任务是为了加热燃料层，所以应该引导反应按方程式（1）进行，这样能得到高的热效应。因此，二氧化碳还原反应（3）对吹风气成分的影响越小越好。为此，应使空气急速通过燃料层，使二氧化碳还原为一氧化碳的作用很微弱，并設法降低燃料层的温度。因为在低温条件下，反应（3）进行得很緩慢。

但是利用降低燃料层温度的办法是行不通的，因为经过短時間后，在同一煤气发生爐內就需要进行吹蒸汽，而在燃料层低温时吹蒸汽是不經濟的；蒸汽不能充分利用，并且在水煤气中含有較多的二氧化碳——惰性气。

因此，在煤气发生爐內制取水煤气的过程，应按下面的条件来进行：

1. 当空气吹风时，应維持最大的吹风速度。在这种情况下，燃料中的碳和空气中的氧主要按（1）式剧烈地进行反应，空气吹风所得气体多半变为二氧化碳。

2. 使燃料层維持最高的温度。这样，能有效地促进吹蒸汽的进行，提高了煤气发生爐的生产能力；使蒸汽消耗量不大（因为蒸汽大部分与碳发生作用）；使水煤气中只含有少量的二氧化碳。

3. 通少量蒸汽入煤气发生爐，亦即以低速吹蒸汽。过量的蒸汽能减低燃料层的温度，而且二氧化碳含量的增高能

使水煤气成分变坏。此外，在蒸汽过量的情况下，其中很大一部分蒸汽只是流过燃料层，并未与燃料中的碳起反应。

水煤气的一般成分为（按体积%計）：

二氧化碳	6—7	硫化氢	0.2—0.3
一氧化碳	38—40	甲烷	0.2—0.3
氢	52—54	氮	0.2—0.3

水煤气中所含硫化氢(H_2S)，是来自燃料中的硫化物。当燃料气化时，这些硫化物轉化为硫化氢和少量有机硫化物。煤气中硫化氢的含量，决定于供作气化燃料中的含硫量及所含硫化物的类型。

此外，水煤气中通常含有0.2—0.3%的甲烷(CH_4)，它是干馏带燃料中分离出来的。少量的甲烷，也可能是燃料的气化产物，即一氧化碳和氢反应后生成的。

水煤气中的氮，是由常含在燃料本身中的氮轉变而来。此外，如果水煤气的生产设备在鼓风之后沒有很好吹淨，則水煤气将与含有多量氮的剩留吹风气混合而为氮所冲淡。

三、生产半水煤气的原料

半水煤气应含最少量的甲烷，因为自氢和氮制造合成氨的过程中，甲烷起着不良的影响。經驗証明，只有在气化焦炭和无烟煤时，才能得到含少量甲烷及其他碳氢化物的半水煤气。在合成氨生产中也正是采用这两种燃料作为制取半水煤气的原料。

現在我們詳細談談焦炭和无烟煤的性质，并且研究一下究竟要求所采用的燃料应具有什么样的品质，才能有成效地进行气化。