

小型氮肥厂生产

氨的合成

燃料化学工业出版社

毛 主 席 语 录

领导我們事业的核心力量是中国共产党。
指导我們思想的理論基础是馬克思列宁主义。

我国有七亿人口，工人阶级是领导阶级。
要充分發揮工人阶级在文化大革命中和一切工作中的领导作用。工人阶级也应当在斗争中不断提高自己的政治觉悟。

我們中华民族有同自己的敌人血战到底的气概，有在自力更生的基础上光复旧物的决心，有自立于世界民族之林的能力。

在生产斗争和科学实验范围内，人类总是不断发展的，自然界也总是不断发展的，永远不会停止在一个水平上。因此，人类总得不断地总结經驗，有所发现，有所发明，有所創造，有所前进。

目 录

第一章 氨合成原理和工艺条件的选择	1
一、氨合成原理	1
二、工艺条件的选择	5
第二章 氨合成触媒	10
一、触媒的成分和促进剂的作用	10
二、触媒还原的原理	11
三、触媒的衰老和中毒	13
第三章 工艺流程和主要设备	15
一、工艺流程简述	15
二、主要设备介绍	16
第四章 氨合成的操作管理及生产控制	28
一、开车前的准备工作	28
二、触媒的升温还原	35
三、正常生产控制	39
四、主要设备的操作管理	47
第五章 操作中不正常现象及事故的处理	56
一、触媒层温度下降	56
二、系统压力上升	57
三、系统压力差增高	58
四、触媒层同一平面上温度差过大	58
五、电加热器熔断	59
六、停电事故的处理	59

第六章 安全技术要点	61
一、防火.....	61
二、防爆.....	62
三、防毒.....	62

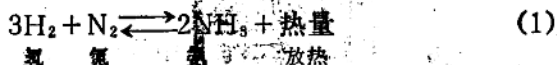
合成工序是将由铜洗工序送来的合格氮氢混合气（即精炼气，也称新鲜气或补充气）导入合成塔内，在 150 公斤/厘米²（表压）、450~500°C 温度下，利用不参与反应但能加快反应速度的触媒，使该混合气中的氢和氮化合成氨。然后，将含有氨的气体引出塔外，经过冷却，气体中的大部分氨即冷凝为液氨。分出液氨后的气体送回塔内循环使用。所得液氨，可根据需要制成氨水、碳化氨水、碳酸氢铵或硝酸铵等。

第一章 氨合成原理和工艺条件的选择

一、氨合成原理

（一）反应的平衡

氨合成反应式为



这个反应是可逆反应，也就是说，氢与氮可以化合为氨，同时氨又可以分解为氢与氮。反应开始时混合气体中氢与氮化合成氨的速度比氨分解成氢和氮的速度大，因而这时气体混合物中氨浓度逐渐增加。随着反应的进行，合成与分解的反应速度渐趋相等。如果不改变外界条件，则混合气中氨的含量不增不减，也就是说合成反应与分解反应的速度相等，这种状态，称为平衡状态。一切平衡都是相对的和暂时的，平衡状态只能在一定的条件下才能保持。

合成反应的化学平衡，也和其它化学反应平衡一样，是

随着反应条件（温度、压力、气体组成）的改变而改变的。反应条件改变以后，原来的平衡关系也改变了，并在新的反应条件下又建立起新的平衡关系。由于反应条件的改变，破坏了反应平衡，使得反应物或生成物的浓度发生变化过程，称为平衡的转移过程。在实际生产过程中，就是根据平衡转移原理，选择适宜的反应条件，以促使氨的合成反应向着生成氨的方向转移。

因此，下面再来讨论一下温度、压力、气体组成等条件。

1. 温度 氨的合成是一个放热反应，当反应温度升高，反应平衡便向着氨的分解方向移动；反之，降低温度，反应平衡向氨合成方向移动。

2. 压力 由式（1）可知，一个分子氮与三个分子氢作用得到二个分子氨，即氨合成反应是一个体积缩小的反应。因此，提高压力，对反应有利。

因此，从平衡观点出发，温度愈低，压力愈高，则反应趋向合成氨的方向移动。达到平衡时混合气中的氨含量达到最大值。表1与图1为混合气中氢氮比为3:1时，混合气中平衡氨含量与压力的关系。

（二）反应的速度

所谓氨的合成反应速度，是指单位时间内氮和氢合成为氨的数量多少。在工业生产中，不仅要求获得较高的氨含量，同时还要求有较快的反应速度，以便在单位时间内有较多的氮和氢合成为氨。氨合成反应的速度与温度、压力、气体组成和触媒等有关。

1. 温度 通常提高温度总是可使反应速度加快的。温

表 1 氢氮比=3:1时, 不同温度 and 不同压力下的
平衡浓度% (惰性气体=0)

温度 °C	压 力 公斤/厘米 ²						
	50	100	150	160	200	300	330
350	25.23	37.86			52.46	61.61	
370		32.46				56.21	58.49
380						53.50	55.82
390						50.83	53.16
400	15.27	25.37	32.83	34.13	38.82	48.18	50.52
410						45.53	47.92
420						43.04	45.36
430						40.57	42.86
440						38.18	40.44
450	9.15	16.40	22.32	23.40	27.40	35.87	38.09
460						33.66	35.83
470						31.54	33.66
480				18.43		29.52	31.57
490						27.61	29.59
500	5.56	10.51	14.87	15.68	18.81	25.80	27.71
510				14.47		24.09	25.92
520						22.48	24.24
530						20.97	22.65
540						19.55	21.16
550	3.45	6.82	9.91	10.50	12.82	18.23	19.76

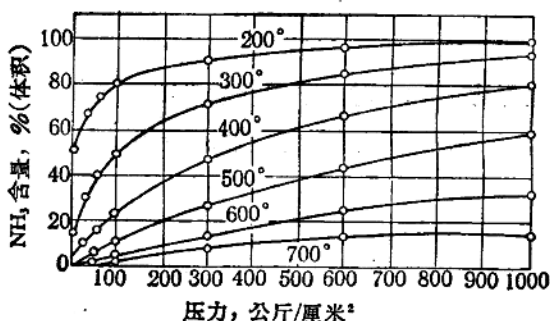


图 1 氢氮混合气中平衡氨含量与温度和压力的关系

度升高，能使反应物气体分子的运动加速，分子间碰撞的次数增加，分子运动的能量增大，从而增加了反应物分子有效结合的机会。

2. 压力 在较高压力下，可使一定空间内气体的密度增加，气体分子的间距缩短，从而增加了反应物分子间的碰撞机会而使反应加速。

3. 气体组成 从研究氨的合成机理中知道，氨合成反应的步骤是：气体中氢和氮与触媒表面接触，首先被触媒所吸附的是氮然后是氢，被吸附的氮与被吸附的氢或未被吸附的氢反应而生成氨。当氨含量远离平衡时，氨合成速度取决于氮的吸附速度，亦即与氮的浓度有关，所以，在氨的浓度较低时，可以适当提高混合气中氮的浓度，一般氢氮比维持在 2.8 : 1 左右；当氨的浓度增加接近于平衡时，氢氮比应接近 3 : 1。

4. 触媒 从上述可知，低温对平衡有利而对于反应速度不利，为了解决这个矛盾关系，可以采用一种能加快反应速度而本身又不起化学变化的物质——触媒。事实表明，在

氨的合成反应中，如果不用触媒，即使将反应温度提高到 $700\sim 800^{\circ}\text{C}$ ，压力达 1000公斤/厘米^2 以上，反应速度仍然很慢。

二、工艺条件的选择

决定合成氨的工艺条件的主要因素是气体组成、压力、空间速度和温度等。现分述如下：

(一) 气体组成

氨的合成反应，要求混合气中氢气和氮气的比值尽可能达到 $2.8\sim 3.2$ 。比值过高或过低（说明氢气或氮气过剩），都会使反应效率降低，直接影响氨的产率。

混合气中甲烷（ CH_4 ）与氩气（ Ar ）不参加氨合成反应，因此称作惰性气体。它们的存在，虽对触媒无损害，但是它们的量增多后，不仅相对地降低了氢和氮的浓度，而且浪费了压缩动力。因此，总是希望它们的量愈低愈好。在 150公斤/厘米^2 进行氨合成的小合成氨厂里，煤气化所得的原料气中一般惰性气体含量约在 $1\sim 2\%$ 。由于氢氮气在合成塔中不能一次合成，必须使气体在合成系统中循环，让氢气和氮气不断合成为氨。这样，惰性气体则留下来。又由于新鲜气不断地补充进来，致使循环气中的惰性气含量逐渐增加。为了降低循环气中惰性气体的含量，目前生产中采用放空循环气的办法；但是，在放空的同时氮氢也会随着损失一部分。如果只是从反应平衡出发而追求过低的惰性气体含量，则势必要加大放空量，从而促成氮氢气的损失增大，原料煤的消耗相应增加。因此，控制循环气中惰性气体含量过高或过低都是不适宜的。

循环气中惰性气体含量的控制，与操作压力、触媒活性和生产负荷有关。操作压力较高及触媒活性较好时，惰性气体含量高一些，也能获得较高的合成率。如操作压力较低，触媒活性较差，循环气中惰性气体含量就应该低一些。一般，当精炼后气体中惰性气体含量在1~2%时，控制循环气中惰性气体的含量在8~10%之间是比较适宜的。

另外，进合成塔气体中的氨含量增加会使反应平衡向左移动。因此，进塔气体氨含量愈低愈好，但是进口氨含量高低受氨冷凝温度等条件的限制，一般控制在2.0~2.5%之间。

(二) 压 力

增加压力对氨合成反应的平衡和速度都是有利的，但是压力越高，消耗的动力越大。以每生产1吨氨消耗3000标准米³的原料气计，这些气体从1大气压压缩到不同压力所需要的能量，如表2所示。

表2 不同合成压力下，压缩合成氨原料气的能量消耗

压力, 公斤/厘米 ²	100	200	300	600	1000
能量消耗, 度电/吨氨	607	704	750	841	976

从表2可以看出，当氨的合成压力从200公斤/厘米²提高到300公斤/厘米²，消耗于原料气压缩的能量仅约增加6%，而合成率就增长很多，相对地每吨氨的电耗反而降低。但是，压力较低，对设备制造和材料的要求较低，上马速度快，便于广泛采用。因此，年产3000吨合成氨厂采用了150公斤/厘米²。

(三) 空间速度

气体与触媒接触时间的长短，通常用空间速度来表示。空间速度简称为空速。它的意义是：在标准状况^①下，单位时间通过每立方米触媒的气体体积。其单位为标准米³气体/小时·米³触媒，习惯上简写为小时⁻¹。

在一定的条件下，空速增加，气体与触媒的接触时间减少，使出合成塔气体中氨含量降低；空速愈大，接触时间愈短，出塔气体中氨含量也就愈低。但必须知道，这只是问题的一方面，空速适当增大，在单位时间内气体的循环次数相应增加（就是通过合成塔的次数相应增多），即合成塔处理的气量相应增大。这时，增大的气量所多得的产量大于出塔气体中氨含量所减少的产量，所以生产能力反而有所提高。

当然，空速的增加决不是无限制的，增大空速受到以下几个因素限制：

1. 在生产过程中，合成塔触媒层的反应温度是依靠生成氨时放出的反应热来维持的。如以每公斤氨的生成热为745千卡计，则在不同的空间速度下，每立方米气体所放出的热量为：

空间速度, 小时 ⁻¹	10000	20000	40000
热量, 千卡	145.2	124.5	94

增大空间速度，不仅单位体积反应气体所放出的热量有所减少，而且出口气体所带出的热量也相应增多。这样，就不能维持触媒层的热量平衡，必然会使触媒层温度下降，达不到反应所需温度，从而造成产量下降。

① 标准状况系指温度为0℃及压力为760毫米水银柱时的状况。

2. 由于气体的流速加大,要将出塔气体中氨冷凝下来,就必须把水冷却器和氨冷却器的冷却面积加大。这一点,对已投入生产的系统来说,是很难作到的。

3. 空速增大,系统阻力也会增加,为了减少阻力,设备和管道均需相应放大。这对于投入生产的系统来说,也是困难的。

4. 由于空速增大,出塔气体中氨含量随之降低,气体中氨的分压必然也会下降,因而造成了从气体中分离出氨发生了困难。为了达到一定的分离效率,就需将出塔气体冷却到更低的温度,这就必须消耗较多的动力和冷冻能力,在经济上也不合算。

5. 增大了空速,即增大了循环气量,这时输送循环气的动力也会相应增加,从而造成生产成本的提高。

综合上所述可见,空间速度的增加,总有一定限制的。在150公斤/厘米²压力下进行氨合成的小型合成氨厂里,一般选取的空间速度为20000~35000小时⁻¹。

(四) 温 度

在合成塔内触媒层各点温度的高低对反应有很大影响。而温度的高低与触媒的活性温度^①、氨的浓度及空速有着直接的关系。不同的触媒具有不同的活性温度,即使同一种触媒在不同的使用时期,温度控制也有所不同:触媒活性良好或在触媒使用初期,温度可维持低一些;触媒活性差或在触媒使用后期,温度要高一些。工业生产上就要寻找一个最适宜温度,也就是反应速度最大、产率最高时的温度。而最适

① 触媒只有在一定的温度下才具有较高的活性。此温度称为触媒的活性温度。

宜温度与触媒活性、氨的浓度和反应压力有关。同一种触媒，在一定的空速和压力下，气体中氨的浓度低，最适宜温度高；氨的浓度高，最适宜温度低，合成塔内触媒层各点温度要全部与最适宜温度接近是比较困难的。一般的操作只是在某一段温度与最适宜温度接近。在气体中氨浓度低于8%时，触媒层温度以接近490~500°C为宜；氨浓度在8~10%时，温度应在480~490°C之内；氨浓度在10~12%时，温度应在460~480°C。

在触媒层内最高的温度简称热点温度。一般在氨的合成操作中，对于温度的控制，是以热点温度为主。热点温度与触媒的性质及使用时间长短有关：触媒活性比较好，使用时间比较短时，热点温度比较低，而且热点在触媒上层内；在生产后期（连续使用二年以后），热点温度比较高，而且往往移向触媒下层。

第二章 氨合成触媒

可以作氨合成触媒的物质很多，如铁、铂、锰、钨和铀等。工业上能采用的触媒必须满足活性高，不易中毒，价廉而且容易制造。所以，目前工业上都采用铁触媒。特别是在铁触媒中加入了三氧化二铝 (Al_2O_3) 和氧化钾 (K_2O) 等促进剂后，触媒活性和抗毒能力都有所增强。

一、触媒的成分和促进剂的作用

铁触媒还原以前，以铁的氧化物形态存在，其主要成分是三氧化二铁 (Fe_2O_3) 和氧化亚铁 (FeO)。此外，触媒中还加入各种促进剂。

氨合成触媒中普遍采用的促进剂有三氧化二铝 (Al_2O_3)、氧化钾 (K_2O) 和氧化钙 (CaO) 等。

触媒中铁晶体的颗粒小能获得较大的接触面积。触媒中加入三氧化二铝以后，还原时可以防止铁结晶的颗粒长大。因此，这样的触媒具有较高的活性。但加入三氧化二铝以后，会减慢触媒的还原速度，并使氢氮混合气在触媒表面上生成的氨不容易跑到气相中去。

触媒中加入氧化钾的目的，就是要减轻上述加入三氧化二铝的影响，因而提高了触媒的活性。但单独在触媒中加入氧化钾，却反而会使触媒活性下降。

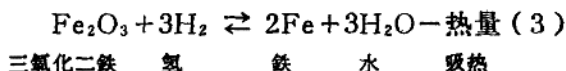
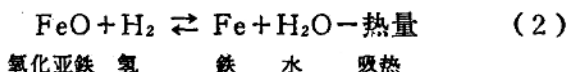
触媒中加入氧化钙的作用，是在制造时有利于三氧化二

铝在触媒中的均匀分布。因为熔融态的四氧化三铁，粘度大，流动性小，使三氧化二铝不易散布于其中，但在加入氧化钙后，该熔融液的粘度和熔点都有所降低，对三氧化二铝的均匀分布有利。而且，也可使触媒活性、抗毒性和热稳定性都有所提高。

综上所述，我们所采用的氨合成触媒是以铁的氧化物为主体，以少量的三氧化二铝、氧化钾和氧化钙作为促进剂。

二、触媒还原的原理

未还原的触媒中主要成分呈铁的氧化物形态，不能加速氨合成的反应速度，起触媒作用的是具有活性的金属铁。触媒的还原过程就是使铁的氧化物变成具有活性的金属铁的过程。因此触媒的还原也可叫“活化”，实际上是制造触媒的最后一个工序。在工业上最常用的还原方法是将制成的触媒装进合成塔内，通入氢氮混合气，使铁的氧化物被混合气体中的氢还原成为具有活性的金属铁。主要反应式为：



还原进行得好，金属铁内小孔多，接触面积增多，触媒活性就好。下面将还原的操作条件分别加以讨论（具体还原方法在第四章详述）。

1. 温度 上述还原反应是可逆的吸热反应，因此还原温度高，有利于反应向生成铁的方向移动。但在高温下，铁晶体中孔径增大的速度大于孔数的增长速度，总的表面积

略为减少，触媒的活性因而略有降低。所以进行触媒的还原时总是采用比较低的温度。但是，温度太低，反应进行得很慢，使还原时间拖得太长，甚至还原不完全。触媒还原的温度随触媒的种类而不同，一般触媒还原的适宜温度是通过活性试验，由制造厂提供的。

2. 空间速度 增加空速，单位时间内通过触媒的氢气量多，还原速度快。在还原反应中生成的水蒸汽会使还原好的金属铁又氧化为氧化铁，反复进行着氧化与还原，使触媒活性下降。气体中水蒸汽浓度的大小对还原影响很大：如果增加空间速度，则水蒸汽随气流带走得快，使还原后触媒颗粒小孔多，表面积大，活性好；但是，还原时空速的大小，受到合成塔电热器及循环压缩机的能力限制，如果空速过大，温度也难以维持。

3. 压力 增加还原压力，可使氢的浓度增加，因而加快还原反应的进行。但压力过高，部分已还原好的触媒会使氢氮气合成为氨。此时，生成的氨附盖在触媒表面上，妨碍氢分子进入触媒里面，使还原不能彻底；而且，生成的氨多，反应产生的热量多，温度不易控制。因此，还原应该在较低的压力下进行，但在还原后期，电热器能量不足时，可适当升高压力，利用反应热来提升触媒层温度。

4. 氢的含量 混合气中氢的含量越高，则还原反应进行得越快。因此，从加速还原反应着眼，氢的含量越高越好。由于反应过程中要不断地消耗氢，所以必须经常地向循环气中补充含氢量高的氢氮混合气。但这样做，造气系统要改变造气工艺条件，比较麻烦；而且在还原后期，由于需利用反应热来提升触媒层温度，所以氢的含量也不能过高。还原

时混合气中氢含量一般以维持在75%左右为宜。为了避免惰性气体对氢的稀释，应经常排放惰性气。

此外，为了除去还原反应中生成的水蒸汽，在还原期中氨冷凝器内应维持较低的温度，并随着还原时间增长，温度还应逐步降低。还原后期控制在 -20°C 左右，以使气体中水蒸汽冷凝下来。在还原初期，为使水分不致在氨冷凝器内冷凝，必须在循环气中加入一部分氨。

总的来说，还原的条件应该是较高的空间速度、较低的压力和适宜的温度。一般还原时温度在 $350\sim 520^{\circ}\text{C}$ 之间，压力在 $30\sim 50$ 公斤/厘米²，空速在 $6000\sim 20000$ 小时⁻¹。

三、触媒的衰老和中毒

触媒经过长期使用之后，其活性就会慢慢地下降，表现为合成率逐渐降低；触媒的“热点”逐渐移向触煤层下层，这时就必须更换触媒了。触媒活性降低的原因是衰老和中毒。一般，触媒衰老是由于长期处于高温状态而引起的，中毒则是气体中的毒物的影响。

1. 温度 触媒使用过程中，长期处于高温状态，使触媒逐渐衰老，活性下降。所以，耐热性较差的触媒，活性就容易降低；温度波动过大，或温度超过规定，都会使触媒过热，从而加速触媒的衰老。

2. 气体中的毒物 进入合成塔的气体，虽然经过精炼，但仍含有微量有毒的气体，使触媒活性逐渐降低。如果有毒的气体大量地进入触煤层，则触媒的活性和寿命将降低得很快。

使触媒中毒的毒物气体可分为两类：一类是暂时性中毒