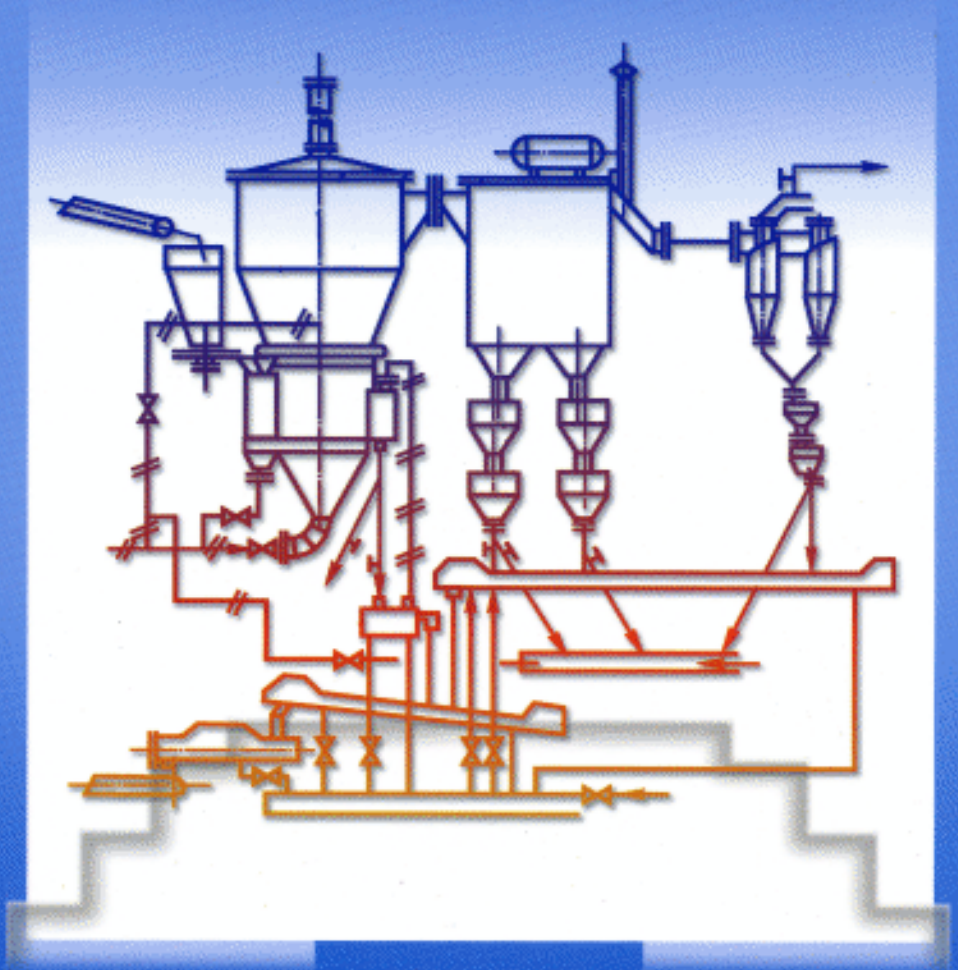
无机化工工艺学

主　编　符德学
副主编　田京城　成战胜　行春丽
　　苏永祥　魏少红



西安交通大学出版社
XI'AN JIAOTONG UNIVERSITY PRESS

需要全本请访问 www.ertongbook.com

无机化工工艺学

主　编　符德学

副主编　田京城　成战胜　行春丽　苏永祥　魏少红

编委（按姓氏笔画排序）　王拥军　石香玉　孙保平　李　俊

杨中汉　杨　树　屈菊萍　缪　娟

西安交通大学出版社

内容提要

本书本着具备基本理论，突出实用性、全面性和新颖性的原则进行编写。内容涉及合成氨、硫酸、硝酸、氯碱、纯碱、化学肥料等基础化学工业及氟化盐、铬盐、磷酸盐等无机盐，以及化工工艺设计、化工工艺管理、化工技术开发和化工技术经济等。着重对产品的性能、生产原料、工艺流程及生产设备和后续产品进行了详细介绍。本书可作为高等学校化工类及相关专业教材使用，也可供科研人员和工程技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

无机化工工艺学/符德学主编. —西安：西安交通大学出版社，2005.8
ISBN 7-5605-2099-5

Ⅰ.无… Ⅱ.符… Ⅲ.无机化工—工艺学
Ⅳ.TQ110.6

中国版本图书馆 CIP **数据核字**(2005) **第** 084284 **号**

书　　名	**无机化工工艺学**
主　　编	**符德学**
出版发行	**西安交通大学出版社**
地　　址	**西安市兴庆南路** 25 **号**(**邮编**：710049)
电　　话	(029)82668315　82669096(**总编办**)
	(029)82668357　82667874(**发行部**)
印　　刷	**西安建筑科技大学印刷厂**
字　　数	727 **千字**
开　　本	787mm×1092mm　1/16
印　　张	29.625
版　　次	2005 **年** 8 **月第** 1 **版**　2005 **年** 8 **月第** 1 **次印刷**
书　　号	ISBN 7-5605-2099-5/TQ·8
定　　价	36.00 **元**

版权所有　侵权必究

前　言

我国的高等教育正在进行着一场教学内容、课程体系方面的重大变革，本书在此方面理应有所反映，所以在工艺介绍上更注重理论联系实际，同时体现过程的技术经济和工业的可持续发展。本书包括了硫酸工业、氯碱工业、纯碱工业、合成氨、硝酸工业、化肥工业及无机盐工业等基础化学工业方面的内容，主要介绍其生产原理、生产方法、工艺流程、主要设备及工艺计算，以及三废治理、综合利用等内容，还体现了循环经济、清洁生产、安全管理等思想，旨在培养出具有较高综合素质、应用型化工技术人才。为体现无机化工最新进展，扩大学生视野，部分章节后增加了阅读材料。

本教材是在编者总结了多年的教学和科研经验，广泛征求了教师和学生的意见，大量查阅参考资料，密切联系无机化工工业实际情况的基础上编写而成。本教材内容丰富，具有理论联系实际、实用性强、内容覆盖面广等特点，强调能力培养和工艺训练。

本书由焦作大学、河南理工大学、安阳工学院、安阳师院、开封大学、焦作师专等高校多年从事化工教学和科研的教师共同编写。全书共分八章。符德学参加其中绪论、第 7 章的编写，田京城参加第 2、4 章的编写，成战胜参加第 3、5 章的编写，行春丽参加第 2、6 章编写，苏永祥参加第 1、6 章的编写，魏少红参加第 5、7 章的编写；王拥军参加第 2、8 章的编写，石香玉参加第 4、8 章的编写，孙保平参加第 3、6 章的编写，李俊参加第 1、7 章的编写，杨中汉参加第 1、7 章的编写，屈菊萍参加第 3、6 章的编写，杨树参加第 4、5 章的编写，缪娟参加第 5、8 章的编写，全书由符德学教授统稿。

由于编者水平有限，教材难免存在不足，甚至有错误之处。敬请读者批评指正，提出宝贵意见。

《无机化工工艺学》编委会

2005 年 3 月

目　录

绪　论

1　无机化工的形成与发展 …… (1)
2　无机化工的特点 …… (3)
3　无机化工工艺学所包括的内容 …… (4)
4　学习无机化工工艺学的方法 …… (4)

第 1 章　合成氨

1.1　概述 …… (5)
1.2　以天然气为原料生产原料气 …… (7)
1.3　煤气化 …… (9)
1.4　一氧化碳变换 …… (16)
1.5　原料气的脱硫 …… (21)
1.6　二氧化碳的脱除 …… (24)
1.7　少量一氧化碳的脱除 …… (29)
1.8　氨的合成 …… (38)
阅读材料:合成氨催化技术与工艺进展 …… (45)
复习题 …… (47)

第 2 章　硫　酸

2.1　概述 …… (50)
2.2　以硫铁矿制二氧化硫 …… (53)
2.3　二氧化硫的催化氧化 …… (70)
2.4　三氧化硫的吸收 …… (80)
2.5　其它含硫原料制造硫酸 …… (85)
2.6　三废处理与综合利用 …… (90)
2.7　硫酸铝的制造 …… (97)
阅读材料:硫酸工艺技术进展 …… (100)
复习题 …… (104)

需要全本请访问 www.ertongbook.com

第 3 章　硝　酸

3.1　概述 …… (105)
3.2　稀硝酸的生产 …… (105)
3.3　浓硝酸的制造 …… (129)
复习题 …… (138)

第 4 章　化学肥料

4.1　概述 …… (139)
4.2　尿素 …… (142)
4.3　硝酸铵 …… (169)
4.4　碳酸氢铵 …… (179)
4.5　复合肥 …… (184)
阅读材料:磷石膏联产硫酸与水泥 …… (193)
复习题 …… (199)

第 5 章　氯碱工业

5.1　概述 …… (200)
5.2　苛化法制造烧碱 …… (202)
5.3　盐水的制备 …… (204)
5.4　电解法制造烧碱、氯气和氢气 …… (208)
5.5　电解碱液蒸发 …… (239)
5.6　氯、氢处理及液氯 …… (245)
5.7　固碱生产 …… (252)
5.8　安全技术与工业卫生 …… (256)
5.9　氯化氢及盐酸 …… (262)
阅读材料:氯碱工业离子膜和电槽的进展 …… (265)
复习题 …… (268)

第 6 章　纯　碱

6.1　概述 …… (270)
6.2　氨碱法制纯碱 …… (273)
6.3　泡花碱的生产 …… (305)
6.4　联合法制取纯碱和氯化铵 …… (309)
阅读材料:中国纯碱工业的技术进展 …… (324)

复习题…… (326)

第 7 章　典型无机盐

7.1　冰晶石 …… (328)
7.2　氟化钠 …… (348)
7.3　聚合氯化铝 …… (353)
7.4　重铬酸钠 …… (361)
7.5　磷酸及磷酸盐 …… (390)
阅读材料:中国无机盐工业发展动态 …… (430)
复习题…… (433)

第 8 章　化工工艺设计和化工技术经济

8.1　化工工艺设计 …… (434)
8.2　化工工艺管理 …… (450)
8.3　化工技术经济 …… (458)
8.4　化工技术的开发 …… (461)

参考文献

绪　论

《无机化工工艺学》是大学化工专业的一门专业课。它是专门研究无机物生产工艺的学科，与无机化学、物理化学、分析化学、化工原理、化工设备等学科有着密切的联系。无机化工在国民经济中占有重要的地位，其主要产品有：硫酸、硝酸、盐酸、纯碱、烧碱、合成氨及化学肥料等。硫酸、烧碱的产量是一个国家无机化工发展的标志。

1　无机化工的形成与发展

随着科学技术的进步，现代化工工业的高速发展，无机化工工业的发达与否是衡量一个国家化工行业水平高低的重要指标。

公元 8 世纪，当时的炼金学者蒸馏绿矾（$FeSO_4\ 7H_2O$）时制得了硫酸，这就是最早的无机化工产品。也代表了无机化工工业的开始。1740 年有人将硝石与硫磺在玻璃瓶中混合燃烧生产出了硫酸，并建成世界上第一座硫酸厂。1746 年“铅室法”制硫酸代替了玻璃瓶。随着社会的进步，工业的发展，人类对碱的需求增加，天然碱的取用远远不能满足人类发展的需要。1791 年，在巴黎附近的圣德尼建立了第一个日产 300 kg 的“路布兰法”（N. Leblanc）制碱工厂。其后，采用此法的碱厂遍布整个欧洲，1880 年最高产量已达 0.6 Mt。路布兰法纯碱是化学工业兴起的重要标志之一，不仅为生产纯碱提供了工业方法，而且也促进了硫酸、盐酸等工业的发展。路布兰制碱法反应过程如下：

$$2NaCl+H_2SO_4=Na_2SO_4+2HCl$$

$$Na_2SO_4+2C=Na_2S+2CO_2$$

$$Na_2S+CaCO_3=Na_2CO_3+CaS$$

$$CaS+CO_2+H_2O=CaCO_3+H_2S$$

$$H_2S+2O_2=H_2SO_4$$

化肥工业是从 1842 年英国人 J·B·劳斯（Lawes）在英国建立第一个过磷酸钙厂开始的。钾肥工业始于 19 世纪中叶，氮肥工业从 1913 年氨合成法研究成功后，得到迅速地发展。

19 世纪后半期开始，人们经过改进和发明以填料塔代替铅室生产硫酸的多种塔式制酸装置相继问世，1911 年建成了世界上第一个塔式硫酸装置。

1909 年，哈伯（Haber）用铁作催化剂在 $175\times10^5\sim200\times10^5$ Pa 和 500～600℃条件下合成了氨。1910 年，哈伯在机械工程师伯希（Bosch）的协助下，建成了 80 g/h 的氨试验装置。由于工业生产需要硝酸，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 年在奥堡建成一个日产 30 t 的合成氨装置。合成氨法的研究成功，不仅为获取合成氮肥开辟了广阔的道路，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。

随着硫酸、纯碱、氨、硝酸、磷酸钙等无机化工产品的相继问世与投产，化工领域中无机化工工业已初具规模。

第一次世界大战中，因对炸药的需求，各种接触法制硫酸装置在欧美大批兴建。

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，有些国家在此基础上作了改进，从而出现了在不同压力下的合成方法：低压法、中压法和高压法。从此无机化工工业走向了快速发展的道路。

第二次世界大战以后，无机化工工业得到了突飞猛进地发展。随着合成氨需求量的增长以及石油工业的迅速发展，从 50 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。制碱工业也得到了迅速发展。1943 年“侯氏制碱法”的诞生，使生产纯碱的原料利用率达到 98%。二战后，硫酸工业也发展较快，在生产技术上也有很多创新，20 世纪 50 年代初，联邦德国和美国同时开发成功硫铁矿沸腾焙烧技术。联邦德国拜耳公司于 1964 年实现两次转化工艺的应用。1972 年，法国的于吉纳-库尔曼(Ugine-Kuhlmann)公司建造的第一座以硫磺为原料的加压法装置投产，操作压力 0.5MPa 日产 55t(100% H_2SO_4)。其它技术，例如热能的回收利用，低浓度 SO_2 烟气回收，生产控制自动化等都标志着硫酸生产技术新的进展。

1890 年，德国在哥里斯海姆建成世界第一个工业规模的隔膜电解槽制烧碱装置投入生产。到 19 世纪末，大型直流发电机制造成功，提供了大功率直流电源，电解法得以发展。第二次世界大战结束，随着氯碱产品从军用生产转入民用生产，特别是石油工业迅速发展，为氯产品提供了丰富而廉价的原料，氯的需要量大幅度增加，促进了氯碱工业的发展。从而电解法取代苛化法成为烧碱的主要生产方法。

20 世纪 60 年代开始以后，各国化肥施用水平有所提高，氨在工业中的用途也日益增多，于是合成氨生产又有迅速发展，主要表现在：生产规模的大型化、高度的自动化水平、热能的综合利用等方面，合成氨厂大型化是其发展史上的一次飞跃。

以硫酸、硝酸、盐酸、纯碱、合成氨，烧碱、化学肥料等为代表的无机化工产品生产经过多年的改进和发展，原料的利用率逐步提高，能量消耗、劳动力支付等成本不断降低，能量的综合利用能力不断加大，发展成了现代的大型化、自动化生产装置，无机化工工业走上了一个日新月异的时代。

我国硫酸工业是化学工业中建立较早的一个门类。1874 年天津机器制造局三分厂建成中国最早的铅室法装置，1876 年投产，日产硫酸约 2t，用于制造无烟火药。1934 年第一座接触法装置在河南巩县兵工厂分厂投产。解放前，全国仅在天津塘沽、大连有两家氨碱法制纯碱工厂，在大连、南京有两座氨厂，氯碱工厂有上海天原化工厂，同时太原、青岛、天津等地也建立了一些氯碱厂。

新中国成立后，为了满足工业发展需要，我国的无机化工工业有了较大发展，纯碱产量由 1949 年的 88 kt 发展到 2002 年的 8 000 kt(不包括台湾省)，居世界第二位；到 2002 年，烧碱产量为 8 620 kt(不包括台湾省)，居世界第二位；硫酸产量由 1942 年的 180 kt 增加到 2000 年的 31 000 kt，居世界第二位；建国以后，经过 30 年的艰苦努力，我国才真正有了合成氨工业，但其发展迅速，到 2002 年产量即达到 30 000 kt，居世界第一位。全国化肥产量由 1949 年的 6 kt 发展到 2003 年的42 000 kt(折纯量)，占世界总产量的 25%，居世界第一位。

经过几十年的发展，我国的无机化工工业虽然有了很大进步，但同国外相比还有很大差

距，如 2002 年我国生产的纯碱按人均消费计，仅为美国的 1/6。氯碱工业需要解决的课题是降低能耗和维持氯碱平衡。我国化肥工业虽已发展成为具有多种类型、比较完整的工业体系，但面向迅速发展的农业还不能满足需要：一是数量不足；二是产品比例失调，多氮少磷缺钾；三是品种单一，低浓度化肥多；四是国产化大型装备差。

国内无机盐发展趋势，在原料工业方面是尽量改变过去过于分散的局面，形成经济规模以便加强管理、综合利用和治理污染；为了提高产品质量，减少污染、节能和综合利用等，新技术、新设备在不断涌现，有些已达到或接近国际水平，有些产品很受外商欢迎；在精细化工方面发展较快，围绕引进技术配套出现了不少高纯超细和具有特殊功能的新产品、新技术、新设备。

2 无机化工的特点

1. 生产量大

无机化工产品，一般用量很大，以 2002 年为例，世界硫酸产量达到 260Mt（以 100% H_2SO_4 计）；硝酸产量达到 50Mt（以 100% HNO_3 计）；纯碱产量达到 60Mt；烧碱产量达到 65Mt（以 100%NaOH 计）；化肥总产量为 280Mt（$N+P_2O_5+K_2O$）。

2. 原料易得

无机化工产品所用原料由于直接取自矿石，所以原料易得是无机化工产品的一大特点。如硫酸的原料取自硫化物矿、硫磺、硫酸盐、含硫化氢的工业废气以及冶炼烟气。硝酸的原料最早取于硝石，后发展成为氮、氢直接合成的氨。制碱的主要原料为海盐、岩盐和天然水。

3. 设备庞大

由于无机化工产品的生产原料直接取自矿石，因此在生产过程中所用设备庞大，耗能也大。

4. 附加价值低

附加价值是指在产品的产值中扣除原材料费用、税金及设备和厂房的折旧费后，剩余部分的价值。它包括利润、工人劳务支出、动力消耗以及技术开发等费用。附加价值不等于利润，因为某种产品若加工深度大，则工人劳动量及动力消耗也大，技术开发的费用也会增加。而利润则有各种因素的影响，例如是否是一种垄断技术，市场的需求量如何等等。附加价值高低可以反映出产品加工中所需的劳动、技术利用情况以及利润高低等。

5. 用途广泛

无机化工产品大多用途广泛，涉及国民经济的各个部门。如硫酸的最大用途是生产化学肥料，主要是用于生产磷铵、重过磷酸钙、硫铵等，也是塑料、人造纤维、染料、油漆、制药等生产中不可缺少的化工原料。也用于制取农药、除草剂、杀鼠剂、炼铝、炼铁、炼铜及制取硝化甘油、硝化纤维、三硝基甲苯等。炸药、原子能工业、火箭工业等也需要用到硫酸。硝酸大部分用于制造硝酸铵、硝酸磷肥和各种硝酸盐，同时用于制取炸药。有机合成工业、制药、塑料、有色金属、冶炼等方面都需要用到硝酸。纯碱主要用于生产各种玻璃，制取各种钠盐和金属磷酸盐等化学药品。其次用于造纸、肥皂和洗涤剂、染料、陶瓷、冶金、食品工业及日常生活中。烧碱广泛用于造纸、纺织、肥皂、炼铝、石油、合成纤维、橡胶等工业部门。氨主要用于农业，氮肥、复合肥料都离不开氨，同时还广泛用于制药、炼油、合成纤维、合成树酯等工业部门，也是常用的冷冻剂。

3 无机化工工艺学所包括的内容

无机化工工艺学包括的主要内容为制造硫酸、硝酸、盐酸、纯碱、烧碱、合成氨、化学肥料、无机盐等的生产原理、工艺计算、主要生产方法、工艺流程、主要设备及产品的性能和用途等。

4 学习无机化工工艺学的方法

无机化工工艺学是一门综合性的学科。它涉及的知识面比较广,内容较多,它是化学基础理论知识在实际生产中的应用,因此在学习这门课程时要掌握好学习方法。

学习这门课程和学习其它课程一样,在学到某一问题时,首先要注意问题是怎样提出的?解决这问题靠什么办法?有什么实际意义?

化工工艺学作为一门综合性的课程。它的主要任务是学习和掌握解决实际化工生产中有关问题的方法。因此,在学习这门课程时,必须弄清楚每个产品的生产原理、生产工艺、工艺操作条件、生产设备及产品标准和用途等。同时,由于这门课程涉及的面很广。涉及的因素也很多,对这些因素不能等量齐观,而应当通过分析来分清主次,搞清主次间的相互关系,只有这样,所获得的知识才不是零碎和孤立的,而是较系统和较完整的。

学习这门课程时,要注意和其它基础课的配合,要切实学好无机化学、物理化学、化工原理、工艺设计等课程,随时注意实践-理论-实践的公式,要多下工厂实习参观,多进行设计,在实践中不断地学习和创新。

需要全本请访问 www.ertongbook.com

第 1 章　合成氨

1.1　概述

1.1.1　氨的性质和用途

氨在标准状态下是无色、具有强烈刺激性臭味的气体。能灼伤皮肤、眼睛、呼吸器管粘膜。空气中含有 0.5%(体积)的氨,就能使人在几分钟之内窒息而死。

1.1.1.1　物理性质

氨的密度为 0.771 kg/Nm^{3}①,相对密度为 0.597 1,沸点为 −33.35℃,固体氨熔点为 −77.7℃,临界温度 132.9℃,临界压力 112.3×10^5 Pa,液氨相对密度为 0.667(20℃),液氨挥发性很强,气化热较大。20℃下将气氨加压到 0.87×10^5 Pa 时,则液化为无色液体。液氨的物理性质与水相似,也是一种优良的溶剂。

气氨极易溶于水,溶解时放出大量的热。可生产含氨 15%～30%(质量)的商品氨水,氨的水溶液呈弱碱性,易挥发。

液氨或干燥的氨气对大部分物质不腐蚀,在有水存在时,对铜、银、锌等金属腐蚀。

氨是一种可燃性气体,自燃点 630℃,故一般较难点燃。

氨与空气或氧的混合物在一定浓度范围内能够发生爆炸,氨-空气混合物爆炸范围在常压、常温时为 15.5%～28%,在氧气中为 13.5%～82%。

1.1.1.2　化学性质

氨在常温时相当稳定,在高温、电火花或紫外光的作用下可分解为氢和氮:

$$2NH_3 \rightleftharpoons N_2 + 3H_2$$

氨易与许多物质发生反应。例如在催化剂作用下能与氧反应生成 NO;与 CO_2 反应生成氨基甲酸氨,然后脱水成尿素。

$$4NH_3 + 5O_2 \overset{\text{催化剂}}{\rightleftharpoons} 4NO + 6H_2O$$

$$2NH_3 + CO_2 \rightleftharpoons NH_4COONH_2$$

$$NH_4COONH_2 \rightleftharpoons CO(NH_2)_2 + H_2O$$

氨与无机酸反应如下:

$$NH_3 + HCl \longrightarrow NH_4Cl$$

$$NH_3 + HNO_3 \longrightarrow NH_4NO_3$$

$$2NH_3 + H_2SO_4 \longrightarrow (NH_4)_2SO_4$$

$$NH_3 + H_3PO_4 \longrightarrow (NH_4)H_2PO_4$$

$$2NH_3 + H_3PO_4 \longrightarrow (NH_4)_2HPO_4$$

---

① Nm^3:表示 25℃、0.101 MPa 时气体体积,简称标准体积

工业上利用这些反应制取尿素、硝酸铵和磷酸铵等类主要氮肥。

氨能生成各种加成配位化合物，它们和水合物类似，通称氨合物，例如，对应于 $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ 和 $CuSO_4 \cdot 4H_2O$ 也分别有 $CaCl_2 \cdot 6NH_3$ 和 $CuSO_4 \cdot 4NH_3$。此类化合物作配位化合物时，常称氨络合物。

1.1.1.3 氨的用途

氨在国民经济中有着重要意义，现约有 85% 的氨用来生产化学肥料，其余作为生产其它化工产品的原料。

氨主要用于农业，除液氨本身可作化肥外，农业上用的氮肥，如尿素、硝酸铵、磷酸铵、硫酸铵、氯化铵、氨水以及各种含氮混肥和复肥，都是以氨为原料的。

氨也是重要的工业原料，广泛应用于制药、炼油、合成纤维、合成树酯等工业部门。

此外，氨的其它工业用途也十分广泛，例如：在制冰、空调冷藏等系统中的致冷剂，在冶金工业中用来提炼矿石中的铜，镍等金属，在医药工业中用作生产磺胺类药物、维生素、蛋氨酸和其它氨基酸等。

1.1.2 合成氨生产与典型流程

自从 1754 年普里斯特利(Priestly)在加热氯化铵和石灰混合物时发现氨，1784 年伯托利(L. Berthollet)确定氨由氮和氢组成以后，人们不断地研究如何从空气中将游离态氮转变成氨的方法，直到 20 世纪初，开始在工业上相继实现了氰化法和直接合成法制氨工艺。

氰化法制氨是采用碳化钙为原料，经过如下反应制取。

$$CaC_2 + N_2 \longrightarrow CaCN_2 + C$$

$$CaCN_2 + 3H_2O \longrightarrow CaCO_3 + 2NH_3$$

但此法能量消耗高，每制取 1t 氨需 190GJ，所以并不经济。

直接合成法是在高压、高温和有催化剂存在时，氮气和氢气直接合成为氨，其能耗较低。到 20 世纪 30 年代此法就成为合成氨工业生产的主要方法。

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。也可以在制氢过程中加入空气。合成氨生产大多采用后一种方法提供氮。

氢气来源于水，也可由高温下燃烧与水蒸汽作用制取。最简便的方法是水电解，但此法电能消耗太大，因成本高而受到限制。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。

除电解水外，不管用什么原料得到的氢、氮原料气中都含有硫化合物、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、氮原料气送去合成之前，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，纯净的氢、氮混合气压缩到高压，在铁催化剂与高温下合成为氨。

工业上因所采用的原料气制备与净化方法的不同，而组成不同的工艺流程，氨合成仍采取将未反应的氢、氮气返回到合成塔的方法。

根据当地自然资源的利用情况，本章将主要介绍以焦炭（无烟煤）为原料的制氨流程。

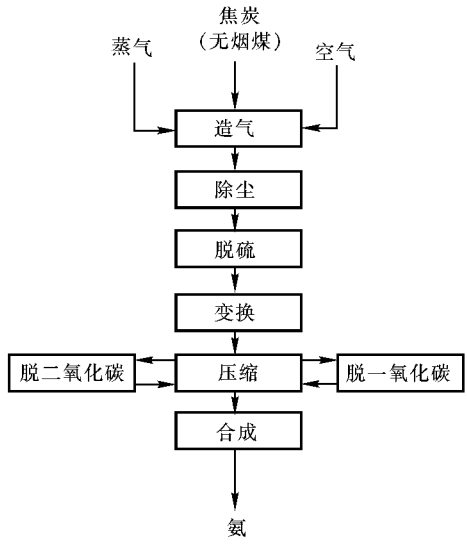


图 1－1　以焦炭（无烟煤）为原料的制氨示意流程

图 1－1 为以焦炭（无烟煤）作原料的制氨流程图，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、一氧化碳变换，碳酸丙烯酯脱除二氧化碳和铜液脱除少量一氧化碳。我国的中小型氨厂大多采用这种流程。

1.2　以天然气为原料生产原料气

天然气中甲烷含量一般大于 90%，其余为少量乙烷、丙烷等气态烃，有些还会有少量氨和硫化物。该法是在催化剂存在下，将含烃气体与水蒸汽在高温条件下进行转化反应。因此，该法称为烃类蒸气转化法。

1.2.1　主要化学反应

在蒸气转化过程中，在相同条件下，各种低碳烃中以甲烷最稳定。低碳烃类与水蒸汽反应都需经过甲烷蒸气转化这一阶段，故气态烃的蒸气转化可用甲烷蒸气转化代表。整个反应过程可以用两个独立反应表示

$$CH_4(g) + H_2O \leftrightarrows CO(g) + 3H_2 - 206.3kJ$$

$$CO(g) + H_2O \leftrightarrows CO_2(g) + H_2 + 41.19kJ$$

在某些条件下可能发生如下反应

$$CH_4 \leftrightarrows C(s) + 2H_2 - 74.9kJ$$

该反应既消耗原料，同时析出的炭黑沉积在催化剂表面，会使催化剂失去活性和破裂，故应尽量避免。

1.2.2　催化剂

烃类蒸气转化是吸热反应，高温对反应有利。即使温度高达1 000 ℃时其反应速度也很

慢，故需借助催化剂作用才能完成。

镍是烃类蒸气转化最有效的催化剂，催化剂中 NiO 含量一般以 4%～30%为宜。烃类转化催化剂必须具备耐高温、高活性、强度高和抗析碳等基本条件。因此，催化剂必须借助载体及助催化剂才能达到上述要求。

原料中的某些杂质如硫化物，含量很低也会使镍催化剂中毒。一般要求烃类原料中总含硫量为 0.5×10^{-6} g/L。在转化前，烃类一般都要经脱硫处理。砷和卤族元素对催化剂也是有害的，生产中要对它们进行检测并清除。

1.2.3 操作条件

(1) 压力：烃类蒸气转化反应是体积增加反应，提高压力对反应不利，工业上一般采用 1.4～4.0 MPa。提高压力的原因是：

①提高转化压力，可以降低压缩总压力(烃类原料气、工艺空气、氢氮混合气)。

②压力升高，可以提高转化气中过量蒸气余热利用价值。因为压力愈高，水蒸汽分压也愈高，因此其冷凝温度(露点)愈高，即可能得到高位热源。

③加压操作，可以减少原料气制备与净化系统的设备和管道尺寸。但操作压力过高，必须提高转化温度或增大水碳比，因此操作压力也不能太高。

(2)温度：无论从化学平衡或从反应速度考虑。提高温度对转化反应有利。但温度对转化管的寿命影响很大。目前，一段转化炉出口温度控制在 800 ℃左右，二段炉由于采用耐火衬里，其出口温度达1 600 ℃左右。

(3)水碳比：水碳比是指进口气体中水蒸汽与含烃原料中碳分子总数之比。高水碳比对转化反应有利，又能防止碳的析出，但过高的水碳比，将使转化热负荷增加，系统阻力加大。改变水碳比是调节一段炉出口残余甲烷含量的主要手段，目前水碳比控制在(3.5～4)∶1，也有的控制在(2.5～3.0)∶1。

1.2.4 工艺流程

工艺流程见图 1-2。

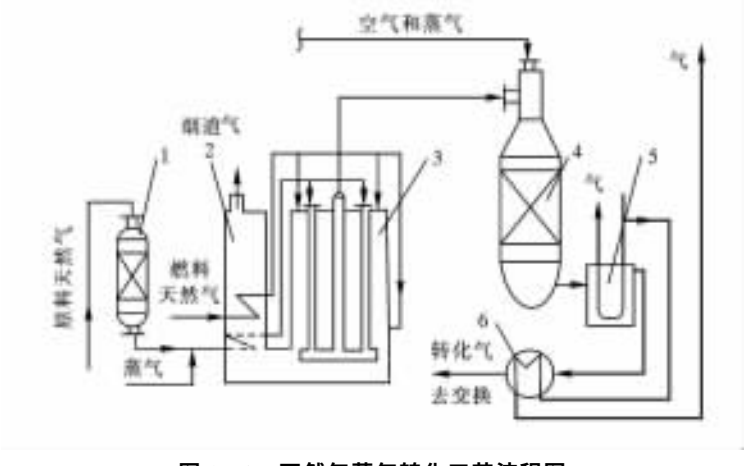


图 1-2 天然气蒸气转化工艺流程图

1—脱硫器；2—一段炉对流段；3—一段炉辐射段；4—二段转化炉；5—第一废热锅炉；6—第二废热锅炉

1.3 煤气化

煤气化是指煤和焦炭等固体燃料在高温常压或加压条件下，与气化剂反应转化为气体产物和少量残渣的过程。

气化剂主要是水蒸汽、空气（或氧气）或它们的混合气。所得气体产物根据所用原料，气化剂种类和气化过程不同而有不同的组成。例如：用空气作气化剂制得的空气煤气，主要成分含大量的氮和一定量的一氧化碳；用水蒸汽作气化剂制得的水煤气，主要成分为氢和一氧化碳，其含量可达 85% 左右。在合成氨工业中，不仅要求煤气中氢与一氧化碳含量要高，而且 $(CO+H_2)/N_2$ 为 3.1～3.2（摩尔比）。为此可用适量空气（或富氧空气）与水蒸汽作为气化剂，所得气体称为半水煤气。

1.3.1 煤气化的基本原理

以煤为例，在气化过程中由于受热分解，放出低分子的碳氢化合物而它本身焦化，此时可将燃料近似地看成碳，碳再与气化剂（空气或水蒸汽）发生一系列的化学反应，生成气体产物。

1. 以空气为气化剂时，碳与氧的反应如下：

$$C+O_2=CO_2;\qquad \Delta H^0_{298}=-393.777\ \text{kJ/mol} \tag{1-1}$$

$$C+\frac{1}{2}O_2=CO;\qquad \Delta H^0_{298}=-110.595\ \text{kJ/mol} \tag{1-2}$$

$$C+CO_2=2CO;\qquad \Delta H^0_{298}=172.284\ \text{kJ/mol} \tag{1-3}$$

$$CO+\frac{1}{2}O_2=CO_2;\qquad \Delta H^0_{298}=-283.183\ \text{kJ/mol} \tag{1-4}$$

如果忽略惰性气体氮，则此系统含有 C、O_2、CO、CO_2 四种物质，由 C、O 两个元素组成，故系统独立反应式为两个，一般选式(1－1)和式(1－3)计算平衡组成。由于 O_2 的平衡含量甚微，为简化起见，仅用式(1－3)即可。有关的平衡常数如表 1－1 所示。

表 1－1　反应式(1－1)和(1－3)的平衡常数

温度/K	$C+O_2=CO_2$	$C+CO_2=2CO$
	$K_{p_1}=p\text{co}_2\,p\text{o}_2$	$K_{p_3}=p^2\text{co}/p\text{co}_2$
298.16	1.233×10^{69}	1.010×10^{-21}
600	2.516×10^{34}	1.867×10^{-6}
700	3.182×10^{29}	2.673×10^{-4}
800	6.708×10^{25}	1.489×10^{-2}
900	9.257×10^{22}	1.925×10^{-1}
1000	4.751×10^{20}	1.898
1100	6.345×10^{18}	1.220×10
1200	1.737×10^{17}	5.696×10
1300	8.251×10^{15}	2.083×10^{2}

续表 1-1

温度/K	$C+O_2=CO_2$	$C+CO_2=2CO$
	$K_{p_1}=p_{CO_2}/p_{O_2}$	$K_{p_3}=p^2_{CO}/p_{CO_2}$
1400	6.048×10^{14}	6.285×10^{2}
1500	6.290×10^{13}	1.622×10^{3}

为计算平衡组成，设总压为 P，各组分平衡分压为 p_{CO}、p_{CO_2} 和 p_{N_2}，并假定 O_2 全部生成 CO_2，然后按式(1-3)部分地转化为 CO，设 CO_2 的平衡转化率为 α，空气中 N_2/O_2 为 3.76(摩尔比)。现以 1mol O_2 为计算基准，则 N_2 为 3.76 mol，平衡时 CO_2 为$(1-\alpha)$mol，CO 为2αmol，气相总量为$(4.76+\alpha)$mol，则

$$p_{CO_2}=\frac{1-\alpha}{4.76+\alpha}\cdot P;p_{CO}=\frac{2\alpha}{4.76+\alpha}P;p_{N_2}=\frac{3.76}{4.76+\alpha}\cdot P$$

可得：

$$K_{P_3}=\frac{p^2_{CO}}{p_{CO_2}}=\frac{4\alpha^2}{(4.76+\alpha)(1-\alpha)}\cdot P$$

整理得：

$$(1+\frac{4P}{K_{P_3}})\alpha^2+3.76\alpha-4.76=0$$

将不同的 K_{P_3} 值及总压 P 代入上式即可解出 α，从而求出系统的平衡组成。表 1-2 为 0.1 MPa时不同温度下空气煤气的计算结果。

表 1-2　总压 0.1MPa 时空气煤气的平衡组成(体积%)

温度/℃	CO_2	CO	N_2	$\alpha=CO/(CO+CO_2)$
650	10.8	16.9	72.3	61.0
800	1.6	31.9	66.5	95.2
900	0.4	34.1	65.5	98.8
1000	0.2	34.4	65.4	99.4

由表 1-2 可知，随温度的升高，CO 平衡含量增加，而 CO_2 平衡含量下降。高于 900℃时气相中 CO_2 含量甚少，碳与氧反应的主要产物是 CO。

2. 用水蒸汽作气化剂时，碳与水蒸汽的反应为：

$$C+H_2O(g)=CO+H_2;\Delta H^0_{298}=131.390\ kJ/mol \quad (1-5)$$

$$C+2H_2O(g)=CO_2+2H_2;\Delta H^0_{298}=90.196\ kJ/mol \quad (1-6)$$

生成的产物除 CO、H_2 外，还可发生如下反应：

$$CO+H_2O(g)=CO_2+H_2;\Delta H^0_{298}=-41.194\ kJ/mol \quad (1-7)$$

$$C+2H_2=CH_4;\Delta H^0_{298}=-74.898\ kJ/mol \quad (1-8)$$

在上述反应系统中，除反应物 C 和 H_2O 外，产物有 H_2、CO、CO_2 和 CH_4 共六种物质，由 C、H、O 三个元素构成，故独立反应式为三个。计算系统平衡组成时，一般可选式(1-5)、式(1-7)及式(1-8)，有关的平衡常数值如表 1-3 所示。

需要全本请访问 www.ertongbook.com