



高等学校试用教材

无机化工工艺学

(一)

合成氨

大连工学院等合编 陈五平 主编

化学工业出版社

高等学校试用教材

无机化工工艺学

(一)

合成氨

大连工学院等合编

陈五平 主编

化学工业出版社

本书是高等学校试用教材《无机化工工艺学》第一分册。按照教学大纲和学时安排,本分册主要讲述了化工基础理论在合成氨生产过程中的应用、合成氨制造的基本原理、主要生产方法、工艺流程、主要设备和工艺计算等。其内容结合了目前国内外合成氨生产的先进技术,并介绍了电算在合成氨工艺计算和装置计算上的应用。

本书可供高等学校无机化工专业作为试用教材,也可供有关人员学习参考。

高等学校试用教材

无机化工工艺学

(一)

合成氨

大连工学院等合编

陈五平 主编

*

化学工业出版社出版

(北京和平里七区十六号楼)

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 $850 \times 1168^{1/32}$ 印张 $12^{1/8}$ 插页1 字数320千字 印数1-10,150

1981年2月北京第1版 1981年2月北京第1次印刷

书号15063·3220 (K-237) 定价1.50元

前 言

本书是根据1978年二月化学工业部在上海召开的“化工专业教材编写工作会议”所制定的《无机化工工艺学》编写大纲编写的。

《无机化工工艺学》全书分为《合成氨》、《硫酸与硝酸》、《化学肥料》和《纯碱与烧碱》四个分册，作为高等学校无机化工专业的试用教材。讲授全书约需132个学时。

全书由大连工学院陈五平主编，上海化工学院施亚钧主审。

本分册绪论、一、七、九章及十章的前半部分由陈五平编写，二、四章和六及十章后半部分分别由大连工学院徐常滨、刘长厚编写，三、五、八章分别由河北工学院胡庆福、陈之川、任宝山编写。上海化工学院张成芳、南京化工学院姚虎卿参加了审稿。

本书经审、定稿会议反复讨论，作了必要的修改，力求在基本概念、基础理论和工艺计算方面有所加强，质量有所提高。但限于水平，书中还会有错误和不妥之处，希望师生和读者批评指正。

编者

一九七九年九月

目 录

绪论	1
一、氨的发现与合成	2
二、合成氨生产的进展	3
三、我国合成氨工业的概况	10
四、氨的性质和用途	11

第一篇 原料气的制取

第一章 烃类蒸汽转化	16
第一节 气态烃蒸汽转化的化学反应	16
第二节 甲烷蒸汽转化反应理论基础	18
一、甲烷蒸汽转化反应热力学	18
二、甲烷蒸汽转化反应动力学	25
三、转化过程的析碳与除碳	30
第三节 烃类蒸汽转化催化剂	41
一、催化剂的活性组分和助催化剂	42
二、镍催化剂的载体	43
三、镍催化剂的制备和还原	44
四、镍催化剂的中毒和再生	47
第四节 工业生产方法	48
一、转化过程的分段	48
二、工艺条件	50
三、工艺流程	57
四、主要设备	59
第五节 石脑油蒸汽转化	66
一、石脑油的性质	67
二、反应过程	87
三、防止石脑油析碳的方法	69

参考文献	70
第二章 重油部分氧化	71
第一节 重油气化基本原理	71
一、重油气化反应	71
二、重油气化的化学平衡	73
三、碳黑生成问题的热力学讨论	75
四、重油气化反应速度	76
第二节 重油气化工艺条件分析	77
一、温度	77
二、压力	78
三、氧油比	81
四、蒸汽油比	82
五、原料油中杂质的影响	83
第三节 工艺流程	85
一、激冷流程	85
二、废热锅炉流程	85
三、大型氨厂的激冷流程	87
第四节 主要设备	88
一、喷嘴	89
二、气化炉	92
参考文献	95
第三章 固体燃料气化	96
第一节 固体燃料气化的基本原理	96
一、化学平衡	96
二、反应速度	101
第二节 制取半水煤气的工业方法	103
一、半水煤气生产的特点	103
二、间歇式制半水煤气的工作循环	105
三、间歇式制半水煤气的工艺条件	107
四、间歇式气化过程的原料煤消耗和热能回收	111
五、间歇式气化的工艺流程	113
第三节 氧(或富氧空气)-蒸汽连续气化法	115
一、常压连续气化法	115

二、加压连续气化法	116
第四节 劣质煤的气化方法	118
一、沸腾层气化法	119
二、气流层气化法	119
参考文献	122

第二篇 原料气的净化

第四章 原料气的脱硫	123
第一节 干法脱硫	124
一、概述	124
二、氧化锌法	125
第二节 湿法脱硫	130
一、概述	130
二、氧化法催化剂的选择	131
三、蒽醌二磺酸钠法	133
第三节 脱硫方法的选择	140
参考文献	141
第五章 一氧化碳变换	142
第一节 一氧化碳变换的基本原理	142
一、变换反应的化学平衡	142
二、变换反应的动力学	144
第二节 变换催化剂	148
一、中变催化剂	148
二、低变催化剂	154
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	168
参考文献	170
第六章 原料气中二氧化碳的脱除	171
第一节 物理吸收法脱除二氧化碳	172
一、物理吸收法的一般性问题	172
二、碳酸丙烯酯法	175
三、低温甲醇洗涤法	177
第二节 化学吸收法脱除二氧化碳	189
一、热碳酸钾法脱除二氧化碳的发展过程	189
二、热碳酸钾法脱除二氧化碳的基本原理	190
三、热碳酸钾法的流程和工艺条件	197
四、吸收塔和再生塔	205
第三节 脱碳方法的选择	208
参考文献	211
第七章 少量一氧化碳的脱除	212
第一节 铜氨液吸收法	213
一、铜液的组成	213
二、铜氨液吸收一氧化碳的基本原理	217
三、铜液吸收二氧化碳、氧和硫化氢	221
四、铜洗操作条件	222
五、铜液的再生	224
六、工艺流程	227
第二节 甲烷化法	230
一、基本原理	231
二、甲烷化催化剂	235
三、工艺条件和流程	238
第三节 液氮洗涤法	240
一、基本原理	240
二、工艺流程	244
参考文献	248

第三篇 合成与综述

第八章 氨的合成	249
第一节 热力学基础	249
一、氨合成反应的化学平衡	249
二、氨合成反应的热效应	253
第二节 氨合成反应动力学	255
一、反应的机理和动力学方程式	255
二、内扩散对氨合成速度的影响	260
第三节 氨合成催化剂	262
一、化学组成和结构	262
二、催化剂的还原和使用	265
第四节 工艺参数的选择	267
一、温度	268
二、压力	270
三、空间速度	272
四、合成塔进口气体组成	273
第五节 氨的分离及合成流程	275
一、氨分离的方法	275
二、氨合成流程	276
第六节 氨合成塔	281
一、结构特点及基本要求	281
二、冷管式氨合成塔	282
三、冷激式氨合成塔	285
第七节 氨合成过程的热能分析及回收	287
一、热能分析	287
二、热能回收的方法	291
参考文献	292
第九章 合成氨生产综述	293
第一节 生产总流程	294
一、不同原料制氨的技术经济比较	294
二、生产总流程	295

三、工艺参数的影响	302
第二节 热能消耗及回收	304
一、生产合成氨的理论能耗	304
二、生产合成氨的实际能耗	307
三、大型装置的热能利用	308
四、进一步降低能耗的途径	311
第三节 离心压缩机和汽轮机在氨厂的应用	314
一、离心压缩机	314
二、汽轮机	318
第四节 合成氨厂的水处理	320
一、合成氨生产对水质的要求	320
二、循环冷却水的处理	323
三、脱盐水的处理	323
参考文献	326

第四篇 工艺计算

第十章 物料及热量衡算	327
第一节 物料衡算	327
一、基本问题	327
二、合成氨消耗定额的计算	329
三、工艺过程的计算	331
第二节 热量衡算	335
一、基本问题	335
二、工艺过程的计算	342
第三节 大型合成氨装置的计算	344
一、合成回路的物料平衡	344
二、低压部分物料计算和能量计算	356
三、合成回路的能量平衡	364
参考文献	376
附录 本书所用单位制的说明	377

绪 论

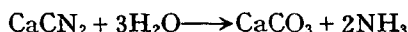
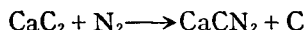
我们知道，空气中含有78%（体积）的氮。但是大多数植物不能直接吸收这种游离状态的氮，只有当氮与其它元素化合以后，才能为植物所利用。这种使空气中游离态氮转变成化合态氮的过程，称为“氮的固定”。

本世纪初，人们研究成功并在工业上实现了三种固定氮的方法：电弧法、氰氨法和合成氨法。尽管空气到处都有，而且取之不尽，但是这些固定氮的方法所需能量差别很大，如表1所示。

表 1 三种固定氮方法能量消耗，每吨N

方 法	能耗, GJ	备 注
电弧法	700	原料不同
氰氨法	153	
合成氨法	26.8~48.3	

由上表可知，电弧法固定氮消耗能量最多。虽然氰氨法可以得到氨：



同时也不像电弧法那样需要大量电能，但与合成氨法比较，生产出的氨很不经济。因此，从1913年工业上实现氨的合成以后，合成氨法发展很快，到三十年代已成为固定氮生产中的最主要方法。表2列出了几十年来合成氨产量增长情况。

所以，在论述合成氨生产原理与方法以前，有必要学习一下合成氨的发展史。

表 2 世界合成氨产量, 万吨N

肥料年度 ^①	1913/ 1914	1919/ 1920	1929/ 1930	1938/ 1939	1949/ 1950	1959/ 1960	1963/ 1964	1969/ 1970
产 量	0.4	9.7	90.4	209.8	365	1181.4	1817.4	3672.8

① 肥料年度, 从七月一日开始, 到第二年六月三十日为止。

一、氨的发现与合成

氨, 是在1754年由普里斯特利 (Priestly) 加热氯化铵和石灰时发现的。1784年, 伯托利 (C. L. Berthollet) 通过分析, 确定氨是由氮和氢组成的。其后, 人们便开始在试验室内直接合成氨的研究工作。虽然经历了一百多年漫长岁月, 但都未能成功。

到十九世纪末叶, 物理化学得到蓬勃发展, 建立了化学热力学、反应动力学的概念, 大力开展基础理论研究后, 才使氨的合成在正确的理论指导下进行。

1901年, 吕·查得利 (Le Chatelier) 第一个提出氨的合成条件是高压、高温, 并采用适当的催化剂。1904~1905年, 哈伯 (Haber) 研究氨的合成和分解, 并且计算了不同压力和温度下的氨平衡含量 (见表3)。

表 3 不同压力和温度的氨平衡含量, 体积%

温度, °C	300	500	700	900
压力, 1atm	2.2	0.13	0.02	0.007
100atm	52.1	10.4	2.14	0.68

1909年, 哈伯开始用钨作催化剂, 在175~200atm 和 500~600°C下进行合成, 得到 6 %NH₃。由于氢、氮混合气每次通过合成反应器只有一小部分反应, 为了提高原料的有效利用, 哈伯提出气体循环的方法, 将反应后的气体经冷却装置使氨冷凝分离, 剩余气体用循环压缩机补充压力后返回到反应器。1910年, 哈伯在机械工程师伯希 (Bosch) 的协助下, 建成 80g/h 的合成

氨试验装置。

1911年，米塔希（Mittasch）研究成功以铁为活性组分的合成氨催化剂。这种铁催化剂活性好，比钨催化剂价廉、易得，直到今天仍在工业生产中广泛采用。

因为工业生产需要硝酸，而硝酸可从氨氧化制得。所以德国就在哈伯试验的技术数据基础上，于1912年在奥堡（Oppau）建成一个日产30 t的合成氨装置，1913年开始运转，1914年满负荷生产。

合成氨法的研究成功，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学技术部门（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。

二、合成氨生产的进展

生产合成氨，首先必须制备氢、氮原料气。

氮气来源于空气。可以在低温下将空气液化、分离而得，或者在制氢过程中直接加入空气来解决。

氢气来源于水或含有烃类的各种燃料，它取决于用什么方法制取。最简便的方法是将水电解，但此法由于电能消耗大、成本高而受到限制。现在工业上普遍采用以焦炭、煤、天然气、重油等原料与水蒸汽作用的气化方法。

除电解水方法以外，不管用什么原料得到的氢、氮原料气中都含有硫化物、一氧化碳、二氧化碳等，而这些不纯物都是氨合成催化剂的毒物。因此，在把氢、氮原料气送去氨合成以前，需将这些杂质彻底除去。这样，合成氨的生产过程就包括三个主要步骤：

第一步是造气，即制备含有氢、氮的原料气。

第二步是净化，不论选择什么原料，用什么方法造气，都必须对原料气进行净化处理，以除去氢、氮以外的杂质。

第三步是压缩和合成，将纯净的氢、氮混合气压缩到高压，在铁催化剂与高温条件下合成为氨。

六十多年以来，合成氨的生产技术有了很大的进展，可归纳为如下三个阶段加以说明。

1. 第一阶段（一九一九年～一九四五年）

第一次世界大战结束，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，从而出现了不同压力（从100atm到1000atm）的合成方法：低压法、中压法和高压法。

这二十多年中，中压法是最广泛采用的一种方法（见表4），原料主要是焦炭和焦炉气（见表5）。

表 4 各种不同压力合成方法所占的比重

年 份 \ 方 法	低压法 (100atm)	中 压 法 (200~300atm)	高 压 法 (850~1000atm)	合 计
1929	5.6	67.6	26.8	100
1939	6.8	67.9	25.3	100

表 5 生产合成氨的各种原料所占百分比

年 份 \ 原 料	焦 炭	焦 炉 气	水(电解)	天然气	其 它	合 计
1929	65.2	15.8	17.8	—	1.2	100
1939	53.6	27.1	16.3	1.3	1.7	100

图1为以焦炭（或无烟煤）作原料的制氨示意流程。氢气是在煤气发生炉中加水蒸汽使焦炭（无烟煤）气化而得，氮气则以空气形式通入。原料气的净化是先经除尘、脱硫、CO变换、水洗脱除CO₂和铜液脱除少量CO。直到第二次世界大战末，在美国和欧洲大多采用这种流程，我国中、小型氨厂目前也大多采用这种流程。

焦炉气中约含氢50%左右和甲烷、乙烯等，二十年代以后，在欧洲和亚洲开始以焦炉气为原料，在低温下把各种烃类冷凝、

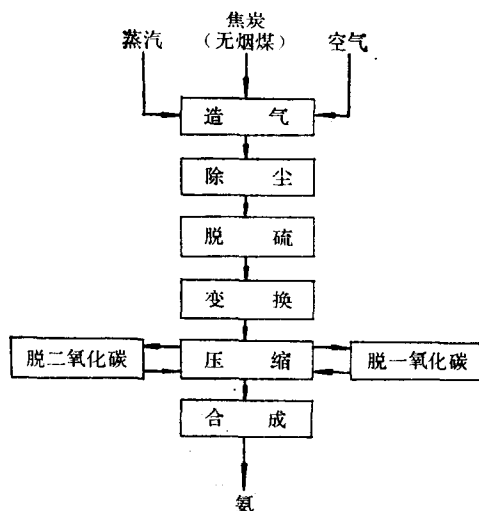


图 1 以焦炭（无烟煤）为原料的制氨流程

分离，再与纯氮混合而制得氢氮混合气。由于焦炉气中还含有焦油和硫等杂质，需在液化分离前预处理。从焦炉气制氨的流程如图 2 所示。

2. 第二阶段（一九四六年～六十年代初）

第二次世界大战结束后，随着合成氨需要量的增长以及石油工业的迅速发展，从五十年代开始，合成氨工业在原料构成上、在生产技术上都发生了重大的变化。

首先，在原料构成上，由于以气体、液体燃料为原料生产合成氨不论从工程投资、能量消耗、生产成本来看，都有着明显的优越性。因此，很快得到各国的重视。于是开始由固体燃料转移到以气体和液体燃料为主，其中天然气所占的比重不断上升。随着石脑油蒸汽转化催化剂试制成功，在这期间、缺乏天然气的国家发展了以石脑油为原料生产合成氨的方法。为了扩大原料范围，在重油部分氧化法制气成为成熟的工艺方法以后，比石脑油有着广泛来源的重油，也成为合成氨工业中新的原料。这一阶段国外

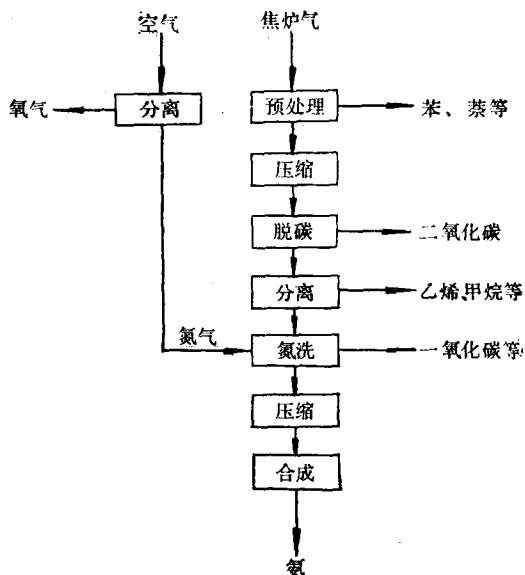


图 2 以焦炉气为原料的制氮流程

合成氨原料构成的变化如表 6 所示。

随着原料种类的显著变化，促进了原料气制备方法和气体净化技术的发展。

图 3、图 4 分别代表以天然气、重油为原料制氮的流程。

表 6 五十年代国外合成氨原料构成的变化

年份	焦炭、煤	焦炉气	天然气	炼厂气	石脑油	重油	水(电解)及其它	合计
1953	37	22	26	—	—	—	15	100
1959	40		31	19	—	5	5	100
1962	15.6	19.1	40.6	6.4	10.7		7.6	100

图 3 流程适用于天然气、炼厂气等气体燃料，稍加改进也可以用石脑油为原料。流程中使用了七、八种催化剂，这些不同类

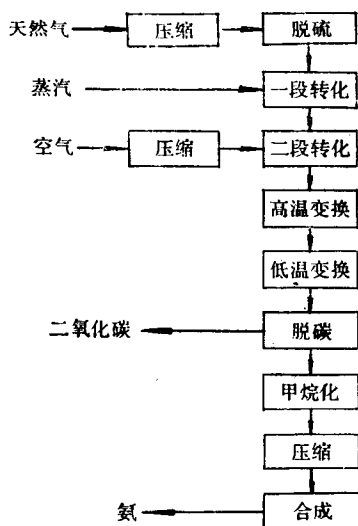


图 3 以天然气为原料的制氨流程

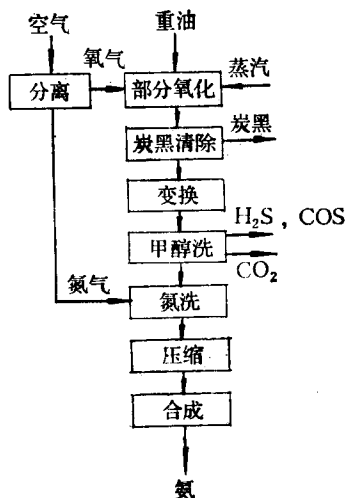


图 4 以重油为原料的制氨流程

型催化剂的应用，又要求有高净化度的气体净化技术配合。譬如：天然气先要经过钴钼加氢催化剂将有机硫转化成无机硫，然后用氧化锌脱硫剂把气体中硫含量脱除到0.5ppm以下，这样不仅保护了转化催化剂的正常使用，而且也易受硫毒害的低温变换催化剂应用提供了条件。经过低温变换后的原料气、CO含量降到0.3~0.4%，再通过高净化度的脱碳方法，使气体中残余CO₂低于0.1%，这样就有可能采用甲烷化催化剂将气体中残余的CO和CO₂降到5~10ppm。以重油为原料的制氨流程，虽然只采用变换、合成两种催化剂，但因部分氧化法气化需要有空气分离装置配合，氧气供造气，氮气用于净化。由于液氮洗涤过程对原料气有严格的要求，气体中CO₂要小于20ppm，采用一般的脱除CO₂方法是很难达到的，因此开发了像低温甲醇洗这些方法。甲醇不仅是CO₂的良好洗涤剂，而且也是除去硫化物的吸收剂。

3. 第三阶段（从六十年代初开始到现在）

六十年代开始以后，各国化肥施用水平又有提高，氨在工业