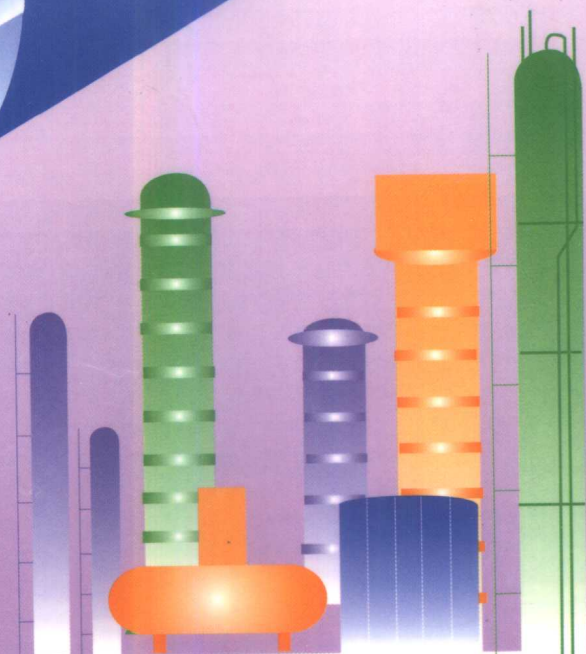




中等专业学校教材



合成氨

河北化工学校 程桂花 主编

化学工业出版社





中国化学会



合成氨

中国化学会 中国化学社 编

化学工业出版社

中等专业学校教材

合成氨

河北化工学校 程桂花 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

合成氨/程桂花主编. —北京:化学工业出版社,
1998(1999.3重印)
中等专业学校教材
ISBN 7-5025-2018-X

I. 合… II. 程… III. 合成氨生产-专业学校-教材 IV.
TQ113.2

中国版本图书馆CIP数据核字(98)第05530号

中等专业学校教材

合 成 氨

河北化工学校 程桂花 主编

责任编辑:梁虹 骆文敏

责任校对:陶燕华

封面设计:季玉芳

*

化学工业出版社出版发行

(北京市朝阳区惠新里3号 邮政编码100029)

新华书店北京发行所经销

北京市燕山印刷厂印刷

三河市东柳装订厂装订

*

开本 850×1168 毫米 1/32 印张 12 字数 337 千字

1998年5月第1版 1999年3月北京第2次印刷

印数:6001—12000

ISBN 7-5025-2018-X G·580

定 价:14.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者,本社发行部负责调换

前 言

《合成氨》是全国化工中专无机化学工艺专业的统编教材。

本书是根据化工部人教司颁布的《化学工业部中等专业学校教材编审出版任务书》（〈1996〉化教材任字第14号）和全国化工中专教学指导委员会颁发的《合成氨教学大纲》（1996.5），由全国化工中专教学指导委员会组织编写。

本书阐述合成氨的生产方法、基本原理、工艺条件的确定、生产工艺流程、主要设备、工艺计算及主要设备操作控制要点，并对新工艺、新技术、新设备及发展动态作了介绍。书中部分章节内容供学生自学以扩大知识面，授课教师可根据具体情况灵活掌握。本书可供有关科技人员参考，并可供职工培训和化工技工学校教学参考。

本书由河北化工学校程桂花编写绪论、第七章、第八章，张志华编写第一章、第二章、第五章、第六章，广西南宁化工学校陆清编写第三章、第四章。由河北化工学校程桂花主编，广西南宁化工学校施湛青主审，云南化工学校赖晓滨、泸州化工学校李劲松参加审稿。

本书编写过程中得到河北化工学校付惠人、泸州化工学校姜德村等老师的指导，在此一并致谢。

由于编者水平所限，缺点和错误在所难免，恳请各位专家和使用本书的师生及读者批评指正。

编 者

一九九七年七月

内 容 提 要

本书系中等专业学校无机化学工艺专业《合成氨》课程的教材，讲授 79 学时。

全书共分八章：固体燃料气化；烃类制气；原料气的脱硫；一氧化碳变换；原料气中二氧化碳的脱除；原料气的精制；氨的合成；合成氨生产综述。

本书着重阐述合成氨生产的基本原理，催化剂的性能与使用，工艺流程和主要设备，主要工段及设备的物料衡算和能量衡算。在内容上力争理论与生产实际紧密结合，对合成氨生产的新工艺、新技术也作了必要的介绍，并对合成氨厂的节能措施进行重点论述。

目 录

绪论	1
一、氨的性质和用途	1
二、氨的发现与合成	2
三、合成氨生产的进展	3
四、我国合成氨工业发展的概况	6
五、合成氨生产的典型流程	8
六、合成氨工艺的特点	11
七、课程的学习方法	12
第一章 固体燃料气化	13
第一节 固体燃料气化的基本原理	13
一、化学平衡	13
二、反应速度	18
第二节 制取半水煤气的工业方法	23
一、半水煤气生产的特点	23
二、制取半水煤气的工业方法	23
三、间歇式制取半水煤气的工作循环	26
四、间歇式制取半水煤气的工艺条件	27
五、间歇式气化的工艺流程	36
六、间歇式煤气发生炉及操作控制要点	38
七、间歇式气化过程的原料煤耗和热能回收	42
第三节 间歇式煤气发生炉的物料衡算和能量衡算	44
一、已知条件	45
二、计算基准 (100kg 入炉煤)	46
三、基本的物料衡算	46
四、吹风阶段的计算	47
五、制气阶段的计算	51
六、总过程计算	55
七、能耗计算	57
第四节 固体燃料气化的其他方法	61

一、加压鲁奇气化法	62
二、水煤浆气化法 (德士古气化法)	63
思考题、习题	64
第二章 烃类制气	68
第一节 烃类蒸汽转化	68
一、气态烃类蒸汽转化	68
二、石脑油蒸汽转化	97
第二节 重油部分氧化	101
一、主要反应	101
二、工艺条件	102
三、工艺流程	104
四、主要设备	109
思考题、习题	112
第三章 原料气的脱硫	114
第一节 干法脱硫	115
一、钴钼加氢-氧化锌法	116
二、活性炭法	121
第二节 湿式氧化法脱硫	124
一、湿式氧化法脱硫的基本原理	124
二、典型方法	126
三、脱硫的主要设备	137
四、其他脱硫方法简介	141
第三节 脱硫方法的选择	142
思考题、习题	144
第四章 一氧化碳变换	147
第一节 一氧化碳变换的基本原理	147
一、化学平衡	147
二、反应速度	155
第二节 一氧化碳变换催化剂	161
一、工业上对催化剂的一般要求	161
二、催化剂的基本组成与孔结构	162
三、中温变换催化剂	164
四、低温变换催化剂	169

五、耐硫变换催化剂	173
第三节 一氧化碳变换的工艺条件	174
一、温度	174
二、压力	175
三、 H_2O/CO	176
第四节 一氧化碳变换的工艺流程	177
一、中变流程	177
二、中变串低变流程	178
三、全低变流程	179
第五节 变换炉及操作控制要点	181
一、多段变换炉的工艺特征	181
二、变换炉的构造	185
三、变换炉的操作控制要点	186
第六节 变换工段的能量回收	188
一、变换工段的能量分析	188
二、降低能耗的方法	191
思考题、习题	192
第五章 原料气中二氧化碳的脱除	195
第一节 化学吸收法	195
一、本菲尔特法（改良热钾碱法）	195
二、MDEA 法简介	212
第二节 物理吸收法	215
一、碳酸丙烯酯法	215
二、低温甲醇洗涤法	220
第三节 脱碳方法的选择	224
思考题、习题	226
第六章 原料气的精制	228
第一节 铜氨液洗涤法	229
一、醋酸铜氨液的成分和作用	229
二、铜氨液吸收一氧化碳的基本原理	230
三、铜氨液吸收二氧化碳、氧和硫化氢	234
四、铜氨液吸收的工艺条件	236
五、铜氨液的再生	239

六、工艺流程	241
七、主要设备	243
八、铜洗塔的操作控制要点	247
九、铜氨液的制备	248
第二节 甲烷化法清除少量一氧化碳	250
一、基本原理	250
二、甲烷化催化剂	254
三、工艺条件	256
四、工艺流程	257
第三节 液氮洗涤法	259
一、基本原理	259
二、工艺流程	261
三、深冷脱除过量氮	263
思考题、习题	264
第七章 氨的合成	267
第一节 氨合成反应的基本原理	267
一、氨合成反应的热效应	267
二、氨合成反应的化学平衡	269
三、平衡氨含量及影响因素	270
四、氨合成反应机理与动力学方程式	274
五、影响反应速度的因素	276
六、内扩散对氨合成反应速度的影响	279
第二节 氨合成催化剂	280
一、催化剂的组成和作用	281
二、催化剂的还原和使用	284
第三节 氨合成工艺条件	289
一、压力	289
二、温度	290
三、空间速度	291
四、入塔气体组成	293
第四节 氨的分离及合成工艺流程	294
一、氨的分离	294
二、氨合成工艺流程	295

三、排放气的回收处理	301
第五节 氨合成塔	303
一、结构特点及基本要求	303
二、连续换热式氨合成塔	305
三、冷激式氨合成塔	314
四、氨合成塔主要工艺参数的定额设计	318
第六节 氨合成塔的操作控制要点	320
一、温度的控制	320
二、压力的控制	323
三、循环量的控制	324
四、氢氮比和惰性气体含量的控制	325
第七节 氨合成过程能量分析及余热回收	326
一、能量分析	326
二、热能回收方法	328
第八节 氨合成工段的物料衡算和能量衡算	331
一、氨合成塔物料衡算	331
二、氨合成塔出口气体温度的计算	332
三、氨合成工段的物料衡算	335
四、水冷器热量衡算	350
五、氨合成工段能耗计算	351
思考题、习题	355
第八章 合成氨生产综述	357
第一节 生产总流程	357
一、不同原料制氨的技术经济比较	357
二、两种原料的制氨工艺流程	359
第二节 能耗分析与节能	361
一、合成氨生产的理论能耗	361
二、合成氨生产的实际能耗	363
三、大型合成氨厂的节能措施	367
四、中小型合成氨厂的节能措施	369
五、“九五”期间合成氨节能重点目标	371
思考题	372
参考文献	372

绪 论

氮是植物营养的重要成分之一，大多数植物不能直接吸收存在于空气中的游离氮，只有当氮与其他元素化合以后，才能被植物吸收利用。将空气中的游离氮转变为化合态氮的过程称为“固定氮”。

20世纪初，开发成功了三种固定氮的方法：电弧法、氰氨法和合成氨法。其中合成氨法能耗最低。1913年工业上实现了氨的合成以后，合成氨法发展很快。30年代以后，合成氨法已成为固定氮的主要方法。

一、氨的性质和用途

(一) 氨的性质

氨在标准状态下是无色气体，比空气密度小，具有刺激性气味，会灼伤皮肤、眼睛，刺激呼吸器官粘膜。空气中氨质量分数在0.5%~1.0%时，就能使人在几分钟内窒息。

氨的相对分子质量为17.03，沸点(0.1013MPa) $-33.35\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，冰点 $-77.7\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，临界温度 $132.4\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，临界压力11.28MPa，液氨的密度(0.1013MPa, $-33.4\text{ }^{\circ}\text{C}$)为 $0.6818\text{kg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。标准状态下气氨的密度 $7.714\times 10^{-1}\text{kg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，摩尔体积 $22.08\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。液氨挥发性很强，气化热较大。

氨极易溶于水，可生产含氨15%~30%（质量）的商品氨水，氨溶解时放出大量的热。氨水溶液呈弱碱性，易挥发。

液氨或干燥的气氨对大部分材料没有腐蚀性，但在有水存在的条件下，对铜、银、锌等金属有腐蚀作用。

氨是一种可燃性物质，自燃点为 $630\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，一般较难点燃。

氨与空气或氧的混合物在一定范围内能够发生爆炸，常压、室温下的爆炸范围分别为15.5%~28%和13.5%~82%。

氨的化学性质较活泼，能与酸反应生成盐。如：与磷酸反应生成

磷酸铵；与硝酸反应生成硝酸铵；与二氧化碳反应生成氨基甲酸铵，脱水后成为尿素；与二氧化碳和水反应生成碳酸氢铵等等。

（二）氨的用途

氨主要用来制造化学肥料，也作为生产其他化工产品的原料。

除液氨本身可作为化学肥料外，农业上使用的所有氮肥、含氮混肥和复合肥，都以氨为原料。

基本化学工业中的硝酸、纯碱，含氮无机盐，有机化学工业中的含氮中间体，制药工业中的磺胺类药物、维生素、氨基酸，化纤和塑料工业中的己内酰胺、己二胺、甲苯二异氰酸酯、人造丝、丙烯腈、酚醛树脂等，都需要直接或间接以氨为原料。

氨还应用于国防工业和尖端技术中。制造三硝基甲苯、三硝基苯酚、硝化甘油、硝化纤维等多种炸药都消耗大量的氨。生产导弹、火箭的推进剂和氧化剂，同样也离不开氨。

氨还可以做冷冻、冷藏系统的制冷剂。

二、氨的发现与合成

氨是 1754 年普里斯特利 (Priestley) 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，副产焦炉气中除氢、甲烷等主要组分外，尚有少量氨可以回收，但因回收的氨量不能满足需要，促使人们研究将空气中的游离态氮转变成氨的方法。

1901 年，吕·查得利 (Le chatelier) 第一个提出氨的合成条件是高温、高压并采用适当的催化剂。随后，哈伯 (Haber) 和能斯特 (Nernst) 从化学热力学角度研究了高压下氨的合成和分解，并在一定压力下采用催化剂进行氨的合成试验。

1909 年，哈伯用铁催化剂，在 17.5~20.0MPa 和 500~600℃ 下，获得 6% 的氨。这一成就为氨合成走向工业化打下了基础。

即使在高温、高压条件下，氢氮混合气每次通过反应器也只是一小部分转化成为氨，为了提高原料利用率，哈伯提出氨生产工艺为：
(1) 采用循环方法；(2) 采用成品液氨蒸发实现离开反应器气体中氨

的冷凝分离；(3) 用离开反应器的热气体预热进入反应器的气体，以达到反应温度。在机械工程师伯希 (Bosch) 的协助下，1910 年建成了 $80\text{g} \cdot \text{h}^{-1}$ 的合成氨试验装置。1911 年，米塔希 (Mittasch) 研究成功了以铁为活性组分的氨合成催化剂，这种催化剂比镍催化剂价廉、易得、活性高且耐用，至今，铁催化剂仍在工业生产中广泛应用。1912 年，在德国奥堡巴登苯胺纯碱公司建成一套日产 30t 的合成氨装置。1917 年，另一座日产 90t 的合成氨装置也在德国洛伊纳建成投产。

合成氨方法的研究成功，不仅为获取化合态氮开辟了广阔的道路，而且也促进了许多科技领域（例如高压技术、低温技术、催化、特殊金属材料、固体燃料气化、烃类燃料的合理利用等）的发展。

三、合成氨生产的进展

第一次世界大战结束后，德国因战败而被迫把合成氨技术公开。一些国家在此基础上做了改进，出现了不同压力的合成方法：低压法 (10MPa)、中压法 (20~30MPa) 和高压法 (70~100MPa)。但大多数工厂采用中压法，所用原料主要是焦炭和焦炉气。

二次世界大战后，特别是 50 年代开始，随着世界人口不断增长，用于制造化学肥料和其他化工产品的氨量也在迅速增加。1992 年，世界合成氨产量为 112.16Mt，在化工产品中仅次于硫酸而居第二位，成为重要的支柱产业之一。

20 世纪 50 年代，由于天然气、石油资源大量开采，为合成氨提供了丰富的原料，促进了世界合成氨工业的迅速发展。以廉价的天然气、石脑油和重油来代替固体原料生产合成氨，从工程投资、能量消耗和生产成本来看具有显著的优越性。起初，各国将天然气作为原料。随着石脑油蒸汽转化催化剂的试制成功，缺乏天然气的国家开发了以石脑油为原料的生产方法。在重油部分氧化法成功以后，重油也成了合成氨工业的重要原料。几十年来，世界合成氨原料构成见表 0-1。

20 世纪 60 年代以后，开发了多种活性好的新型催化剂，能量的回收与利用更趋合理。大型化工程技术等方面的进展，促进了合成氨工业的高速度发展，引起了合成氨装置的重大变革，其主要内容包括以下几个方面。

表 0-1 世界合成氨原料构成/%

原 料	1929年	1939年	1953年	1965年	1971年	1975年	1980年	1985年	1990年
焦炭、煤	65.2	53.6	37.0	5.8	9.0	9.0	5.5	6.5	13.5
焦炉气	15.8	27.1	22.0	20.0					
天然气	—	1.3	26.0	44.2	60.0	62.0	71.5	71.0	77.0
石脑油	—	—	—	4.8	20.0	19.0	15.0	13.0	6.0
重油	—	—	—	9.2	4.5	5.0	7.5	8.5	3.0
其他	19.0	18.0	15.0	16.0	6.5	5.0	0.5	1.0	0.5
合计	100	100	100	100	100	100	100	100	100

(一) 单系列大型化

由于受高压设备制做的约束, 20 世纪 50 年代以前, 氨合成塔单塔最大生产能力为 $200\text{t} \cdot \text{d}^{-1}$, 60 年代初期也仅为 $400\text{t} \cdot \text{d}^{-1}$ 。因此, 对于规模大的氨厂, 就需要若干个平行的系列装置。若能提高单系列装置的生产能力, 就可以减少平行的系列数, 有利于提高经济效益。1966 年, 美国凯洛格 (Kellogg) 公司建成 $1000\text{t} \cdot \text{d}^{-1}$ 单系列合成氨装置, 实现了合成氨工业的一次重大突破。由于大型氨厂具有投资省、成本低、能量利用效率高、占地少、劳动生产率高的特点, 从 20 世纪 60 年代中期开始, 世界上新建的以气态和液态烃类为原料的大型氨厂, 大都采用单系列的大型装置。

但是, 大型的单系列合成氨装置要求保持长周期运行, 因此, 必须保证原料供应充足、稳定, 才能显示其经济上的优越性。当超过一定规模以后, 优越性则不十分明显。图 0-1 和图 0-2 为生产规模和工程

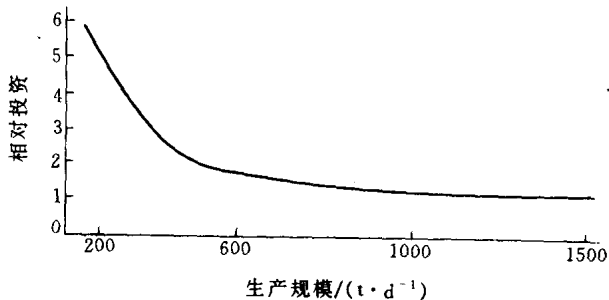


图 0-1 工程投资与生产规模的关系

投资、操作费用的关系。通常大型氨厂是指规模 $600\text{t} \cdot \text{d}^{-1}$ 以上的装置，目前世界上最大的合成氨装置规模为 $1800\text{t} \cdot \text{d}^{-1}$ 。

(二) 热能综合利用

合成氨为高能耗过程，20 世纪 60 年代以前，以天然气为原料的合成氨厂，每吨氨耗电 $1000\text{kW} \cdot \text{h}$ 左右。随着装置的大型化和蒸汽透平驱动的高压

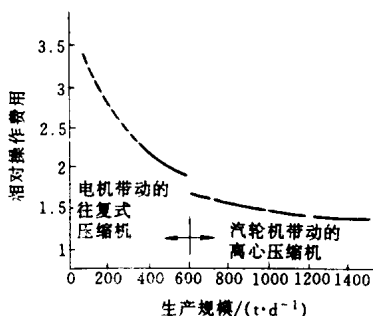


图 0-2 操作费用与生产规模的关系

离心式压缩机研制成功，在工艺设计中把生产产品和生产动力结合起来，利用系统余热生产高压蒸汽，经汽轮机驱动离心式压缩机泵，乏汽作为工艺蒸汽和加热介质，使能耗大大下降，每吨氨耗电仅 $6\text{kW} \cdot \text{h}$ 左右。

(三) 高度自动化

大型合成氨厂为单系列装置，设备都是单台，尺寸较大。20 世纪 60 年代，将全流程控制点的二次仪表全部集中于主控室显示并监视控制。进入 70 年代后，计算机技术应用于合成氨生产过程，操作控制上产生了飞跃。大型合成氨厂基本都采用集散控制系统（简称 DCS）。

DCS 是现代计算机技术、控制技术、数字通讯技术和荧光屏显示技术相结合的产物。在操作台上可以存取、显示多种数据和画面，包括带控制点的流程、全部过程变量、控制过程变量及参数的动态数值和趋势图，从而实现集中监视和集中操作。操作人员对于任一控制点、控制单元、生产设备、车间及全厂的运行情况进行随时和定时的观察，只要通过键盘操作调出相应画面，即可把所需的内容显示在荧光屏上，以便监视、控制和修改某些参数。这表明合成氨生产自动化技术进入了一个新的阶段，改变了几十年来合成氨生产控制的方式。

自从 1973 年中东石油危机以来，世界能源供应趋于紧张，天然气和石油价格不断上涨，使原料价格在合成氨成本中所占的比例迅速增大，生产成本不断上升。在这种情况下，有些合成氨厂倒闭，世界氨

肥产量出现了局部减少的局面。例如：1980年总氨产量为76.64Mt，而1981年下降至75.24Mt。此阶段中，世界各国合成氨发展的总趋势是节能降耗，各种节能型合成氨厂新设计相继问世，以天然气为原料的大型合成氨厂吨氨能耗由38.94GJ降至29GJ左右。除此之外，还提出了一整套可供老装置改造的各种节能措施。同时，着手研究以煤炭为原料的新技术，以逐步取代价格日涨的天然气和石油。

随着世界人民生活水平的提高，人均耗氨量由60年代的3.6kg增加到18.2kg，预计2000年将达到24.3kg，世界氨产量达到145.7Mt，因此，合成氨工业是有发展前途的工业之一。

四、我国合成氨工业发展的概况

我国合成氨工业于20世纪30年代起步，当时只有大连和南京两地建有氨厂，最高年产量50kt。全国解放前夕，因遭到不同程度的破坏，或原料短缺而停产。

新中国成立后，为了发展农业，国家十分重视发展氮肥工业，经过40多年的努力，已形成了遍布全国、大中小型氨厂并存的氮肥工业布局，1995年氨总产量为27.609Mt。

我国合成氨工业的发展是从建设中型氨厂开始的。50年代初，在恢复、扩建老厂的同时，从前苏联引进了三套以煤为原料的年产50kt的合成氨装置，1957年先后建成投产。1961年试制成功了高压往复式压缩机和氨合成塔，标志着我国具有自力更生发展合成氨的能力。于是，我国自行设计、制造、安装的年产50kt的中型氨厂陆续建成。60年代引进以天然气和重油为原料的年产100kt、50kt的合成氨装置各一套。至今，已建成50多座中型氨厂，1995年氨产量为5.22Mt。

1958年，为适应农业发展的迫切需要，发挥中央和地方两个积极性，提出了兴建小型氮肥厂的设想。采用含二氧化碳较多的合成氨原料气与氨直接反应制成碳酸氢铵，在净化氨合成原料气的同时，又可使二氧化碳得到充分利用。随后，著名化学家侯德榜直接领导科研人员进行研究，完整地提出了碳化法合成氨流程制碳酸氢铵工艺，经过近八年的探索、试点、攻关和技术改造，到1965年技术已日渐成熟。随后，在全国各地建设了一大批小型氮肥厂。