



双加压流程碳酸氢铵生产

合 成

江苏省燃化局组织编写

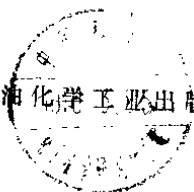
石油化学工业出版社

双加压流程碳酸氢铵生产

合 成

江苏省燃化局组织编写

石油化学工业出版社



内 容 提 要

这套书是在1969年出版的《小型氮肥厂生产》的基础上,以江苏省三千吨合成氨厂新版设计为依据重新编写的。全书侧重介绍“双加压流程碳酸氢铵生产”,并通过调查研究在内容上增添了近年来一些技术革新成果和实践经验,补充了有关的理论知识。全书共分造气、脱碳变换、压缩、碳化、精制、合成六个分册出版。

本书为这套书的第六分册,书中介绍了氨合成的基本原理、工艺条件的选择、工艺流程和主要设备构造、操作管理以及操作中不正常现象的判断等。

本书可作为新建小氮肥厂培训工人的教材,也可供生产厂的操作工人、管理干部、车间技术人员参考。

这套书由江苏省燃化局组织编写,其中的“造气”“精制”分册由泰兴县化肥厂执笔;“脱碳变换”“合成”分册由高邮县化肥厂执笔;“压缩”“碳化”分册由无锡县化肥厂执笔;全书由泰兴县化肥厂统一整理;最后由南京化工学院无机物工艺教研组审订。在编写过程中,江苏省、浙江省、上海市有关化肥厂均提供了不少宝贵意见。

双加压流程碳酸氢铵生产

合 成

江苏省燃化局组织编写

*

石油化学工业出版社 出版
(北京安定门外和平北路16号)

七二一九工厂印刷

新华书店北京发行所 发行

*

开本787×1092¹/₃₂ 印张 3

字数 65 千字 印数 1—18,050

1976年5月第1版 1976年5月第1次印刷

书号15063·化182 定价 0.23 元

(根据原燃料化学工业出版社纸型重印)

目 录

第一章	氨合成原理和工艺条件的选择	1
第一节	氨的物理化学性质	1
第二节	氨的合成反应、反应平衡与反应速度	2
第三节	工艺条件的选择	8
第四节	氨合成触媒	13
第二章	工艺流程和主要设备	17
第一节	工艺流程	17
第二节	主要设备的结构及作用	19
第三章	合成系统的生产操作	31
第一节	合成系统原始开车	31
第二节	正常操作控制	50
第三节	合成系统正常开停车	62
第四节	操作中不正常情况的判断及其处理办法	66
第五节	触媒的钝化	76
第四章	冰机操作	80
第一节	冰机的操作原理	80
第二节	冰机系统的流程及主要设备	81
第三节	冰机的生产操作	85

第一章 氨合成原理和工艺条件的选择

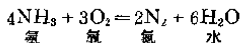
氨合成系统的主要任务，是在适当的温度、压力和有触媒存在的条件下，将经过一系列处理和精制的合格的氢、氮混合气，最终合成为氨。同时，将所合成的氨，送往碳化系统加工，制取小型氮肥厂的最终产品——碳酸氢铵。

第一节 氨的物理化学性质

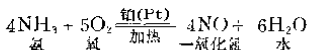
在常温常压下，氨是有刺激性臭味的无色气体。若以空气的比重为1，则氨的比重为0.5971。在温度为0℃及压力为760毫米汞柱时，1米³气氨重0.77公斤。若将气氨在大气压下冷至-33.4℃，即变成液氨〔液氨比重为0.618（水为1）〕；再继续冷却到-77.3℃时，则凝固成略带臭味的无色结晶。气氨被加热到+132.4℃以上时，在任何压力下也不会变成液体状态，这个温度（+132.4℃），称为氨的临界温度。

氨极易溶于水，在常温常压下，1升水大约可溶解600升氨，氨溶于水时放出热量，水溶液称为氨水。液氨的挥发性很强，在挥发为气氨时要吸收大量热，故常用作冷冻剂。

氨在空气中燃烧呈黄色火焰，其化学反应如下：



有触媒存在时，氧化过程按下式进行：

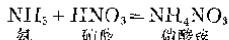


33070

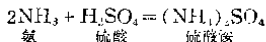
这就是硝酸生产中一氧化氮的制造过程。

氨与酸类作用生成铵盐。例如：

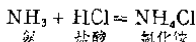
氨与硝酸作用，则生成硝酸铵



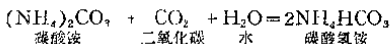
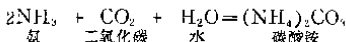
与硫酸作用，则生成硫酸铵



与盐酸作用时，则生成氯化铵



与二氧化碳和水作用时，则生成碳酸铵及碳酸氢铵



以上氨与酸类作用生成的铵盐，及氨的水溶液，都是很好的化学肥料。

有水存在时，氨对铜和铜的合金有较强的化学腐蚀作用，生成铜氨络合物。

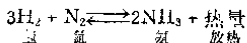
氨与空气混合，当氨的浓度为13~27%时，遇明火或高温，能发生爆炸。

第二节 氨的合成反应、反应平衡与反应速度

一、氨的合成反应

氨是由一份氮和三份氢化合而成的。

氨合成反应式为：



在常温常压下,氢与氮的反应几乎是不可能的。如果温度提高到900℃以上,压力达4000大气压以上,反应将较快地进行。但这样高的温度和压力,在工业上是没有实用意义的。所以,通常都加一种叫做“触媒”^①的物质,促使氢与氮的化合反应。在有触媒存在下,维持触媒的活性温度和一定的操作压力,氢与氮即能按上面反应式迅速反应,合成为氨。

合成反应是一个可逆的、放热的和体积缩小的化学反应。所谓可逆反应,就是在反应过程中,同时产生反应的正逆过程,即一方面氢与氮合成为氨,另一方面氨又分解为氢和氮。

二、反应平衡

合成反应开始时,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,混合气中氨量不断增加,逆向反应速度会逐渐加快,而正向反应的速度就逐渐减慢。当正、逆两反应的速度达到相等时,氢、氮气和氨的含量均保持不变,即称为反应平衡。

当反应平衡建立以后,作用物与生成物的浓度都不再发生变化。此时,从表面上看来,似乎反应已经停止,但实际上反应仍在不断进行,只是在同一时间内,由氢与氮合成了多少氨,就有多少氨分解成氢和氮,而将反应在继续进行的事实掩盖了。故化学反应的平衡,也称为动平衡。

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。

^① 能加快化学反应速度而本身又不起化学变化的物质叫触媒。

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，使得作用物或生成物的浓度发生变化的过程，称为平衡的转移过程。在实际生产过程中，就是根据平衡转移的原理，选择适宜的反应条件，以促使氮的合成反应向着生成氨的方向转移。

下面进一步讨论一下，如何根据平衡转移原理，来改变合成反应条件，以促使反应向我们所希望的方向转移。

1. 作用物和生成物的浓度 根据质量作用定律的原理，要使氮氢气体不断合成氨，就必须增加氢和氮在混合气体中的含量；同时，应不断地将反应所生成的氨移走。在实际生产过程中，就是根据这个原理进行操作的。先使氢、氮混合气体进入合成塔，通过反应，生成了若干数量的氨以后，就将反应后含有氨的混合气体从合成塔内引出来，进行冷凝分离，使生成的氨从该混合气体中分离出来。然后再向混合气体中补充一部分新鲜的氢气和氮气。这样，一面补充参加反应的物质，一面除去反应的生成物，就可以使反应向着生成氨的方面不断进行。

2. 反应温度 合成反应是一个放热反应。因此，按照平衡转移原理，当反应温度升高时，反应平衡便向着氮的分解方向移动。换句话说，在较低的温度下进行氮的合成反应，将使反应进行得比较完全；而在较高的温度下反应，不利于氨的合成。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。

① 平衡产率——反应达到平衡时，氮在混合气体中的百分含量称为氮的平衡产率。又称平衡氮含量或平衡氮产率。

3. 压力 氨的合成反应是一个体积缩小的反应。按照平衡转移的原理, 当压力增高时, 反应平衡向合成氨的方向移动, 氨的平衡产率就高。因此, 提高操作压力, 对氨的合成反应是有利的。

表1与图1表明了当氢氮比为3:1时, 混合气中平衡氨含量与温度、压力的关系。可以看出, 温度愈低, 压力愈高, 平衡时混合气体中的氨含量愈高。

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

温度 ℃	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						45.58	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

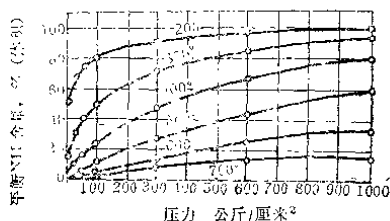


图 1 氮氢混合气中平衡氨含量与温度和压力的关系

三、反 应 速 度

在单位时间内，由氮、氢气合成为氨的数量，称为合成反应速度。

在工业生产中，要求获得较高的平衡氨产率，但更重要的是要求有较快的反应速度，以便在单位时间内合成较多的氨。氨合成的反应速度与温度、压力、气体组成和触媒的活性^①等有关。

1. 温度 大多数化学反应速度，均随着温度的升高而加快。氨的合成反应速度也是如此。这是因为化学反应的进行，一方面有待于各种分子的碰撞；另一方面有待于化合时阻力的克服。温度升高使分子的运动加速，分子间碰撞的次数增加，同时又使化合时分子克服阻力的能力增大，从而增加了分子有效结合的机会。

因此，对于反应速度来说，要求温度愈高愈好。但是，这显然与前面谈到的反应平衡对温度的要求相矛盾。在实际

① 加速反应的能力称为触媒的活性。

生产中，温度的选择是受触媒的活性限制的（详细见工艺条件的选择一节）。

2. 压力 在较高的压力下，气体的密度增加，气体分子之间的距离缩短，从而增加了作用物分子间的碰撞机会而使反应加速。

3. 触媒 合成氨的反应，是在适当的温度、压力和触媒存在的条件下进行的。触媒的存在，使反应能在较低的温度下，加快合成反应速度。如果没有触媒，即使将反应温度提高到 $700\sim 800^{\circ}\text{C}$ ，压力达 $1000\sim 2000$ 公斤/厘米²时，反应速度仍然很慢。所以，由氢、氮合成为氨，必须使用触媒。

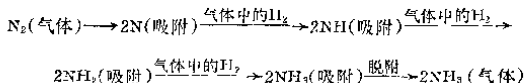
4. 气体组成 从研究氨的合成机理中知道，当氨含量远离平衡时，氨的合成速度取决于氮的吸附速度，亦即与氮的浓度有关。所以，可以适当提高混合气中氮的浓度，以加快反应速度。但当反应达到平衡时，氢与氮的比例就应该接近于3:1。氮合成时，一般都距离平衡较远，所以常采用氢、氮比例，为2.8:1左右。

氨合成的机理 气体在触媒上的反应步骤，与其它任何多相化学反应一样，由下列五步组成：

- (1) 气态的反应物质移至触媒表面；
- (2) 它们被触媒表面吸附；
- (3) 在触媒表面上起化学反应；
- (4) 反应生成物质在表面脱吸；
- (5) 反应生成物质由触媒表面回到气相中去。

上述各步骤中，可能某一步其反应速度较之其余各步慢得多，此时，这一步就决定了整个反应的速度。对合成氨反应来说是由哪一步决定呢？历来的说法很多，但到目前为止，已经肯定认为氨合成速度

的控制步骤是氮的活性吸附。这一步骤的反应机理为：



综上所述，可以得出氨合成反应条件的简单结论：

1. 压力愈高，愈有利于氨的合成。
2. 需要选择一个适当的反应温度，使既有利于反应平衡又有利于反应速度。
- 3 必须选用一种氨合成触媒，以加快反应速度。并且在所用的氢氮混合气中，不能含有对触媒有毒害作用的杂质。
4. 混合气中氮和氢的含量越大，越有利于合成反应。因此，补充气体中惰性气的含量越少越好；反应生成的氨要及时从混合气中分离出去；并且应不断地补充新鲜的氢、氮气体。

第三节 工艺条件的选择

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

一、温 度

实际生产中，氨合成反应的温度，取决于触媒的活性温度^①。不同的触媒具有不同的活性温度。同一种触媒，在不同的使用时期，温度要求也有所不同。例如，触媒在使用初

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。

期活性较强，反应温度就可以维持低一些；触媒使用后期活性减弱，则反应温度就需维持高一些。此外，反应温度还与压力、空间速度等有关。在压力高、空速大的情况下，反应温度就需维持高些；反之就应维持低些。这可从图 2 看出。因此，氨合成的反应温度应根据具体情况来决定。使用 A₆ 型触媒时，在使用初期活性强，当空间速度为 30000 标准米³/米³触媒·小时左右和 150 公斤/厘米² 压力的负荷下，反应温度一般维持在 470~480℃ 之间；触媒使用后期，活性减弱，在同样的负荷下，必须根据情况适当提高反应温度，一般为 480~500℃ 之间，使用末期，可提高到 520℃ 左右。

上面所说的反应温度，是指热点温度而言。所谓“热点”，就是在反应过程中，触媒层中温度最高的那一点。

在实际生产中，触媒层每一部位的温度是不相同的。如何正确地分布整个触媒层的温度，是维持反应温度在最适宜条件下的重要关键，而热点所处的位置，又是温度分布是否合理的具体标志。通常设计的触媒筐，都使热点在触媒层的中上部，热点以下的温度，顺气体流向逐步降低。这是因为虽然在高温下氨的平衡值较低，但因刚进入触媒层的混合气中氨含量低，距离平衡氨值尚很远，故宜维持较高的反应温度，以加快合成反应速度。而当气体自上而下经过触媒层，逐渐

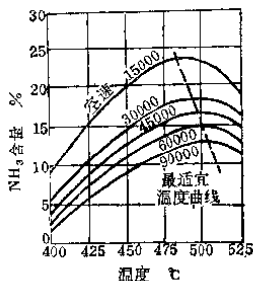


图 2 氨产率与温度、空间速度的关系

有氨生成而氨含量增加时,如不相应降低触媒层温度,由于与氨平衡值逐渐接近,将减慢氨的合成速度。故操作中应维持热点以下的温度逐渐降低,以进一步促进氨的合成,并避免在较高的温度下,氨的分解反应加快,影响总的合成效率。

随着触媒使用期的增长,触媒活性会逐渐减退,热点位置也会随着往下移动,因而合成效率也就逐渐降低。如果触媒活性严重衰退时,就应考虑更换新的触媒了。

整个触媒层的温度都必须维持在触媒活性范围内。因为如果某一部位的温度低于活性温度,则这一部位的触媒作用就不能充分发挥;如果某一部位的触媒温度过高,则又可能引起触媒过热而失去活性。因此,整个触媒层的温度都应严加控制,这是我们操作的中心。

二、压 力

增加压力,对合成反应的平衡和速度都是有利的。因此,压力提高后,就能使单位时间内氨产量增加。常用的有高压(700~1000 公斤/厘米²)、中压(300~500 公斤/厘米²)和低压(150公斤/厘米²)三种。压力高有好处,但也有不好的一面。例如,对设备的材质、强度、精度要求高,制造困难,因此成本高、投资大。目前,年产3000吨合成氨厂采用低压合成法,其操作压力为150公斤/厘米²。

三、空 间 速 度

氨合成率的高低,不仅与温度、压力有关,而且和气体与触媒接触时间的长短也有很大关系。

气体与触媒接触时间的长短,通常用空间速度来表示。空间速度简称空速。所谓空间速度,就是在单位时间内,每

单位体积的触媒所通过的气体体积数(在标准状况下^①)。其单位为标准米³/米³触媒·小时,简写为米³/米³·时。在单位时间内,每单位体积触媒所生成氨的数量,称为触媒的生产能力。它的单位是公斤/米³触媒·小时。

在一定的温度与压力下,增大空速,气体与触媒接触时间会缩短,从合成塔出来的气体中氨含量(通称氨产率)就降低。空速愈大,接触时间愈短,氨产率也就愈低。这样看来,提高空速似乎对生产不利,但实际上却不尽然。因为触媒的生产能力,是与空速和氨合成净值^②的乘积成正比的。即空速增大,增加的气量所多得的产量,大于因氨产率降低所减少的产量,所以生产能力反而提高。

但是,空速的增加决不是无限制的,增大空速要受到以下几个因素限制,

1. 在生产过程中,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。增大空速,不仅单位体积内所放出的热量有所减少,而且出口气体所带走的热量相应增多。所以,空速过大,就不能维持触媒层的热量平衡,也就无法维持生产。

2. 空速过大,要将出塔气体中的氨分离下来,就必须把水冷却器和氨冷器的冷却面积加大。这一点,对于已投入生产的系统来说,是很难作到的。

3. 空速增大,气体流速加快,系统的阻力增大;同时,为了分离出塔气体中的氨,冷冻量也加大。所以,循环机和冻机的负荷加重,动力消耗随空速的增大而增加。

① 标准状况是指温度为0℃及压力为760毫米水银柱时的状况。

② 气体从触媒层通过一次所生成的氨的数量。即出塔气体中氨百分含量,减去进塔气体中氨百分含量,其差值称为氨净值。

4. 空速增大到一定程度后，触媒的生产能力，随空速增大而提高的作用减小，如再增大空速，等于浪费动力。

综合上述情况可知，空速的增加，应有一定的限度。在150公斤/厘米²压力下进行氨合成时，一般选取的空间速度为20000~35000米³/米³·时。

四、气 体 组 成

1. 氢氮比例 要使混合气中的氢、氮气体，能够不断地合成为氨，就必须保持混合气中有适宜的氢、氮比例。

从氨的合成反应式可以看出，要使氢、氮气体合成为氨，氢气与氮气需按3:1的数量消耗。从反应速度的角度来考虑，在非平衡情况下，混合气中氢、氮比略小于3:1时，可以加快反应速度；同时，氢在液氨中的溶解损失大于氮。因此，进合成系统的精炼气（补充气也称新鲜气）中，氢、氮比例应维持在3:1左右；而合成系统中的混合气（循环气）中，控制氢、氮比在2.8:1左右为宜。

2. 惰性气含量 混合气中的甲烷(CH₄)与氩气(Ar)等，不参加氨合成反应，因此称作惰性气体。它们的存在，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，总是希望它们的含量愈低愈好。在150公斤/厘米²压力下进行氨合成的小型氮肥厂里，一般原料气中惰性气含量约在1~2%。由于氢、氮气在合成塔内不能一次全部反应，需在系统内进行循环，称作循环气。随着反应的不断进行，氢、氮气合成为氨而离去，惰性气则留下。又由于新鲜气不断地补充到循环气中来，这样，循环气中的惰性气含量将越积越多。为了降低循环气中惰性气的含量，目前生产中采用将循环气部分放空的办法。但是在放空的同时，氢、氮气也会损

失一部分。如果只是从反应平衡出发而追求过低的惰性气含量，则势必要加大放空量，从而使氢、氮气的损失增大，原料煤的消耗相应增加。因此，必须适当控制循环气中的惰性气含量。

循环气中惰性气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，惰性气含量高一些，也能获得较高的合成率；如果操作压力较低，触媒活性较差，则循环气中惰性气含量就应该低一些。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含量在10~15%之间比较适宜。

3. 进塔氮含量 进合成塔气体中氮含量增加，使氮净值降低，合成生产能力减小。因此，进塔气体中氮含量愈低愈好。但是，进塔氮含量的高低，受氮冷温度等条件的限制，一般控制在2.5%以下。

第四节 氨合成触媒

可作为氨合成触媒的物质很多，如铁、铂、钨和铀等。工业上能采用的触媒，必须满足活性高、不易中毒、价格低廉而且容易制造的要求。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^①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

① 本身没有触媒的性质，但加入触媒中能使原有的触媒活性显著增加的物质，称为促进剂。