

合成氨厂工人读物

氨的合成 工艺与操作

上海吴泾化工厂 编



燃料化学工业出版社

81.14
115.1

合成氨厂工人读物

氨的合成工艺与操作

上海吴泾化工厂 编

34197/05

机械工业出版社

本书是“合成氨厂工人读物”的氨合成部分。书中叙述了氨合成过程的原理、工艺流程、设备、操作管理、安全技术。其中对工艺流程及设备作了较全面的介绍，并作了比较。操作部分叙述得较细。此外，对事故的处理，设备的维护检修也作了介绍。

本书可作为合成氨厂工人读物，亦可供技术人员和大专院校化工专业师生参考。

本书由上海吴泾化工厂肖任坚同志编写。编成后部分内容经冯元琦同志审阅。

合成氨厂工人读物
氨的合成工艺与操作
(只限国内发行)

上海吴泾化工厂 编
燃料化学工业出版社 出版

(北京安定门外和平北路 16 号)

燃料化学工业出版社印刷二厂 印刷
新华书店北京发行所 发行

* * *

开本 787×1092 ¹ / ₃₂	印张 10 ¹ / ₂
字数 230 千字	印数 1—15,300
1974 年 9 月第 1 版	1974 年 9 月第 1 次印刷

* * *

书号 15063·内 627(化-175) 定价 0.72 元

毛主席语录

**鼓足干劲，力争上游，多快好省
地建设社会主义。**

**中国人民有志气，有能力，一定
要在不久的将来，赶上和超过世界先
进水平。**

目 录

绪言	1
一、氨的物理化学性质	1
二、氨的重要用途及在国民经济中的重要性	4
三、氨合成的方法	5
第一章 氨合成过程的理论	10
一、氨合成反应的特点	10
二、反应的平衡和速度	11
(一) 反应的平衡	11
(二) 反应的速度	15
三、生产条件的选择	21
(一) 空间速度	21
(二) 合成压力	27
(三) 触媒层温度	28
(四) 气体的组成	30
四、氨的冷凝分离与气体循环	34
五、氨合成的触媒	38
(一) 触媒在还原前的化学组成及其对活性的影响	38
(二) 触媒的还原	41
(三) 触媒的中毒和衰老	44
(四) 触媒的保护	46
第二章 合成系统的工艺流程和设备	50
一、工艺流程	50
(一) 常见之合成系统工艺流程	53

(二) 采用透平循环机之合成系统工艺流程	57
(三) 两次合成之合成系统工艺流程	58
(四) 带精制塔之合成系统工艺流程	58
(五) 副产蒸汽之合成系统工艺流程(一)	59
(六) 副产蒸汽之合成系统工艺流程(二)	62
二、设备	65
(一) 合成塔	65
1. 三套管并流合成塔	76
2. 单管并流合成塔	82
3. U形管合成塔	84
4. 螺旋并流径向合成塔	85
5. 鼠笼式径向合成塔	87
6. 三套管并流副产蒸汽合成塔	89
7. 分层水间接冷却式合成塔	91
8. 分层冷激式径向合成塔	94
(二) 水冷凝器	96
(三) 氨分离器	99
(四) 滤油器	103
(五) 冷凝塔	105
(六) 氨冷凝器	107
(七) 冷却冷凝分离器(三合一)	108
(八) 循环机	108
(九) 冷却蒸发器	114
三、高压管道和管件	115
(一) 高压管道	116
(二) 高压阀门	117
四、设备所用的材料	124
(一) 循环气对钢材的腐蚀	125
(二) 高温对金属的影响	126

第三章 正常操作管理.....129

一、系统的原始开车.....129

二、操作条件的控制.....135

(一) 温度的控制136

(二) 压力的控制145

(三) 循环量的调节147

(四) 循环气中的氢氮比例150

(五) 冷凝温度的控制152

(六) 循环气中惰性气的含量154

(七) 液位的控制155

(八) 合成工艺的正常操作条件156

三、触媒还原操作.....158

(一) 触媒还原条件的选择159

(二) 还原操作指示图表171

(三) 还原过程179

(四) 还原操作中不正常情况处理185

四、升降温操作.....186

五、正常开停车.....191

六、合成系统的联通操作.....195

七、合成塔主阀调节温度操作.....198

八、径向塔操作简介.....200

1. 径向塔触媒还原特点.....200

2. 径向塔正常操作特点.....202

第四章 不正常操作和事故处理.....207

一、合成塔.....207

(一) 由于操作不当造成塔温大幅度波动.....207

(二) 触媒层同平面温度差过大.....208

(三) 触媒层温度急剧下降.....210

(四) 液氨带入合成塔	210
(五) 循环气中氢氮比例变化过大	211
(六) 循环气中惰性气含量过高	212
(七) 新鲜气中一氧化碳、二氧化碳含量增高	212
(八) 循环气中夹带铜液	214
(九) 仪表失灵	215
(十) 合成塔内件损坏	216
(十一) 新鲜气供给量不足, 或短时间内停止供气	220
二、水冷凝器	221
三、氨冷凝器	221
四、氨分离系统	224
五、循环机	226
六、系统的阻力	228
七、事故停车的处理	233
第五章 设备的维护和检修	236
一、高压容器和管道的维护检查	236
二、合成塔的维护和检修	238
三、高压阀的维护和检修	243
四、循环机的维护和检修	246
第六章 液氨仓库	253
一、液氨的贮存和输送	253
二、液氨仓库的作用	255
三、液氨仓库的工艺流程和设备	258
四、液氨仓库的操作	261
第七章 安全技术	264
一、防毒	264
二、防烧伤	272

三、防爆.....	273
四、防火.....	282
五、防触电.....	286
六、防机械伤害.....	288
附录	290
常用的名词解释.....	290
简单的化工计算.....	296
一般的生产测定.....	302
一、氨库弛放气测定.....	302
二、惰性气回收测定.....	305
三、滤油器滤油效率测定.....	306
四、分离器分离效率测定.....	307
五、合成塔生产负荷测定.....	308
附表	319
附图	324

绪 言

合成氨生产,不论其原料气采用何种制备方法,都需要经过一系列加工精制(或配制)后制得质量合格的氢氮混合气。混合气再经压缩机的最后一级压缩至一定的压力,被送至氨生产的最后一道工序——合成工段进行氨的合成,而制得成品氨。

一、氨的物理化学性质

氨的化学分子式及分子量:

分子式 NH_3 分子量 17.032

1. 氨的物理性质 在常温常压下,氨是有特殊刺激性臭味的无色气体,其比重为 0.596 (空气为 1)。在温度为 0°C 及压力为 760 毫米水银柱时,1 米³ 气态氨重 0.77 公斤,1 克分子气态氨的体积为 22.08 升。

若将气氨在大气压下冷至 -33.4°C ,则液化成无色液体(不纯时为淡黄色或淡蓝色);再继续冷至 -77.3°C 时,则固结成略带臭味的无色结晶物。气态氨被加热到 132.4°C 以上时,不能单用压缩体积的方法使它变成液体状态,这个温度称为氨的临界温度;在临界温度时,使气氨液化的最低压力为 112.2 气压,这个压力称为氨的临界压力。

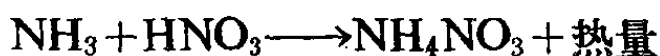
氨易溶于水,其溶解度约为 1300 升氨/升水(0°C 760 毫米水银柱),在常温常压下,其溶解度约为 600 升氨/升水。氨在溶解时释放出热量,每生成 1 千克 20%(重量)氨溶液,约释

放出 100 仟卡热量。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(见表 1)。

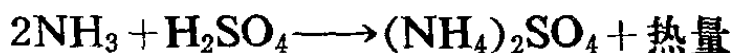
液氨的蒸发潜热较大。在不同温度下，氨的蒸气压力和蒸发潜热如表 2 所示。

在不同温度下，气、液态氨达到平衡时，其密度(克/升)见表 2。

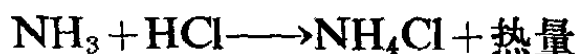
2. 氨的化学性质 氨与酸类可以直接作用生成各种铵盐。例如：氨与硝酸作用生成硝酸铵：



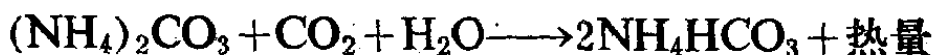
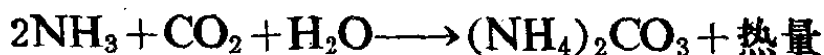
氨与硫酸作用生成硫酸铵：



氨与盐酸作用生成氯化铵：

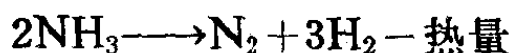


氨与二氧化碳、水作用，生成碳酸铵及碳酸氢铵：



等等。以上反应式即各种氮肥生成的化学反应过程。

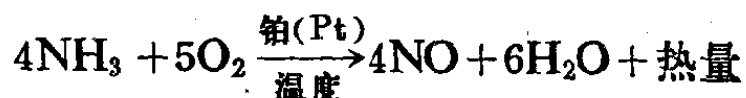
在高温下(800°C以上)，气态氨分解成氢及氮：



氨能在空气中燃烧，呈黄绿色火焰，其化学反应如下：



若有触媒存在时，则按下式进行反应：



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

表1 不同浓度氨水的比重与沸点

NH ₃ %	密 度 20°/4°C	总氮量 (克/升)	沸 点 °C	NH ₃ %	密 度 20°/4°C	总氮量 (克/升)	沸 点 °C
1	0.9939	9.94	95.6	16	0.9362	149.79	55.9
2	0.9895	19.79	90.0	18	0.9295	167.31	51.7
4	0.9811	39.24	85.0	20	0.9229	184.58	47.5
6	0.9730	58.38	79.4	25	0.9075	226.88	37.2
8	0.9651	77.21	74.2	30	0.8920	267.60	28.0
10	0.9575	95.75	69.2	35	0.8820	310.70	19.8
12	0.9501	114.01	65.0	47.4			0.0
14	0.9430	132.02	60.3				

表2 氨的饱和蒸气压

温 度 °C	蒸 气 压 力 大 气 压	蒸 发 潜 热 仟卡/仟克	氨 的 密 度	
			液体 公斤/米 ³	气体 公斤/米 ³
40	15.850	262.6	580	12.005
35	13.765	268.3	588	10.431
30	11.895	273.6	595	9.034
25	10.229	278.7	603	7.795
20	8.721	283.5	610	6.694
15	7.718	288.3	618	5.718
10	6.221	292.8	625	4.859
5	5.259	297.3	632	4.108
0	4.375	301.5	639	3.452
-5	3.619	305.6	645	2.883
-10	2.966	309.7	652	2.390
-15	2.410	313.5	659	1.966
-20	1.940	317.3	665	1.604
-25	1.520	320.8	671	1.297
-30	1.219	324.5	678	1.038
-35	0.950	327.9	684	0.823
-40	0.732	331.3	690	0.645

具有爆炸性。

二、氨的重要用途及在国民经济中的重要性

氨的生产，是制造氮肥的最主要的方法。氮肥占化学肥料中很大的比例。氮肥工业是化学工业中一个极为重要的部门。

众所周知，氮是蛋白质中的主要组成部分，按重量计约占六分之一。蛋白质是用来维持植物和动物生命的，可见氮素对人类的生存极为重要。但是，虽然大气中氮储量极为丰富，约占空气总体积的 79%，但空气中游离状态的氮，除极少数植物可以直接吸收外，绝大多数植物只能吸收氮与其他元素生成的氮的化合物，然后被吸收的氮在植物生长的过程中合成为蛋白质。而土壤中虽含有一定量的氮的化合物，但不断为植物所吸收或为水流失，使土壤逐渐变为贫瘠。因此，人们设法使空气中游离的氮转变为氮的化合物，工业上称为固定氮，这是加速自然界氮素循环的一个重要的手段。

固定氮的方法很多，氨的生产是目前世界各国采用最广泛、最为经济的主要方法。

氨的生产与加工，首先用于肥料。液氨可直接作肥料施用，但因易挥发，液氨的贮存、运输与施肥却需要一套特殊的设备。目前，大多将氨与其他化合物加工成各种固体氮肥和部分液体肥料，如尿素、硝酸铵、硫酸铵、碳酸氢铵、氯化铵、氨水和碳化氨水等。其肥效，根据上述肥料中含氮量的多少而异。根据实验结果与生产实践证明，施用氮肥，如使用得当，每斤氮（指纯氮）大约可以增产稻谷 20 斤，小麦 15 斤，玉米 30 斤，籽棉 10 斤。对于蔬菜、果树等其他作物，都有显著的增产效果。

因此,大量人工生产氮素肥料,是提高土地单位面积产量的重要措施。“以农业为基础、工业为主导”是我国发展国民经济的总方针,为了大力支援农业,增产粮食及其它农产品,加快我国社会主义建设,必须积极发展合成氨及其加工工业。

氨不仅对农业有着重要作用,而且也是重要的工业原料。氨可以加工成胺与磺胺,这是合成纤维及制药的重要原料;尿素不仅是高效肥料,而且又是制造塑料、合成纤维和医药的原料;在制碱、石油炼制和橡胶工业中,以及冶金、采矿、机械加工等工业部门中,也都要用到氨或氨的加工品;此外,在食品冷冻工业上,氨是最好和最常用的冷冻剂。

氨对于增强国防力量也十分重要。在炸药工业中,硝酸是基本的原料,用硝酸做硝化剂可以制得三硝基甲苯、三硝基苯酚、硝化甘油及其它各种炸药。硝酸铵既是很好的氮肥,又是安全炸药,可用以开发矿山隧道。所以,建设现代化的国防,也要借助于合成氨工业的发展。

综上所述,合成氨工业在国民经济中占有重要的位置,大力发展合成氨工业,是贯彻落实“备战、备荒、为人民”伟大战略方针的具体措施之一。

三、氨合成的方法

合成氨工业是近几十年发展起来的。虽然远在十八世纪,已定量地测定了氨的化学组分,但是长期研究氨合成的方法没有成功。十九世纪末,由于工农业对氨的需要量日益增长,进一步促进了人们对合成氨的研究。1901年,吕·查德里首先提出了氨合成的条件,确定了氨应在高压下生成,因为它的体积小于原始的氢氮混合气的体积;同时考虑到加快氨的生成速度,指出氨的合成必须采用高温。但是,吕·查德里的实验

由于反应器爆炸而未得结果就停止了。1904年，珀曼等人曾进行了高压实验，以铁为触媒制得了合成氨。同年，哈柏用钨触媒在常压、高温(1000°C)下进行合成实验，得到了0.012%的氨；以后，他又在高压下研究，终于到1908年完成了实验室的研究工作，并提出了采用气体循环的流程来满足工业生产上的要求。在机械工程师波士的帮助下，哈柏于1910年5月建立了实验工厂，生产出第一批合成氨。不久，工业上使用的触媒也研究成功，就于1913年4月，在德国奥堡建立了世界上第一个合成氨厂，其生产能力为每天30吨氨。这个氨合成的方法被称为哈柏—波士法。以后，合成氨工业飞跃发展，但是氨合成的过程，不论其合成条件、工艺路线、触媒、设备结构、材质等如何变更与发展，其原则都与最初的方法相似。这就是实现氨的合成，必须在高温高压与触媒存在下进行，且都采用了气体循环的流程(旧的克劳德法除外)。合成氨工业的发展，是第一次大规模利用和掌握了高压过程和催化过程，以后在这些技术成就的基础上才发展了基本化学合成工业。

近年，提出了在低压(50气压以下)或常压下进行氨合成的研究工作，今后在工业上得到实现，将是合成氨工业的一次重大的改革。

目前氨合成的方法，由于所采用的压力、温度和触媒种类的不同，一般可以分为低压法、中压法和高压法三种。现简单叙述如下：

1. 低压法 操作压力为200气压以下的称低压法。工业上最早选用低压法的是伍德(故又称伍德法)，操作压力为100气压，由于压力低，采用了活性强的亚铁氰化物触媒，其操作温度约为 400°C 。但亚铁氰化物触媒对毒物很敏感，所以对气体中的杂质(CO 、 CO_2)要求特别严格。现今低压法

一般采用 150 气压,也使用磁铁矿触媒,则操作温度为 $450\sim 550^{\circ}\text{C}$ 。低压法的优点,由于操作压力与温度较低,对设备管道的材质要求低,生产容易管理。但低压法合成率不高,合成塔出口气中含氨约 $8\sim 10\%$,所以触媒的生产能力比较低;同时由于压力低,必须将循环气冷至 $-20\sim -40^{\circ}\text{C}$,才能使气体中的氨液化分离比较完全,这就需要设置庞大的冷冻设备,使得流程复杂,且生产成本比较高。今后如果能获得在低温时(400°C 以下)尚有高活性的触媒,则在低压下(100 气压或更低)合成氨的方法是很有前途的。近年,由于透平压缩机的使用,某些大型合成氨厂(30 万吨/年以上),也有采用低压法的合成方法。

2. 高压法 操作压力为 600 气压以上的称高压法,其操作温度大致为 $550\sim 650^{\circ}\text{C}$ 。工业上最先采用的高压法为克劳德法,操作压力为 1000 气压,气体不经过循环,只是通过几个串联的合成塔;后来克劳德法作了改进,只用两只串联的合成塔,并进行气体循环。以后,高压法不论在压力与塔结构如何变更与改进,都采用了气体循环的流程。高压法的优点是,氨合成的效率高,合成塔出口气中含氨达 $25\sim 30\%$,所以触媒的生产能力较大;由于压力高,只需经过一般水冷的方法,不需要氨冷,气体中的氨就能得到较完全的分离,因而简化了流程;设备和流程比较紧凑,设备尺寸小,投资少。但高压法由于在高压高温下操作,对设备和管道的材质要求比较高,合成塔需用高镍的优质合金钢制造,即使这样,也会产生破裂。高压法管理比较复杂,特别是由于合成率高,触媒层内的反应热不易排除而常使触媒处于高温下操作,使触媒容易失去活性。一般高压法的触媒使用期不超过 3 个月,因此需要经常调换触媒,影响设备生产能力的发挥。近年来,国外研究了一种高

压法下操作的新触媒,据称可用一年零八个月;同时,设计了可迅速换入预先装好触媒的备件,更换触媒仅需8小时,这都在一定程度上克服了高压法的缺点,使其得到了工业上的应用。目前世界上高压法的发展趋势是适当将压力降至600气压。

3. 中压法 操作压力为200~350气压的称为中压法,其操作温度为450~550°C。中压法的优缺点介于高压法与低压法之间,但从经济比较来看,设备投资费用和生产费用都较低。目前,世界上合成氨总发展趋势多采用中压法,其压力范围多数为300~350气压,但从更好的经济效益考虑,有些工厂采用了450~550气压,近年来年产三十万吨大型合成氨厂,由于采用离心压缩机,其合成压力为150~250气压认为每吨氨的总成本(基建投资和操作费用)最为经济。我国目前中型以上的合成氨厂都采用中压法,操作压力为320气压,本书将就我国目前采用的中压法合成氨作详细的讨论。

4. 氨合成方法的比较 合成氨的方法从压力上大致可以分为上面三类,各有优缺点,不能简单地比较其优劣,因为合成氨工业是近几十年发展起来的,还正在飞速发展之中;其它工业的发展也将促进合成氨工业的发展,因此,在某个时期只是相对地较多地采用某种操作压力。

目前新建的合成氨厂,普遍采用了中压法。这是因为对中压法所用设备和管道的材质要求不很高,制造所使用的机器和设备也没有多大困难,对其进行的过程已能充分掌握,生产管理也比较容易,而且在这个压力下氨合成率比较高,基本能满足工业上建立高生产能力的装置的需要。选择适宜的操作压力一般还需要根据氨合成的工艺技术特点加以分析,作出全面的经济核算。近年来由于合成塔内件结构的合理化以