

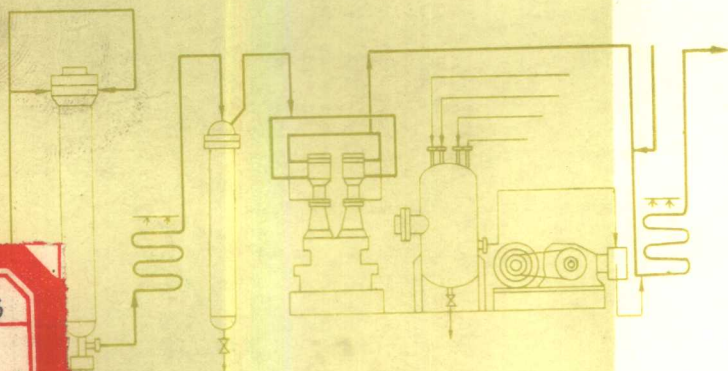
农业机械化丛书

小型合成氨厂生产新工艺

氨的合成

(修订本)

河南省巩县回郭镇公社化肥厂编



113.26
/2;2

石油化学工业出版社

中国化学工业百科全书

中国化学工业百科全书 化学工业卷

氮的合成

（第二版）

中国化学工业百科全书编审委员会编

中国化学工业百科全书
化学工业卷
氮的合成
第二版

中国化学工业百科全书编审委员会编



农业机械化丛书

小型合成氨厂生产新工艺

氨的合成

(修订本)

河南省巩县回郭镇公社化肥厂编

石油化学工业出版社

回郭镇公社化肥厂是河南省巩县回郭镇人民公社办的一个小型氮肥厂。该厂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，我们于一九七六年初出版了这套《小型合成氨厂生产新工艺》的小册子，共分为两个部分：第一部分为原料气的净化；第二部分为氨的合成。

本书为《小型合成氨厂生产新工艺》的第二部分——氨的合成(修订本)。书中介绍了氨合成的基本原理、氨合成触媒和分子筛、工艺流程、主要设备及操作管理等。

本书可供氮肥厂的工人和技术人员，以及厂办“七·二一”工人大学和中、高等化工院校师生参考。

农业机械化丛书

小型合成氨厂生产新工艺

氨 的 合 成

(修订本)

河南省巩县回郭镇公社化肥厂编

*

石油化学工业出版社出版

(北京和平里七区十六号楼)

石油化学工业出版社印刷

新华书店北京发行所发行

*

开本 $787 \times 1092^{1/32}$ 印张 $3^{7/16}$ 字数73千字 印数1-16,750

1978年7月北京第1版 1978年7月北京第1次印刷

书号15063·化290 定价0.26元

限国内发行

《农业机械化丛书》

出版说明

在全国人民高举毛主席的伟大旗帜，贯彻执行以华主席为首的党中央抓纲治国的战略决策，团结战斗的大好形势下，为了大力宣传毛主席关于“农业的根本出路在于机械化”的教导，普及农业机械化知识，提高农业机械化队伍的思想、技术水平，发挥亿万群众的积极性和创造性，大搞农业技术改革，加快农业机械化的步伐，以适应普及大寨县和一九八〇年基本上实现农业机械化的需要，中央和地方有关出版社联合出版这套《农业机械化丛书》。

《农业机械化丛书》包括耕作机械、农田基本建设机械、排灌机械、植物保护机械、运输机械、收获机械、农副产品加工机械、化肥、农药、塑料薄膜、林业机械、牧业机械、渔业机械、农村小型电站、半机械化农具、农用动力、农机培训、农机管理、农机修理、农机制造等二十类。可供在生产队、公社、县从事农业机械化工作的贫下中农、工人、干部、知识青年和技术人员参考。

本书属于《农业机械化丛书》化肥类。

目 录

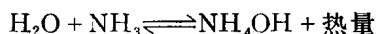
第一章 氨的物理化学性质	1
第二章 氨合成的基本原理	4
第一节 氨合成反应的特点.....	4
第二节 氨合成反应的化学平衡.....	5
第三节 氨合成反应的速度.....	7
第四节 工艺条件的选择.....	11
第三章 氨合成触媒	19
第一节 氨合成触媒的组成及其性能.....	19
第二节 触媒还原的原理.....	21
第三节 触媒的衰老和中毒.....	25
第四节 触媒的保护.....	26
第四章 分子筛	28
第一节 分子筛干燥的原理.....	28
第二节 分子筛的组成和物理化学性质.....	30
第三节 分子筛的再生.....	31
第五章 工艺流程与主要设备	33
第一节 工艺流程.....	33
第二节 主要设备.....	37
第六章 原始开车与触媒的更换	50
第一节 原始开车的步骤.....	50
第二节 触媒的升温还原.....	61
第三节 触媒的更换.....	67
第七章 正常生产的操作管理	72
第一节 生产控制要点.....	72

第二节 分子筛的使用和再生.....	78
第三节 开停车及操作管理.....	82
第四节 主要设备的操作、控制和管理.....	85
第八章 操作中不正常现象及事故处理.....	91
第九章 安全技术要点.....	98
附录 简单化工计算.....	101

第一章 氨的物理化学性质

在常温、常压下,氨是有刺激性臭味的无色气体,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³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, 水吸收气体中的大部分氨而使气体中氨含量降到很低。我们生产中就是利用氨的这种性质, 把合成后循环气中的气态氨用高压

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				
大气压	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	

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。

氨溶于水时放出热量，氨的水溶液称为氨水，其比重与沸点随着浓度的增加而下降（如表1-2），冰点亦随着浓度的变化而变化（如图1-1）。

表 1-2 不同浓度氨水的比重与沸点

NH ₃ %	密 度 20°/4℃	总氮量 克/升	沸 点 ℃	NH ₃ %	密 度 20°/4℃	总氮量 克/升	沸 点 ℃
1	0.9989	9.94	95.6	18	0.9295	167.31	51.7
2	0.9895	19.79	90.9	20	0.9229	184.58	47.5
4	0.9811	39.24	85.0	25	0.9075	226.88	37.2
6	0.9730	58.38	74.4	30	0.8920	267.60	28.0
8	0.9651	77.21	74.2	35	0.8820	310.70	19.8
10	0.9575	95.75	69.2	47.4			0.0
12	0.9501	114.01	65.0				
14	0.9430	132.02	60.3				
16	0.9362	149.79	55.9				

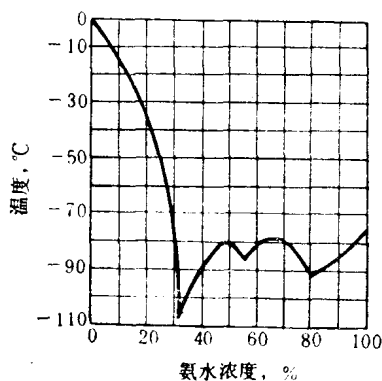
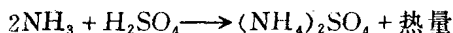


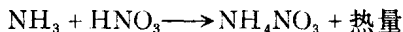
图 1-1 不同浓度氨水的冰点

氨与酸类直接作用生成各种铵盐。例如：

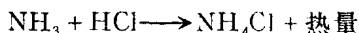
氨与硫酸作用生成硫酸铵：



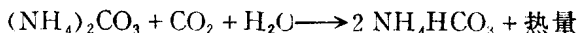
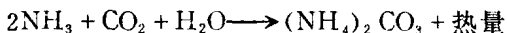
氨与硝酸作用生成硝酸铵：



氨与盐酸作用生成氯化铵：

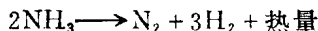


氨与二氧化碳、水作用，生成碳酸铵及碳酸氢铵：

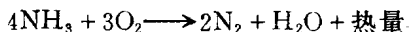


以上反应式即为生成各种氮肥的化学反应过程。

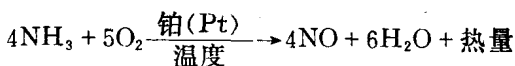
在一定的条件下，气态氨分解成氢和氮：



氨在空气中燃烧，呈黄绿色火焰，其化学反应如下：



若有触媒存在时，则进行如下反应：



这就是硝酸生产中制造NO的方法。

在有水存在时，氨对铜和铜的合金有较强的化学腐蚀作用。

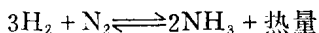
气氨与空气混合，当氨的浓度为13~27%，该混合气即具有爆炸性。

氨与硬水作用后，能很快与水中钙、镁离子反应生成白色沉淀析出，从而使水达到软化。

第二章 氨合成的基本原理

第一节 氨合成反应的特点

氨合成的化学反应式如下：



这个反应具有如下几个特点：

1. 这是一个可逆反应。即在氢和氮反应生成氨的同时，氨也分解成氢和氮，前者称为正反应，后者称为逆反应。

2. 这是一个放热反应。反应后的气体温度比反应前的温度高。经测定，氨合成释放的反应热与温度、压力有关。

3. 这是一个体积减少的反应。从反应式可以看出，由三份体积氢与一份体积的氮（共四份体积气体）合成后得到两份体积的氨，反应后体积减少了，即反应后物质体积只有反应前物质体积的一半。

4. 这是一个需要有触媒才能较快进行的反应。实验证明，在没有触媒存在的条件下，即使温度达到700~800℃和压力达到1000~2000大气压，反应仍然进行得极慢。

这种在有固体触媒存在下，气体之间进行化合获得气体产品的反应，叫做多相催化反应。触媒所以能够加快气体的反应速度，一般可解释为，由于固体触媒的存在，气体化合时所需的能量减少了，从而降低了反应的阻力。

但在有触媒存在下，需要维持触媒的活性温度和一定的操作压力，氢与氮才能迅速合成为氨。

第二节 氨合成反应的化学平衡

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 H_2 和 N_2 合成了多少氨，就有多少氨分解成 H_2 和 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^①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 2-1 可见, 温度愈低, 压力愈高, 平衡时氨含量愈高。

表 2-1 不同温度和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 ²					
℃	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

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 氨合成反应达到平衡时, 氨在混合气体中的百分含量, 称为氨的平衡产率。

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

不同氢氮比的平衡氨浓度如表2-2所示。

表 2-2 在500℃各种压力下不同氢氮比例时的平衡氨含量

$H_2:N_2$	平 衡 氨 含 量, 体 积 %	
	100大气压	300大气压
6:1	9.2	22.2
5:1	9.8	24.2
4:1	10.4	25.8
3:1	10.6	26.4
2:1	10.1	25.0
1:1	7.9	18.8

4. 惰性气体含量 混合气中含有象甲烷(CH_4)和氩气(Ar)等不参加氨合成反应的气体成份，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，在单位时间内要能够合成更多数量的氨，才具有现实意义。前面讨论的化学平衡问题，也必须在足够的反应速度的前提下，也才有实际意义。因此，研究氨的合成反应速度，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显得十分重要。

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催化反应。反应过程可归纳为如下几个步骤：

1. 氢氮分子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。

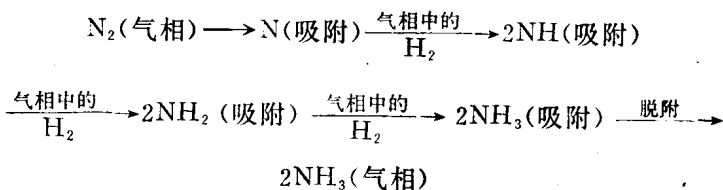
2. 氮分子被触媒表面（主要是内表面）吸附，将它分裂为两个氮原子，与触媒生成过渡性的氮化物，使氮分子结构产生了变化。这种吸附称为活性吸附。

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后转化为氨。

4. 氨从触媒的内外表面脱附。

5. 脱附的氨从触媒表面扩散到气体中去。

现将整个过程以反应方程式表示如下：



上述氮合成反应的历程还只是一般的。对一个具体的催化反应不在于了解其一般的过程，而主要是应深入认识每一个步骤，尤其是关键性步骤。

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，即在吸附过程中伴随有化学

反应发生。因此，一般影响化学反应速度的因素，对氨合成反应也有影响。

1. 温度 氨合成反应速度随着温度的升高而显著加快。一般来说，因为温度升高，使反应物分子的运动速度加快，分子与分子间的碰撞次数增加，同时分子化合时克服阻力的能量也增大，从而增加了反应物分子有效结合的机会。对于氨合成反应，温度升高，能增加吸附氮与氢的接触机会，加速了氮的活性吸附。

温度愈高，氨合成反应速度愈快，这就与氨合成反应平衡对温度的要求相矛盾了。事实上，一个化学反应达到平衡状态只是一种理想状态，真正达到平衡需要很长的时间。在较低温度下进行氨合成反应，虽然平衡产率较高，但反应速度过慢，达不到单位时间内多获得氨产量的目的。因此，不顾反应速度，单纯追求高的平衡产率，在工业上是没有什么实际意义的。在氨合成实际生产中，氢氮气在触媒层内停留的时间很短，一般气体混合物中所达到的氨浓度约为平衡浓度的50~70%。所以，氨合成的温度应该这样来选择：在这个温度下，反应速度最大，得到的氨最多。

但是，这个温度主要取决于触媒的活性，触媒性能不同，其活性温度也不同（见第四节工艺条件的选择）。

2. 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，氨合成反应加快。

3. 触媒 触媒活性高，可提高其吸附氮的能力，降低反应进行时的阻力。而触媒活性，除取决于触媒质量外，还与操作温度和气体成分等有关。当触媒质量好，操作温度稳定地控制在活性温度范围内，气体中对触媒有毒害的物质含

量低时，则触媒活性高。

4. 气体组成 提高气体中氮的分压，亦即提高气体中氮的浓度，就会有更多的氮分子扩散到触媒外表面，从而增加了触媒对氮的吸附速度，使氮合成反应速度加快。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，分压也增加。当总压一定时，气体中其他成分（如甲烷、氨等）含量少、氢氮比较低时，则氮的分压增加。

5. 扩散的影响 扩散的快慢与气体分子运动的速度和扩散路程上阻力的大小有关。在氮合成的催化反应中，气流速度相当大，在外表面上扩散阻力很小，所以外扩散很容易达到平衡。而内扩散是在触媒颗粒内部进行的，此时气体分子在内扩散时的阻力比外扩散时的大得多，需要达到平衡的时间就相应增长。因此，内扩散对反应速度的影响是相当明显的。

氨触媒是由很多细小的 α -Fe 晶体组成的，在这些晶体之间有许多孔道，这些孔道所形成的内表面要比触媒的外表面大得多，因此，可以认为，反应主要在内表面进行。为了加速反应速度，必须提高触媒内表面利用率。这些孔道越细

表 2-3 触媒颗粒大小与内扩散速度和反应速度的关系

触媒颗粒半径 毫 米	温 度 ℃	压 力 大 气 压	内扩散速度 克分子/秒	反应速度 克分子/秒
1.0	450	1.0	2.8×10^{-7}	1.5×10^{-9}
5.0	450	1.0	6.0×10^{-8}	8.0×10^{-8}
7.5	450	1.0	4.0×10^{-8}	1.2×10^{-7}
5.0	475	100.4	4.0×10^{-6}	3.5×10^{-6}
5.0	475	300.4	8.0×10^{-6}	2.0×10^{-5}