

高等学校試用教科書

无机物工学

合成氨

华东化工学院等院校編



中国工业出版社

81.242
235

高等学校試用教科书



无机物工学

合成氨

华东化工学院等院校編

81.242/3

中国工业出版社

本书是“无机物工学”課程中“合成氨”部分，供高等学校五年制的无机物工学专业使用，四年制的也可使用。篇幅与內容与一九五九年的指导性教学計划所規定的时数(講課42—45学时)相适应。

本书講述合成氨原料气的制备(固体燃料和气体燃料的热加工、空气及焦炉气的深度冷冻等)。原料气的精制(脫硫、一氧化碳变换、二氧化碳的清除、微量一氧化碳和二氧化碳的清除)、氨的合成等方面的生产基本原理、操作条件、工艺流程及主要設備等。

本书系根据华东化工学院等院校自編“合成氨”讲义选編而成。参加选編工作的有华东化工学院、天津大学、大連工学院、成都工学院、华南化工学院、北京化工学院、山西化工学院、烏溪江化工学院、大連工业专科学校及上海化工专科学校等十个院校。

无机物工学

：合成氨

华东化工学院等院校編

*

中国工业出版社出版(北京佟麟閣路丙10号)

(北京市书刊出版專业許可証出字第110号)

化工印刷厂印刷

新华书店科技发行所发行·各地新华书店經售

*

开本 $850 \times 1168^{1/32}$ ·印张 $10\frac{7}{8}$ ·插頁1·字数269,000

1961年7月北京第一版·1961年7月北京第一次印刷

印数0001—4,733·定价(10—6)1.60元

統一书号：15165·974(化工—73)

緒 論

合成氨工业在国民經济中的意义

氨(NH_3)是一种重要的含氮化合物,很少单独存在于自然界中。

如所周知,氮是蛋白质組成中不可缺少的部分,以重量計約占蛋白质的六分之一。它在自然界中对人类及其他生物的生存有着特別重要的意义。正如恩格斯所指出的那样:“生命是蛋白体的存在方式”。^①沒有蛋白体就沒有生命。

自然界中氮的总含量約占地壳全部质量的0.04%。在南美洲智利一带,盛产硝石(NaNO_3),它是很有意义的含氮化合物,但其数量在氮的总含量中为数很少。大部分的氮都是以游离状态存在于大气中,是大气的主要組成部分。在空气中含有約79%的氮,总量达 4×10^{16} 吨之多,相当于每一公頃地面上的空气中含有八万吨氮。

虽然大气中蘊藏着如此丰富的氮,但是不論是人或其他生物(少数生物除外),都不可能直接从空气中吸收这种游离状态的氮来作为自己的养料。对于植物來說,所需要的氮不是大气中的惰性氮气,而是氮与其他元素(如氧、氢及碳等)的化合物。只有以化合物形式存在的氮才有可能被植物吸收,然后在植物的生长过程中形成蛋白体。至于人和其他动物,即使已經成盐形式的氮也不能吸收,仅能吸收那些經過植物或其他动物生长过程中已制造好了的蛋白体。

因此,生物从自然界中索取氮作为营养的問題,将归結为如何把大气中的氮轉变成化合物、即所謂“固定氮”的問題。

^① 恩格斯:“反杜林論”。人民出版社1956年版第82頁。

通常,在土壤中天然固定态氮的数量不多。其主要来源为:自然界雷雨放电所生成氮的氧化物,然后溶于水带入土壤中;或者由于某些菌类(固氮菌)吸收大气中的氮,而生成某些氮的化合物;以及随动物粪便及其他有机物带入土壤中。但是这些来源为数甚微,远远满足不了植物的需要。

在一年当中,由于各种植物的成长,大概要从每亩土壤中带走20~35公斤氮。此外,土壤中的含氮化合物还可能被雨水冲洗、细菌分解而造成损失。若不经常加以补充,土壤中氮的含量将会逐渐减少。所以,为了增加土壤中含氮量以促进农作物增产,就必须要在施用其他肥料的同时,施加各种含氮肥料。

根据有关方面试验的结果,施用含有一斤氮的氮肥约可增产稻谷20斤左右、小麦15斤左右、籽棉10斤左右、玉米30斤左右。由于农家有机肥料(如粪便、廐肥、垃圾、绿肥等)与固氮菌所能提供氮的数量仍不能完全满足农业增产的需要。所以大量生产无机肥料,供给农村使用,将对大办农业、增产农作物起重要的作用。

氨不仅对农业有着重要意义,而且在工业与国防上也占有重要地位。氨是重要的化工原料,用它可制造硝酸、铵盐、氰化物等无机化合物,以及各种胺与磺胺等有机化合物。而硝酸又是炸药工业、染料工业的主要原料;胺与磺胺又是合成纤维及制药工业的重要原料。此外,氨还是常用的冷冻剂,并且对于很多化工生产(如氨碱法制纯碱)来说,氨都是不可缺少的原材料。

目前,氨及氨的加工已成为现代化学工业中的一个重要部门。

合成氨工业发展简史

1. 固定氮方法概述 在整个十九世纪的历程中,人类仅能利用天然的硝石以及从煤气中回收氨。二十世纪初,由于各有关部门的迫切需要,人们努力寻求直接利用空气中氮的有效方法。在1901~1913年间,先后发明了三种固定氮的方法:电弧法、氰氨基钙(碳氮化钙或石灰氮)法和合成氨法,并先后在工业上实现。

电弧法(1902年):它是在工业生产条件下,模仿自然界中雷雨放电的过程。将空气中的氮与氧在放电的高温下直接化合生成一氧化氮,其后再經氧化并用水吸收制得硝酸。这种方法需要消耗大量电能,当固定一公斤氮并加工成硝酸鈣时,需要花費80仟瓦小时的电能,相当于每一吨固定氮約需64吨煤。这样巨大的电能消耗,大大地限制了这种方法的应用。

氰氨基鈣法(1904年):此法是将金属氧化物(如CaO)与碳在高温下作用,生成金属碳化物(CaC_2),然后再与氮气作用而得氰氨化合物(CaCN_2)。用它固定一公斤氮,需消耗16~18仟瓦小时的电能。与电弧法相比,尚不算大,設備也較简单。同时,此种产品除了是一种优良肥料外,还是制造許多含氮有机物的原料。因此,目前在固定氮的方法中,这种方法仍占有一定地位。

合成氨法:在1913年开始实现由氮和氢直接合成氨的生产。用这种方法固定一公斤的氮,仅消耗大約2.5~3仟瓦小时电能。因而,它很快地在工业上获得了广泛采用。早在二十世紀四十年代,世界上固定氮的总生产量中,用合成氨法所制得的部份就已超过90%。

2. 合成氨生产发展簡史 自从1841年发现氨后,长期研究合成氨的工作沒有成功。直到范霍夫把热力学应用于化学領域,建立了平衡概念后,才使研究工作在正确的理論指导下进行。十九世紀末,工农业对氨的需要量日益增长,进一步促进了人們对合成氨的研究。

1901年呂·查得理曾进行过高压实验,后来由于反应器爆炸而未得到結果就停止了。1904年珀曼等人曾进行高压实验,以鉄为触媒制得了合成氨。同年,哈伯用鉄触媒在常压、高温(1000°C)下进行合成实验,得到了0.012%的氨。1906年他又在150大气压下进行研究,用錳作触媒,在 685°C 下得到0.896%的氨。其后,哈伯吸取了这一經驗在較高压力下进行了研究。终于在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

是工业生产上的要求。在机械工程师波希的帮助下,于1910年5月建立了实验工厂,生产出第一批合成氨。与此同时,在1911年工业上使用的触媒也由密塔希研究成功,于是1913年4月在德国奥堡开始建立世界上第一个合成氨工厂。

第一次世界大战后,德帝国主义战败,为其所壟断的合成氨生产技术也被迫公开。有关国家也在本国原有研究的基础上获得了很大进展,从而出现了在各种压力(从100大气压到1000大气压)下使用各种触媒的合成方法。1918年以后,合成氨工业的发展速度很快,到1934年这种方法已成为固定氮生产中的最主要方法了。

合成氨工业的发展,不仅为获取固定态氮开辟了广阔的道路,而且也促进了许多科学技术部门(如高压技术、低温技术、催化、特殊金属材料、固体燃料气化,液体与气体燃料的合理利用等)的发展。同时,尿素、甲醇与高级醇类的合成及石油加氢等工业也是在合成氨工业的基础上发展起来的。

随着国民经济各部门的发展,对合成氨工业也提出了更高的要求。现今,合成氨生产已发展到相当高的技术水平;全世界的年产量已达一千万吨以上;在更低压力(甚至常压)及更高压力下的合成方法也在试验研究之中。

我国合成氨工业的现状及其发展前途

解放前,由于遭受到帝国主义的排挤与国民党反动派的摧残,我国的合成氨工业与其他工业一样,是非常薄弱而落后的。那时只有几个规模不大的工厂,不仅生产能力低,技术水平也很落后。

解放后,在党的正确领导和无限关怀下,我国的合成氨工业得到了迅速的发展。到1952年所生产的氮肥,就超过了解放前的最高年产量;在第一个五年计划期间,新建和扩建了几个大型氮肥厂,到1957年氮肥的年产量比1949年增加了28倍之多!而1960年又比1957年增加更多。

我国合成氨工业不仅产量上有了极大的提高,而且在技术上也取得了显著的成就。在原料气制备方面,采用沸腾层煤气发生炉制取半水煤气,以无烟煤、劣质煤代替焦炭,不仅降低了原料气的成本,而且为制造原料气开辟了广阔的来源。在脱硫方面,我国自行设计的砷碱法脱硫效率很高。在氨的合成方面,触煤的制造及其性能已达到相当高的水平。在高压技术方面,我们已经能够自己设计并制造成套的大型高压设备。尤其是1958年大跃进以来,在三面红旗的光辉照耀下,在党的一整套“两条腿走路”的方针指导下,大型企业飞跃发展,中小型企业普遍出现,技术革命与技术革新得到了进一步的开展,从而把我国合成氨工业的水平推向了更新的阶段。

虽然我国合成氨工业有着迅速的发展,但由于原来的基础十分薄弱,因而还远远不能满足国民经济发展的迫切需要,农业上单位面积化学肥料施用量仍很低,所以大力发展合成氨工业,争取生产更多更好的氮肥支援农业,就成为我们化学工作者当前的一项重要而光荣的任务。

合成氨用原料气的各种制备方法

为了合成氨,首先必须供给适合要求的氮和氢的混合气。它可以由分别制得的氢和氮混合而成,也可以同时制得氮氢混合气。

氮的唯一来源是空气,供空气制取纯氮一般有下列两种方法。其一是化学的方法,譬如固体燃料气化时使氧转化生成容易与氮分离的化合物;在可能获得廉价氢的情况下可将氢在空气中燃烧而遗留氮。此外:在硝酸生产的尾气中含有95%以上的氮,设法除去其中杂质后亦可制得所需的氮。另一是物理的方法,可用深度冷冻法将空气液化,然后使氮和氧分开。

氢气的来源主要是水和碳氢化合物。一般制备氢的方法有:

1. 固体燃料气化:用水蒸汽通过灼热的焦炭或煤,则水蒸汽被炭还原而获得主要含 H_2 和 CO 的水煤气。如要制备合成氨用

的氮氫气,可在水蒸汽通过灼热的焦炭或煤的同时,加入空气或富氧空气,以得主要组分为 N_2 、 H_2 、 CO 的半水煤气。而 CO 經用水蒸汽变换后,可轉变为同体积的氫。

2. 含甲烷的气体制氫: 天然气一般含甲烷在 90% 以上, 焦炉气含甲烷 25~30%、氫 50~60%, 石油加工廢气亦含有大量的氫和甲烷。利用水蒸汽或氧将甲烷轉化, 或利用氧(或富氧空气)将甲烷不完全氧化, 以及将甲烷直接热裂等方法均可获得氫气。

3. 深度冷冻法分离焦炉气或石油加工廢气制氫: 焦炉气, 含氫約 50%, 其他杂质可用深度冷冻使其分別冷凝以除去, 最后可得气态的氫, 但此法必須与炼焦企业联合生产。石油加工廢气亦可用深度冷冻法分离得氫。

4. 电解水直接制氫, 并副产氧气。

5 鉄水蒸汽法: 水蒸汽与灼热的鉄作用而被还原得氫。

鉄水蒸汽法由于設備龐大, 产品不純, 成本較高, 目前已少采用。水电解法的优点是氫的純度高(99.9%), 生产設備亦較簡單, 但耗电太多, 因此应用上亦受到了限制。在水电資源丰富的地区, 采用此法尚有一定意义。工业上大部分原料气是以固体燃料气化法以及深度冷冻的方法制得的。近几年来, 利用便宜的天然气及石油气制氫有了新的发展。世界上一些国家已普遍采用。我国好些地方蘊藏有丰富的天然气, 所以这种方法在我国合成氨工业的发展上具有重要的意义。此外, 还需指出: 合成氨原料气制造的費用約占合成氨总成本的 60~75%。因此結合地方資源及其他有关条件, 合理地选择制备方法有其重大的經濟意义。

合成氨的生产过程及总流程

合成氨生产包括两个主要步驟:

第一步是原料气的制备。不論用什么方法制造原料气, 都必须使气体經過“净化”处理, 以除去氮氫以外的各种毒物与杂质。而“净化”处理往往是原料气制备过程中相当龐大而复杂的一步。

第二步是氨的合成。因为目前所使用的操作条件及所用触媒活性的限制,常常经过合成反应后仅能得到含5~12%氨的混合气体,而绝大部分的氮氢气体尚未反应。为了经济合理,充分利用资源,需将尚未反应的混合气再度处理,从而构成了氨合成部分的循环过程。

现将目前工业上使用的,不同原料气制造合成氨的生产过程示意图绘于如图1、图2、图3、图4。

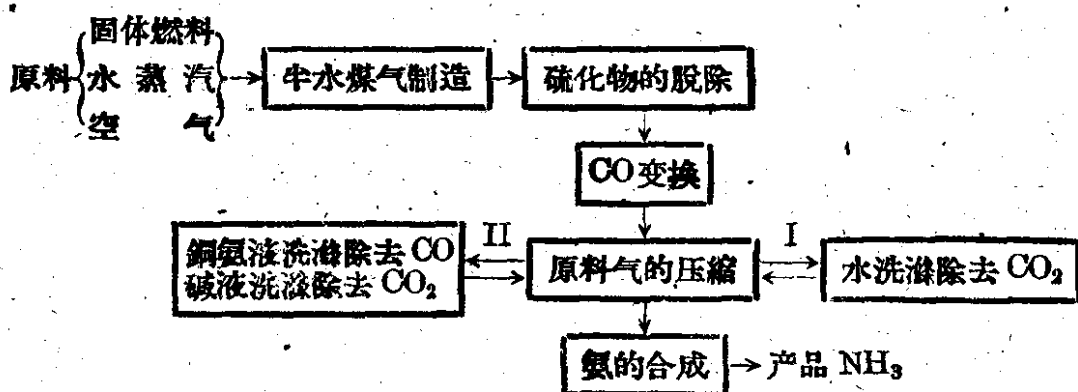


图1 以固体燃料为原料制合成氨的示意流程

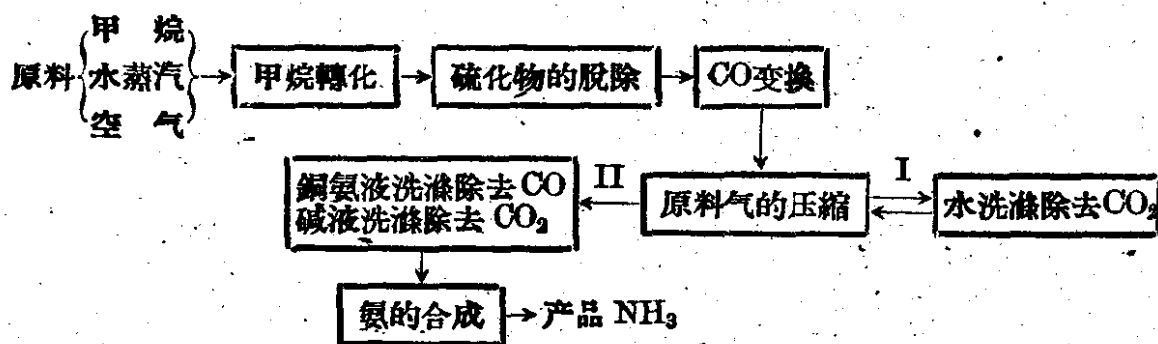


图2 以天然气为原料制合成氨的示意流程

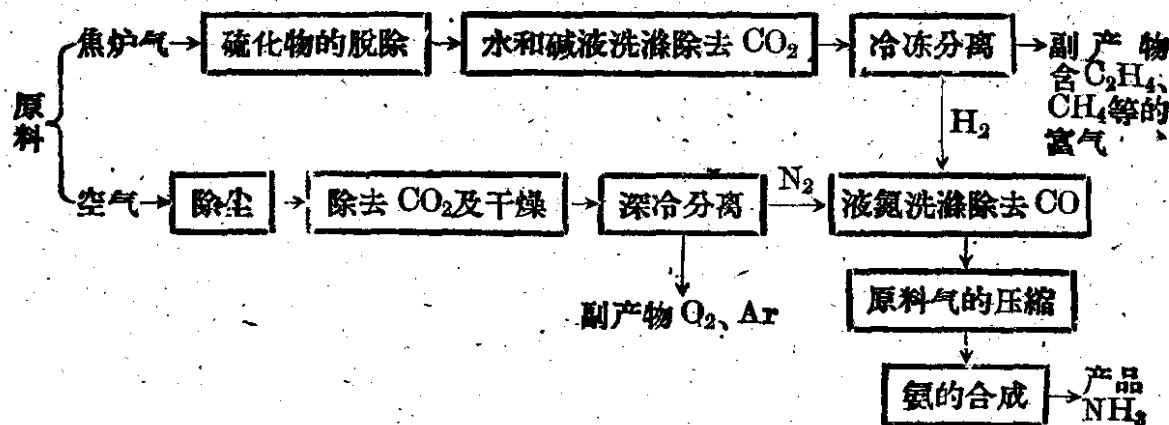


图3 以焦炉气为原料制合成氨的示意流程

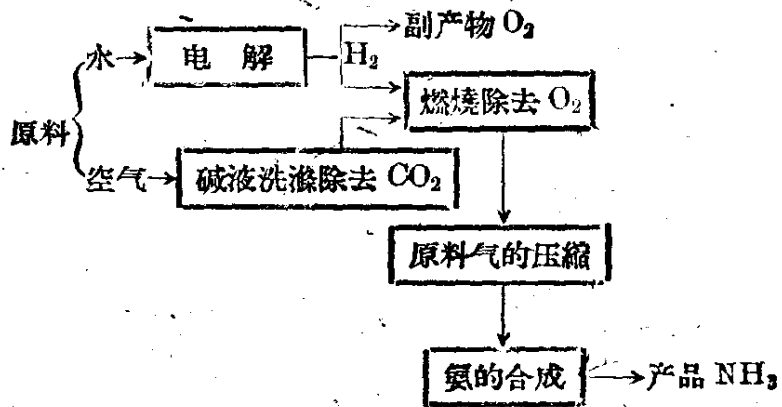


图 4 以电解水为原料制合成氨的示意流程

目 录

緒論	5
第一章 固体燃料气化制取半水煤气	13
1-1 气化的物理化学基础	14
1-2 合成氨用半水煤气(水煤气)的工业生产方法	30
1-3 半水煤气生产的工艺流程及主要设备	46
1-4 气化强度的提高与新的气化方法	54
1-5 半煤气生产的安全技术	56
参考文献	58
第二章 原料气中一氧化碳的变换	59
2-1 变换反应的物理化学基础	59
2-2 一氧化碳变换的工艺流程	71
2-3 变换过程的主要设备	75
2-4 蒸汽及热量的节约和回收	79
2-5 操作控制要点和技术经济指标	83
参考文献	85
第三章 从含甲烷气体中制取氢气	86
3-1 甲烷热裂法	87
3-2 用水蒸汽或二氧化碳转化甲烷	88
3-3 不完全氧化法	100
3-4 生产工艺流程	106
3-5 綜合法	109
3-6 各种方法的比較	110
参考文献	111
第四章 气体中硫化物的清除	112
4-1 干法脫硫	112
4-2 湿法脫硫	121
4-3 有机硫化物的清除	136
参考文献	137
第五章 料原气中二氧化碳的清除	138
5-1 用水吸收二氧化碳——水洗法	139

5-2 用碱液吸收二氧化碳	149
5-3 有机溶剂吸收二氧化碳	156
参考文献	160
第六章 原料气中一氧化碳的清除	161
6-1 铜氨液吸收原理	162
6-2 铜液再生原理	173
6-3 铜洗及铜液再生的工艺流程及主要设备	176
参考文献	183
第七章 空气液化分离制取氮、氧及稀有气体	184
7-1 空气的组成及氮-氧气液相平衡	185
7-2 液化和分离空气的功消耗	189
7-3 液态空气的精馏	196
7-4 空气分离的工艺流程	209
7-5 空气液化分离的精制与干燥	224
7-6 空气分离的主要设备和低温材料	231
7-7 稀有气体的制取及在工业上的应用	241
参考文献	247
第八章 焦炉气深度冷冻分离制取氫	248
8-1 焦炉气深度冷冻分离前的预精制	248
8-2 焦炉气深度冷冻分离的理论基础	250
8-3 焦炉气深度冷冻分离的工艺流程	258
8-4 焦炉气深度冷冻分离的主要设备	266
参考文献	271
第九章 氨的合成	272
9-1 热力学基础	272
9-2 氨合成动力学	276
9-3 合成氨触媒	289
9-4 工业上实现氨合成过程的基本步骤	302
9-5 氨合成的工艺流程和设备	309
9-6 氨合成系统的物料衡算与热量衡算	329
9-7 生产条件的选择	335
9-8 液氨和气氨的贮存和输送	342
9-9 合成氨系统的操作控制及安全技术	346
参考文献	349

81.242
235

高等学校試用教科书



无机物工学

合成氨

华东化工学院等院校編

81.242/235

中国工业出版社

本书是“无机物工学”課程中“合成氨”部分，供高等学校五年制的无机物工学专业使用，四年制的也可使用。篇幅与內容与一九五九年的指导性教学計划所規定的时数(講課42—45学时)相适应。

本书講述合成氨原料气的制备(固体燃料和气体燃料的热加工、空气及焦炉气的深度冷冻等)。原料气的精制(脫硫、一氧化碳变换、二氧化碳的清除、微量一氧化碳和二氧化碳的清除)、氨的合成等方面的生产基本原理、操作条件、工艺流程及主要設備等。

本书系根据华东化工学院等院校自編“合成氨”讲义选編而成。参加选編工作的有华东化工学院、天津大学、大連工学院、成都工学院、华南化工学院、北京化工学院、山西化工学院、烏溪江化工学院、大連工业专科学校及上海化工专科学校等十个院校。

无机物工学

：合成氨

华东化工学院等院校編

*

中国工业出版社出版(北京佟麟閣路丙10号)

(北京市书刊出版專业許可証出字第110号)

化工印刷厂印刷

新华书店科技发行所发行·各地新华书店經售

*

开本 $850 \times 1168^{1/32}$ ·印张 $10\frac{7}{8}$ ·插頁1·字数269,000

1961年7月北京第一版·1961年7月北京第一次印刷

印数0001—4,733·定价(10—6)1.60元

統一书号：15165·974(化工—73)

目 录

緒論	5
第一章 固体燃料气化制取半水煤气	13
1-1 气化的物理化学基础	14
1-2 合成氨用半水煤气(水煤气)的工业生产方法	30
1-3 半水煤气生产的工艺流程及主要设备	46
1-4 气化强度的提高与新的气化方法	54
1-5 半煤气生产的安全技术	56
参考文献	58
第二章 原料气中一氧化碳的变换	59
2-1 变换反应的物理化学基础	59
2-2 一氧化碳变换的工艺流程	71
2-3 变换过程的主要设备	75
2-4 蒸汽及热量的节约和回收	79
2-5 操作控制要点和技术经济指标	83
参考文献	85
第三章 从含甲烷气体中制取氢气	86
3-1 甲烷热裂法	87
3-2 用水蒸汽或二氧化碳转化甲烷	88
3-3 不完全氧化法	100
3-4 生产工艺流程	106
3-5 綜合法	109
3-6 各种方法的比較	110
参考文献	111
第四章 气体中硫化物的清除	112
4-1 干法脫硫	112
4-2 湿法脫硫	121
4-3 有机硫化物的清除	136
参考文献	137
第五章 料原气中二氧化碳的清除	138
5-1 用水吸收二氧化碳——水洗法	139

5-2 用碱液吸收二氧化碳	149
5-3 有机溶剂吸收二氧化碳	156
参考文献	160
第六章 原料气中一氧化碳的清除	161
6-1 铜氨液吸收原理	162
6-2 铜液再生原理	173
6-3 铜洗及铜液再生的工艺流程及主要设备	176
参考文献	183
第七章 空气液化分离制取氮、氧及稀有气体	184
7-1 空气的组成及氮-氧气液相平衡	185
7-2 液化和分离空气的功消耗	189
7-3 液态空气的精馏	196
7-4 空气分离的工艺流程	209
7-5 空气液化分离的精制与干燥	224
7-6 空气分离的主要设备和低温材料	231
7-7 稀有气体的制取及在工业上的应用	241
参考文献	247
第八章 焦炉气深度冷冻分离制取氫	248
8-1 焦炉气深度冷冻分离前的预精制	248
8-2 焦炉气深度冷冻分离的理论基础	250
8-3 焦炉气深度冷冻分离的工艺流程	258
8-4 焦炉气深度冷冻分离的主要设备	266
参考文献	271
第九章 氨的合成	272
9-1 热力学基础	272
9-2 氨合成动力学	276
9-3 合成氨触媒	289
9-4 工业上实现氨合成过程的基本步骤	302
9-5 氨合成的工艺流程和设备	309
9-6 氨合成系统的物料衡算与热量衡算	329
9-7 生产条件的选择	335
9-8 液氨和气氨的贮存和输送	342
9-9 合成氨系统的操作控制及安全技术	346
参考文献	349