

合成氨

Synthesis of Ammonia

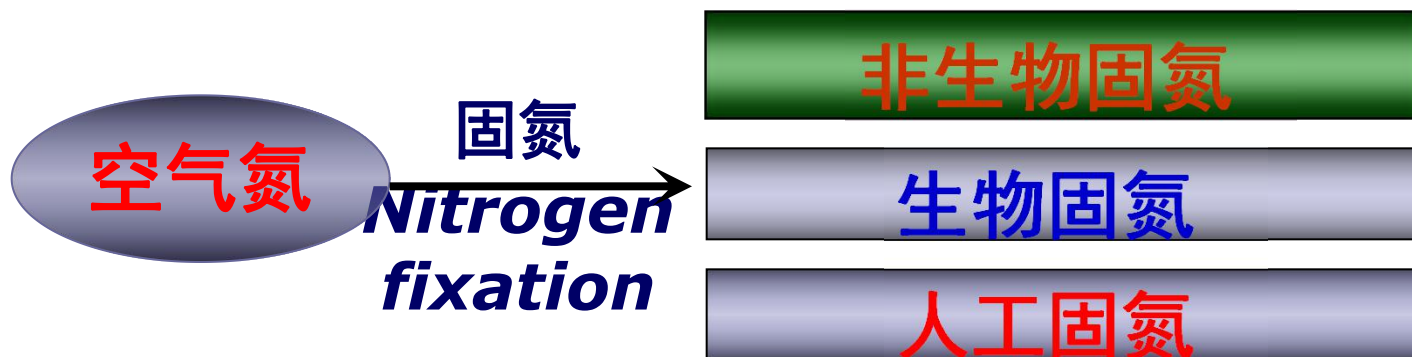


主要内容

- 1 **1.1 概 述**
- 2 **1.2 原料气的制取**
- 3 **1.3 原料气的净化**
- 4 **1.4 氨的合成**

1.1 概述 (Preface)

- 空气中含有游离氮(N_2 : 78.03%), 但是只有豆科等能够直接吸收空气中的游离氮。
- 固氮是化学化工研究中既古老又前沿的课题。



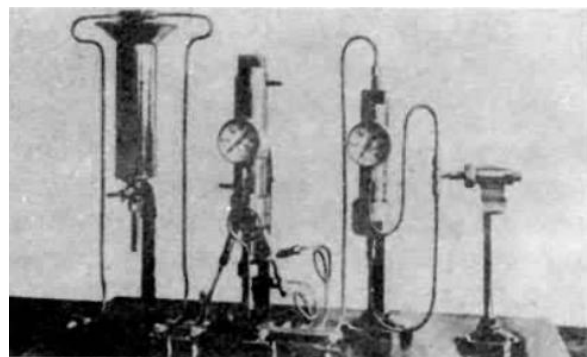
- 人工固氮指通过化学方法, 使单质氮气转化为含氮的化合物。
- 目前工业上最常用、也最经济的是**哈伯法**, 即氮气(N_2)与氢气(H_2)在**高温高压铁催化剂**作用下发生化合反应生成氨(NH_3)。

氨的性质和用途

- 氨的分子式 NH_3 ，分子量**17.031**，正常沸点 **-33.5°C** ，临界温度 **132.4°C** ，临界压力**11.278 MPa**。
- 易溶于水，刺激眼睛和呼吸道，使人体粘膜迅速脱水，空气中含氨超过**5%**将使人窒息死亡。空气中的爆炸范围为**15.5~28%**。
- 氨是生产**尿素、硝酸铵**等化学肥料的主要原料，使农业生产产量大大提高，为人类社会作出巨大贡献。
- 氨也是重要的工业原料。基本化学工业中的**硝酸、纯碱**及各种含氮无机盐。
- 氨还是生产染料、炸药、医药、有机合成、塑料、合成纤维、石油化工等的重要原料。
- 合成氨是**大宗化工产品**之一。世界每年合成氨产量已达**1亿吨**以上，其中约**80%**用来生产**化学肥料**，**20%**作为其他化工产品的原料。

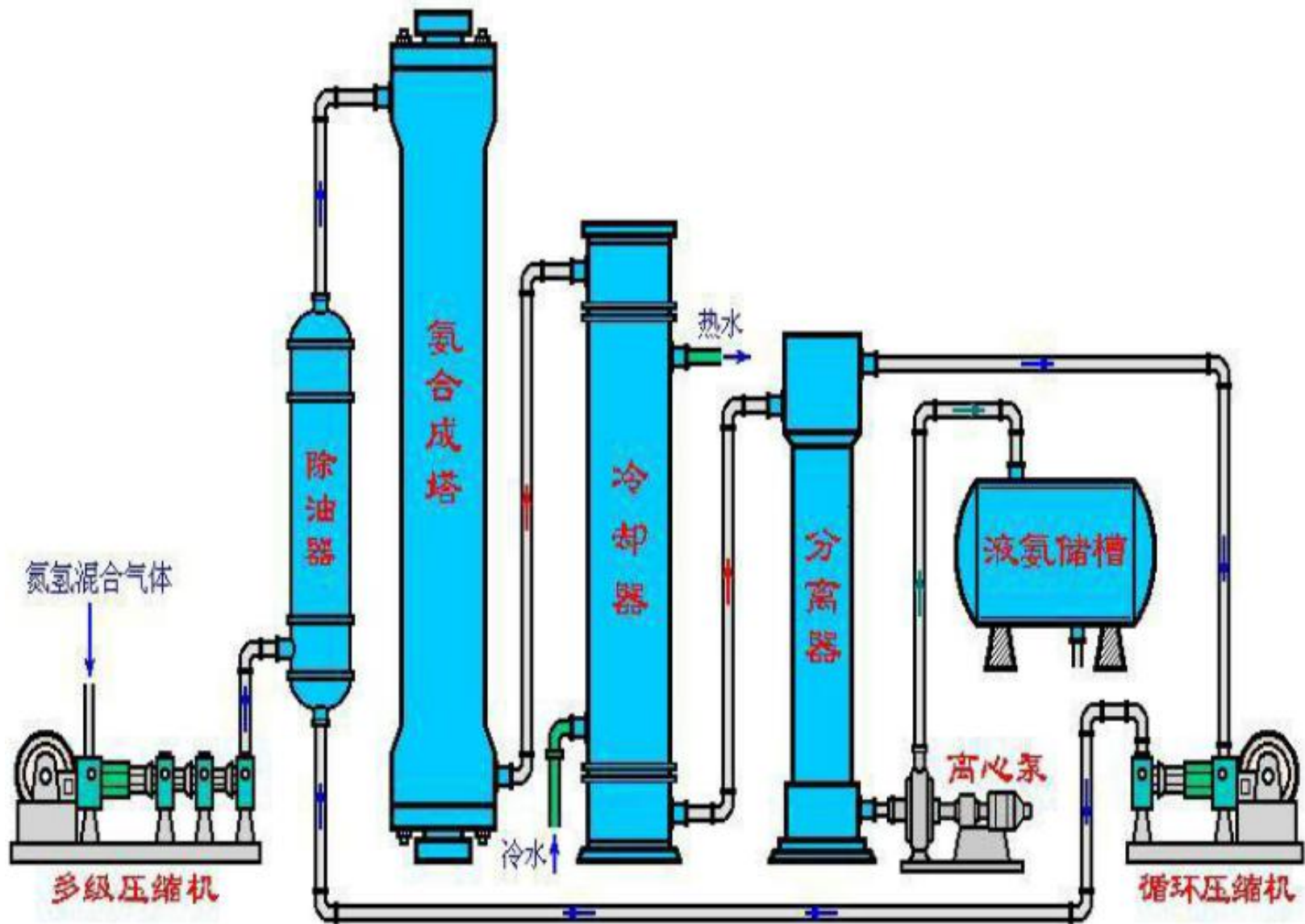
工业合成氨的出现

- 1908年7月，德国化学家弗里茨·哈伯在实验室用 N_2 和 H_2 在 $600^\circ C$ 、200个大气压，以**铁为催化剂**的条件下合成了氨，虽然产率仅有8%，却也是一项重大突破。并成功地设计了原料气的循环工艺，这就是**合成氨的哈伯法**。
- 1913年，德国当时最大的化工企业——**巴登苯胺和纯碱制造公司**，组织了以化工专家波施为首的工程技术人员将哈伯的设计付诸实施，进行了多达**6500**次试验，测试了**2500**种不同配方的催化剂后，最后选定了含**铅镁促进剂的铁催化剂**，将哈伯的合成氨设想变为现实，一个**日产30吨**的合成氨工厂建成并投产。
- 鉴于合成氨工业生产的实现和它的研究对化学理论发展的推动，1918年，**哈伯**获得了**诺贝尔化学奖**。

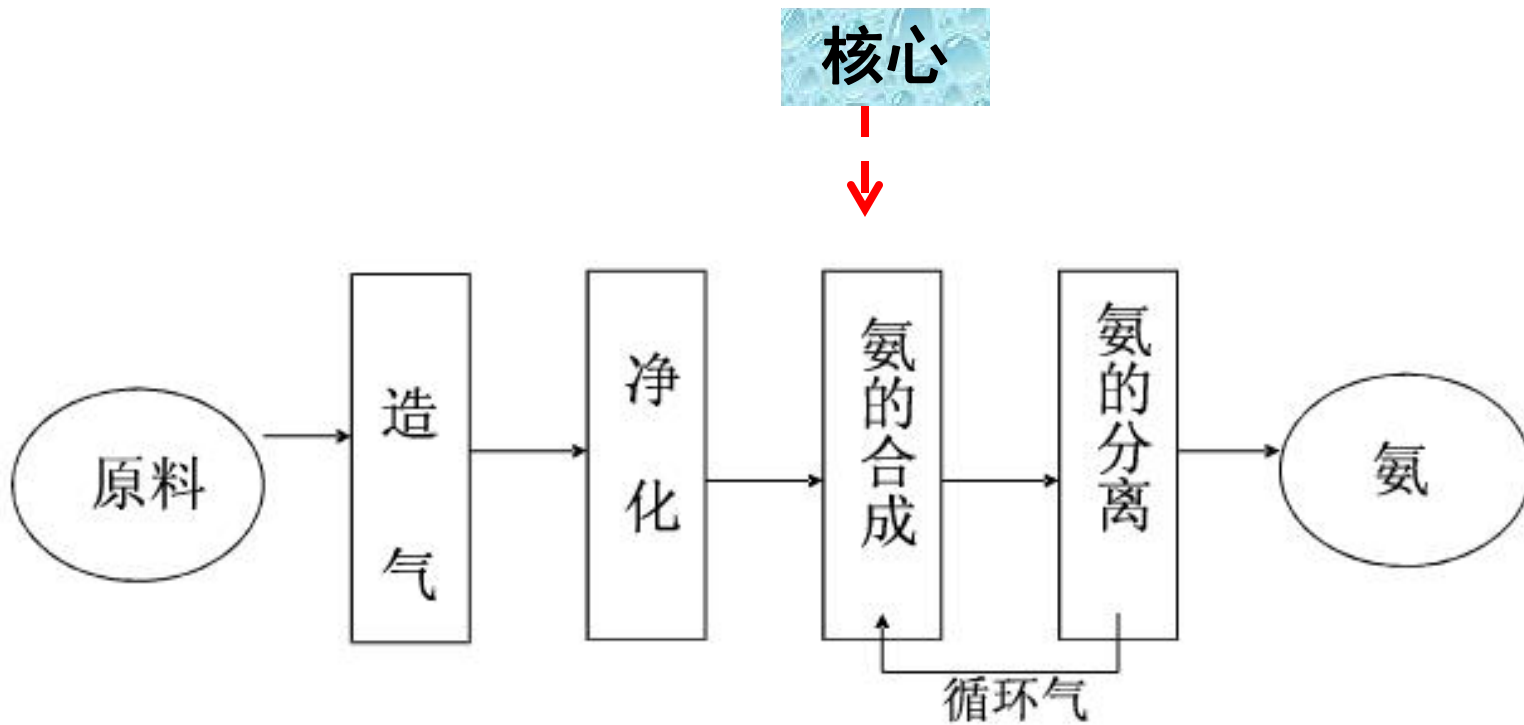


哈伯及其实验装置

- 合成氨发展的**三个典型特点**：
 - **1. 生产规模大型化。**
■ **1000~1500T/日**
 - **2. 能量的合理利用。**
■ 用过程余热自产蒸汽推动蒸汽机供动力，基本不用电能。
 - **3. 高度自动化。**
■ 自动操作、自动控制的典型现代化工厂。



合成氨生产的原则流程图



合成氨生产的原则流程图

合成氨的基本过程

造气

用煤、原油、或天然气作原料，制备含氮、氢气的原料气。

净化

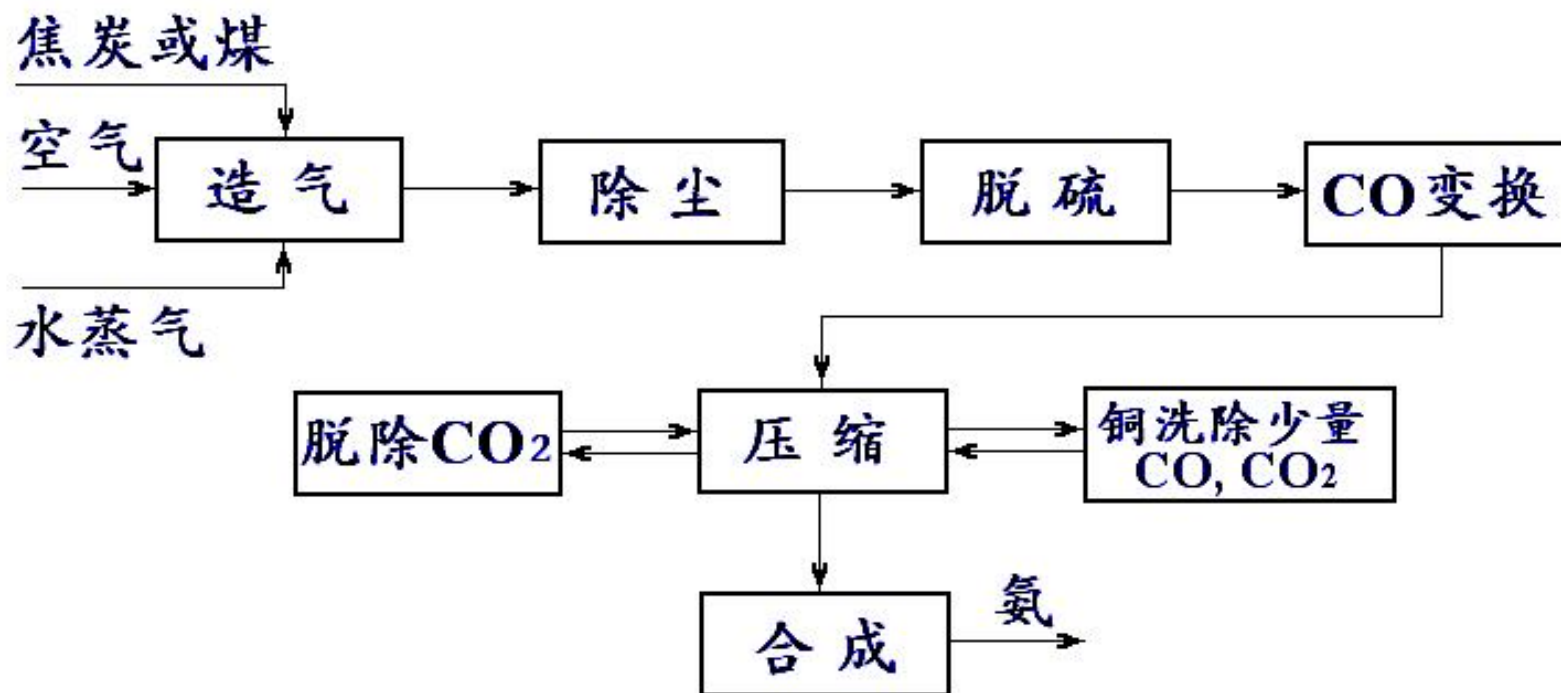
将原料气中的杂质如CO、CO₂、S等脱除到ppm级(10⁻⁶)。

压缩和
合成

净化后的合成气原料气必须经过压缩到15~30MPa、450℃左右

不同原料合成氨的原则流程

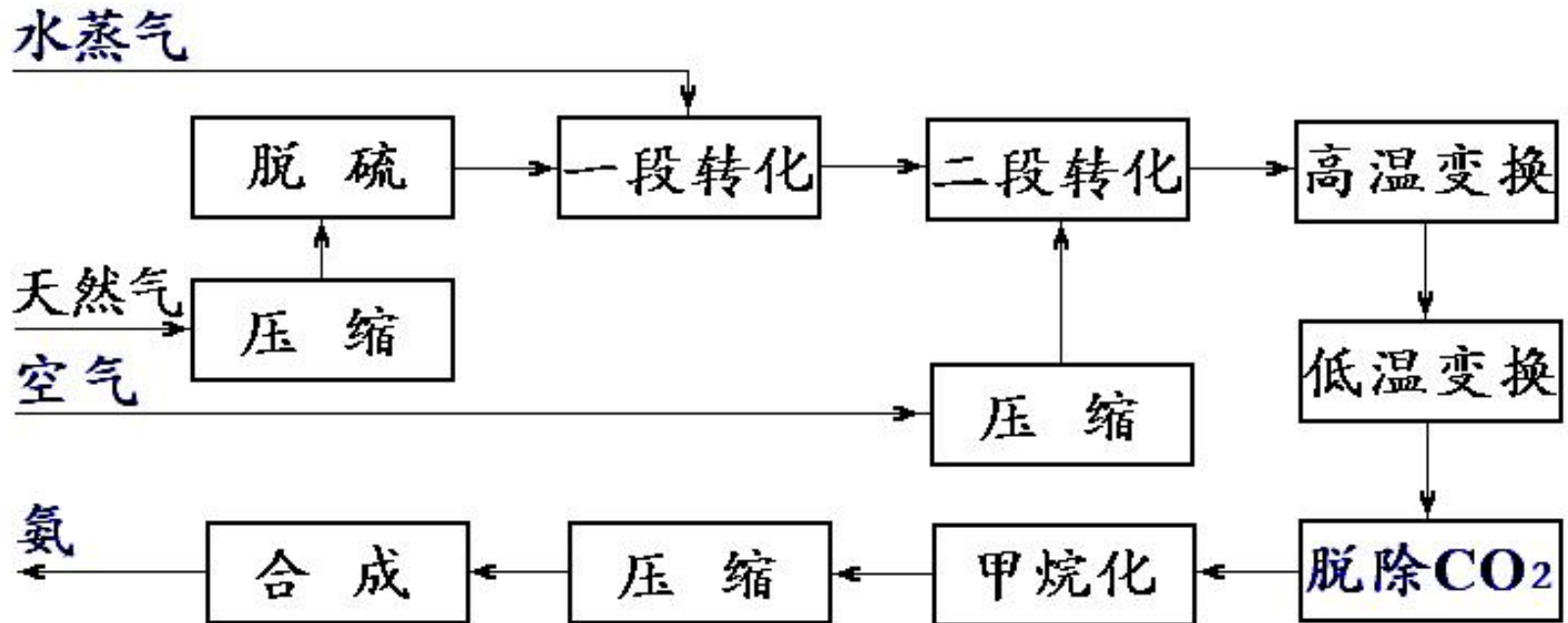
(1) 焦炭或煤为原料



技术特点:

1. 采用间歇的固定层气化法生产半水煤气;
2. 适用于中小型合成氨厂。

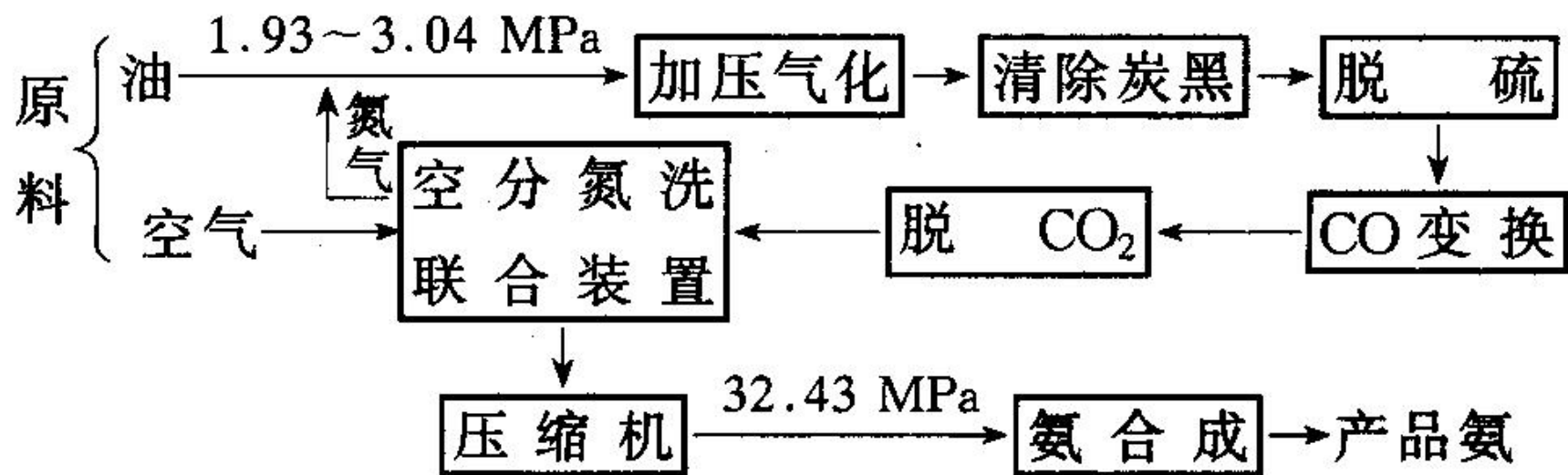
(2) 天然气为原料



技术特点：

1. 采用天然气加压蒸汽转化法生产半水煤气；
2. 适用于大型合成氨厂；
3. 热利用率和自动化程度高，生产成本低。

• (3) 重油为原料



技术特点:

1. 设有一个**空分氮洗联合装置**，处理过的原料气十分纯净，含惰气甚少，对氨的合成非常有利。
2. 也适用于以**粉煤**为原料的合成氨生产。

各种原料制氨的经济指标

	天然气	石脑油	重油	煤焦
投资/亿元	5.6	6.5	8.0	/
能耗/ (GJ·t ⁻¹)	28~30	35.5	41.8	54.4
成本/ (元·t ⁻¹)	257	309~447	220~280	500

从世界范围看，以天然气，油田气为原料的工厂占**60%**以上。其次是与天然气接近的轻油和炼厂气。以煤为原料的只占**10%**。

1.2 原料气的制取(Production of Synthetic Gases)

合成氨的生产需要高纯氢气和氮气，以天然气为原料的气态烃类转化过程，经济效益最高。

天然气主要成份为甲烷(CH_4)，还含有乙烷、丙烷及其它少量烯烃等，其中也有极少量的S等对催化剂有害的元素。

一般以甲烷为代表来讨论气态烃类蒸汽转化的主要反应及其控制条件。

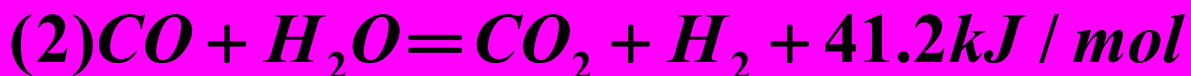
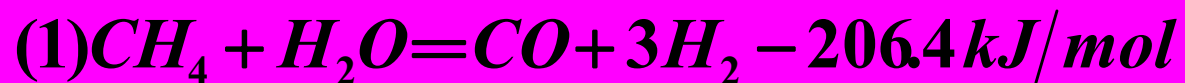
天然气的成分和物理性质表

天然气组分（摩尔百分比）		天然气物理性质	
CH₄	96.16	烃露点	-15°C
C₂H₆	1.098	水露点	-15°C
C₃H₈	0.136	闪点	-188°C
N₂	0.001	密度	0.7065kg/m³
CO₂	2.564	相对密度	0.563
H₂S	<20 mg/m³	运动粘度	13.91 × 10⁻⁶ m²/s
总S	<3.31 mg/m³	爆炸极限	5.3-15.0%
		高位热值	36.588MJ/m³
		低位热值	32.970MJ/m³

甲烷制合成气化学反应(甲烷蒸汽转化)

主反应

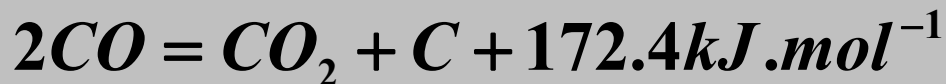
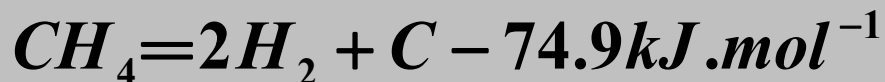
高温、镍催化剂



反应特点:

主反应总体上是吸热，体积增大的反应

主要副反应



1.2.1 甲烷蒸汽转化反应的热力学分析

两个制气反应的平衡常数

$$K_{p_1}^{\ominus} = \frac{P_{CO} \cdot P_{H_2}^3}{P_{CH_4} \cdot P_{H_2O}} \quad \text{CH}_4(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{CO}(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g})$$

$$K_{p_2}^{\ominus} = \frac{P_{CO_2} \cdot P_{H_2}}{P_{CO} \cdot P_{H_2O}} \quad \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$$

根据van' t Hoff 等压方程式

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad \begin{cases} \Delta H > 0, & \text{吸热, } T \uparrow, K \uparrow \\ \Delta H < 0, & \text{放热, } T \uparrow, K \downarrow \end{cases}$$

平衡常数与温度的关系

$$\ln Kp_1 = -23829.4/T + 3.3066 \ln T + 2.2103 \times 10^{-3} T \\ - 1.2881 \times 10^{-6} T^2 + 1.2099 \times 10^{-10} T^3 + 3.2538$$

$$\ln Kp_2 = 4865.8/T - 1.1187 \ln T + 3.6574 \times 10^{-3} T \\ - 1.2817 \times 10^{-6} T^2 + 2.1845 \times 10^{-10} T^3 + 0.56861$$

上式中，温度的单位为K，压力的单位为atm (0.101325 MPa)。

适合于将体系视为理想气体的混合物，通常转化过程压力不是太高。当要求**较高**的设计计算时，需要计算**逸度系数**，用逸度代替上式中的压力才是准确关系。



转化反应平衡组成的计算

- 设进料中甲烷和蒸汽的量分别为 n_m 、 n_w ，反应1中甲烷消耗量为 x ，反应2中CO消耗量为 y 。根据**反应计量关系**，达到平衡时各组分的摩尔数以及平衡常数表达式：

$$\text{CH}_4 : n_m - x$$

$$\text{H}_2\text{O} : n_w - x - y$$

$$\text{CO} : x - y$$

$$\text{CO}_2 : y$$

$$\text{H}_2 : 3x + y$$

$$\sum : n_m + n_w + 2x$$

$$Kp_1 = \frac{(x - y)(3x + y)^3 p^2}{(n_m - x)(n_w - x - y)(n_m + n_w + 2x)^2}$$

$$Kp_2 = \frac{y \cdot (3x + y)}{(x - y)(n_w - x - y)}$$

- 给定温度、压力后，计算出 Kp_1 与 Kp_2 ，两个方程有 x ， y 两个未知数，利用上式联立求解**非线性方程组**，即可求得平衡条件下的组成。

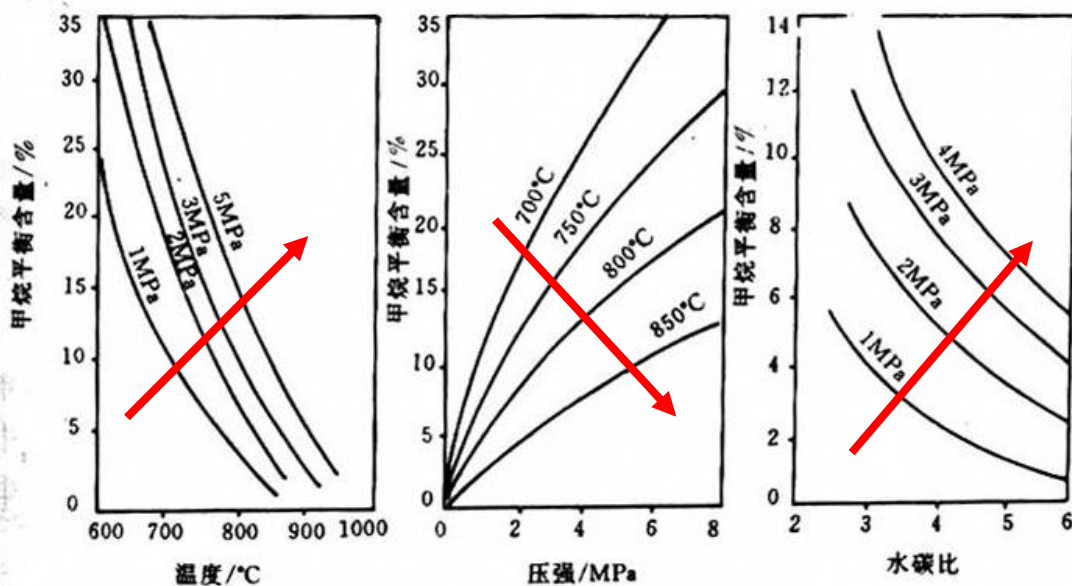
不同温度下的转化气体平衡组成

- 下表为操作压力**3.0MPa**、**水碳比(n_w/n_m) 3.0**条件下，计算出不同温度下的平衡气体组成。

温度 /°C	平衡常数		平衡组成/mol%				
	Kp ₁	Kp ₂	CH ₄	H ₂ O	H ₂	CO ₂	CO
400	5.737×10^{-5}	11.70	20.85	74.42	3.78	0.94	0
500	9.433×10^{-3}	4.878	19.15	70.27	8.45	2.07	0.05
600	0.5023	2.527	16.54	64.13	15.39	3.59	0.34
700	1.213×10^1	1.519	13.00	56.48	24.13	4.98	1.40
800	1.645×10^2	1.015	8.74	48.37	33.56	5.55	3.79
900	1.440×10^3	0.7329	4.55	41.38	41.84	5.14	7.09
1000	8.982×10^3	0.5612	1.69	37.09	47.00	4.36	9.85
1100	4.276×10^4	0.4497	0.49	35.61	48.85	3.71	11.33

影响甲烷蒸汽转化平衡组成的因素

$T \nearrow$ $K \nearrow$ $P \nearrow$ $K \searrow$ $n_w/n_m \nearrow$ $x \nearrow$



A. 温度的影响
($n_w/n_m=3$)

B. 压强的影响
($n_w/n_m=3$)

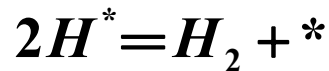
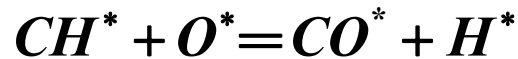
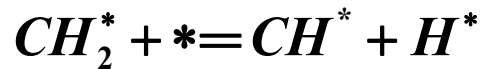
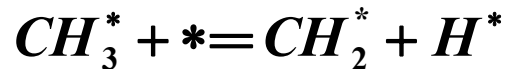
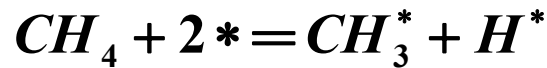
C. n_w/n_m 的影响
(800°C)

热力学分析：
甲烷蒸汽转化在**高温**、
高水碳比和
低压下进行
有利

图1.3 影响甲烷蒸汽转化平衡组成的因素

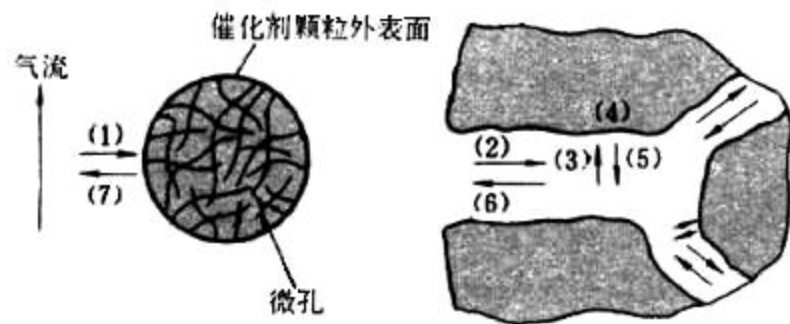
1.2.2 甲烷蒸汽转化反应的动力学分析

(1) 反应机理



- *表示**镍表面活性中心**，上标*表示该组分被活性中心吸附。
- 根据这一机理，水分子和表面镍原子反应，生成氧原子和氢；
- 甲烷分子在催化剂的作用下**解离**，所形成的**CH**分子片与吸附氧反应生成气态的**CO**和**H₂**。

- 氨合成为**气固相催化反应**，其**宏观动力学**过程包括以下几个步骤：
 - a. 混合气体向催化剂表面**扩散**（**外,内扩散**过程）；**(1, 2)**
 - b. 氢,氮气在催化剂表面被**吸附**，吸附的氮和氢发生**反应**，生成的氨从催化剂表面**解吸**（**表面反应**过程）；**(3, 4, 5)**
 - c. 氨从催化剂表面向气体主流体**扩散**（**内,外扩散**过程）。**(6, 7)**



气固相催化反应过程基本步骤

- 对整个气固相催化反应过程，是表面反应控制还是扩散控制，取决于实际操作条件。低温时可能是**动力学控制**，高温时可能是**内扩散控制**；
- 大颗粒的催化剂内扩散路径长，小颗粒的路径短，所以在同样温度下，**大颗粒可能是内扩散控制**，**小颗粒可能是化学动力学控制**。

- 气固催化反应动力学的**补充知识**：
- **化学反应动力学**是研究反应速率与操作参数(浓度、温度、压力和停留时间等)之关系的规律。
- **本征**反应动力学(**intrinsic kinetics**)
- 又称微观动力学(**micro-kinetics**)。排除流动、传质、传热等传递过程影响条件下的反应动力学，描述化学反应本身的规律。
- 只涉及化学反应本身的速率与反应组分浓度、温度、催化剂和溶剂种类的影响，则称为本征动力学。
- **宏观**反应动力学(**macro-kinetics**)
- 又称表观动力学(**superficial kinetics**)。同时包含了**质量传递过程和本征动力学过程**的反应动力学。相应的反应速率和反应速率方程称为表观反应速率和表观速率方程。

(2) 反应本征动力学方程

吸附为整个反应的**控制步骤**，整个反应的速率由甲烷的吸附、解离过程控制：

$$r_{CH_4} = k \cdot p_{CH_4} \cdot \theta_z \quad (1)$$

θ_z 为**镍催化剂活性表面上自由空位分率**。**CO**吸附和**H₂O**吸附快速反应，能很快地达到反应平衡：

$$\frac{p_{H_2} \cdot \theta_o}{p_{H_2O} \cdot \theta_z} = a \quad \frac{\theta_{CO}}{p_{CO} \cdot \theta_z} = b$$

$$\theta_o = a \cdot \theta_z \cdot p_{H_2O} / p_{H_2} \quad \theta_{CO} = b \cdot p_{CO} \cdot \theta_z \quad \theta_z + \theta_{CO} + \theta_o = 1$$

$$\theta_z = \frac{1}{1 + a \cdot p_{H_2O} / p_{H_2} + b \cdot p_{CO}} \quad (2)$$

$$r_{CH_4} = k \cdot \frac{p_{CH_4}}{1 + a \cdot p_{H_2O} / p_{H_2} + b \cdot p_{CO}} \quad r_{CH_4} = K \cdot p_{CH_4} \quad (3)$$

参见教材P5：表1.1 甲烷蒸汽转化反应的动力学方程(一级方程)-序号3

(3) 反应宏观动力学方程

$$r_{CH_4} = A_1 k_1 \exp\left(\frac{-Ea_1}{RT}\right) p_{CH_4}^{0.7} (1 - \beta_1)$$

$$r_{CO} = A_2 k_2 \exp\left(\frac{-Ea_2}{RT}\right) p_{CO} (1 - \beta_2)$$

$$\beta_1 = \frac{p_{CO} \cdot p_{H_2}^3}{Kp_1 \cdot p_{CH_4} \cdot p_{H_2O}}$$

$$\beta_2 = \frac{p_{CO_2} \cdot p_{H_2}}{Kp_2 \cdot p_{CO} \cdot p_{H_2O}}$$

式中， p 的单位为atm(0.101325MPa)， A_i 、 k_i 、 Ea_i 都需要在给定催化剂上的实验数据进行回归得到。

I. 当内扩散控制时，动力学方程为

$$r_{\text{NH}_3} = kP$$

式中： r_{NH_3} 为反应速率， k 为扩散系数， p 为反应物的总压。

II. 当化学动力学控制时，在接近平衡时：

$$r_{\text{NH}_3} = k_1 p_{\text{N}_2} \left[\frac{p_{\text{H}_2}^3}{p_{\text{NH}_3}^2} \right] - k_2 \left[\frac{p_{\text{NH}_3}^2}{p_{\text{H}_2}^3} \right]^{1-a}$$

捷姆金本
征动力学
方程

式中： r_{NH_3} ——氨合成反应的净速率；

k_1, k_2 ——正、逆反应速率常数；

$p_{\text{N}_2}, p_{\text{H}_2}, p_{\text{NH}_3}$ —— $\text{N}_2, \text{H}_2, \text{NH}_3$ 的分压。

a 为常数，与催化剂性质及反应条件有关，由实验测定。

(4) 扩散作用对甲烷蒸汽转化反应的影响

- 该反应主要取决于在**催化剂内表面**(活性中心)的反应, 所以, 反应控制步骤为**内扩散控制**。因此**粒度↓**和**内表面积↑**, 有利于扩散过程和反应速率↑。
- 催化剂粒径与内表面反应速率的关系趋势如图1.4。
- 工业上采用较小的催化剂颗粒或将催化剂制成环状或带沟槽的圆柱状, 消除内扩散影响, 提高反应速率。

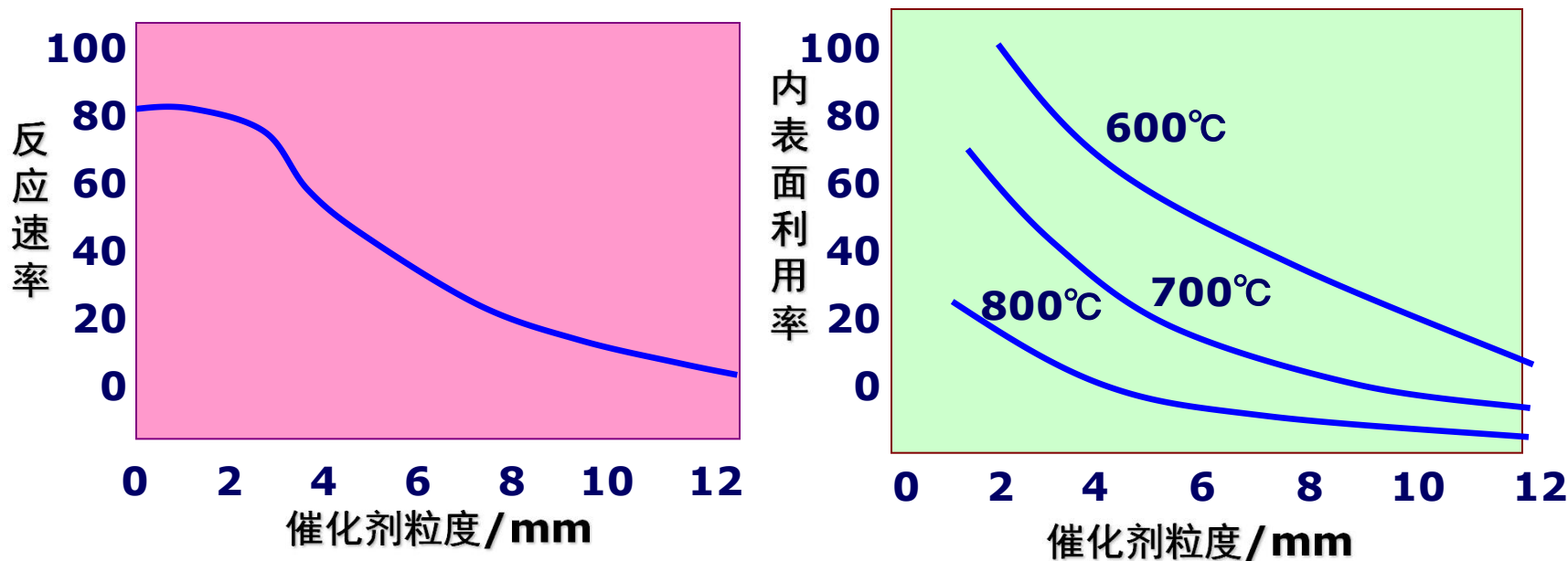
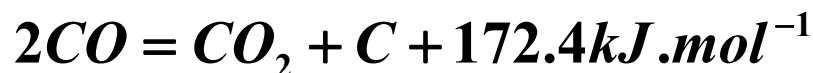
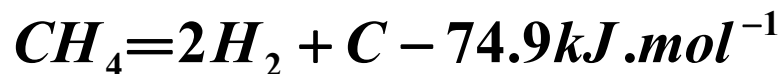


图1.4 甲烷蒸汽转化时催化剂粒度的影响

(a) 催化剂粒度对反应速率的影响; (b) 催化剂的表面利用率

1.2.3 过程析碳处理



- 生成碳黑有以下几点**不利**：堵塞反应管道、增大压降、局部区域高温、损坏催化剂、增大反应阻力、反应管爆裂。
- 为控制积碳，主要通过**增加水蒸汽用量**以调整气体组成和选择适当的温度、压力来解决。
- 通常水碳比**大于2**可保证不析碳。

1.2.4 甲烷蒸气转化反应催化剂

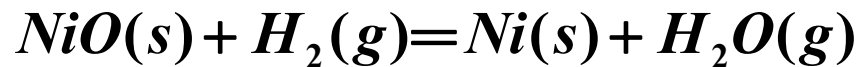
催化剂组成

NiO为制备催化剂最主要活性成份。实际加速反应的活性成份是**Ni**，所以使用前必须进行**还原**反应，使氧化态**NiO**变成还原态**Ni**。

- ①**活性组分**：从性能和经济考虑，活性组分，**Ni**为最佳。
- ②**助催化剂**：提高镍的活性、延长寿命和增加抗析碳能力。
- ③**载体**：使镍高度分散、晶粒变细、抗老化和抗析碳等作用。常用的有**Al₂O₃**、**MgO**、**K₂O**、**CaO**、**Cr₂O₃**、**TiO₂**和**BaO**等。

中毒及防护

转化催化剂的有害成份为**S**、**As**、**卤素**等。转化反应前必须脱硫。通常反应温度在**1000℃**左右，所以硫、砷及卤素的含量要小于**0.5ppm**。



-
- **(1) 催化剂制备**
 - ①共沉淀法
 - ②混合法
 - ③浸渍法
- 为使Cat有足够的强度，需高温焙烧，为提高活性，常将催化剂制成环状。

- **(2) 还原：**

①工业上常用H₂和水蒸汽来还原，T 高于转化温度即可。



②经过还原后的镍催化剂，在开停车以及发生操作事故时都有可能被氧化剂氧化。

1.2.5 甲烷蒸汽转化的生产方式

(1) 两段转化 工业中采用**串联的两段转化**工艺：

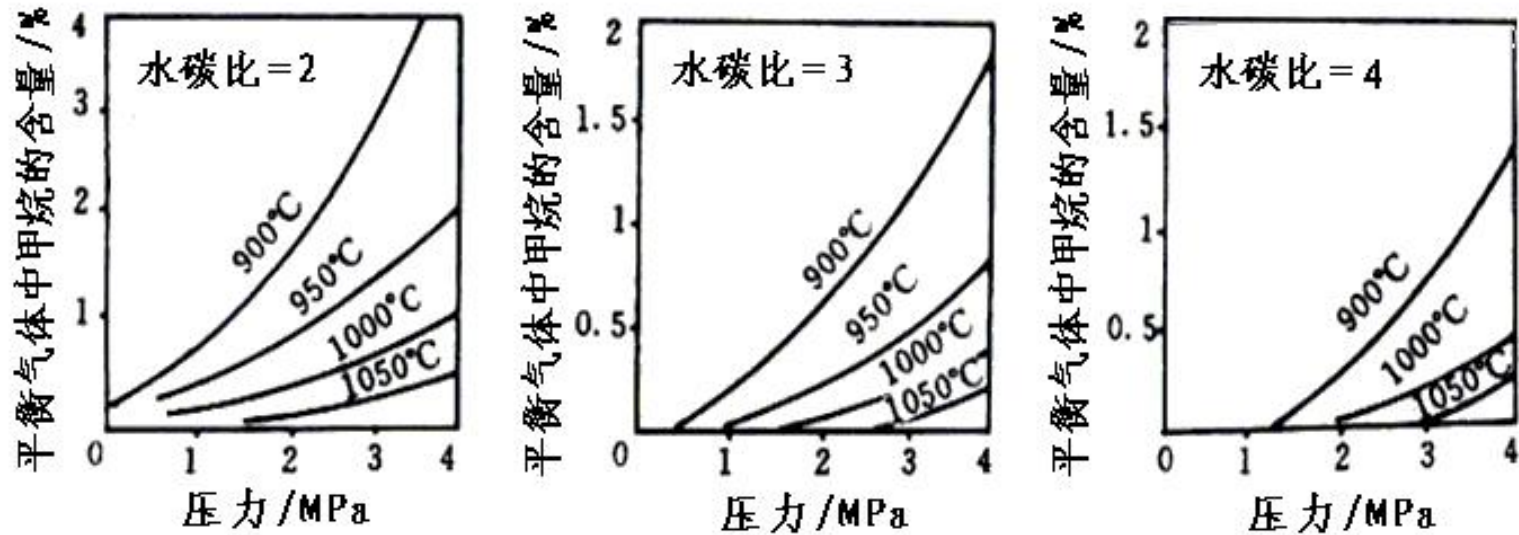
转化为**强吸热**的气固相催化反应，需要外部提供反应需要的热量，要求设备的传热性能好。

转化为**可逆**反应，温度越高，平衡转化率越高，从组成计算看出，**1000℃**以上**CH₄**含量才小于**0.5%**，要求设备的耐高温性能。

- **采用两段转化工艺的原因**：全部采用高温转化，设备费用和操作费用太高。采用低温(**700~800℃**)转化和高温(**1200℃**)转化的两段方式。
 - 一段温度对合金钢管要求低，用合金钢管保证传热和供热；
 - 二段采用砖内衬的绝热设备，并通入一定比例的空气与一段的**H₂**反应产生热量和高温(**1200~1400℃**)，保证**CH₄**转化彻底，同时加入了合成氨需要的原料**N₂**。

(2) 工艺条件

- 一段、二段转化的温度、压力、进料比等因素影响都可以从平衡常数的计算中体现。
- 下图为二段转化的影响因素。



甲烷蒸汽转化二段转化的影响因素

- 1、T恒定，P↑，平衡←，甲烷含量↑，X↓
- 2、P恒定，T↑，平衡→，甲烷含量↓，X↑
- 3、T恒定，水碳比↑，甲烷含量↓，X↑

① 一段、二段转化压力

- 在合成氨的整个过程中，任何一个单元的压力都不是孤立确定的。围绕着合成反应条件，各单元操作压力的确定，主要依据以下**原则**：
 - (1) 降低能耗 ————▶ 能量合理利用
 - (2) 提高余热利用价值 ————▶ 全厂流程统筹
 - (3) 减少设备体积降低投资 ————▶ 综合经济效益
 - 因为转化过程是体积(成倍)增加的过程，**尽管加压**不利于反应平衡，但考虑到设备体积利用率、后续的CO₂脱除、合成反应条件，选择在**2~3MPa压力**进行转化反应。
- ## ② 水碳比(mol)
- 从反应平衡及副反应来看，水碳比高，残余甲烷含量降低，且可防止析碳。因此一般采用**较高的水碳比**，约**3.0~3.5**。
 - 原则：不析碳，原料充分利用，能耗小。

③ 转化温度

一段炉温度：主要考虑投资费用及设备寿命，一般选择**680~800°C**。因为一段炉投资约为全厂**30%**，其中主要为**HK-40高镍铬合金钢管**。合金钢管在温度为**950°C**时寿命**8.4万小时**，**960°C**时减少到**6万小时**。

二段炉温度：按甲烷控制指标来确定。压力和水碳比确定后，按甲烷平衡浓度来确定温度，若要求 $y_{\text{CH}_4} < 0.005$ ，出口温度应为**1000°C**左右。

平衡温距：转化炉实际出口温度比平衡温度高，差值为平衡温距 $\Delta T = T - T_e$ ，平衡温距低，催化剂活性好。一、二段平衡温距通常分别为**10~15 °C**和**15~30 °C**。

(3) 空速

- 指**单位时间**内通过**单位体积**催化剂的气体量（标准状态下的体积）。单位 h^{-1} 。
- 几种表示方式：
- 原料气空速：以干气或湿气为基准，指每 1 m^3 催化剂每 1 h 通过的含烃原料气（标准状况下）的 m^3 数。
- 碳空速：以**碳数**为基准，将含烃原料中所有烃类的碳数都折算为 CH_4 的碳数，即每 1 m^3 催化剂每 1 h 通过甲烷（标准状况下）的 m^3 或 kmol 数。
- 理论氢空速：假设含烃原料**全部**进行蒸汽转化和 CO 变换，将其**折合为 H_2** 。
- 例如 $1 \text{ m}^3 \text{ CO} = 1 \text{ m}^3 \text{ H}_2$ ， $1 \text{ m}^3 \text{ CH}_4 = 4 \text{ m}^3 \text{ H}_2$ 。
- 液空速：液态烃为原料时，指每 1 L 催化剂每 1 h 通过的石脑油（换算气化前）的 L 数。

- **基准：**以整个原料气的干基、湿基，或以甲烷、氮气为基准。
- 催化剂活性高时都可增加空速，以提高生产能力。
- 实际操作时，**二段转化**为了使催化剂即将更换时仍能满足工艺要求，可选**低一点**。但空速的决定与日产量有很大关系。
- **原则：**生产能力和催化剂用量。

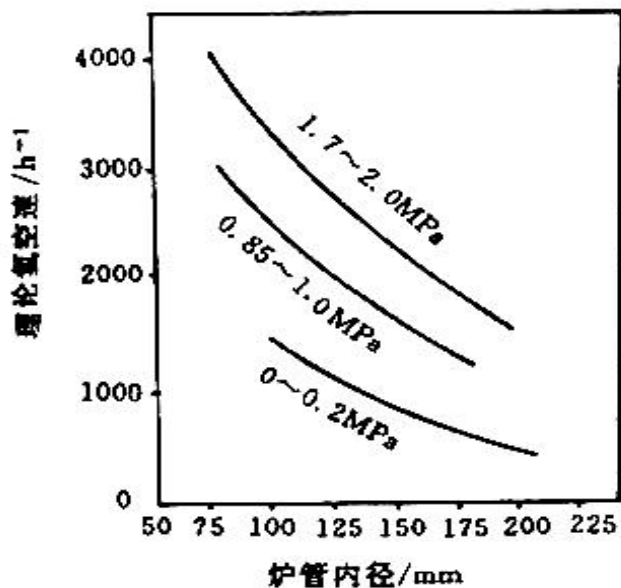


图 1-7 一段转化炉空速与压力的关系

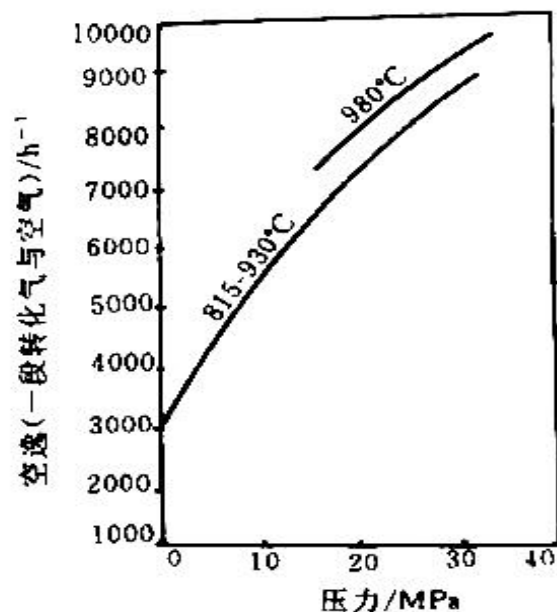


图 1-8 二段转化炉空速与压力的关系

- 注意：
- 甲烷转化为**一级**反应，从反应速率考虑，加压可加快反应速度，**压力较高时**，可采取**较高的空速**，即少用一些催化剂。
- 一段转化反应管的**内径与管内反应和管壁传热有关**，炉管直径越小，单位体积催化剂具有**传热比表面积** (m^2/m^3) 越大，因而**空速也可越大**。

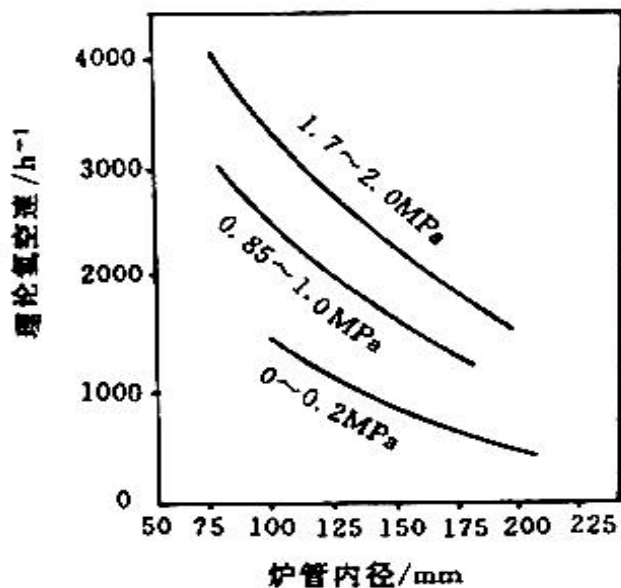


图 1-7 一段转化炉空速与压力的关系

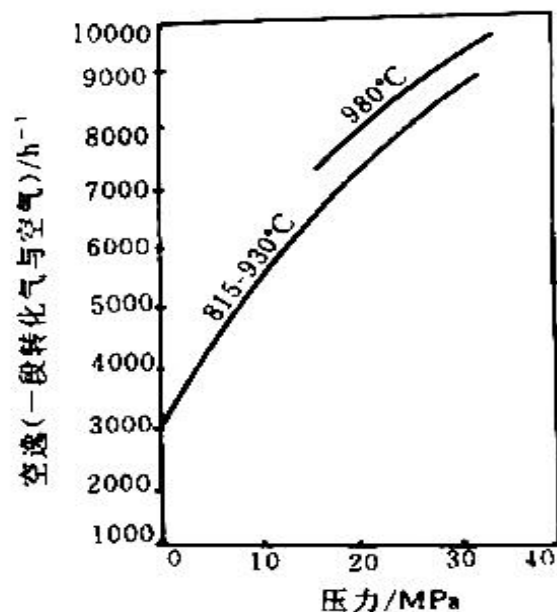
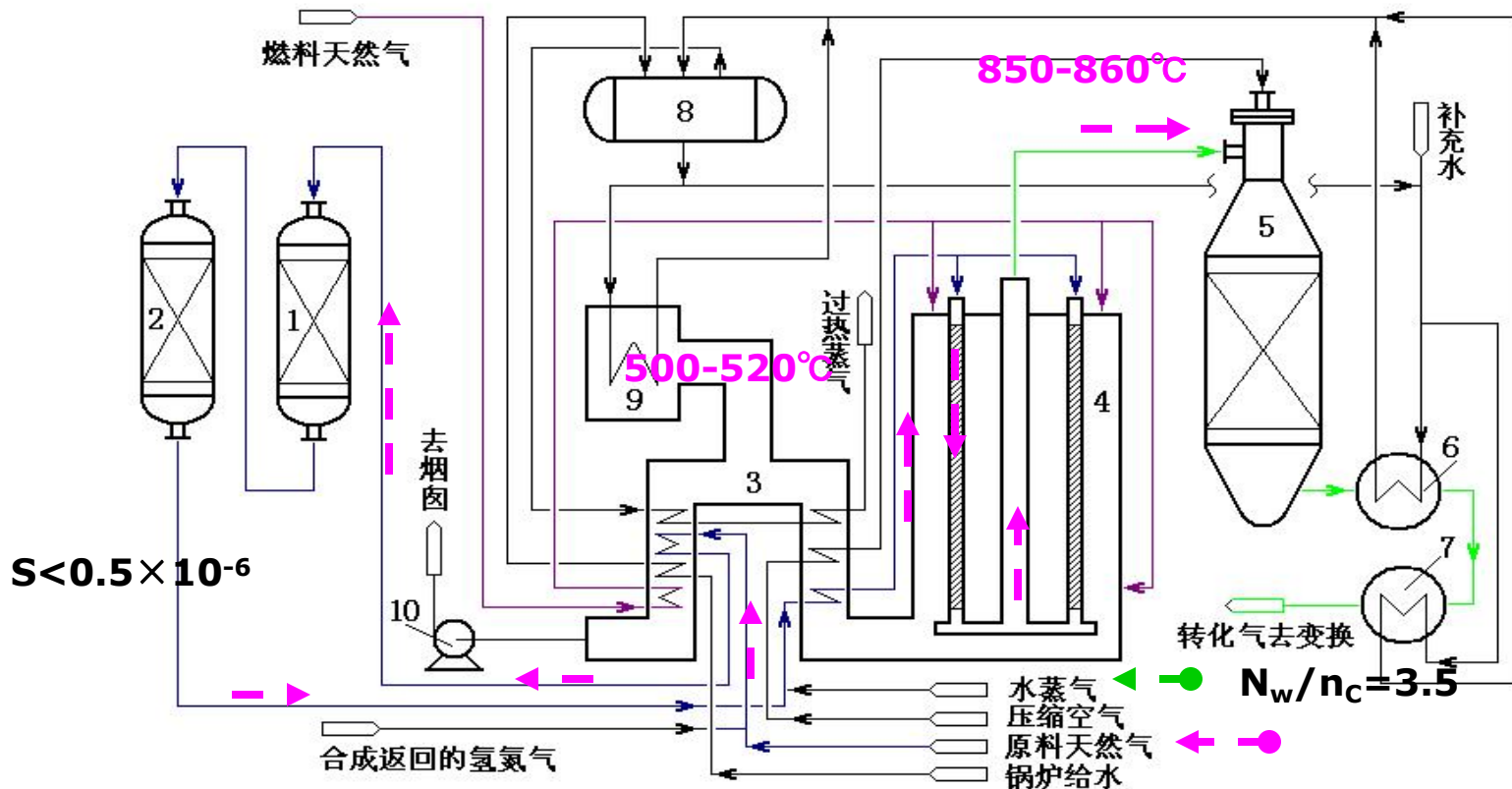


图 1-8 二段转化炉空速与压力的关系

(4) 凯洛格(Kellogg)甲烷蒸汽转化工艺流程

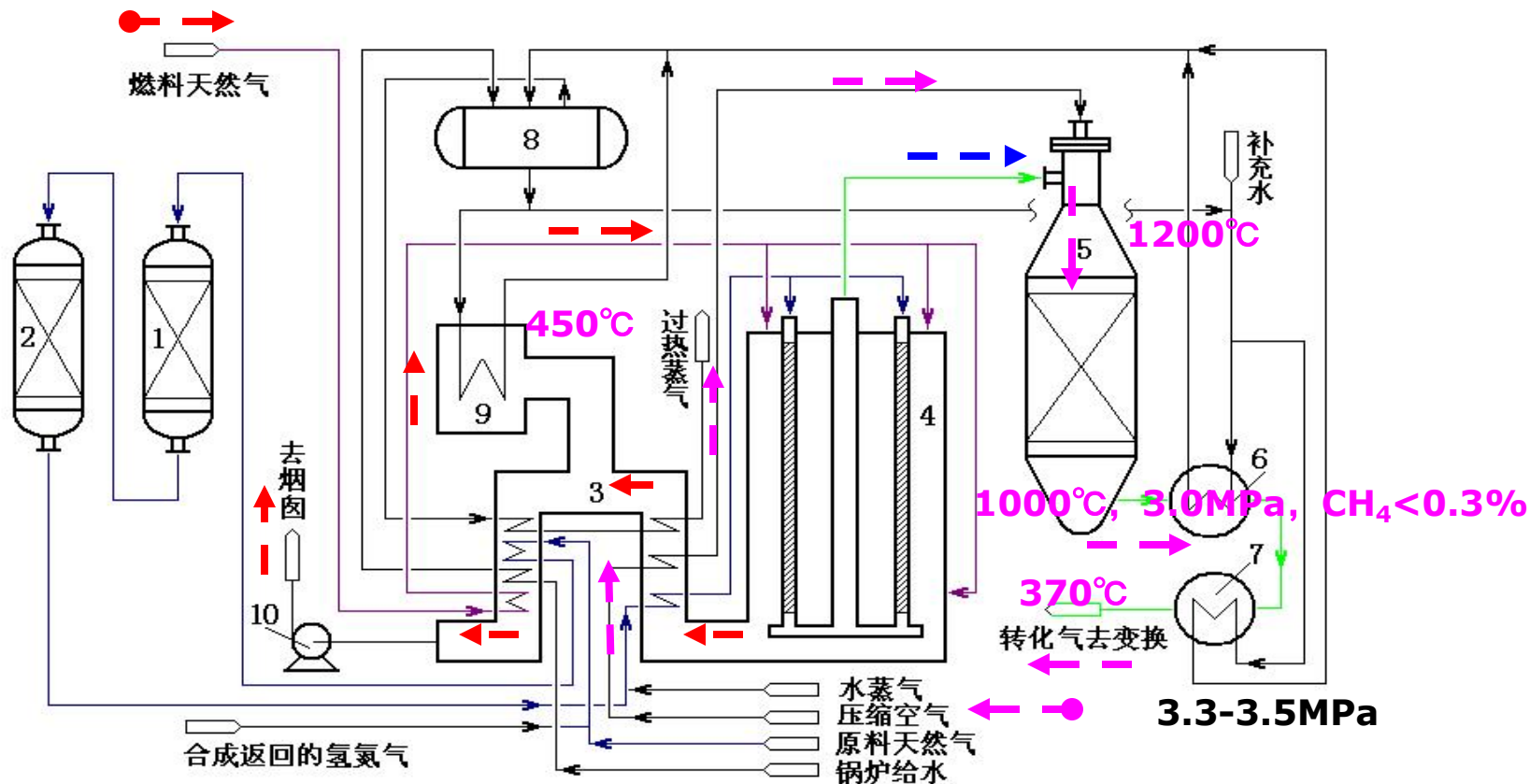
目前有美国凯洛格法、英国帝国化学公司ICI法和丹麦托普索等。



- 1-钴钼加氢反应器；2-氧化锌脱硫罐；3-对流段；4-辐射段(一段炉)；5-二段转化炉；6-第一废热锅炉；7-第二废热锅炉；8-汽包；9-辅助锅炉；10-排风机

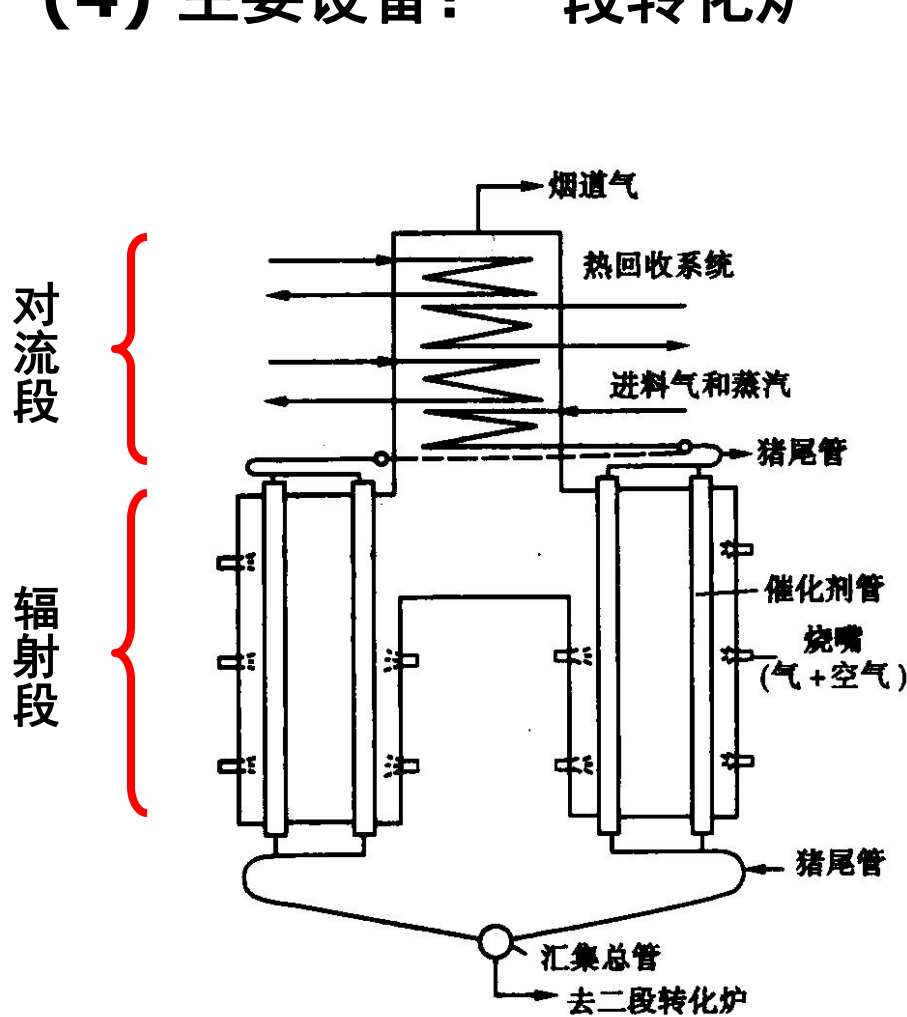
(4) 凯洛格(Kellogg)甲烷蒸汽转化工艺流程

目前有美国凯洛格法、英国帝国化学公司ICI法和丹麦托普索等。

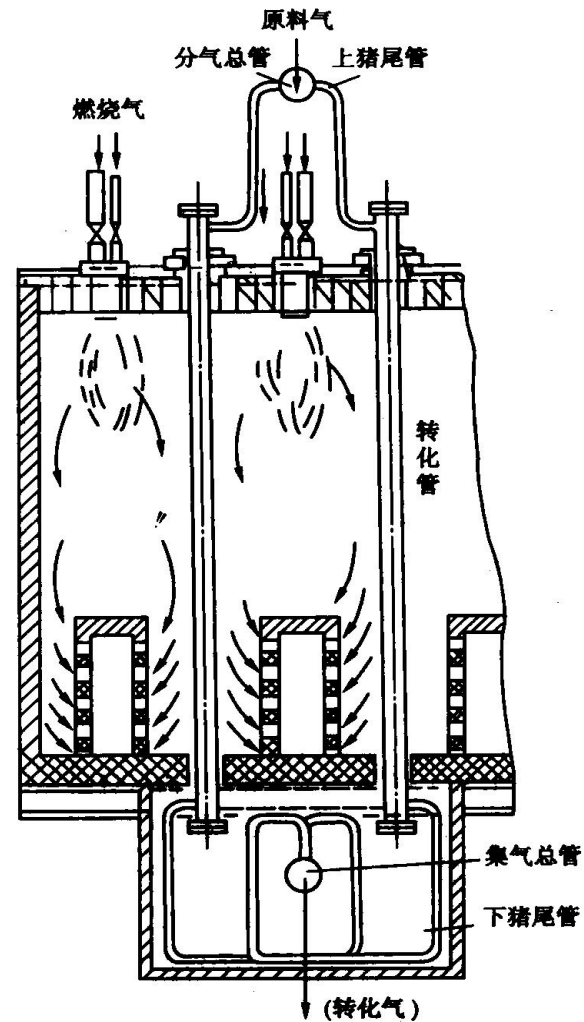


- 1-钴钼加氢反应器；2-氧化锌脱硫罐；3-对流段；4-辐射段(一段炉)；5-二段转化炉；6-第一废热锅炉；7-第二废热锅炉；8-汽包；9-辅助锅炉；10-排风机

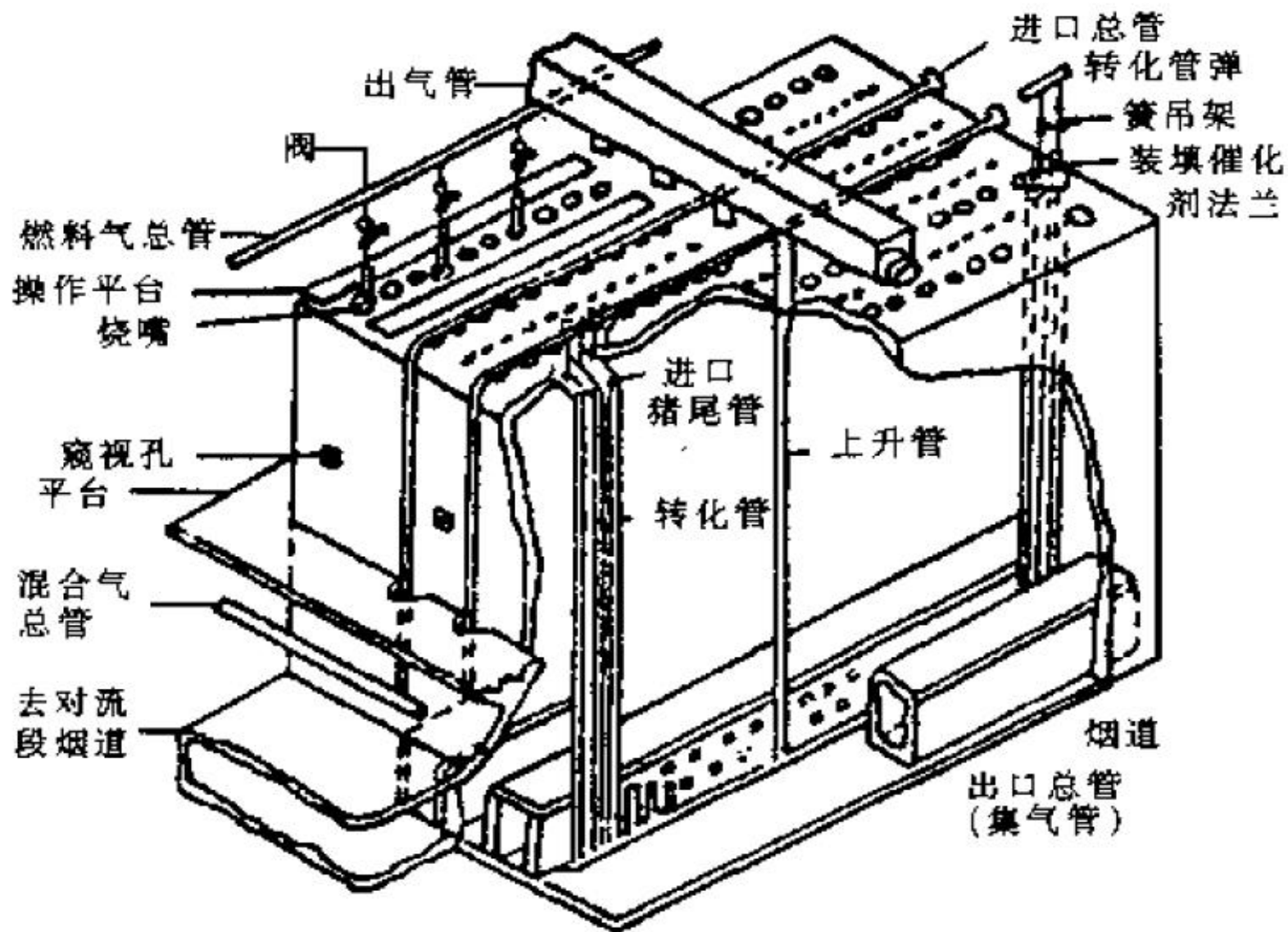
(4) 主要设备：一段转化炉



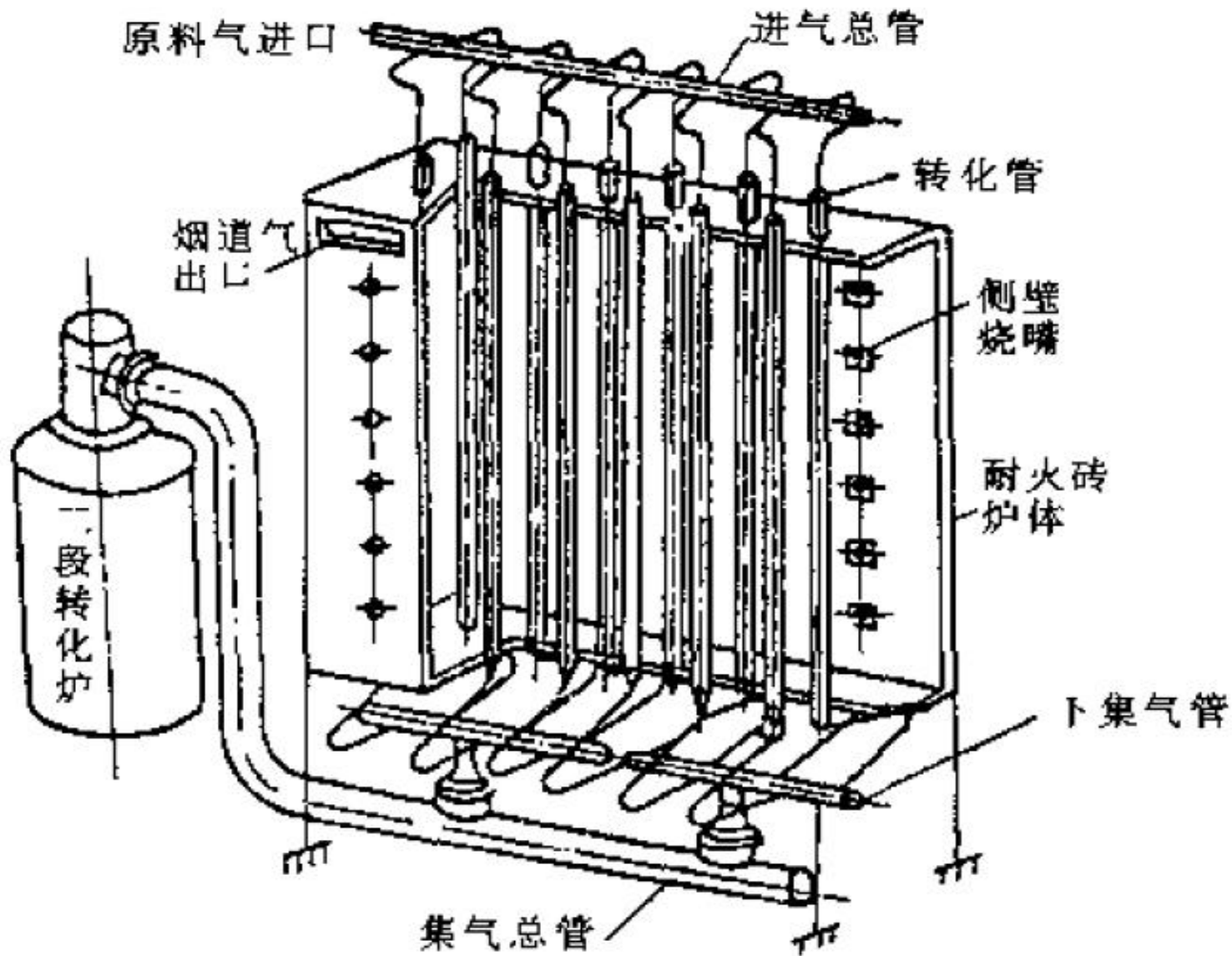
侧壁烧嘴转化炉



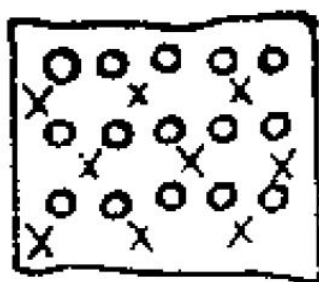
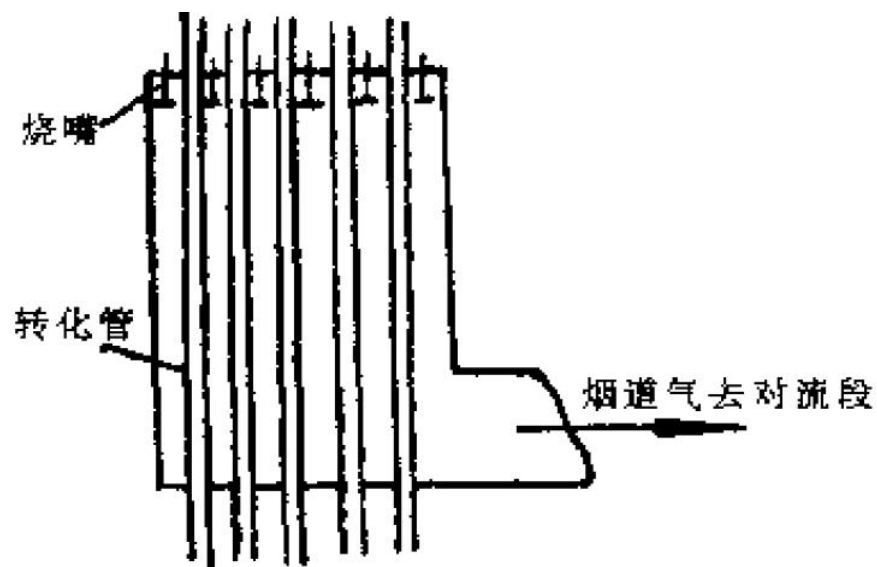
顶部烧嘴方箱转化炉



顶烧烧嘴方箱炉(Kellogg)



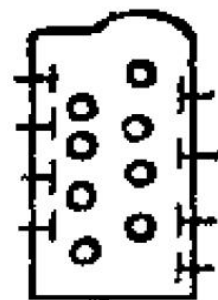
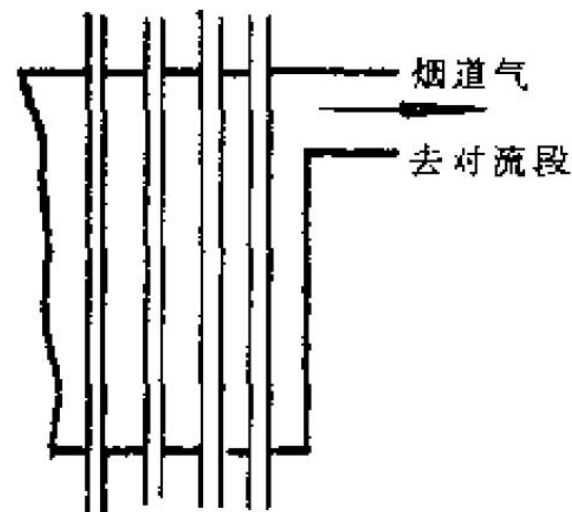
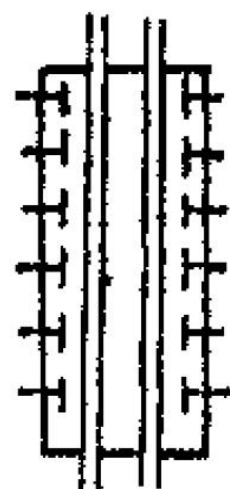
侧壁烧嘴炉(TopsΦe)



○ ——— 转化管

X ——— 烧嘴

(a) 顶部烧嘴炉



○ ——— 转化管

T ——— 烧嘴

(b) 侧烧烧嘴炉

一段转化炉

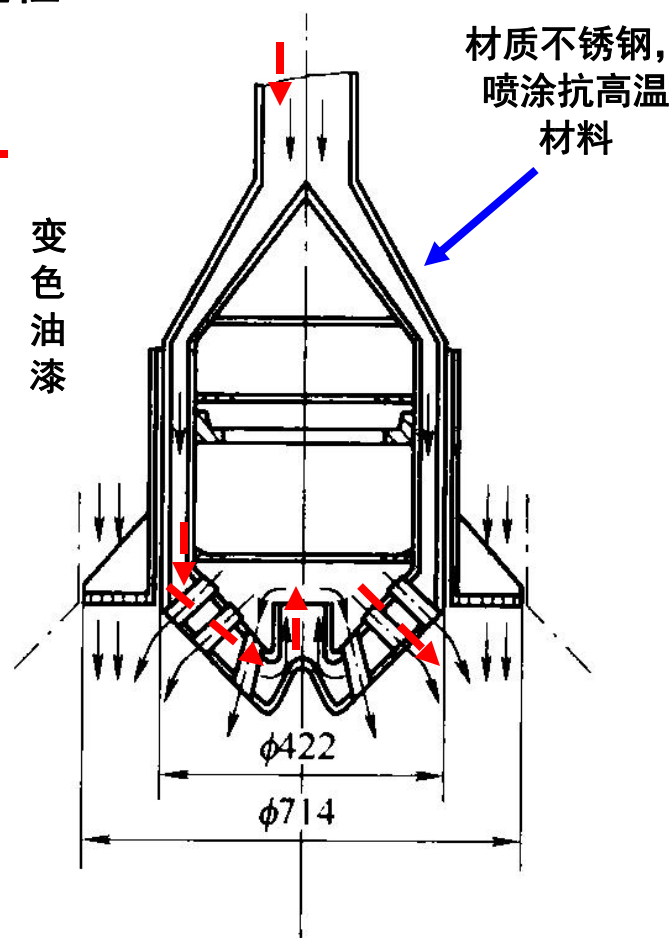
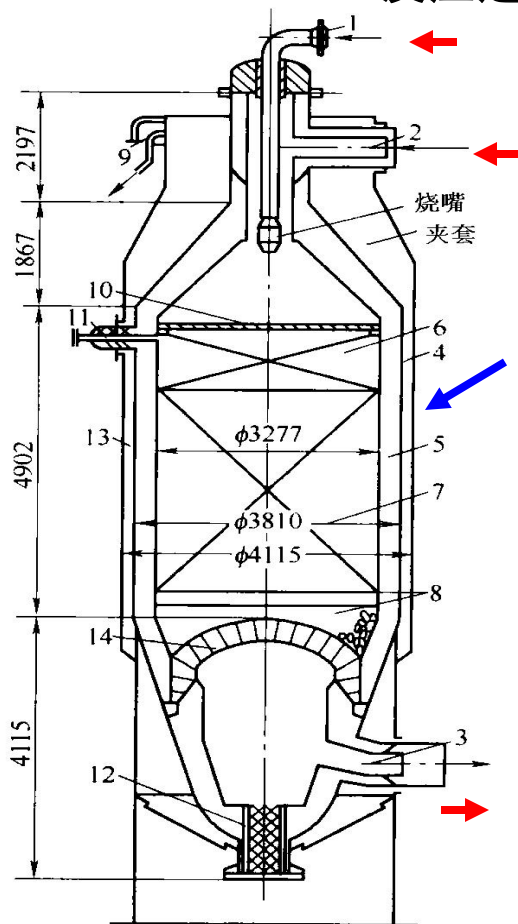


一段转化炉照片（濮阳中原大化）

主要设备：二段转化炉

- 1—空气蒸气入口
- 2—一段转化气
- 3—二段转化气
- 4—外壳体
- 5—耐火(砖)衬里
- 6—铬基催化剂
- 7—转化催化剂
- 8—耐火球
- 9—夹套溢流水
- 10—六角形砖
- 11—温度计套管
- 12—人孔
- 13—水夹套
- 14—拱形砌体

二段转化炉是在1000℃以上高温下把残余的甲烷进一步转化，是合成氨生产中**温度最高**的催化反应过程。



总高约13 m，直径约4 m

凯洛格型二段转化炉

夹层式空气分布器



2006/9/19

1.3 原料气的净化(Purification of Synthetic Gas)

- 氨合成反应需要高纯度的 H_2 和 N_2 。无论以焦炭还是天然气为原料获得的原料气中，都含有一氧化碳、二氧化碳、硫化物等不利于合成反应的成分，需要在进入合成塔之前除去。其中**硫化物**对蒸气转化都是有害的，故在原料气进入界区后，首先进行**脱硫**。

1

原料气的脱硫(精脱硫)

2

一氧化碳变换(变二氧化碳)

3

二氧化碳的脱除(尿素的原料)

4

少量一氧化碳的脱除(甲烷化)

• 1.3.1 原料气的脱硫

- 天然气中的硫化物主要是**硫化氢**(H_2S)，同时此外还可能有一些**有机硫化物**，如**硫醇**($\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$)、**硫醚**(CH_3SCH_3)及**噻吩**($\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$)、**二硫化碳**(CS_2)等。
- 硫对大多数催化剂都有毒副作用，脱硫不仅净化原料气，而且可以回收硫磺。

干法脱硫

一般适用于含S量较少的情况

- **氧化锌法、钴钼加氢法、氢氧化铁法、活性炭法等**

湿法脱硫

一般适用于含S量较大的场合

- **化学吸收法、物理吸收法和化学物理综合吸收法等**

• 干法脱硫

• (1) ZnO脱硫法

- ZnO法可脱除无机硫和有机硫，主要脱除无机硫，使硫含量 $<0.1 \times 10^{-6}$ 。若硫含量较高，可用湿法先脱除大量的硫；当原料气硫含量 $<50 \times 10^{-6}$ 时，用氧化锌脱硫即可。



$$K_p = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2\text{S}}}$$

温度/°C	200	300	400	500
Kp	2×10^8	6.25×10^6	5.55×10^5	1.15×10^5

Kp较大，脱
硫可完全

一些条件下平衡S含量(10^{-6})的计算值如下：

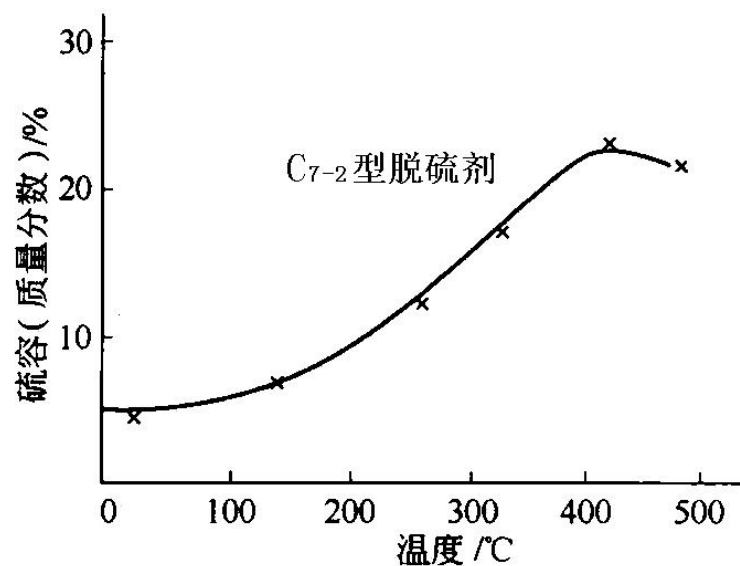
H ₂ O%	200°C	300°C	400°C
10	0.00055	0.018	0.20
20	0.005	0.16	1.8

氧化锌法脱硫剂

脱硫过程：氧化锌脱硫就是 H_2S 气体在固体 ZnO 上进行反应，生成 H_2O 进入气相， ZnS 则沉积在 ZnO 固体表面上。脱无机硫温度约 200°C 。

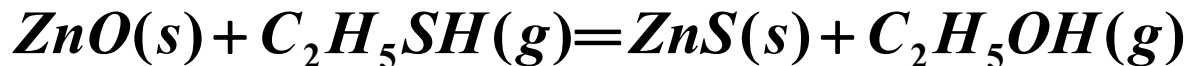
脱硫剂：需要将氧化锌脱硫剂都做成高孔率的小颗粒以增大反应和沉积面积，反应速度主要是**内扩散控制**。

- **硫容：**
- 表征脱硫效果。
- 硫容为单位(kg)氧化锌能吸收的硫化氢(kg)量，平均为 **$0.15\sim 0.20\text{kg/kg}$** ，最高 **$0.30\text{kg/kg}$** 。
- 硫容不仅和脱硫剂的比表面积有关，还和温度有关。

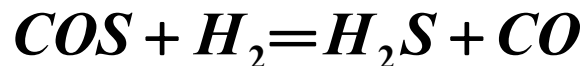
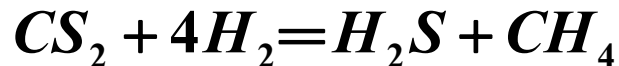


- **ZnO法脱除有机硫**

- **ZnO脱硫法也可以脱除硫醇、硫醚等有机硫，但反应速度较慢，一般选择较高的温度350~400℃，才能获得较快的反应速度。反应式如下：**



- **在有H₂存在时，一些有机硫可先转化为H₂S，再被氧化锌所吸收，反应式如下：**

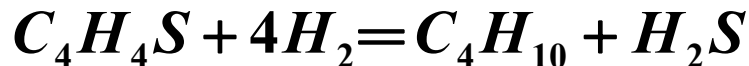
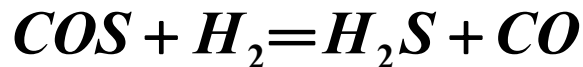
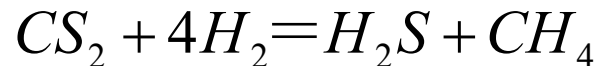
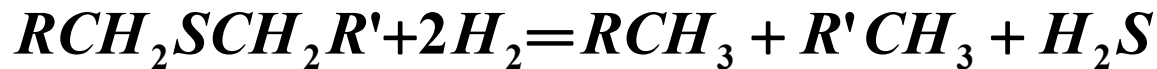
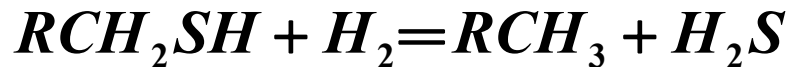


- **但ZnO对噻吩(C₄H₄S)的转化能力很差，所以要彻底脱除有机硫，还需要针对有机硫的方法——钴钼加氢法。**

- (2) 钴(Co)-钼(Mo)加氢脱硫法

- 钴钼加氢脱硫法是脱除有机硫的预处理措施。钴钼加氢催化剂几乎可使天然气中的有机硫全部转化成硫化氢，再用氧化锌吸收就可把总S降到 0.1×10^{-6} 以下。

- 有机硫加氢转化反应如下：



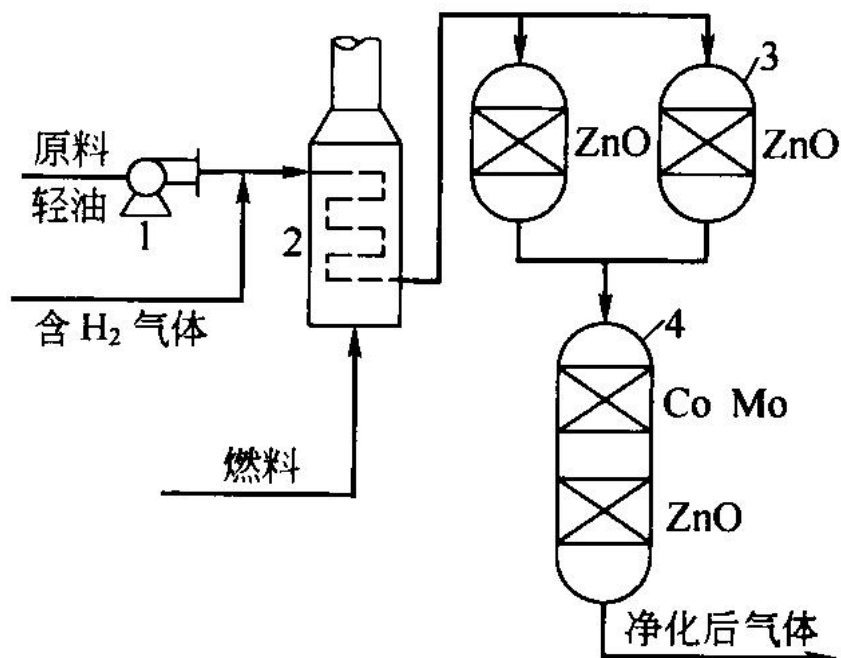
- 钴钼加氢法还可将烯烃加氢转变成饱和烷烃，从而减少蒸汽转化工序析碳的可能。

钴(Co)-钼(Mo)加氢工艺条件

催化剂：以氧化铝(Al_2O_3)为载体，由氧化钴(CoO)和氧化钼(MoO_3)组成。Mo含量为5~13%，Co含量为1~6%。经硫化后的活性组分为 MoS_2 ； Co_9S_8 也是活性成份，以防止 MoS_2 微晶聚集长大。

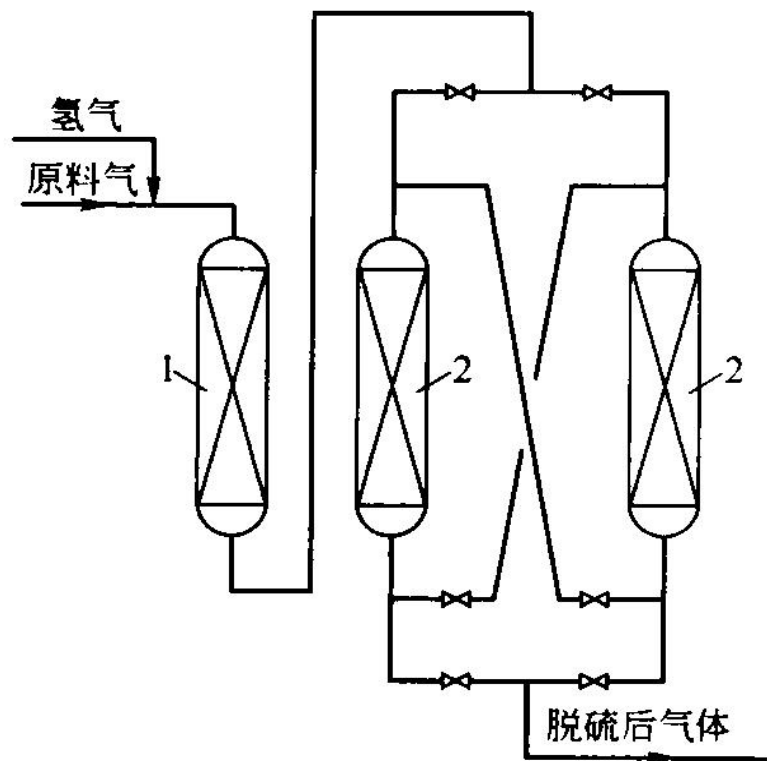
工艺条件：操作条件，温度一般在300~400℃，压力0.7~7.0MPa，由不同催化剂而定；入口空间速度为500~1500 h^{-1} ，加氢量一般按照保持反应后气体中有5~10%氢为准。

(3) 干法脱硫流程



- 1—轻油泵；2—预热炉；
 3—第一段脱硫槽（ZnO）；
 4—第二段脱硫槽（Co-Mn、ZnO）

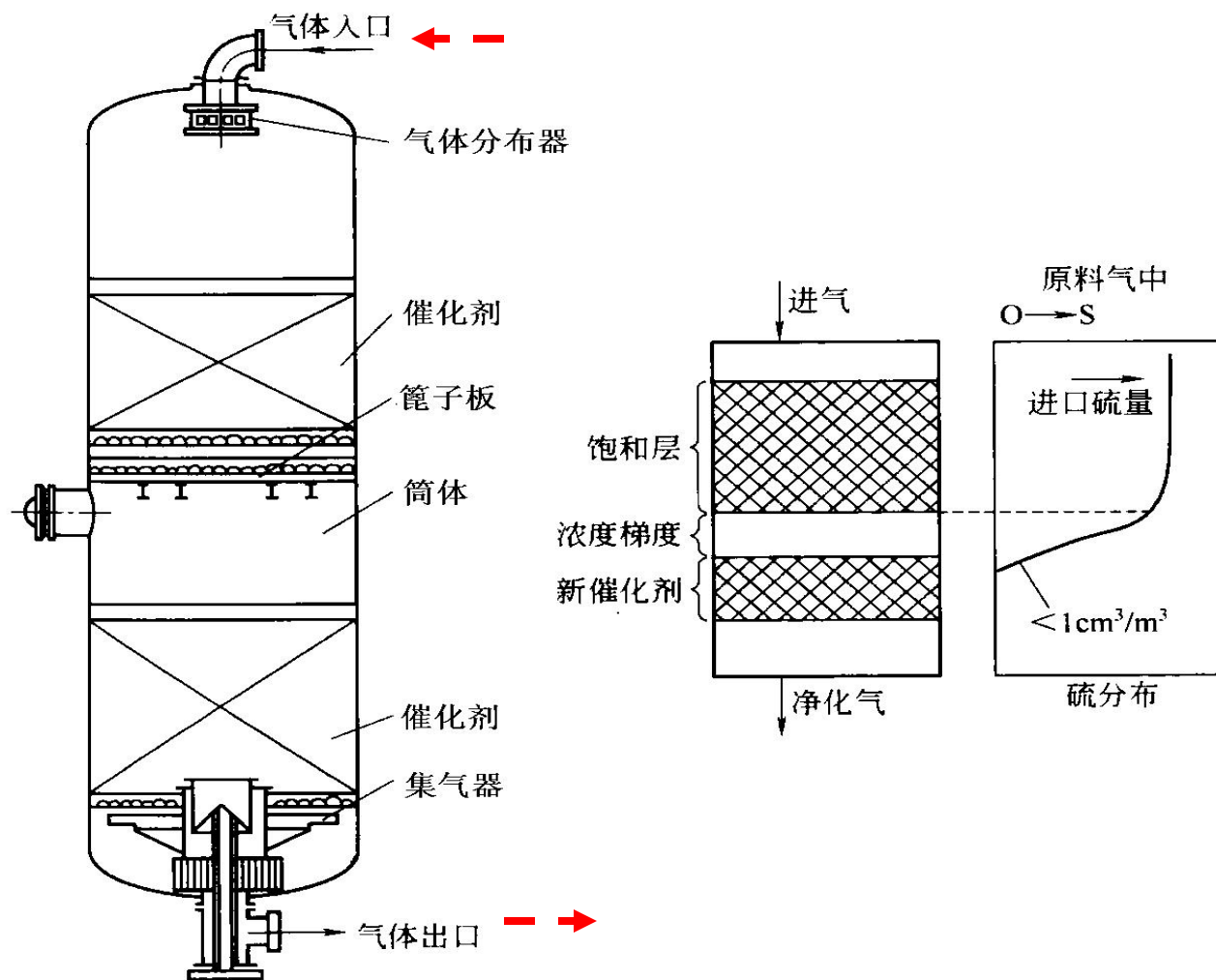
流程1：硫含量较高



- 1—钴钼加氢脱硫槽；2—氧化锌槽

流程2：硫含量较低

(4) 干法脱硫设备

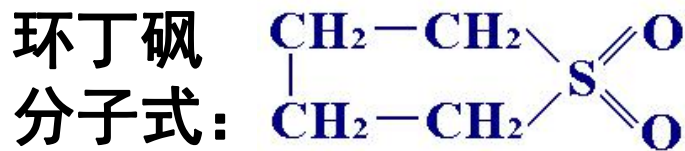
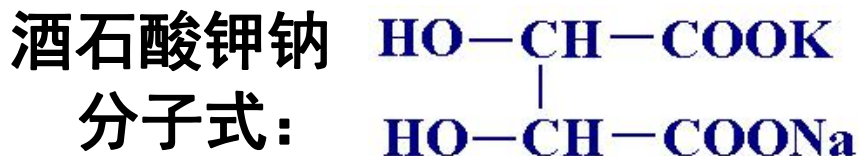


- **湿法脱硫**

- 湿法脱硫的**脱硫剂**为溶液，用**脱硫溶液吸收**原料气中的**H₂S**，溶液在**加热减压**条件下得到**再生**，放出的**H₂S**可以生产**硫磺(克劳斯法)**，溶液再生后被循环利用。

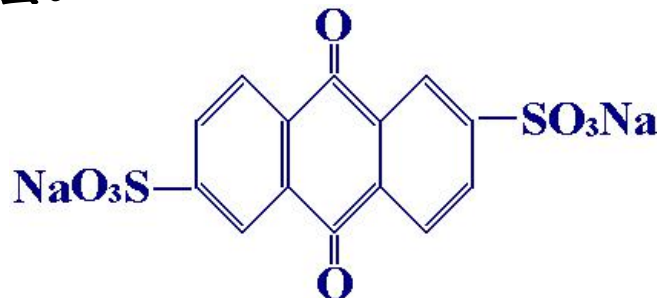
- 湿法脱硫种类较多，如下表：

方法	脱硫剂	再生法	脱硫程度
砷碱法	As ₂ O ₃ 、Na ₂ CO ₃ 溶液	鼓空气	100 × 10 ⁻⁶
ADA法	Na ₂ CO ₃ 、ADA，酒石酸钾钠	鼓空气	20 × 10 ⁻⁶
乙醇胺法	二乙醇胺(DEA)15%水溶液	加热150℃	
环丁砜法	环丁砜、乙醇胺	加热127℃	5 × 10 ⁻⁶



(1) 脱硫改良ADA法

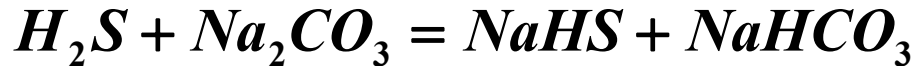
- 湿法脱硫可以脱除原料其中的大量S，但脱除程度不是很高，一般只能达到 $10\sim 100\times 10^{-6}$ ，且**只能脱除 H_2S ，不能脱除有机硫**。一般为天然气站使用，对天然气集中脱除 H_2S 并生产硫磺，原料气进入合成氨厂之后再干法脱硫。
- 改良的**蒽醌二磺酸钠(Anthraquinone Disulphonis Acid, ADA)**法为化学吸收法，在湿法脱硫中应用**最为普遍**。
- 该法在ADA法溶液中加入适量的偏钒酸钠作**载氢剂**，以及少量的三氯化铁($FeCl_3$)和乙二胺四乙酸(**EDTA**)作**活化剂**，故称改良ADA法。



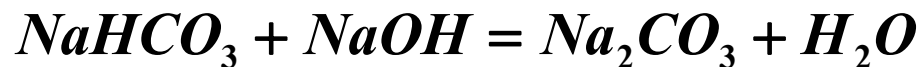
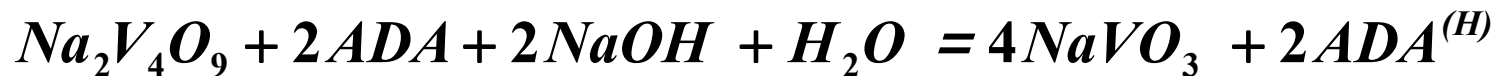
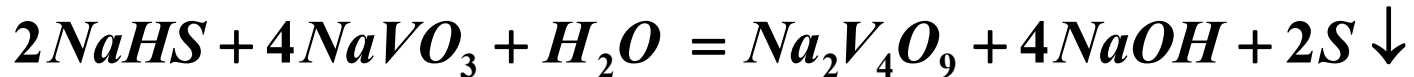
蒽醌二磺酸钠(ADA)分子式

(2) ADA法脱硫原理

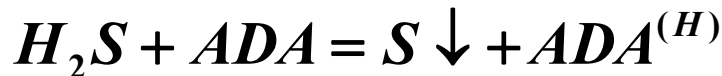
- 改良ADA法脱硫包括吸收脱硫和氧化再生两个过程，在吸收脱硫塔中：



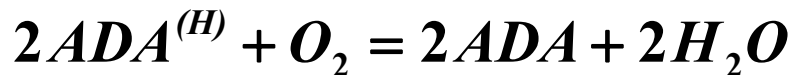
- 溶解后的NaHS进一步反应：



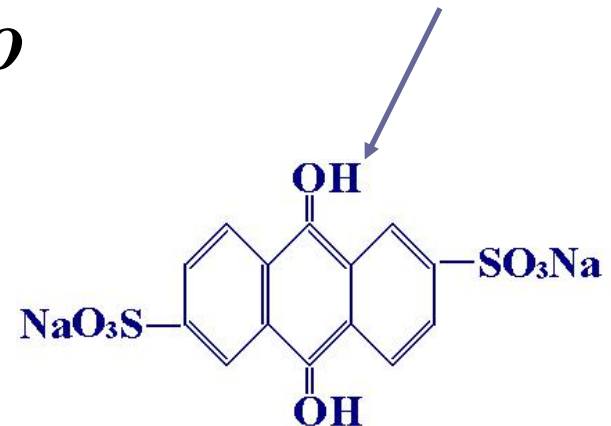
上述吸收脱硫的总反应式为：



在氧化再生塔中：

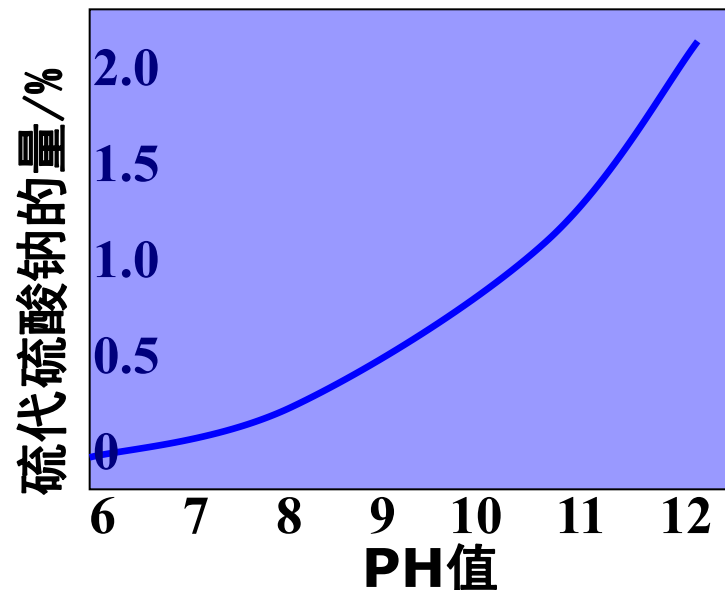
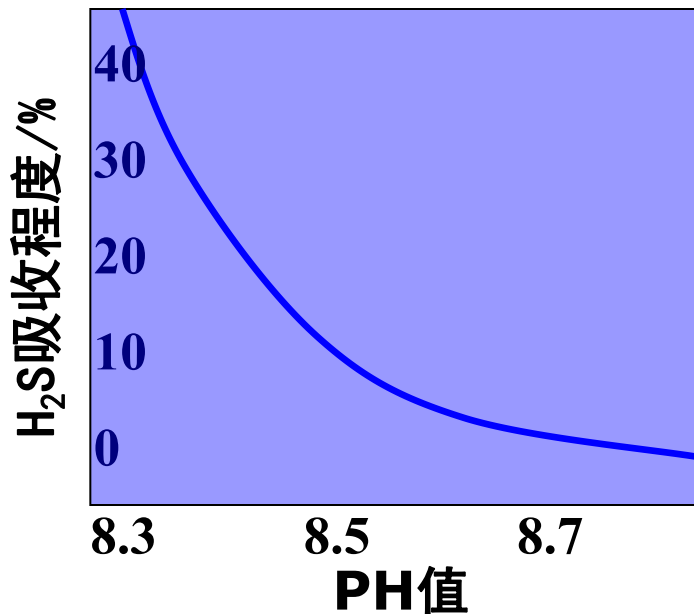


空气



(3) ADA法脱硫工艺条件

- ① **PH值**
- PH值上升**， Na_2CO_3 浓度上升，对吸收硫化氢**有利**；但**NaOH浓度增加**，对转化成**单质硫不利**。当PH达到**8.8**时， H_2S 吸收基本完成；当PH值再高时，降低碳酸钠的溶解度，影响硫的回收。通常选择**8.5~9.2**。



ADA法脱硫工艺条件

② **钒酸盐含量** 偏钒酸钠浓度过低，容易析出钒一氧一硫沉淀；偏钒酸钠浓度增加，硫化物氧化速度加快。一般应使ADA与偏钒酸盐的当量比为2左右，为2~5g/L。

③ **ADA用量** ADA作用是将 V^{4+} 氧化为 V^{5+} ，为了加快 V^{4+} 的氧化速率，一般使用5~10g/L。

④ **酒石酸钠钾用量** 其作用是防止钒一氧一硫沉淀，用量与钒浓度成正比，为偏钒酸钠浓度的0.5倍。

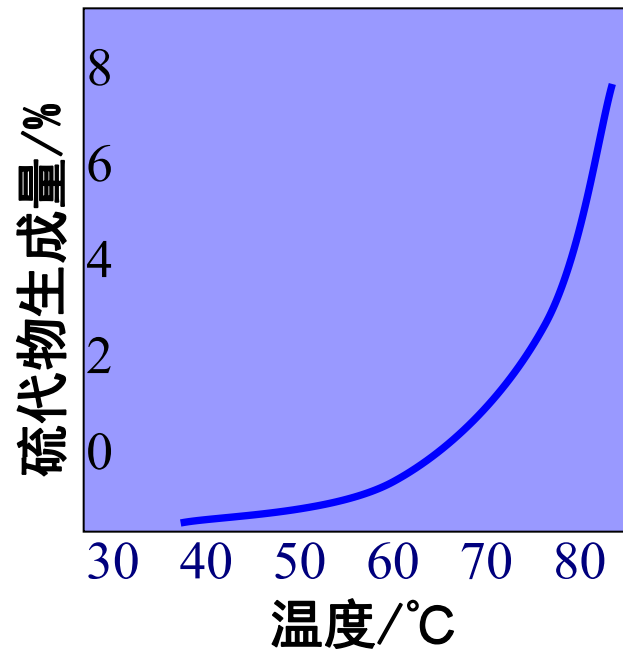
⑤ **FeCl₃及EDTA用量** 为了加快ADA(H)的氧化速度和改善副产硫磺的颜色，加入0.05~0.10g/kg的FeCl₃；为了防止Fe³⁺形成Fe(OH)₃沉淀，加入螯合剂二乙醇胺(EDTA)，其浓度为2.7g/kg。

ADA法脱硫工艺条件

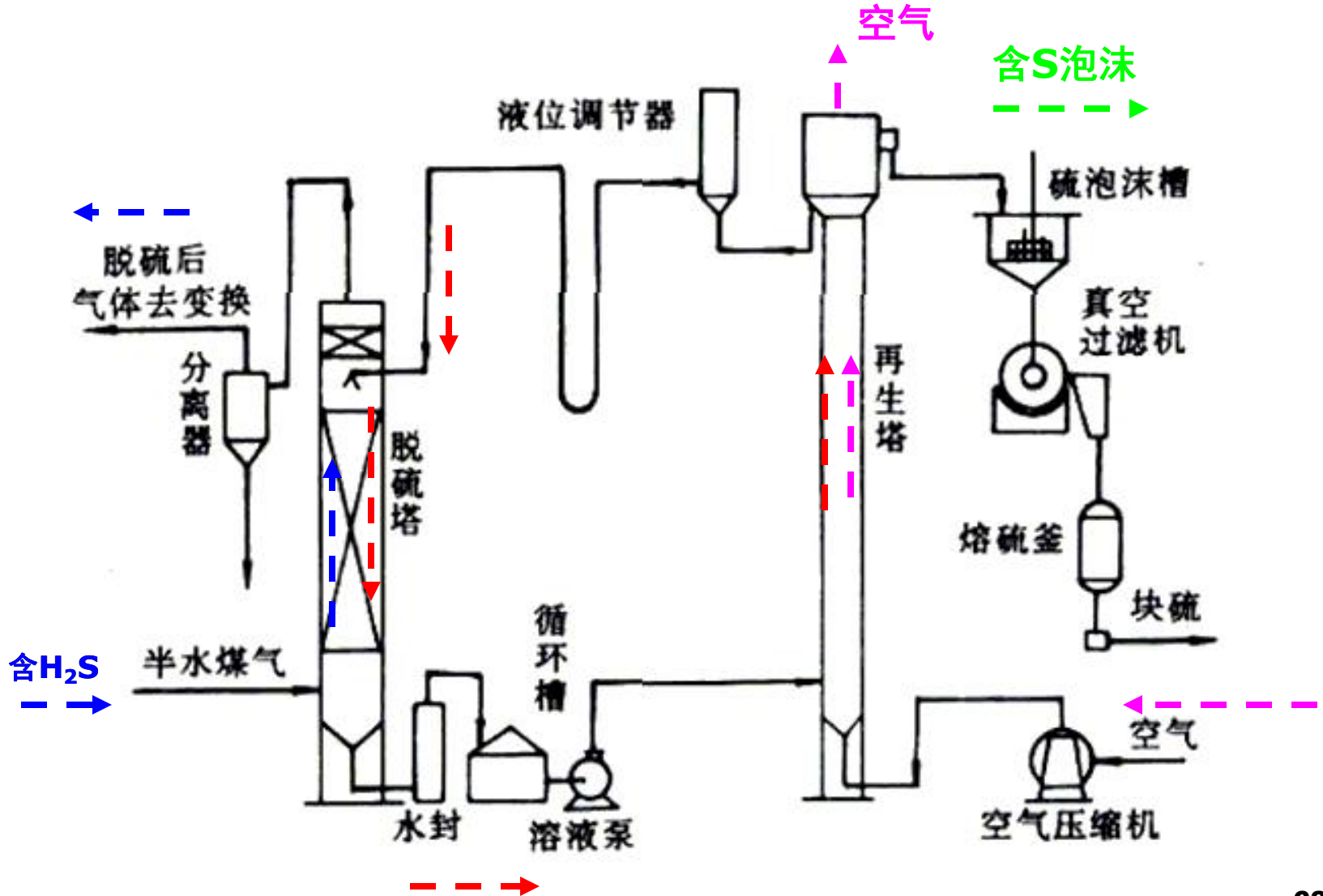
⑥ **温度** 温度上升，可增加吸收和再生的速度，但生成硫代硫酸盐的副反应加速，**不利吸收**，如图所示；温度太低，盐类的溶解度降低而沉淀，生成的硫磺过于细小；通常控制吸收温度为**40~50℃**。

⑦ **压力** 加压或常压，取决于流程其它工序的压力要求。

⑧ **再生空气用量和再生时间** 满足ADA需要且使硫呈**泡沫状悬浮**以便回收，再生时间一般为**25~30min**。



(4) 改良ADA法脱硫工艺流程



1.3.2 一氧化碳变换



- **为什么进行变换？**
- 天然气水蒸气转化法制备的合成气中，除H₂之外，还有CO和CO₂气体。当合成气用作合成氨时，在转化过程中配入适当比例的N₂。但CO和CO₂都是对合成氨的铁催化剂有害，且CO难于去除，希望把它变为容易去除的CO₂，称为**一氧化碳变换**。

变换反应



- **变换的作用：**是将原料气中的CO变成CO₂和H₂。H₂是合成氨需要的原料成份，CO₂在后面的脱碳和甲烷化两个工序中除去，作为生产尿素或食品级CO₂的原料。

变换反应热力学

一氧化碳变换的反应(可逆、放热)式如下:



(1) 变换反应平衡常数

$$K_p = \frac{P_{CO_2} P_{H_2}}{P_{CO} P_{H_2O}} \quad \ln K_p = 4865.8/T - 1.1187 \ln T + 3.6574 \times 10^{-3} T - 1.2817 \times 10^{-6} T^2 + 2.1845 \times 10^{-10} T^3 + 0.56861$$

- 变换反应为放热反应，温度升高，平衡常数减小。为了变换过程进行彻底，要求尽可能低的反应温度；但温度低，反应速度必然减缓。为此需要选择合适的催化剂和反应工艺。

- **中(高)温变换**：以 Fe_2O_3 为催化剂，温度为 $350\sim 550^\circ\text{C}$ ；经中温变换后原料气中的CO含量降到**3.0%**左右。
- 中温变换以前采用常压操作（**结合反应动力思考原因**）；现均采用**加压操作**，其**优点**有：催化剂活性更高，反应速率更快；及设备体积较小，可节约压缩动力。
- **低温变换**：使用 CuO 作催化剂，温度为 $200\sim 280^\circ\text{C}$ 。理论上CO变换可直接通过低温变换而**得到较高的转化率**。因平衡变换率随温度升高而降低，但反应速率随温度升高而增加。为了既保持较高的反应速率，有尽量提高平衡变换率，**工业上常采用先较高温（ $400-500^\circ\text{C}$ ）变换后，再串联较低温度（ $200-250^\circ\text{C}$ ）变换的两段变换工艺**。
- 经低变后可将原料气中的CO含量降到**0.2-0.4%**左右。

(2) 变换率及其计算



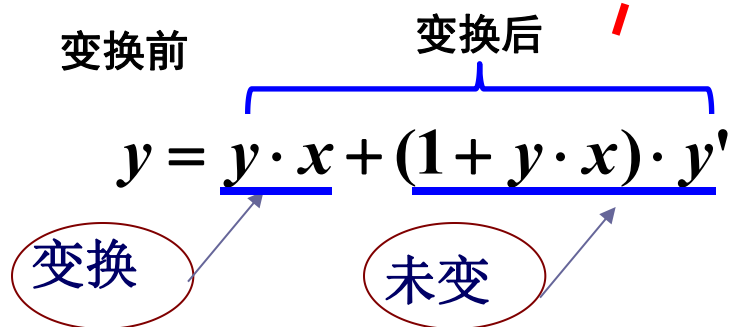
- 变换反应进行的程度用**变换率（平衡转化率）**表示，即已经变换的一氧化碳量与变换前的总一氧化碳量之比：

$$x = (n_{\text{CO}} - n'_{\text{CO}}) / n_{\text{CO}}$$

- 变换过程存在 H_2O ，气体组成表示有两种方式；一种是**包括 H_2O 的湿基组成**，一种是不包括 H_2O 的**干基组成**。
- 若分析得到变换**前后CO的干基组成**分别为 **y 和 y'** ，**1mol干基气体**变换后为 **$(1 + y \cdot x)$ mol的干基气体**，则 **x** 的计算式为：

$$x = \frac{y - y'}{y \cdot (1 + y' \cdot x)}$$

CO衡算



- $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$
 - 初始：1mol ($\text{CO}, \text{CO}_2, \text{H}_2$)，含 y mol CO ；
 - 变换后， CO 变换了 $x \cdot y$ mol，得到 CO_2 和 H_2 均为 $x \cdot y$ mol。
 - 变换后**气体总量**为： $(1 - xy) + xy + xy = 1 + xy$
- CO CO₂ H₂



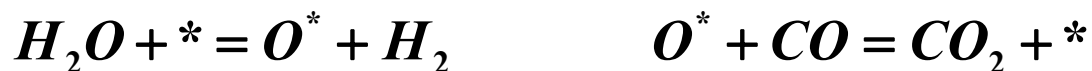
- 以1mol湿基为基准， y_a 、 y_b 、 y_c 、 y_d 分别为CO、H₂O、CO₂、H₂的摩尔分率， x 为CO的平衡转化率（变换率），则各组分的平衡含量分别为 $y_a - y_a x$ ， $y_b - y_a x$ ， $y_c + y_a x$ 和 $y_d + y_a x$ ，则平衡常数表示为：

$$K_p = \frac{P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{H}_2}}{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{(y_c + y_a \cdot x)(y_d + y_a \cdot x)}{(y_a - y_a \cdot x)(y_b - y_a \cdot x)}$$

变换反应动力学

(1) 变换反应机理

变换反应为**气-固相催化**反应，水分子先被**活性中心**吸附，并分解为**H₂**和吸附态的**O**原子，当**CO**分子撞击到吸附态**O***时，即被氧化为**CO₂**，并离开催化剂表面。



第二步为**慢**反应，为**CO**变换的**控制步骤**，一级反应。

变换反应动力学

空速：在规定的条件下，单位时间，单位体积催化剂处理的气体量， $\text{m}^3/\text{m}^3\cdot\text{h}$

(2) 反应速度方程

$$r_{\text{CO}} = k(y_{\text{CO}} - y_{\text{CO}}^*) \quad \text{CO平衡含量} \quad \text{一级反应方程式}$$

CO衡算 $V_{sp} \cdot dy = k \cdot (y - y^*) \rightarrow k = V_{sp} \ln \frac{y_{in} - y^*}{y_{out} - y^*}$ 等温积分式

V_{sp} 为湿原料气空速 V_{sp} , h^{-1}

或者： $r_{\text{CO}} = k \cdot (y_{\text{CO}} y_{\text{H}_2\text{O}} - y_{\text{CO}_2} y_{\text{H}_2} / K_p)$ 二级反应方程式

k -反应速率常数， $\text{m}^3/(\text{m}^3\cdot\text{h})$ ； r_{CO} -反应速率，以单位体积催化剂（基准）单位时间的CO在标准态下的体积表示， $\text{m}^3/(\text{m}^3\cdot\text{h})$ 。
不同催化的 k 值见教材P19-20。

K_p -变换反应平衡常数。

变换反应催化剂



➤ 中温变换催化剂

➤ 中变催化剂一般用**铁铬系**催化剂，制作的主要成份为：**80~90%的 Fe_2O_3** ；**7~11%的 Cr_2O_3** ；少量 K_2O 、 MgO 、及 Al_2O_3 ；制作为 $\varphi(9\sim 9.5)\times(5\sim 10)$ 的圆柱体；焙烧后堆积密度约为**1.3~1.5kg/L**，比表面积为**35~50m²/g**；空隙率为**40~45%**。

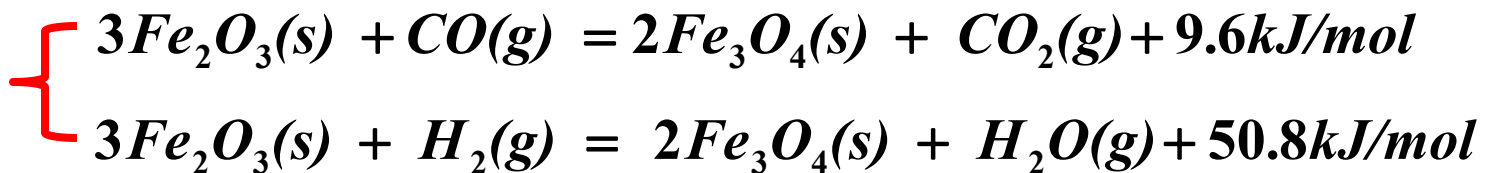
➤ 催化剂添加物的作用：

➤ Cr_2O_3 ：**最为重要**，作用是将活性组分 Fe_2O_3 分散，使催化剂具有更细的微孔结构和较大的比表面积，**防止 Fe_3O_4 的结晶成长**，使催化剂耐热性能提高，延长使用寿命，提高催化剂的机械强度，抑制析碳副反应。

➤ K_2CO_3 ：提高催化剂的**活性**。

➤ MgO 和 Al_2O_3 ：增加催化剂的**耐热性**。 MgO 具有良好的抗 H_2S 的能力。

- 中变催化剂中的 Fe_2O_3 无催化活性。催化活性成分为 Fe_3O_4 ，使用前需要进行还原。

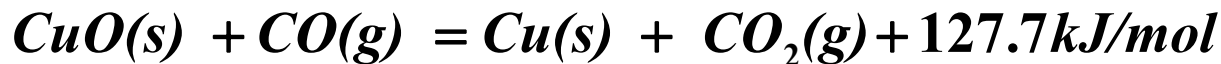


- 还原过程中，还可能转化为 FeO 和 Fe 等。应严格控制 H_2 和 CO 的加入量，以防温度急剧上升，并加入适量的 H_2O 。
- 温度在 $400\sim 500^\circ\text{C}$ ，水碳比 > 2 时，可保证生成 Fe_3O_4 。

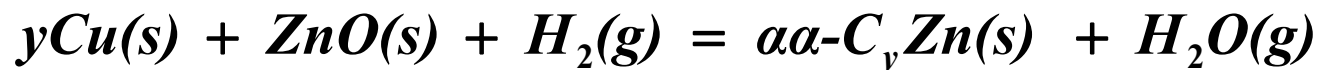


➤ (2) 低温变换催化剂

- 低变催化剂一般用铜系催化剂。其主要成份为：**15.3~31.2%**的**CuO**，**32~62.2%**的**ZnO**，**30~40.5%**的**Al₂O₃**，以及少量**Cr₂O₃**。制作为φ5×5的圆柱体；焙烧后堆积密度约为**1.4~1.6kg/L**，比表面积为**60~85m²/g**。
- **ZnO**和**Cr₂O₃**：分割微晶铜，提高催化剂的活性和热稳定性。
- 活性成份为单质铜，使用前也要还原。



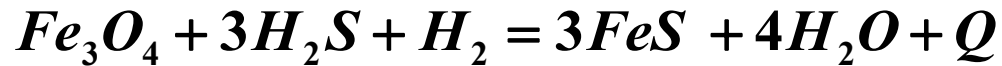
- 还原为强放热反应，必须严格控制还原条件，使催化剂床层温度控制在**230℃**以下。当温度**>250℃**时可发生反应：



- 停车取出催化剂前，先通入少量**O₂**钝化催化剂，否则与大量空气接触会造成催化剂烧结。

(3) 催化剂中毒

中变催化剂为**Fe₃O₄**，对**S**十分敏感：



上述反应为可逆反应，当增加**H₂O**蒸汽量，可使催化活性得到**恢复**。

低变催化剂为**元素Cu**，对**H₂S**、**冷凝水**、**氯化物**十分敏感。因此低变温度应高于该条件下的露点温度；氯化物当含量达到**0.01%**时催化剂中毒，其来源主要为水蒸汽，要求水蒸汽中的氯含量小于**0.01 × 10⁻⁶**。

另外，对变换反应，一般认为**内扩散**的影响不能忽略。温度升高，内表面利用率下降。压力升高，内表面利用率也下降。**小颗粒催化剂**内表面利用率高。

变换过程工艺条件

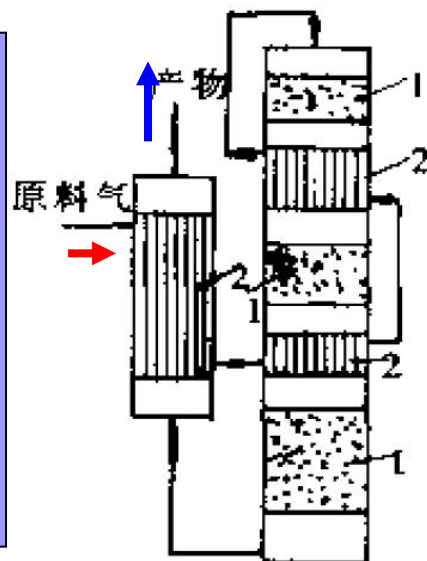
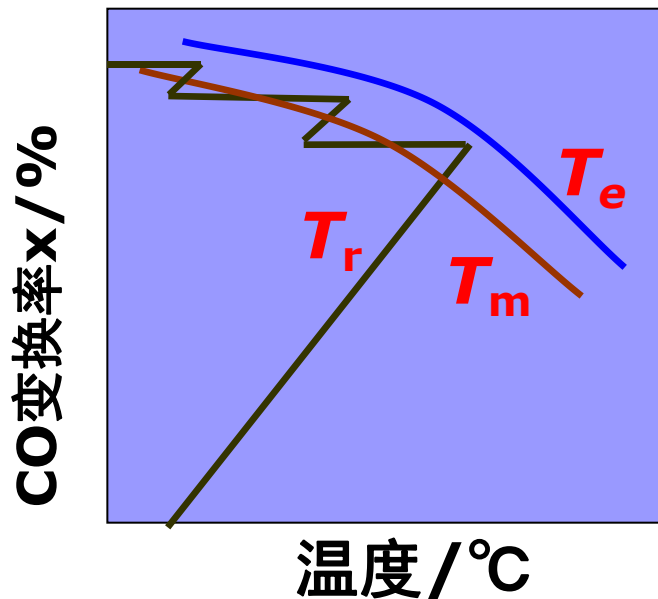
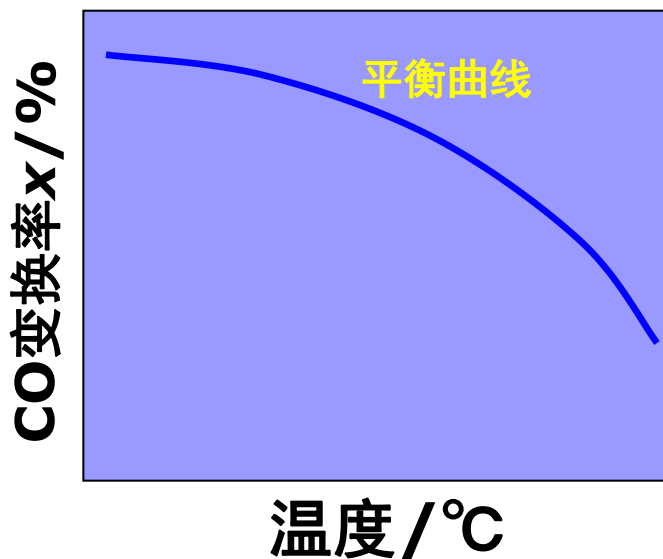


① 温度：**可逆放热反应**，温度升高，平衡常数减小，平衡变换率降低，如图所示。从热力学和动力学关系求极值可得出使**变换率最大**的温度——**最佳温度 T_m** 为：

$$T_m = \frac{T_e}{1 + \frac{RT_e}{E_2 - E_1} \ln \frac{E_2}{E_1}}$$

T_e —— 平衡温度，K

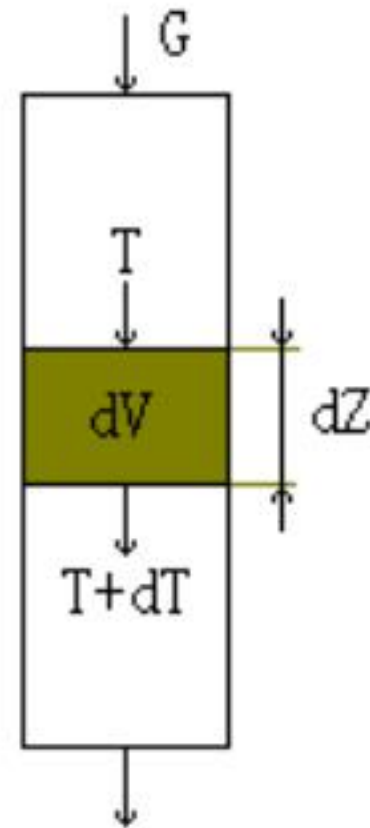
E_1 、 E_2 —— 正逆反应活化能



- 绝热操作线方程
- 上图为三段绝热操作（斜线），两级段间换热（水平线）的T-x操作状况图。
- 绝热操作线方程可由热量衡算导出（见反应工程课程）。

$$T - T_0 = \frac{y_a (-\Delta H_R)}{100C_p} (x - x_0) = \lambda (x - x_0)$$

- 式中， λ 为绝热温升。
- 绝热反应分段越多，操作越接近最佳反应温度曲线，但流程复杂。



变换过程工艺条件



② **压力**：变换反应为**等摩尔**反应，压力对平衡无明显影响，但对反应器**体积利用率**有影响，一般随前段工艺条件而定，一般为**3.0MPa**。

③ **汽气比**：指进入变换炉中**水蒸汽与干基原料气**的摩尔数之比。**汽气比越大**，**CO**的平衡**变换率越高**，同时避免析碳和抑制生成甲烷副反应，**但**变换其中的**CO**含量降低，绝热温升**减小**，因此汽气比也有一个**适量值**。生产中，在确保变换率的前提下，**尽量降低汽气比**，以减少反应床层压力降和蒸汽消耗。

④ **水碳比**：也有用水碳比代替汽气比的用法，以**H₂O**摩尔数与**CO**摩尔数之比表示，称为**水碳比**。中变水碳比一般为**3.0~5.0**，可通过调节床层温度来调节水碳比。

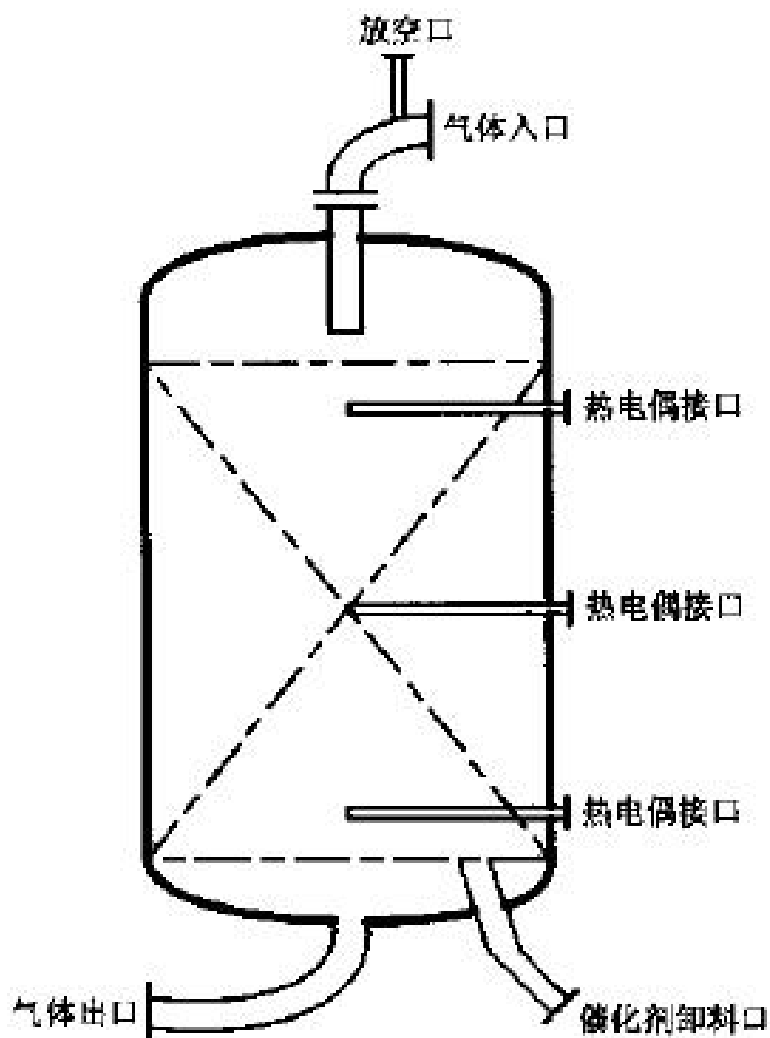


图 1-9 高温变换器

- 壳体为圆柱体，材质为 **1Cr0.5Mo**。低合金钢内径 **3.8m**，高度 **11.5m**，催化剂装填高度为 **5m**，装填量 **56m³**。
- 为保护催化剂和有利于气体的分布均匀，催化剂床层上装填 **15mm×15mm×2mm** 的瓷环（厚 **300mm**），催化剂床层下面装填有 **φ15-20mm** 的陶瓷耐火球。
- 设计压力 **4.52MPa**，温度 **475℃**，操作压力 **4.1MPa**，温度 **442℃**，空速 **2494h⁻¹**。

(1) KT 型二段转化炉见图 2-8。

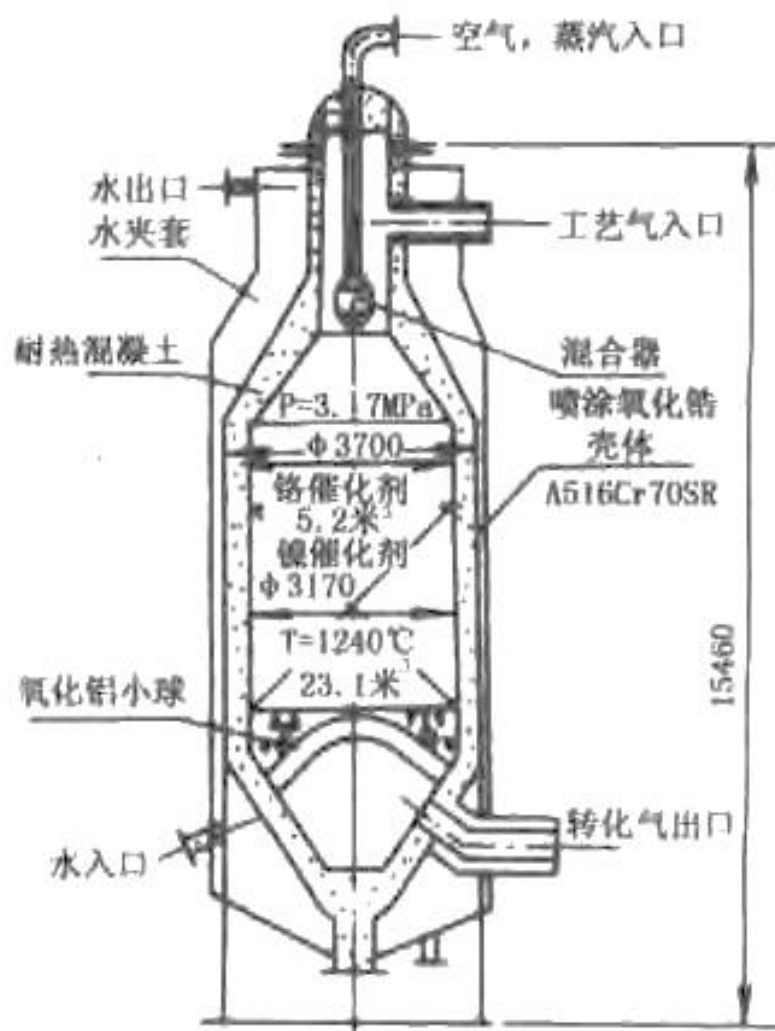


图 2-8 二段转化炉设备示意图

变换反应的工艺流程

(1) 中-低变串联流程

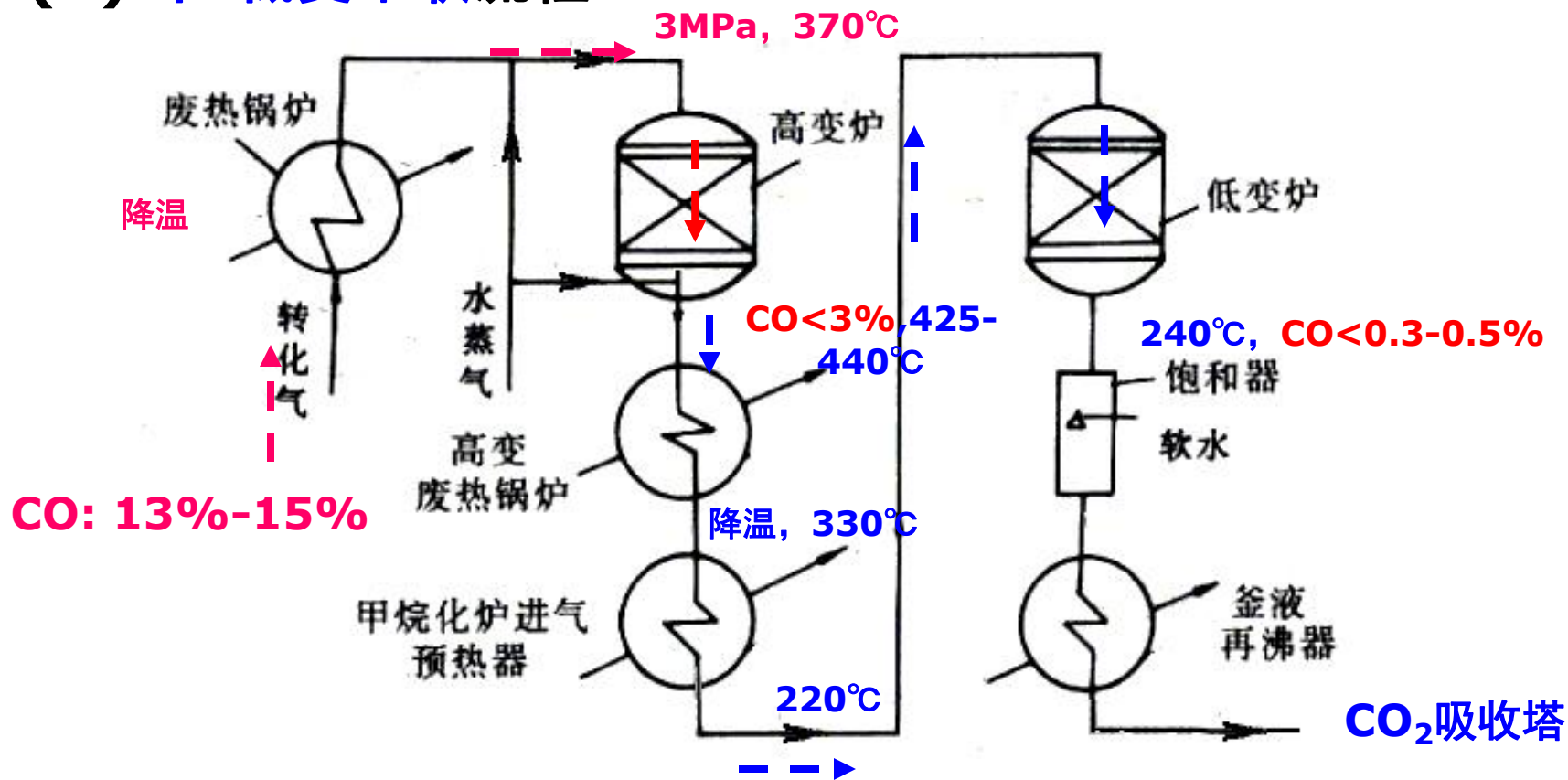
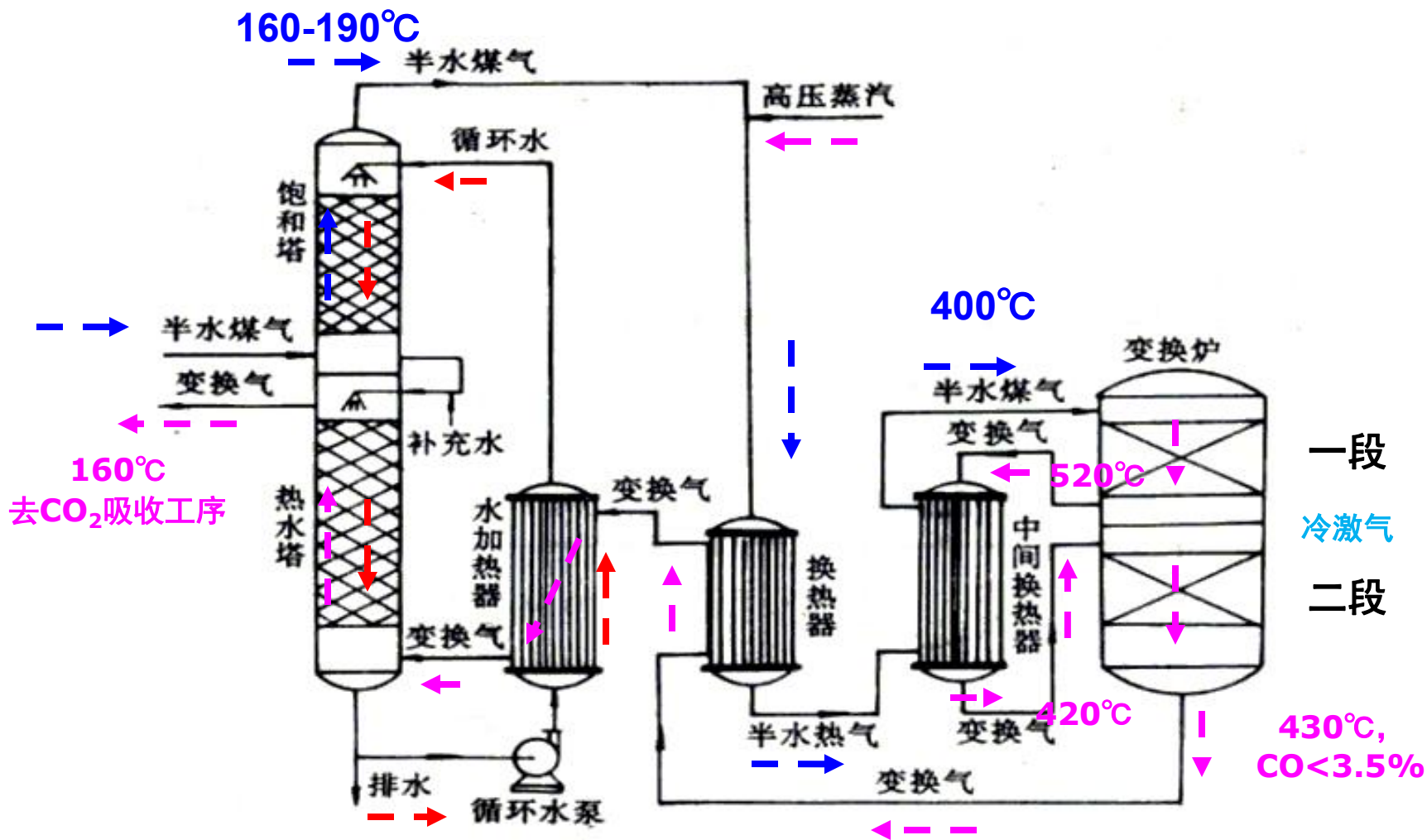


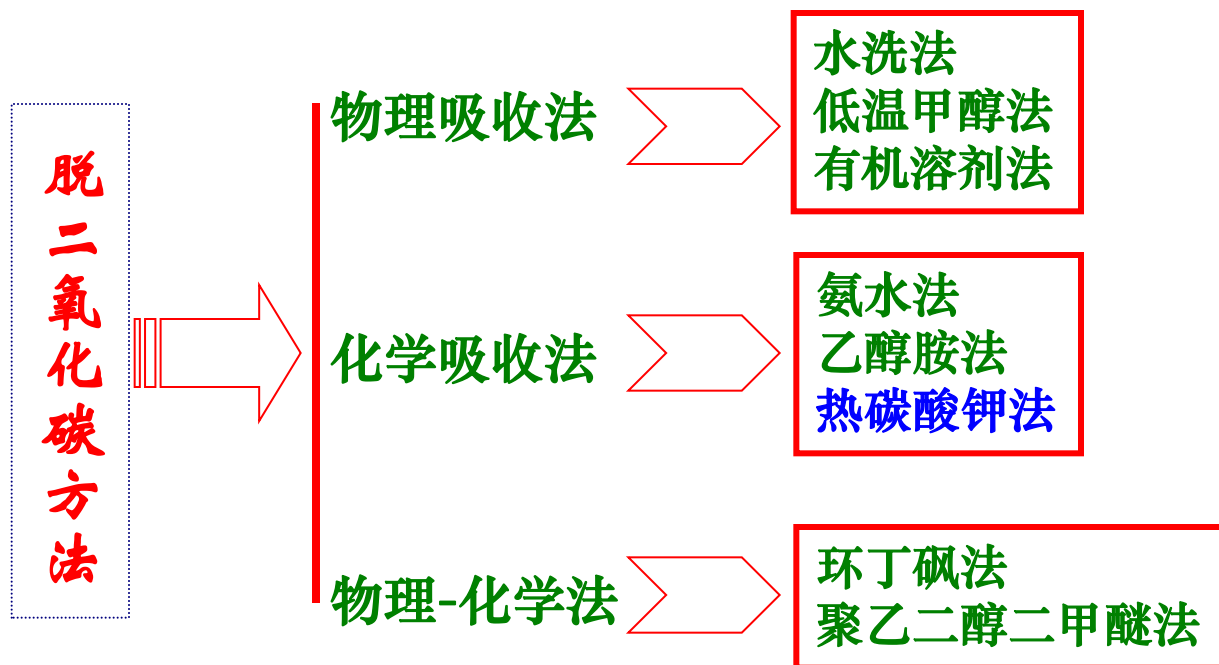
图1.19 CO中变-低变串联流程

(2) 多段变换流程



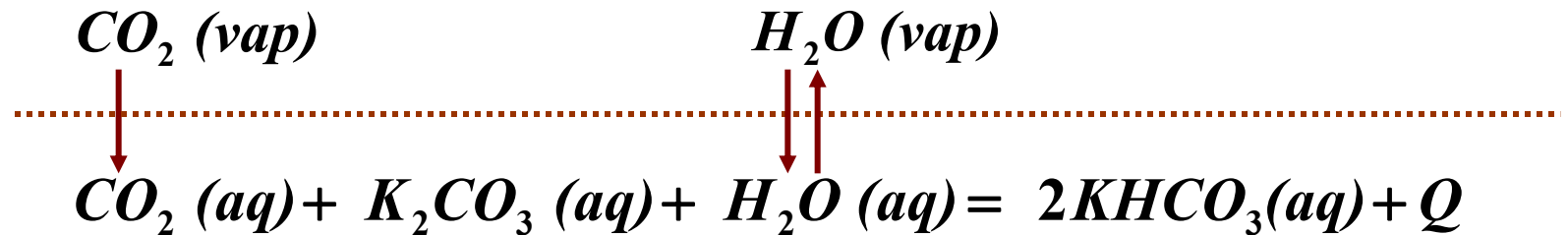
1.3.3 二氧化碳的脱除

- CO_2 不仅对氨合成反应不利，而且副产 CO_2 还可作为合成尿素的原料或生产食品级 CO_2 ，因此必须将其分离出来，称为**脱碳**。
- 脱除 CO_2 的方法很多，有物理吸收法、化学吸收法和物理化学吸收法等。见教材P25 表1.4。
- 本节主要介绍现在合成氨厂普遍采用的化学吸收法**苯菲尔 (Benfield)法**，即**二乙醇胺催化热钾碱溶液吸收法**。

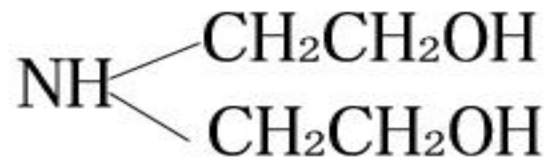


苯菲尔(Benfield)法脱碳

CO_2 在苯菲尔溶液中的吸收过程，其传质机理属于**化学吸收**范围，即速度较慢的化学反应是整个吸收过程的控制步骤。 CO_2 吸收及其再生的过程可用如下可逆反应式表示：



由于受反应速度的限制，气体中 CO_2 与溶液中 K_2CO_3 的反应速度较慢。为了加快 CO_2 在 K_2CO_3 溶液中的吸收速度，通常在 K_2CO_3 溶液中又添加了一种催化剂**二乙醇胺**(di-ethanol-amine或 $\text{R}_1\text{R}_2\text{NH}$ ，简称为**DEA**)。



- 苯菲尔法不但能脱去CO₂，还可除去原料气中的H₂S等酸性气体。

- **再生**

- K₂CO₃吸收CO₂后，变为KHCO₃，溶液pH值减少，吸收能力下降，需再生脱除CO₂。再生反应式：

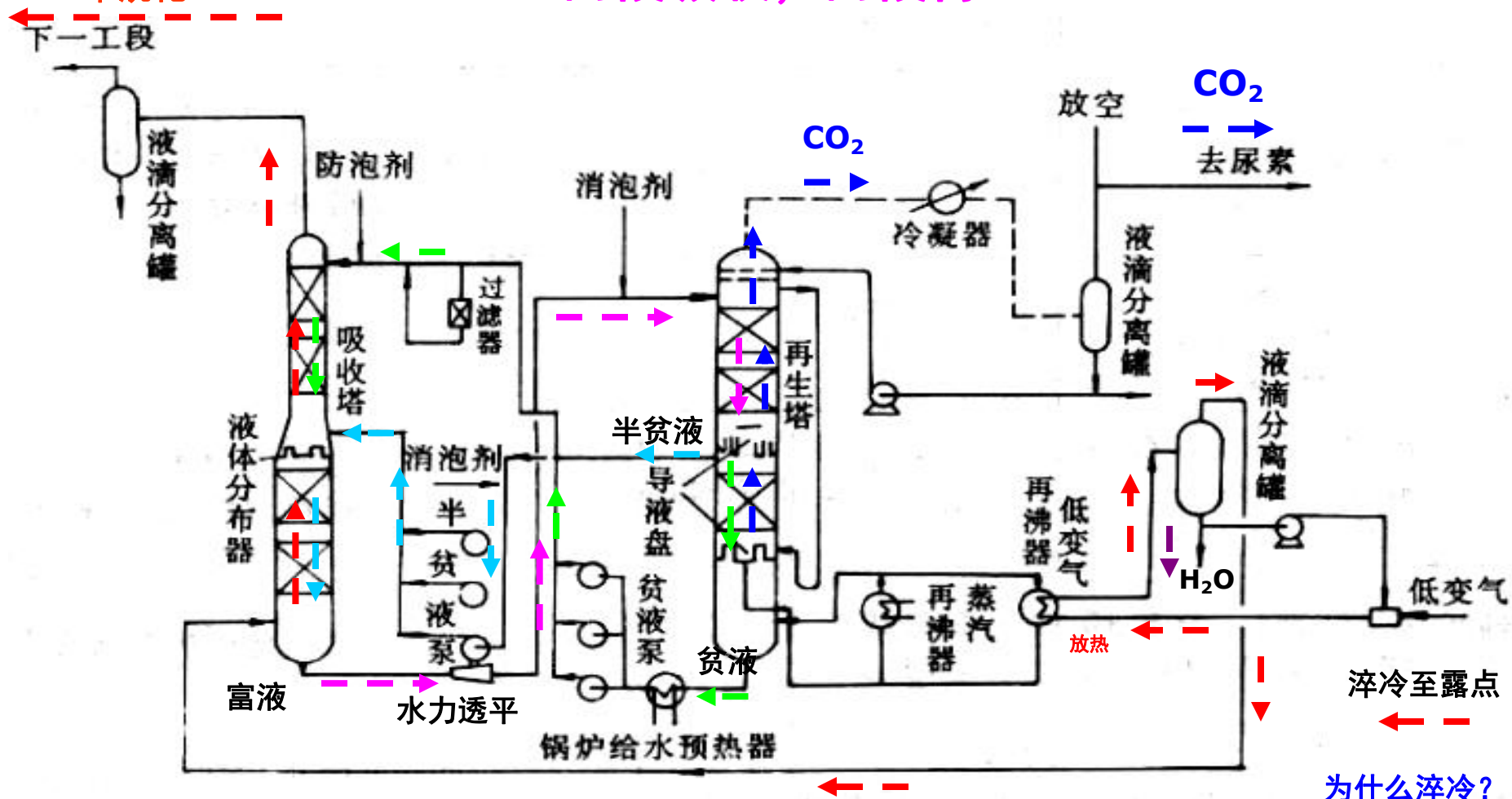


- 再生需较高的温度和较低的压力，但压力不小于**0.015 MPa**。
- 再生液还需加入偏钒酸钾（KVO₃）或V₂O₅作为缓蚀剂，以使碳钢设备表面形成氧化铁保护膜。
- 另外，还需加入消泡剂，如有机硅酮类、聚醚类或高级醇类。

苯菲尔脱碳工艺条件和流程 (P27)

$CO_2 < 1.0 \times 10^{-3}$, 去甲烷化

两段吸收, 两段再生



贫液: 半贫液=3:1

图 1.22 苯菲尔法的工艺流程图

为什么淬冷?
P27

工艺条件

① **溶液组成**：质量浓度 $C_{K_2CO_3} = 27 \sim 30\%$ ； $C_{DEA} = 2.5 \sim 5\%$ ；缓蚀剂 $KVO_3 \approx 0.5\%$ ；消泡剂(聚醚或硅酮乳液)几十个ppm。

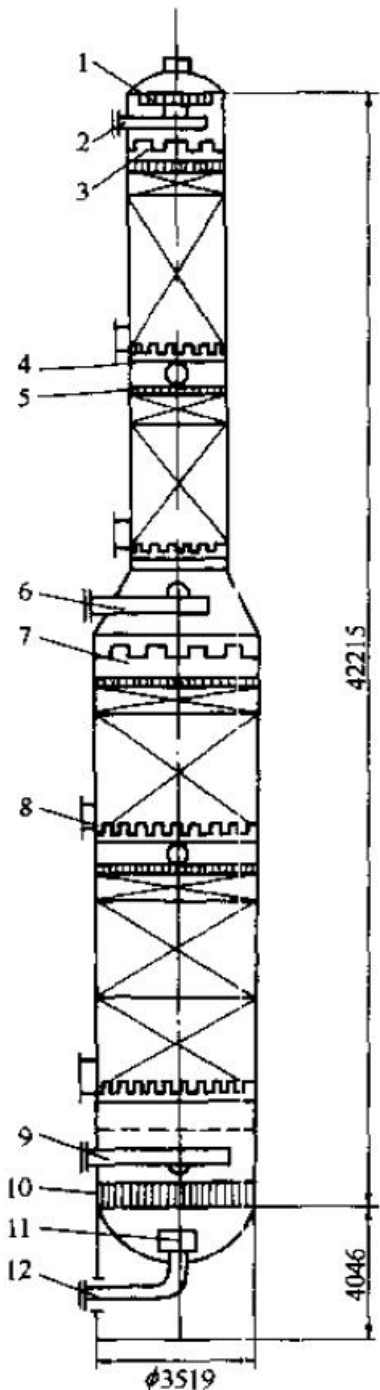
② **吸收压力**：天然气为原料时，吸收压力 $2.7 \sim 2.8 \text{MPa}$ ；以煤焦为原料时， $1.8 \sim 2.0 \text{MPa}$ ；

③ **吸收温度**：半贫液温度由再生塔中部操作温度决定，一般为 $110 \sim 115^\circ\text{C}$ ；贫液温度由净化气二氧化碳含量要求决定，常为 $70 \sim 80^\circ\text{C}$ 。

④ **转化度**：贫液 $0.15 \sim 0.25$ ；半贫液 $0.35 \sim 0.45$ 。

⑤ **再生温度及压力**：再生温度取决于压力，压力略高于大气压，在此压力溶液沸点下操作。

⑥ **再生塔顶水气比**：塔底水蒸汽再生，水气比大，再生彻底，但能耗增加，一般 $1.8 \sim 2.2$ 。

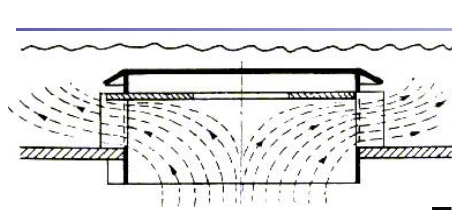
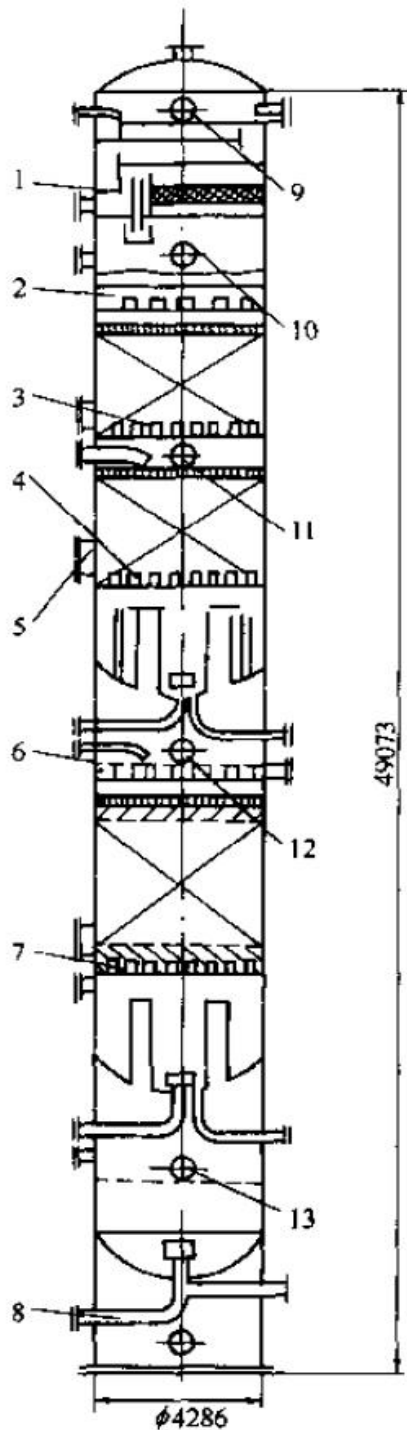


- 1-除沫器;
- 2,6-液体分配管;
- 3,7-液体分布器;
- 4-填料支撑板;
- 5-压紧篦子板;
- 8-填料卸出口(4个);
- 9-气体分配管;
- 10-消泡器;
- 11-防涡流挡板

吸收塔



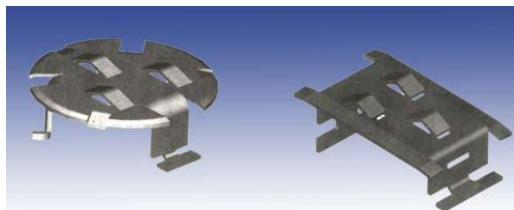
- 吸收塔是在**加压**下操作的。它采用**两段吸收**，入上塔的溶液量仅为循环量的**1/4**，同时，上塔吸收**CO₂**的负荷也较小。为节省投资，塔分为直径不同的上下两段，上塔内径**2.2 m**，下塔内径**3.4 m**，总高约**33.5 m**。
- 上塔装填**碳钢鲍尔环**填料，由于气、液界面处易被腐蚀，故于碳钢鲍尔环上面铺填**0.6 m**高度的**不锈钢鲍尔环**以抗腐蚀。上部填料总高**7.4 m**，体积合计**28.1 m³**。
- 下塔装填**碳钢鲍尔环**两层，除每层上面装**0.6 m**高的**不锈钢鲍尔环**外，在第二层的**下面**还装填**1.2 m**高的**不锈钢填料**，以防止进气对填料的冲刷，导致钝化膜的破坏。下部填料总高为**12.4 m**，体积合**112.6 m³**。
- 为防止塔底流出的溶液因产生旋涡将气体带人再生塔，因此，在富液出口处设有**破旋涡**装置。



- 1-除沫器;
- 2-液体分配器;
- 3,4,7-液体再分配器;
- 5-填料卸出口(3个)
- 6-液体分配器;
- 8-贫液出口;
- 9~13-人孔

- 塔内径4.2 m，总高57.2 m，分4层装置碳钢鲍尔环填料，每层上面装有0.6 m高度的不锈钢鲍尔环，合计填料高7.1 m。
- 塔上部除捕雾器外，设有两块浮阀塔板，喷入冷凝液洗涤即将逸出的再生CO₂气，以减少溶液带出量，同时降低再生CO₂出气温度至94℃，减少了CO₂气带出热量，降低了再生热量消耗。
- 自塔中流出的溶液需要进一步再生，而加热和升温是有利的。因此，流出的溶液入再沸器被加热沸腾，再返回塔内，借助热虹吸作用原理，溶液进行自然循环。

再生塔





拉西环



鲍尔环



矩鞍环



金属鞍环



阶梯环



θ环



丝网波纹

几种填料形状

1.3.4 少量一氧化碳的脱除



■ 为什么要甲烷化？

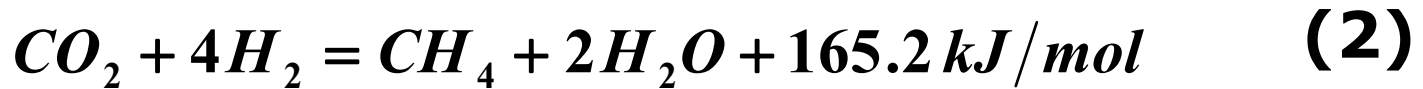
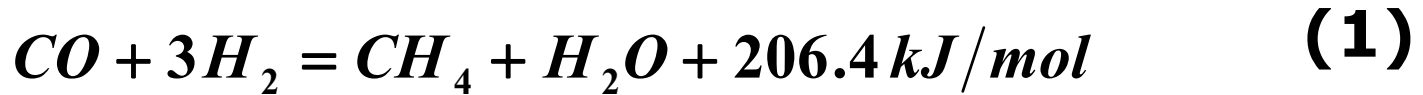
- 经变换和脱碳之后，原料气中除一定比例的 H_2 和 N_2 之外，还有少量的 CO ($<0.5\%$)和 CO_2 ($<0.1\%$)。为了防止它们对合成氨催化剂(Fe_3O_4)中毒，必须作进一步的净化，生产中也称“原料气的精制”，最终使原料气中的 CO 含量小于 1.0×10^{-5} ， CO_2 含量小于 2.5×10^{-5} 。

■ 精制方法通常有：

- ① 铜氨液洗涤法 用醋酸铜氨液 $[Cu(NH_3)_2Ac]$ 在高压低温下吸收 CO 、 CO_2 并在减压加热下再生的方法。我国以无烟煤或焦炭为原料的合成氨厂多采用铜洗流程。
- ② 甲烷化法 在催化剂作用下， CO 和 CO_2 与 H_2 反应生成无毒的 CH_4 。需残余 CO 含量低，目前工业中多用甲烷化法。
- ③ 液氮洗涤法 低温冷凝并用液氮洗涤的物理吸收法。

(1) 甲烷化法基本原理

甲烷化反应是前面蒸汽转化反应的逆过程：



上述反应为强放热反应，低温有利于反应平衡。和蒸汽转化反应类似，以Ni作为甲烷化的催化剂，Al₂O₃为载体，NiO为活性成分。在Ni催化剂上的副反应：



强放热反应的催化剂床层会出现显著温升，每1%CO的绝热温升为72°C，每1%CO₂的绝热温升为60°C。总温升计算为：

$$\Delta T = 72 \cdot [CO]_{in} + 60 \cdot [CO_2]_{in}$$

(2) 反应平衡及组成

反应平衡常数(上标 r)可用蒸汽转化平衡常数进行计算:

$$Kp_1^r = \frac{P_{CH_4} \cdot P_{H_2O}}{P_{CO} \cdot P_{H_2}^3} \quad Kp_2^r = \frac{P_{CH_4} \cdot P_{H_2O}^2}{P_{CO_2} \cdot P_{H_2}^4}$$

$$Kp_1^r = 1/Kp_1 \quad Kp_2^r = 1/(Kp_1 \cdot Kp_2)$$

200~500°C、3MPa下, H₂O/CH₄=3.5的平衡组成:

温度 /°C	平衡常数		平衡组成/mol%				
	Kp_1^r	Kp_2^r	CH ₄	H ₂ O	H ₂	CO ₂	CO
200	2.176×10^{11}	9.549×10^8	22.13	77.54	0.27	0.0673	0.0000
300	1.564×10^7	3.986×10^5	21.77	76.65	1.26	0.3160	0.0001
400	1.734×10^5	1.489×10^3	20.85	74.42	3.78	0.94	0.0041
500	1.060×10^2	21.73	19.15	70.27	8.45	2.07	0.0511

减少

(3) 反应动力学

甲烷化反应在Ni催化剂上进行**十分迅速而彻底**，CO和CO₂甲烷化均为一级反应。因CO₂甲烷化反应较慢，通常以加倍进口浓度来抵消二者速度的不同，则可以使用相同的反应速度方程。前面推出一级反应的速度式为：

$$r_i = k \cdot (y_i - y_i^*) \quad k = V_{sp} \ln \frac{y_i^{in} - y_i^*}{y_i^{out} - y_i^*}$$

考虑平衡浓度(上标*)可以忽略，反应速率常数：

空速, 1/h

$$k = V_{sp} \ln \frac{y_{CO}^{in} + 2 \cdot y_{CO_2}^{in}}{y_{CO}^{out} + 2 \cdot y_{CO_2}^{out}}$$

可见，**增加空速**能加快反应速度；且在CO含量**0.25%以上**时属于**内扩散控制**，CO含量**0.25%以下**时属于**外扩散控制**，应**减小催化剂颗粒**。

(4) 工艺条件的选择

- ① **温度**：低温对甲烷化反应平衡有利，但温度过低时，CO会与Ni生产羰基Ni，且反应速度较慢。实际生产中，温度一般控制在280~420℃；
- ② **压力**：甲烷化是体积减小的反应，提高压力有利于化学平衡，并使反应速度加快，提高单位体积设备和催化剂的生产能力。在生产中，与前后工段压力有关，一般为2~3MPa；
- ③ **原料气成分**：若原料气中的CO和CO₂含量高，催化剂床层温升过大，易造成催化剂超温，并且甲烷化后原料气中的CH₄含量能加。一般要求CO和CO₂体积百分含量小于0.7%。
- 甲烷化只适用于少量CO和CO₂的脱除。

(5) 工艺流程

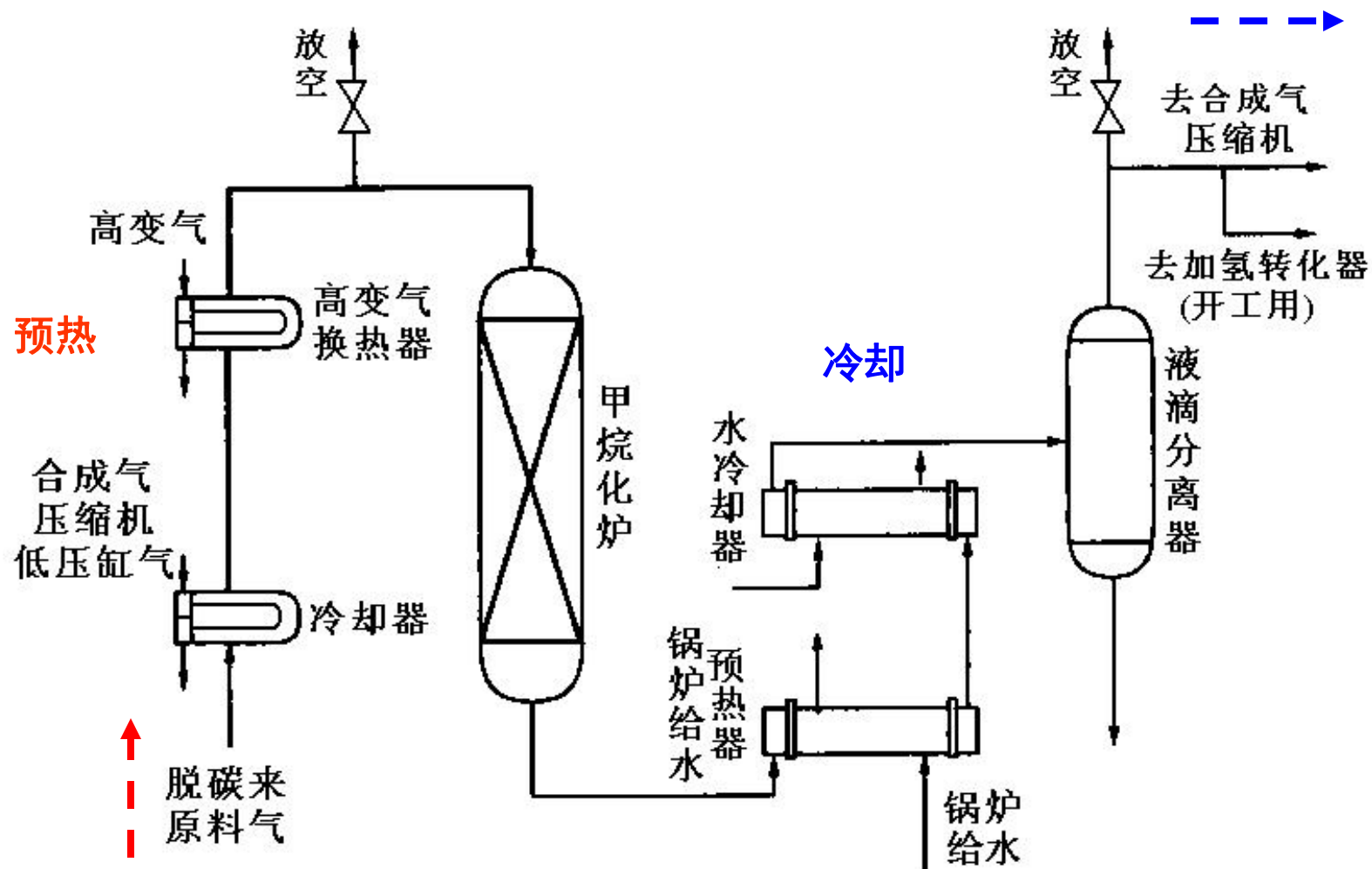
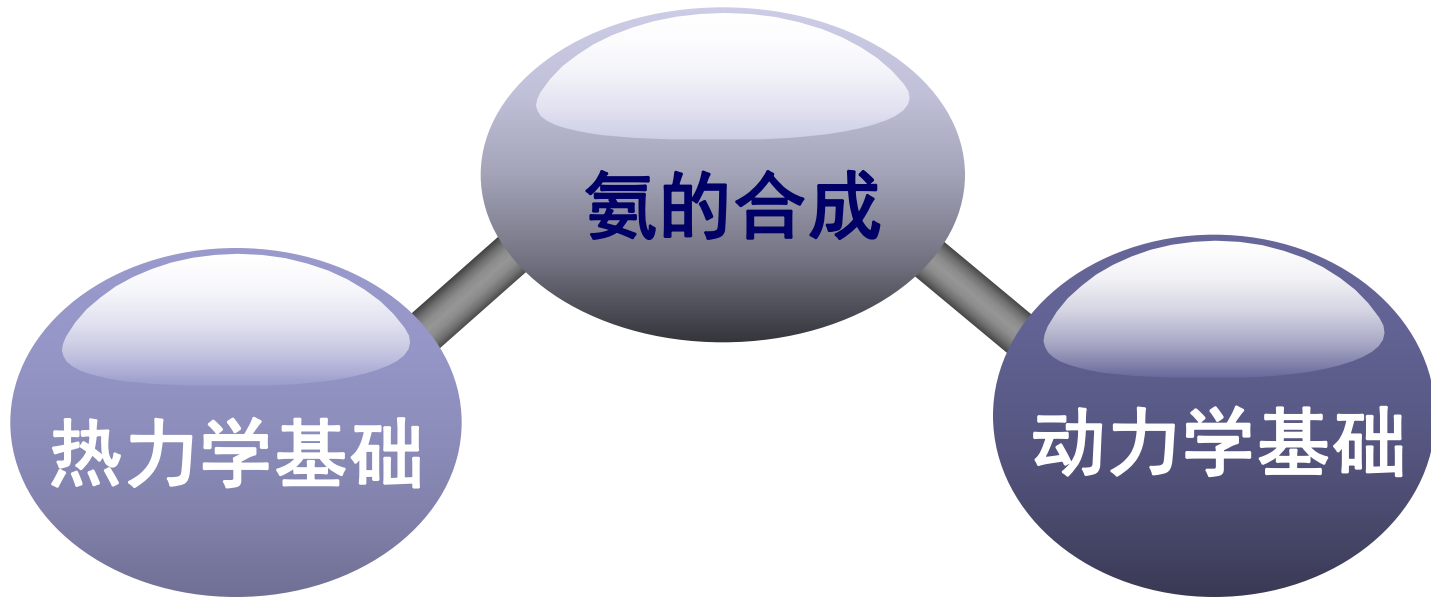


图1.28 甲烷化精制原料气流程图

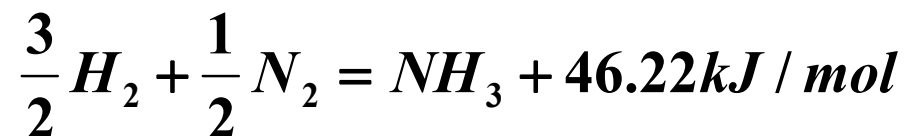
1.4 氨的合成(Synthesis of Ammonia)

获得 H_2/N_2 约为3:1的原料气后，就要进行合成氨关键的最后一步反应——氨的合成。但要获得工业效益(产量)，合成条件必须**高温、高压、催化剂**。首先分析氨合成的原理。



1.4.1 氨合成反应的热力学基础

化学平衡, 氨合成反应:



- 氨合成为**体积减小的放热**反应。反应热效应与温度、压力(MPa)、气体组成有关。
- 下式为回归得到的经验式, 以纯氮氢气为原料。当温度为**360°C**、压力为**15.0MPa**时, $\Delta H = -60.8kJ/mol$ 。

$$-\Delta H = 38338.9 + (22.5304 + 3.47344 \times 10^5/T + 1.89963 \times 10^{10}/T^3) \cdot p \\ + 22.3864 \cdot T + 10.572 \times 10^{-4} \cdot T^2 - 7.0828 \times 10^{-6} \cdot T^3 (kJ/mol)$$

氨合成平衡常数表示

反应达到平衡时的平衡常数可表示为：

$$K_f = \frac{p_{NH_3}}{p_{H_2}^{1.5} p_{N_2}^{0.5}} \frac{\phi_{NH_3}}{\phi_{H_2}^{1.5} \phi_{N_2}^{0.5}} = K_p \cdot K_\phi \quad RT \ln K_f = -\Delta G_f$$

式中 ϕ_i 为混合物组分逸度系数， K_f 为逸度表示的平衡常数，可由**热力学关系**计算。通过严格的热力学计算，得出 K_f 和各组分的逸度系数 ϕ_i 之后，可得 K_p ，进一步计算出平衡各组分组成。 K_p 表达式如下：

$$K_p = \frac{p_{NH_3}}{p_{H_2}^{1.5} \cdot p_{N_2}^{0.5}} = \frac{1}{p} \cdot \frac{y_{NH_3}}{y_{H_2}^{1.5} \cdot y_{N_2}^{0.5}}$$

上述计算必需借助计算机完成。大量的有关合成氨的研究，已经得到许多经验型的、简捷适用的关系式。

氨合成平衡常数计算

$$K_p = K_f / K_\phi$$

- 可见， K_p 不仅与温度(K_f)有关，还与压力(K_ϕ)有关。
- 在1.0~100MPa下， K_p 可用以下经验公式计算：

$$\lg K_p = 2074.8 / T - 2.4943 \lg T - BT + 1.856 \times 10^{-7} T^2 - I$$

其中B和I为与压力有关的系数，见下表：

p, MPa	1	3	5	10	30	60	100
B × 10 ⁴	0	0.34	1.256	1.256	1.256	10.856	26.833
I	1.933	2.021	2.090	2.113	2.206	3.059	4.473

反应平衡氨含量计算

有了平衡常数 K_p ，计算平衡氨含量就比较容易。设进口氢氮比为 r ，平衡混合气中 NH_3 的平衡组成为 y_{NH_3} ，惰性气体组成为 y_i ，则：

$$y_{\text{N}_2} = (1 - y_i - y_{\text{NH}_3}) \cdot \frac{1}{r+1} \quad y_{\text{H}_2} = (1 - y_i - y_{\text{NH}_3}) \cdot \frac{r}{r+1}$$

$$K_p = \frac{1}{p} \cdot \frac{y_{\text{NH}_3}}{y_{\text{H}_2}^{1.5} \cdot y_{\text{N}_2}^{0.5}} = \frac{y_{\text{NH}_3}}{(1 - y_i - y_{\text{NH}_3})^2} \cdot \frac{(r+1)^2}{p \cdot r^{1.5}}$$

$$\frac{y_{\text{NH}_3}}{(1 - y_i - y_{\text{NH}_3})^2} = K_p \cdot p \cdot \frac{r^{1.5}}{(r+1)^2}$$

当进气条件已知时， T 、 p 确定， r 和 y_i 也可以得到，解一元二次方程即可。

典型的氨平衡组成

$r=3$ 时，一些温度、压力下的平衡氨含量值如下表：

T/°C	压力/MPa					
	10	15	20	32	60	80
360	35.10	43.35	49.62	60.43	75.32	81.80
384	29.00	36.84	43.00	54.00	69.94	77.24
424	20.63	27.39	33.00	43.60	60.35	68.68
464	14.48	19.94	24.71	34.24	50.62	59.42
504	10.15	14.39	18.24	30.90	41.44	50.13
552	6.71	9.75	12.62	18.99	31.81	39.78

从上表也可看出，温度升高平衡氨含量下降；压力增加，平衡氨含量增加。这是由反应本身为放热反应和反应分子数减少决定的。

影响平衡氨含量的因素

① 氢氮比 r 的影响

$$\frac{y_{NH_3}}{(1 - y_i - y_{NH_3})^2} = K_p \cdot p \cdot \frac{r^{1.5}}{(r + 1)^2}$$

要使 y_{NH_3} 最大，可使**右边**最大即可，则：

$$\frac{d[r^{1.5}/(r+1)^2]}{dr} = 0 \quad \frac{1.5r^{0.5}(1+r)^2 - 2r^{1.5}(1+r)}{(1+r)^4} = 0$$

$$1.5r^{0.5}(1+r)^2 - 2r^{1.5}(1+r) = 0 \quad \boxed{r = 3}$$

即进料氢氮比 r 为化学计量比(3)时，平衡氨含量达到最大。但实际中考虑到其它因素，最大平衡氨含量的进料氢氮比 r 不为3。在压力为10~100MPa，氢氮比 r 的适宜值为2.9~3.0。

② 惰性气体对平衡氨含量的影响

根据原料气净化工艺，合成氨原料气中难免有 CH_4 等不反应气体，称为惰性气体。根据如下计算式：

$$\frac{y_{\text{NH}_3}}{(1 - y_i - y_{\text{NH}_3})^2} = Kp \cdot p \cdot \frac{r^{1.5}}{(r + 1)^2}$$

- ◆ 惰性气体 y_i 含量增加，左边分母减小，平衡氨含量肯定减小，即**惰性气体对氨合成不利**。
- ◆ 另外，氨合成为不完全反应，未反应原料气体需要循环利用，必然造成**惰性气体的富集**，最终采取**部分放空**的办法减少惰性气体，造成原料气的浪费。
- ◆ 从提高压力对氨合成反应有利来分析，增加惰性气体含量相当于**降低了反应物的分压**，对平衡不利。

理论上，惰性气体越少越好，但 CH_4 和 N_2 、 H_2 的分离非常不易，布朗工艺等一些新型深冷工艺可以通过深度冷却分离掉合成气中的 CH_4 ，提高了平衡氨含量。

1.4.2 氨合成反应动力学基础

氨合成反应必须用催化剂，没有催化剂，即使在很高压力下反应速度也很小，生成的氨浓度很低。

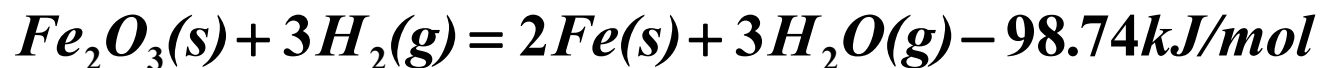
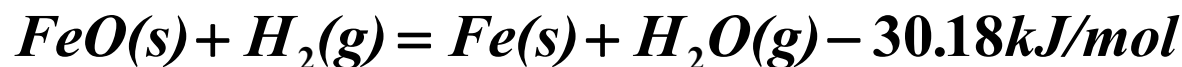
铁基催化剂

氨合成反应常用的催化剂是**铁基催化剂**。催化剂的制备组成如下，制作成2~3mm厚、5~10mm外径的、黑色有金属光泽、有磁性的不规则片状颗粒：

活性成分： Fe_3O_4 ($\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+} \approx 0.5$)

促进剂为： K_2O , CaO , MgO , Al_2O_3 , SiO_2

对反应有催化活性的成分是**金属铁**，所以使用前要将**催化剂还原**。通常用氢气作还原剂：



(1) 催化剂的成分

Al₂O₃: 加入Al₂O₃可生成合金FeO·Al₂O₃, 其结构与Fe₃O₄ (FeO·Fe₂O₃)相似, 使Fe₃O₄分布均匀。

MgO: 其作用与Al₂O₃类似, 它还有增强催化剂抗毒能力、保护催化剂、延长催化剂寿命等作用。

K₂O: 可使催化剂的金属电子逸出功降低, 虽然减少了催化剂的表面积, 但活性却增大。

CaO: 有利于Al₂O₃和Fe₃O₄固熔体的形成, 降低固熔体的熔点和黏度, 提高催化剂的热稳定性好抗毒能力。

SiO₂: 磁铁矿的杂质, 类似于Al₂O₃, 可稳定α-Fe晶粒的作用, 增强催化剂的耐热性好抗水能力。

催化剂堆积密度为2.5~3.0g/cm³, 空隙率为40~50%, 还原后的内表面积约为4~16m²/g。

(2) 催化剂的还原

- 装入氨合成塔的催化剂在使用前需要进行**H₂还原**，使氧化铁变为 **α -Fe 微晶**才有活性。还原条件应使铁充分被还原，还原后比表面积最大。
- ◆ 因还原反应为**强吸热反应**，通常采用N₂、H₂混合气体进行还原，以便控制还原速度和床层温度；
- ◆ 还原**温度**高，还原速度快，但生成的 **α -Fe 微晶**颗粒较大，比表面积降低，一般选**500~520℃**；
- ◆ 还原**压力**高，H₂分压高，反应速度快，但也提高了H₂O的分压，增加了反复氧化还原，一般选**10~20MPa**；
- ◆ **空速**较大为好，在保证供热传热的条件下，空速大，气体扩散快，降低H₂O的分压，一般选**10000h⁻¹**以上；
- ◆ 反应后气体中**H₂/H₂O之比**要尽可能高，H₂O气含量在**0.7~2.0 g/m³**之间为宜。

(3) 催化剂的氧化

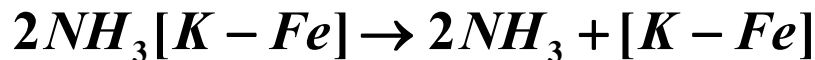
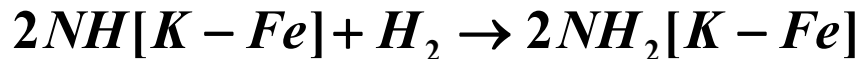
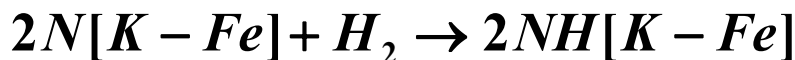
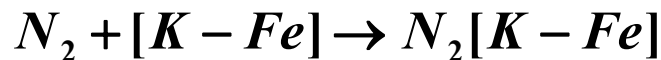
- ◆ 还原后的催化剂遇到空气会强烈氧化而烧结，**停用的催化剂**需要采用**缓慢氧化**的方法，在保持晶体结构的前提下，氧化成氧化物($\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$)才能暴露在空气中存放。
- ◆ 氧化方法
- ◆ 先将系统降压到**0.5~4MPa**，温度降到**50~90°C**；
- ◆ 用氮气置换催化剂床层的气体；
- ◆ 向氮气中逐渐加入空气，使混合物气体中的氧含量由**0.2**逐渐增加到**20%**；
- ◆ 氧化为放热反应，床层温度上升，需严格控制温升速度，一般不超过**10°C/h**；
- ◆ 氧化最终温度以不超过**130°C**为宜。

氨合成铁催化剂

国别 (公司)	型号	组成	规格 (mm)	堆密度 (10^3 kg/m^3)	温度 ($^{\circ}\text{C}$)	压力 (MPa)
中国	A110-1	$n(\text{Fe}^{2+})/n(\text{Fe}^{3+}):0.55$ $w(\text{Al}_2\text{O}_3):2\% \sim 3\%$ $w(\text{CaO}):2\%$ $w(\text{K}_2\text{O}):0.5\% \sim 1.5\%$ $w(\text{总 Fe}):67\%$	2.2 ~ 20	2.7 ~ 2.8	380 ~ 510	15 以上
中国	A103	$w(\text{总 Fe}):66.5\% \sim 68.0\%$	1.5 ~ 3	2.35	380 ~ 550	10 ~ 60
美国	C73-101	$\text{Fe}_3\text{O}_4, \text{CaO}, \text{K}_2\text{O}, \text{SiO}_2$	1 ~ 12	1.7 ~ 3.0	400 ~ 600	10.5 ~ 18.5
丹麦 (托普索)	KMI	$\text{Fe}_3\text{O}_4, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{CaO}, \text{K}_2\text{O}$	1.5 ~ 23	1.83 ~ 2.8	380 ~ 550	10 ~ 100
英国 (ICI)	ICI35-4	$\text{Fe}_3\text{O}_4, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{CaO}, \text{K}_2\text{O}$ MgO, SiO_2	3 ~ 9	2.65 ~ 2.85	350 ~ 530	15 ~ 60
英国 (ICI)	ICI74-1		1.4 ~ 2.8	2.45 ~ 2.55	360 ~ 530	10.6

反应机理与动力学方程

催化剂活性中心[*K-Fe*]上氨的合成反应历程如下：



由此机理导出的动力学方程为：

$$r = k_1 p_{N_2} \left(\frac{p_{H_2}^3}{p_{NH_3}^2} \right)^\alpha - k_2 \left(\frac{p_{NH_3}^2}{p_{H_2}^3} \right)^{1-\alpha}$$

α —— 为实验常数，工业条件下，Fe催化剂一般 $\alpha \approx 0.5$ 。

动力学方程

式中 k_1 、 k_2 分别为正逆反应的速率常数：

$$k_1 = k_{1,0} \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) \quad E_1 = 58600 \sim 75360 \text{ kJ/kmol}$$

$$k_2 = k_{2,0} \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right) \quad E_2 = 167470 \sim 192590 \text{ kJ/kmol}$$

从动力学方程可得， k_1 、 k_2 与平衡常数的关系如下：

$$k_1 p_{N_2} \left(\frac{p_{H_2}^3}{p_{NH_3}^2}\right)^{0.5} - k_2 \left(\frac{p_{NH_3}^2}{p_{H_2}^3}\right)^{0.5} = 0 \quad k_1/k_2 = \frac{p_{NH_3}^2}{p_{N_2} \cdot p_{H_2}^3} = K_p^2$$

在远离平衡的反应区，下面的动力学方程能更好的描述氨合成反应：

$$r = k' p_{N_2}^{1-\alpha} p_{H_2}^\alpha \quad \alpha \approx 0.5$$

影响反应速率的因素

(1) 空间速度

空间速度(空速)指单位时间里,所处理的以催化剂床层体积为计量单位的原料气量, $1/h$,一般将气体体积折算为标准状态(293.15K, 0.101325MPa)下。空速增加,单位时间处理的原料气多,生产强度大。

实际生产不可能无限增加空速,空速大系统阻力大,功耗增大。一般空速值为30MPa时 $20000\sim 30000h^{-1}$; 15 MPa时 $10000h^{-1}$ 。

下表为不同空速下的出口氨含量。

空速/ h^{-1}	425°C	450°C	475°C	500°C	525°C
15000	14.5	19.6	21.6	23.0	19.3
30000	11.7	14.6	17.7	18.2	16.7
45000	9.4	12.7	15.2	16.5	15.7

生产强度(G)和氨产量(W)

生产强度(G)：单位时间、单位体积催化剂的产氨量。

氨分解基流量：将含氨混合气折算成不含氨的氢氮气的流量。

根据 $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$ 反应式，氨合成过程物质的**摩尔数减半**，则氨分解基流量(n_0)和实际流量(n)之间的关系：

$$n_0 = \underbrace{n \cdot (1 - y_{\text{NH}_3})}_{\text{N}_2 + \text{H}_2} + 2 \times \underbrace{(n \cdot y_{\text{NH}_3})}_{\text{NH}_3} = n \cdot (1 + y_{\text{NH}_3}) \quad \rightarrow n = n_0 / (1 + y_{\text{NH}_3})$$

单程反应的**氨产率a**为反应出口氨量减进口氨量：



$$a = n_2 y_{2,\text{NH}_3} - n_1 y_{1,\text{NH}_3}$$

$$a = \frac{n_0 y_{2,\text{NH}_3}}{1 + y_{2,\text{NH}_3}} - \frac{n_0 y_{1,\text{NH}_3}}{1 + y_{1,\text{NH}_3}} = \frac{n_0 (y_{2,\text{NH}_3} - y_{1,\text{NH}_3})}{(1 + y_{1,\text{NH}_3})(1 + y_{2,\text{NH}_3})}$$

$$\left. \begin{array}{l} a = \frac{n_0 y_{2,\text{NH}_3}}{1 + y_{2,\text{NH}_3}} - \frac{n_0 y_{1,\text{NH}_3}}{1 + y_{1,\text{NH}_3}} \\ n = n_0 / (1 + y_{\text{NH}_3}) \end{array} \right\} a = \frac{n_0}{1 + y_{1,\text{NH}_3}} \cdot \frac{\Delta y_{\text{NH}_3}}{1 + y_{2,\text{NH}_3}} = \frac{n_1 \Delta y_{\text{NH}_3}}{1 + y_{2,\text{NH}_3}}$$

生产强度(G)和氨产量(W)的计算

将进口流量 n_1 (kmol/h)转换为空速 V_{s1} , 则:

$$V_{s1} = n_1 \times 22.414 / V_R$$

$$n_1 = V_{s1} \times V_R / 22.414$$

$$a = \frac{n_1 \Delta y_{NH_3}}{1 + y_{2,NH_3}} = \frac{V_{s1} \times V_R}{22.414} \cdot \frac{\Delta y_{NH_3}}{1 + y_{2,NH_3}}$$

由此可以得出单位体积催化剂的生产强度G和氨产量W:

$$G = \frac{a \times 17}{V_R} = \frac{17}{22.414} \cdot \frac{V_{s1} \cdot \Delta y_{NH_3}}{1 + y_{2,NH_3}} [\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{h})]$$

$$W = G \times V_R (\text{kg}/\text{h})$$

V_R —— 反应器催化剂床层体积, m^3 :

(2) 温度

氨合成反应是**可逆放热**反应，反应温度取决于催化剂类型和合成塔材质结构。和变换反应类似，氨合成反应存在一最适宜温度 T_m 和平衡温度 T_e 关系如下：

$$\frac{T_e}{T_m} = 1 + \frac{RT_e}{E_2 - E_1} \cdot \ln \frac{E_2}{E_1}$$

在生产中，控制最适宜温度是指控制“**热点**”温度，“热点”温度是指在反应过程中催化剂层中温度最高的那一“点”。

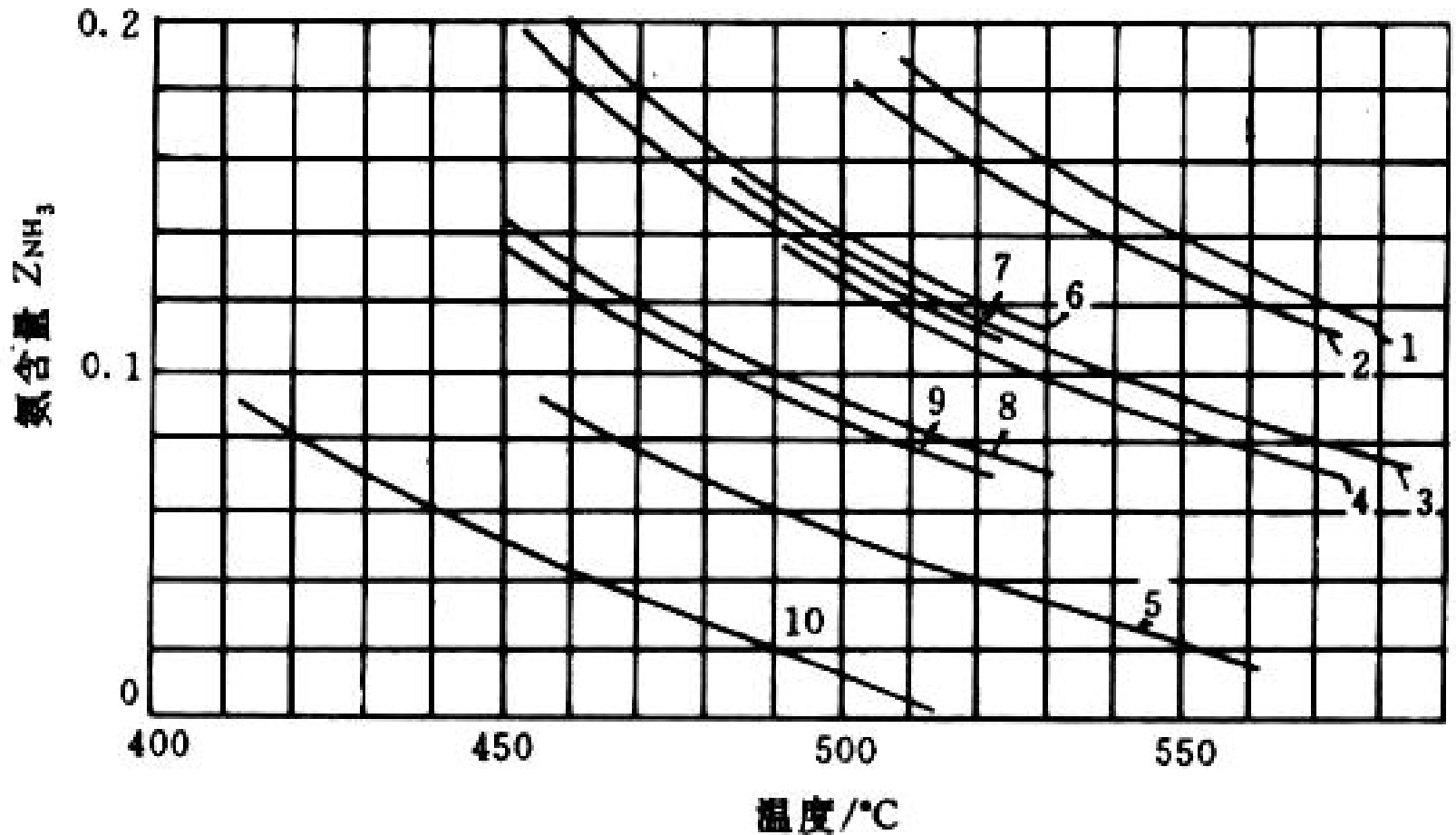


图1.30 $H_2/N_2=3$ 下的平衡温度和最适宜温度

1,6-30MPa, $y_{情}=0.12$ 下的平衡温度线和最佳温度线;
2,7-30MPa, $y=0.15$; 3,8-20MPa, $y=0.15$;
4,9-20MPa, $y=0.18$; 5,10-15MPa, $y=0.13$;

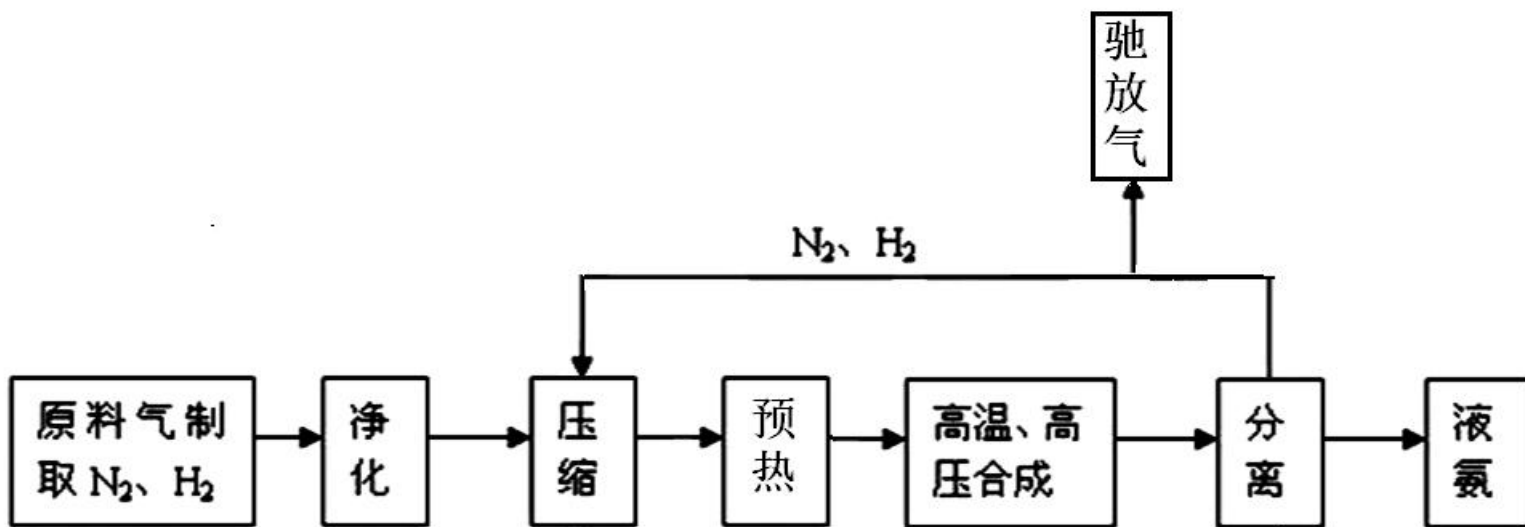
(3) 压力和氢氮比

- **压力**：从速度方程可看出，提高压力可使正反应速度增加大于逆反应速度增加，所以**一般选择较高压力**。同时必须在较高压力下才有可观的速度。但**现代设计并不盲目高压**，而是综合考虑全厂经济效益，选择压力比以前有所降低。
- **氢氮比**：这一因素在化学平衡中已经讨论过，考虑动力学等其它因素时，氮含量可略提高，但基本无大变化，仍为**2.9~3.0**的范围。

1.4.3 氨的合成工艺和流程

氨合成工序不但有氨合成反应，还有氨分离及未反应气体循环等，流程复杂，影响因素多。

合成氨工艺步骤



氨合成工艺示意图

(1) 原料气的压缩

■经过精制的原料气(氢氮气)，一般压力只有3MPa，氨合成压力为15~30MPa，需要经过压缩至合成压力。

■(2) 原料气的预热

压缩后的原料气需要加热到催化剂的起始活性温度，再送入催化剂床层。一般利用合成反应所放出的热量作为热源，开工时可利用电加热炉供热。

(3) 氨的分离

- 从合成塔反应出来的混合气体中，氨的含量一般只有**20%**左右，需要经过分离才能得到产品氨，并将未反应的氢氮气返回合成塔继续反应。
- **冷却分离**过程是一个能耗较大的过程，较高温度时可用水冷，冷至较低温度一般用氨冷。就是用液氨作冷源，经过较复杂的冷冻流程将工艺气中的氨冷凝分离出来。
- 分离氨之后的气体含有少量氨，同时还含有 H_2 ，要送循环系统再入合成塔**循环反应**。为了维持系统浓度稳定，惰性气体浓度不至累积过高，只有少量气体被**引出**作进一步处理。现在一般都要将里面所含 H_2 分离出来循环利用，不再是简单地用作燃料。
- 液氨冷冻系统的**传热温差**一般都较小，所以**流程复杂**。这是热力学上**功的损失**因素所决定的。

(4) 氨合成及分离过程分析

- ◆ 考虑到实际冷却分离中的雾状夹带，需要将气体冷却到 -20°C 以下，才能使气体中的氨含量小于3%，因此一般需要经过水介质冷却再接氨介质冷却。
- ◆ 氨冷凝过程中，会有 H_2 、 N_2 及惰性气体溶解到液氨中，在贮槽减压后又解吸出来，形成“弛放气”。
- ◆ 分离氨之后的气体，主要是未反应的 H_2 和 N_2 ，要送循环系统再入合成塔反应。经过循环压缩机后，和新鲜原料气汇合，循环压缩机的进出口压差为 $2\sim 3\text{MPa}$ 。
- ◆ 不断的循环，惰性气体将不断累积。为了维持系统浓度稳定，需要将少量气体被引出作进一步处理，或作燃料，或将 H_2 单独分离出来再循环利用。
- ◆ 氨合成为放热反应，反应热可通过预热原料气、预热锅炉给水、副产蒸汽等方式回收利用。

氨合成流程(凯洛格流程)

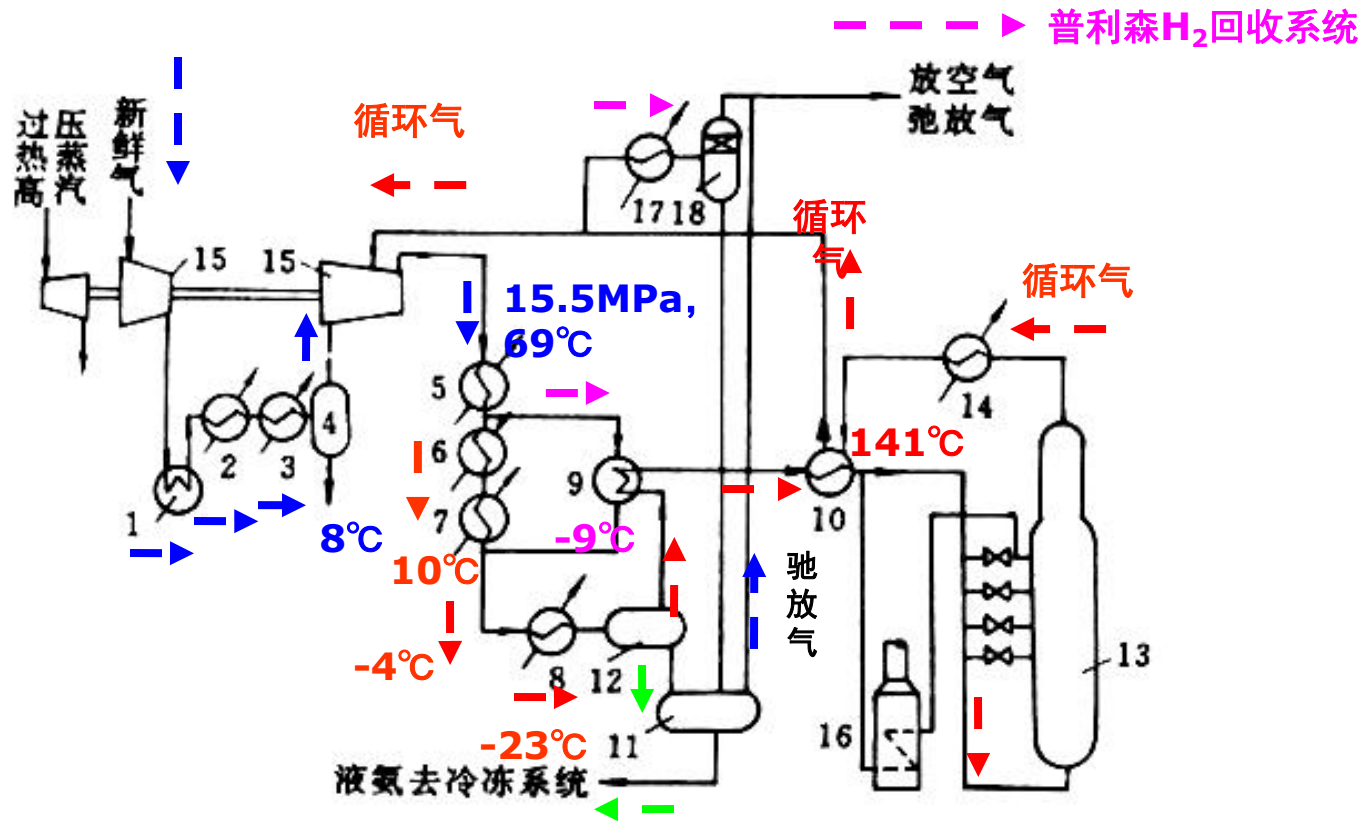


图 1-54 凯洛格氨合成工艺

- 1—新鲜气甲烷化气换热器；2、5—水冷却器；3、6、7、8—氨冷却器；4—冷凝液分离器；
 9—冷热换热器；10—热热换热器；11—低压氨分离器；12—高压氨分离器；13—氨合成塔；
 14—锅炉给水预热器；15—离心压缩机；16—开工加热炉；17—放空氨冷器；18—放空氨分离器

凯洛格流程描述

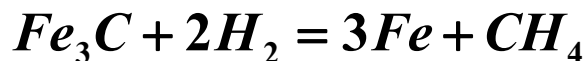
- ◆ 新鲜气经几级压缩后与循环气混合冷却、升温并分几股进入氨合成塔。
- ◆ 反应后气体温度较高，所以**先经锅炉给水预热器后再向新鲜气供热**。
- ◆ 只分离很少部分氨(为维持浓度稳定分离需要排放部分惰性气体)后就进入循环压缩，与新鲜气混后再经复杂冷冻流程逐步冷却到 -23°C ，经高压氨分离器分离氨后再升温进入氨合成塔。低压氨分离器是为了分离要求设置的。
- ◆ 流程特点：① 先循环混合再冷却分离，冷冻功耗小但循环功耗大，总能耗小；② 循环线中放空，惰气含量高，但有氨回收，氨损耗不大；③ 三级氨冷和三级氨闪蒸结合，增加了冷冻系数，有节能作用。

氨合成塔

(1) 基本要求:

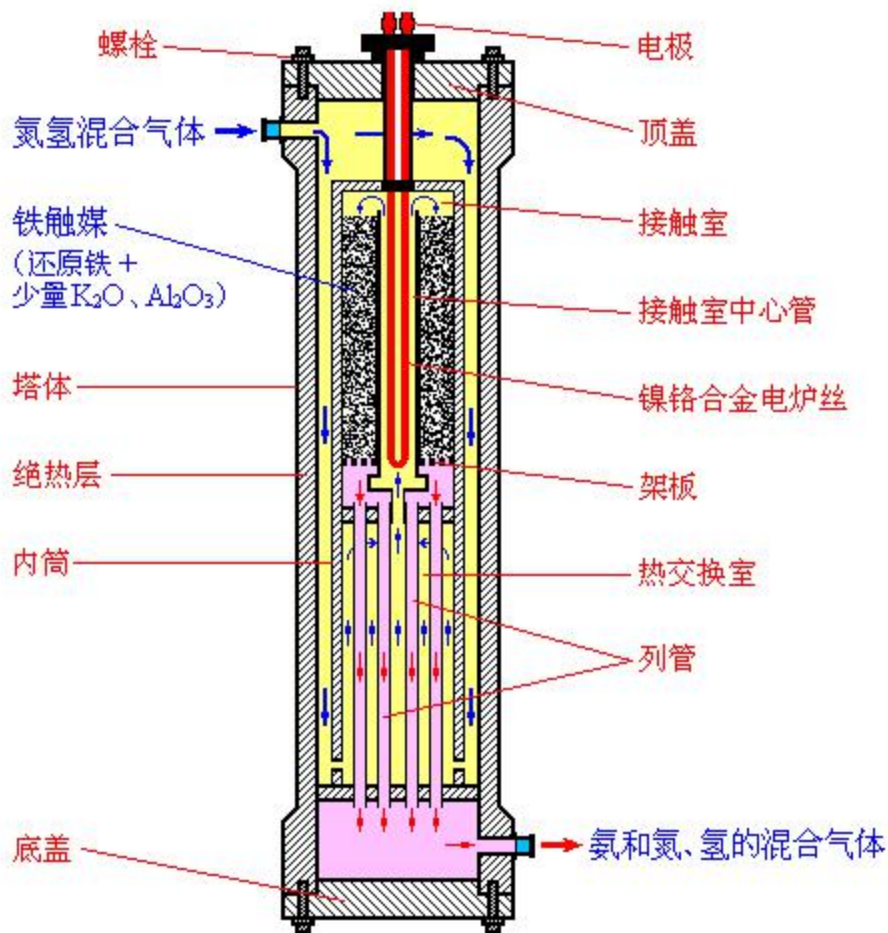
- ① 维持自热、有利于升温还原、催化剂生产强度大;
- ② 催化剂床层分布合理、保持催化剂活性;
- ③ 气流均匀、压降小;
- ④ 换热强度大、换热体积小、塔内空间利用率高;
- ⑤ 生产稳定、操作灵活、操作弹性大;
- ⑥ 结构简单可靠、内件有自由余地。

另外，氨合成反应在高温、高压下进行，氢氮气对碳钢有氢脆(氢溶解)、腐蚀(反应)作用：



(2) 氨合成塔的结构特点

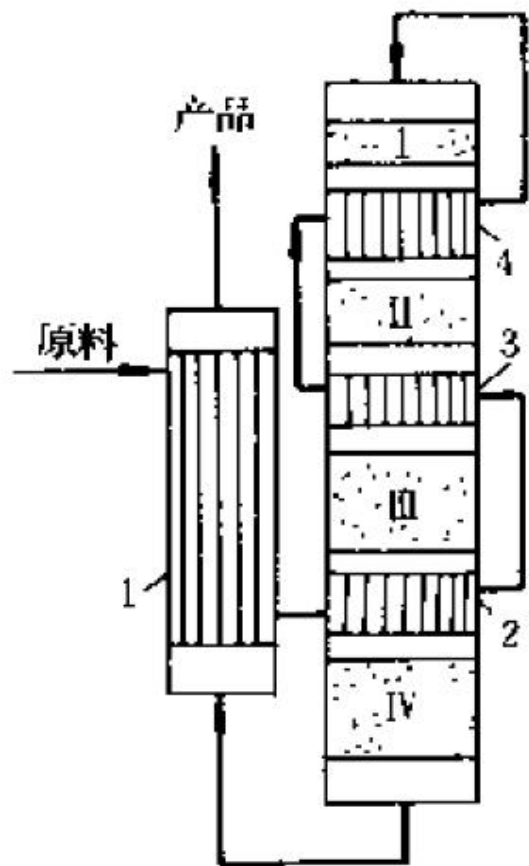
为了满足高温、高压的双重要求，合成塔由内件和外筒两部分组成。内件用(Ni、Cr)不锈钢制作，耐500°C高温和腐蚀，不承受压力；外筒用低碳合金钢或优质碳钢制成，承受高压。右图为三套管并流合成塔内件。



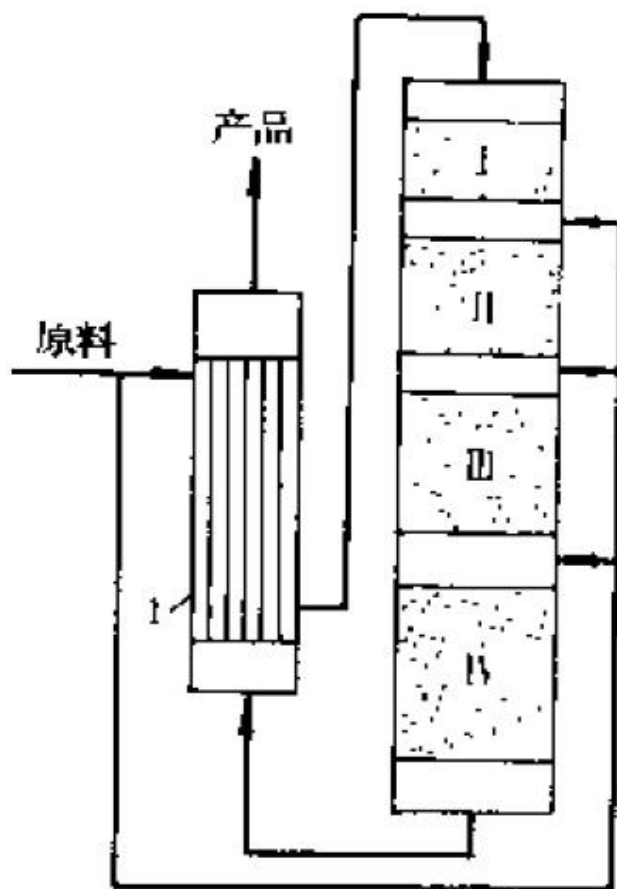
(3) 氨合成塔的分类

- 工业生产中，合成塔的结构繁多。外形分：立式、卧式和球形。按移走反应热的方式：直接换热（冷激式）和间接换热式（冷管式）。
- 冷管式又分双套管、三套管、U型管及单管并流等。按催化剂床层分布不同分为轴向塔和径向塔（压降和阻力小）。
- ① 冷管式
- 在催化剂层内设置冷却管，用反应前的低温原料气移走反应热，降低反应温度，并预热原料气。适用于小型氨厂。
- 合成塔内件主要由催化剂框、分气盒、热交换器和电加热器组成。

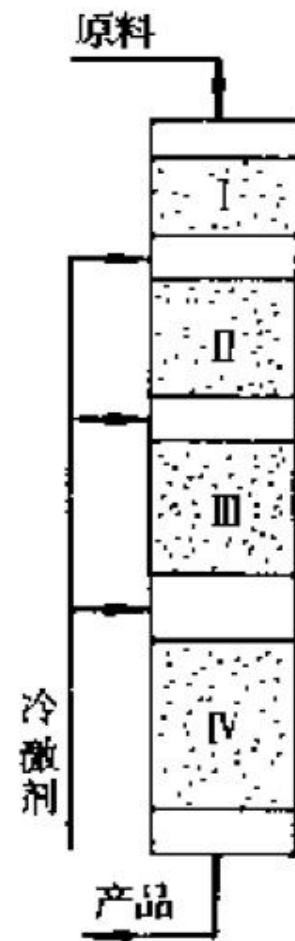
- ② **冷激式** 催化剂分**3~5**层，每层为绝热反应段，层间掺入**冷原料气**控制反应气温度。
- ③ **间接换热式** 催化剂分**3~5**层，每层为绝热反应段，层间设置换热器控制反应气温度。该法避免冷激式降低了氨合成率的缺点，节能降耗效果明显。



间接换热式

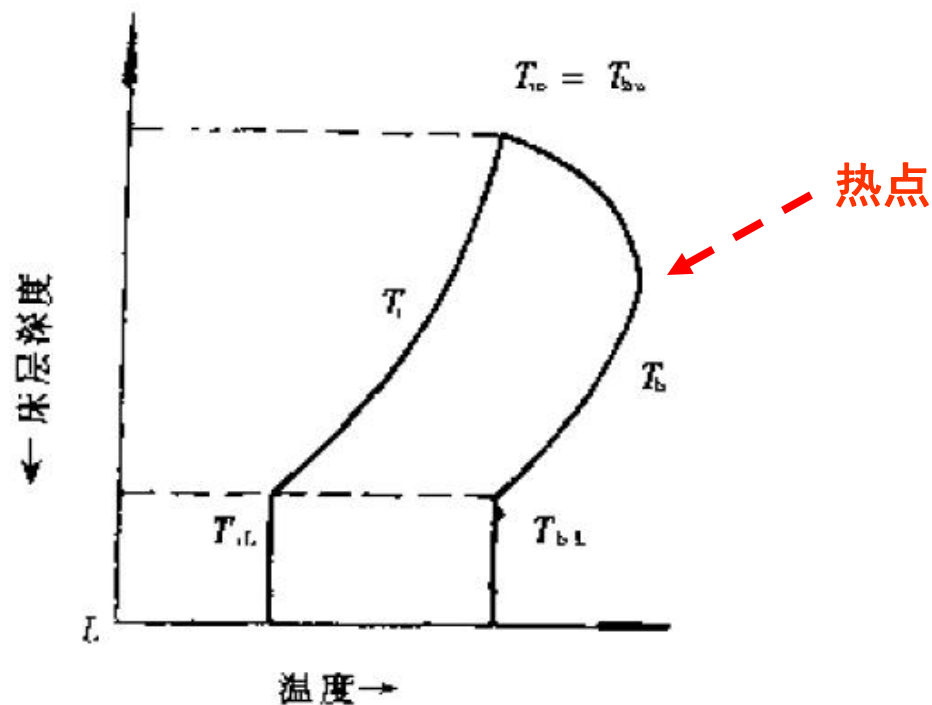
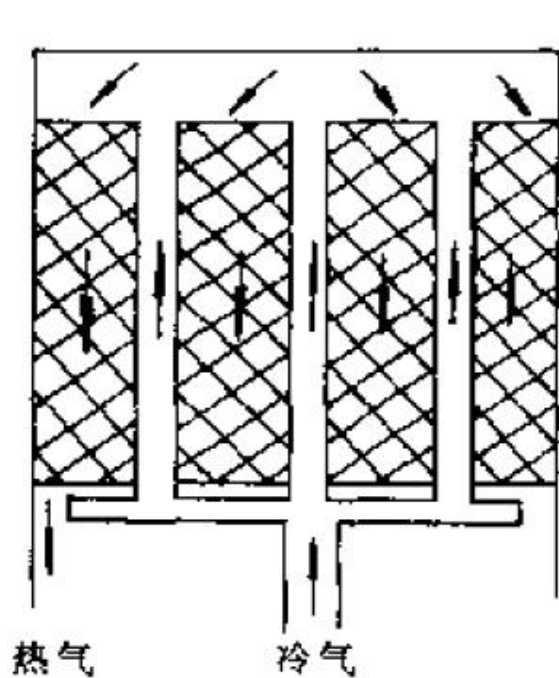


原料气冷激式

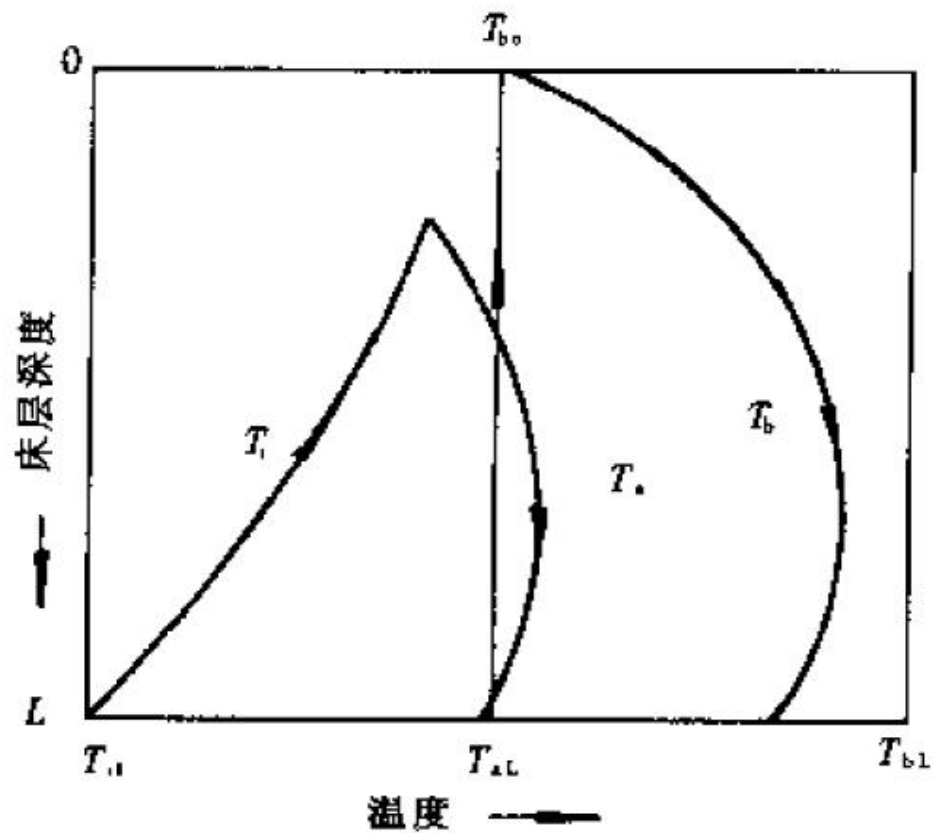
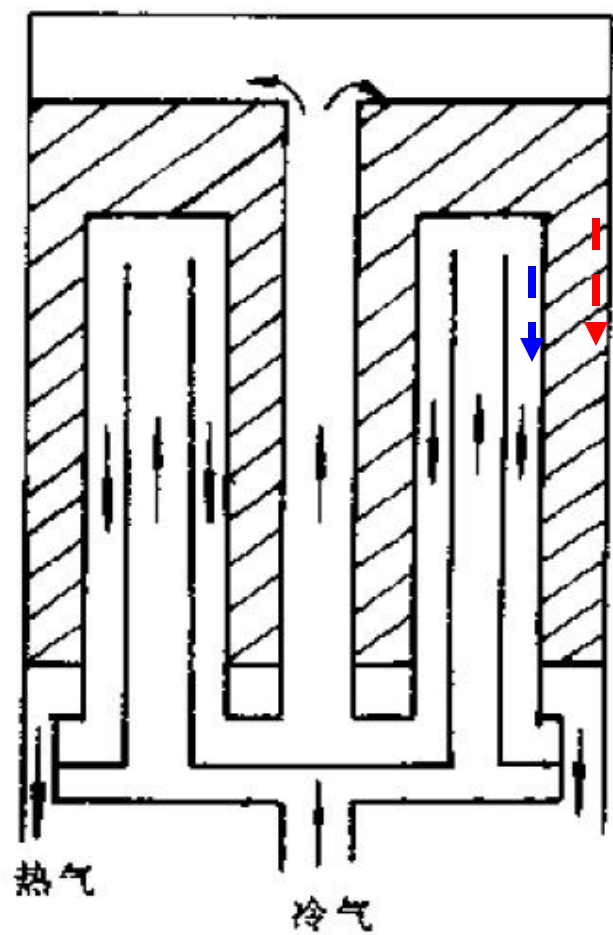


非原料气冷激式

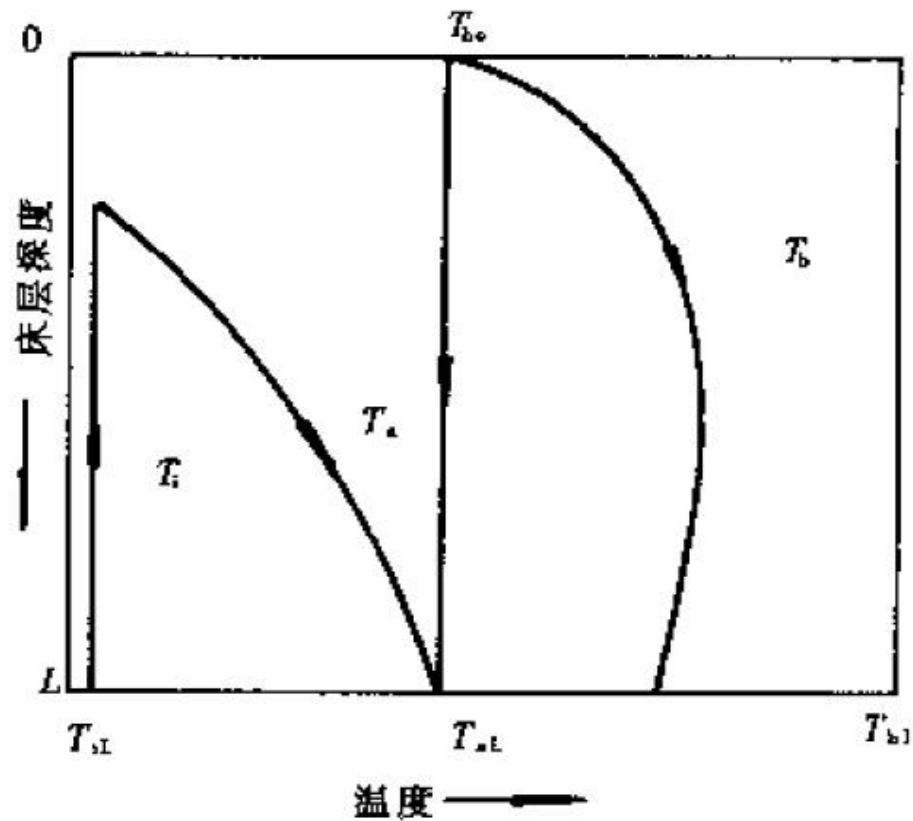
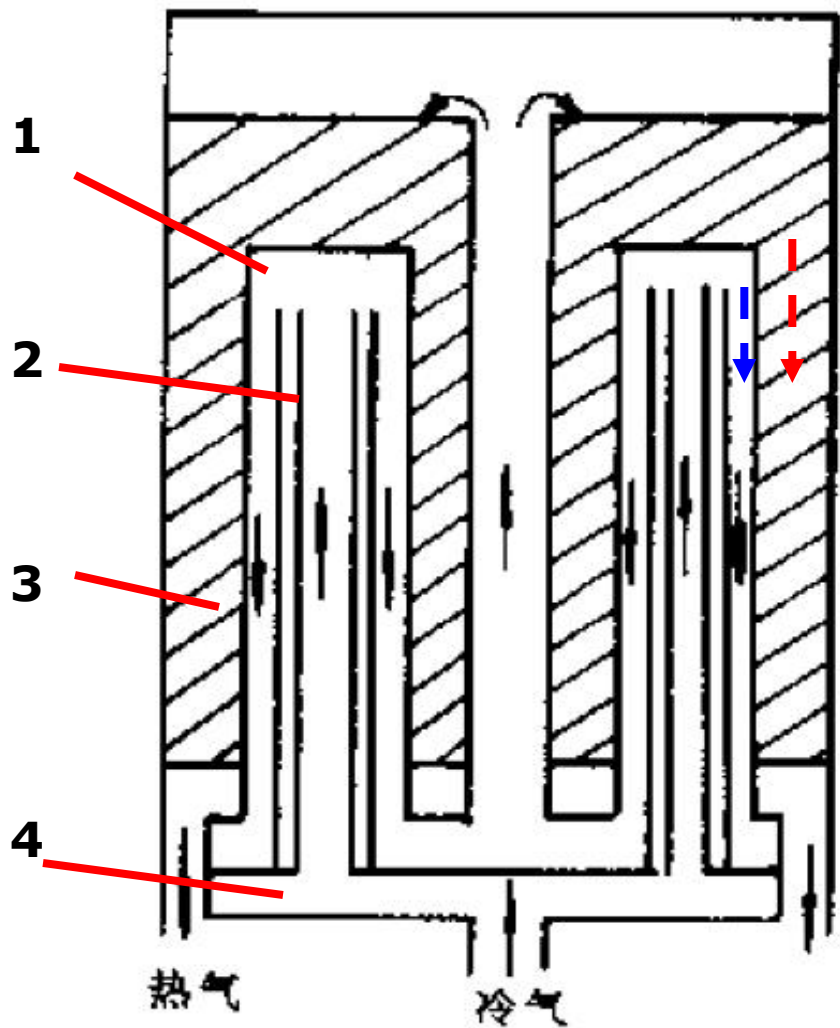
■ 自热式连续换热催化反应器的冷管结构及温度分布



单管逆流式催化床

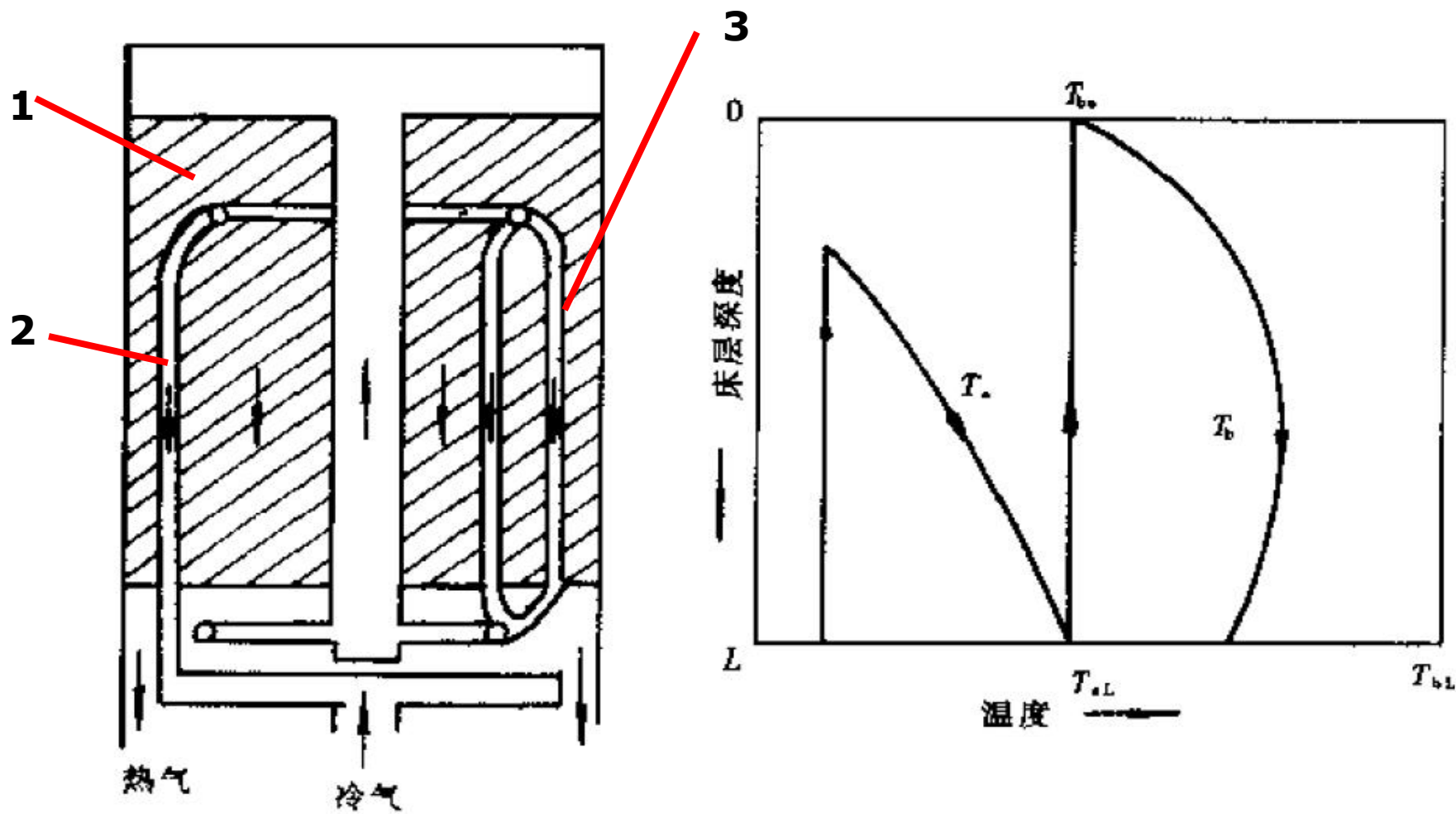


并流双套管式催化床



1-外冷管；2-内冷管；3-
催化剂；4-分气盒

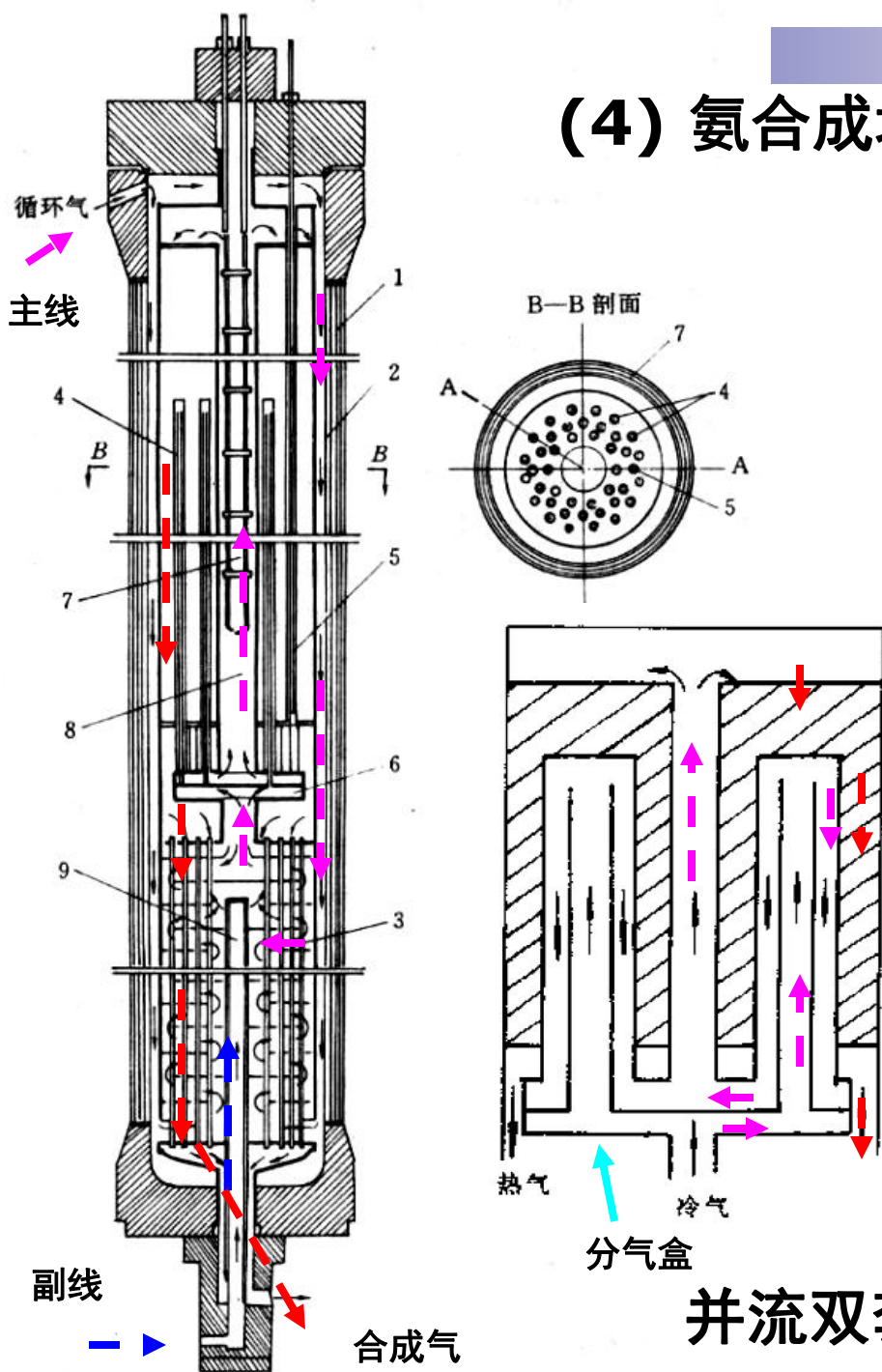
并流三套管式催化床



1-催化剂；2-升气管；
3-冷管

单管并流式催化床

(4) 氨合成塔示例



- 塔内分两个区域，上半部是催化剂筐，下半部是热交换器；

1-外筒；2-催化剂；3-热交换器；
4-冷却套管；5-热电偶管；6-分气盒；
7-点加热器；8-中心管；9-冷气管

并流双套管合成塔

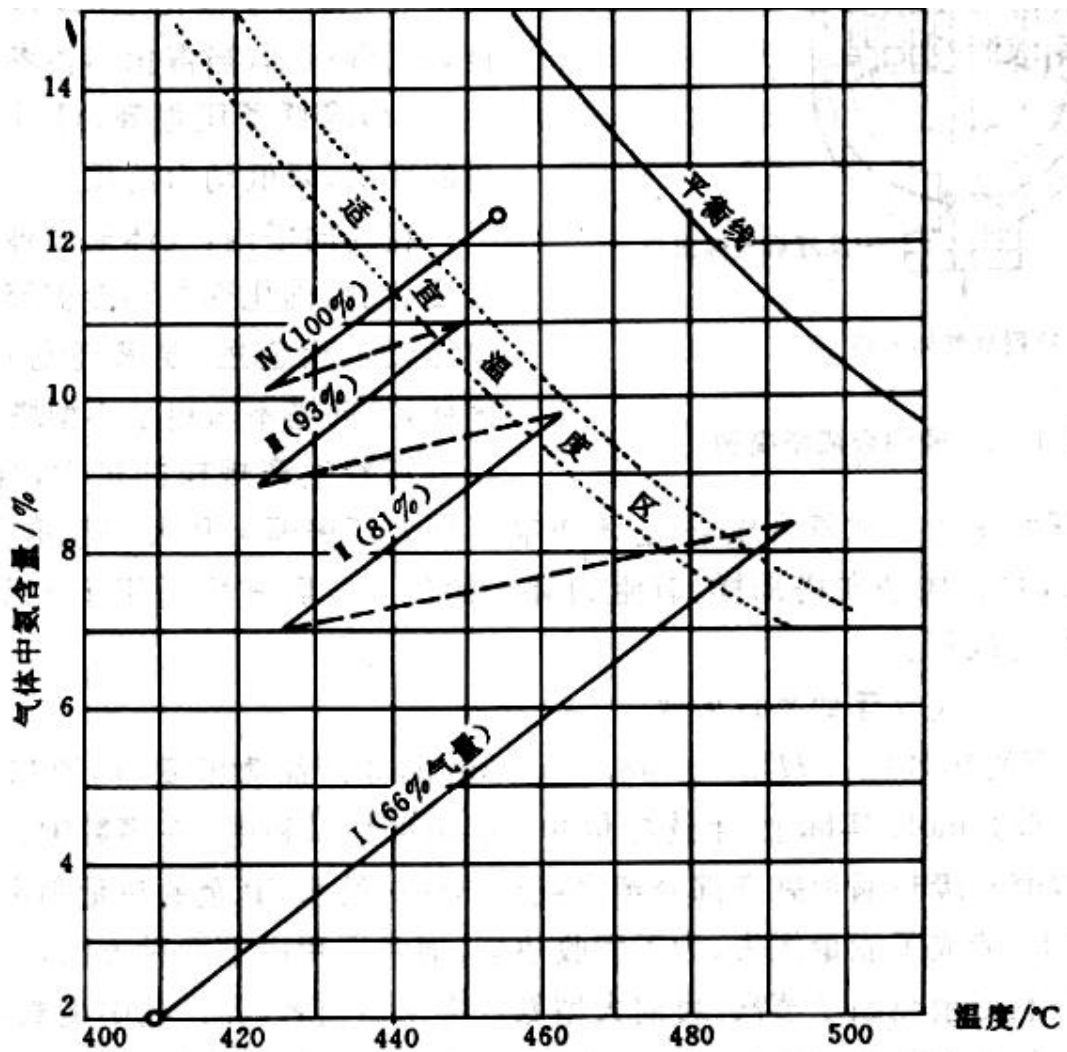
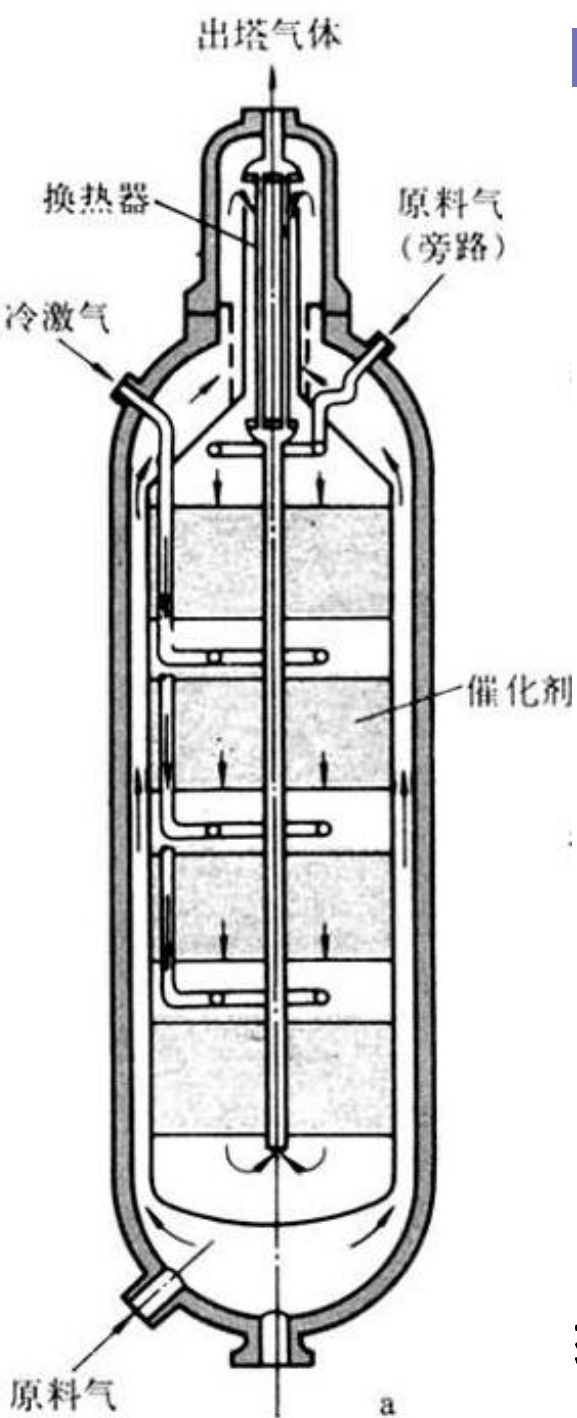
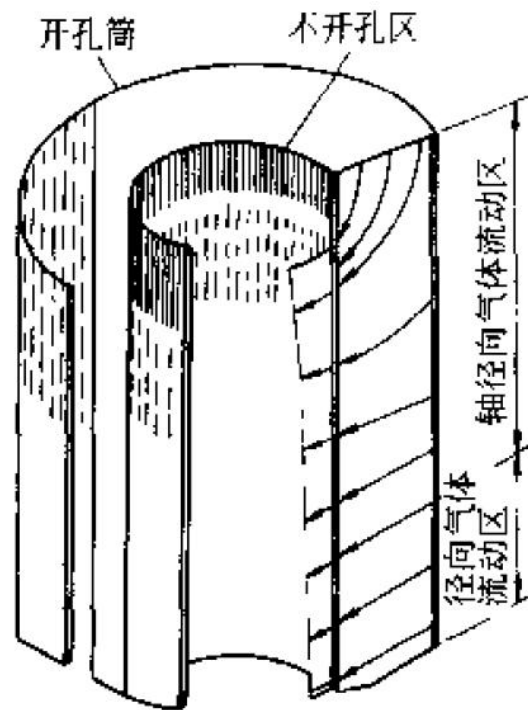
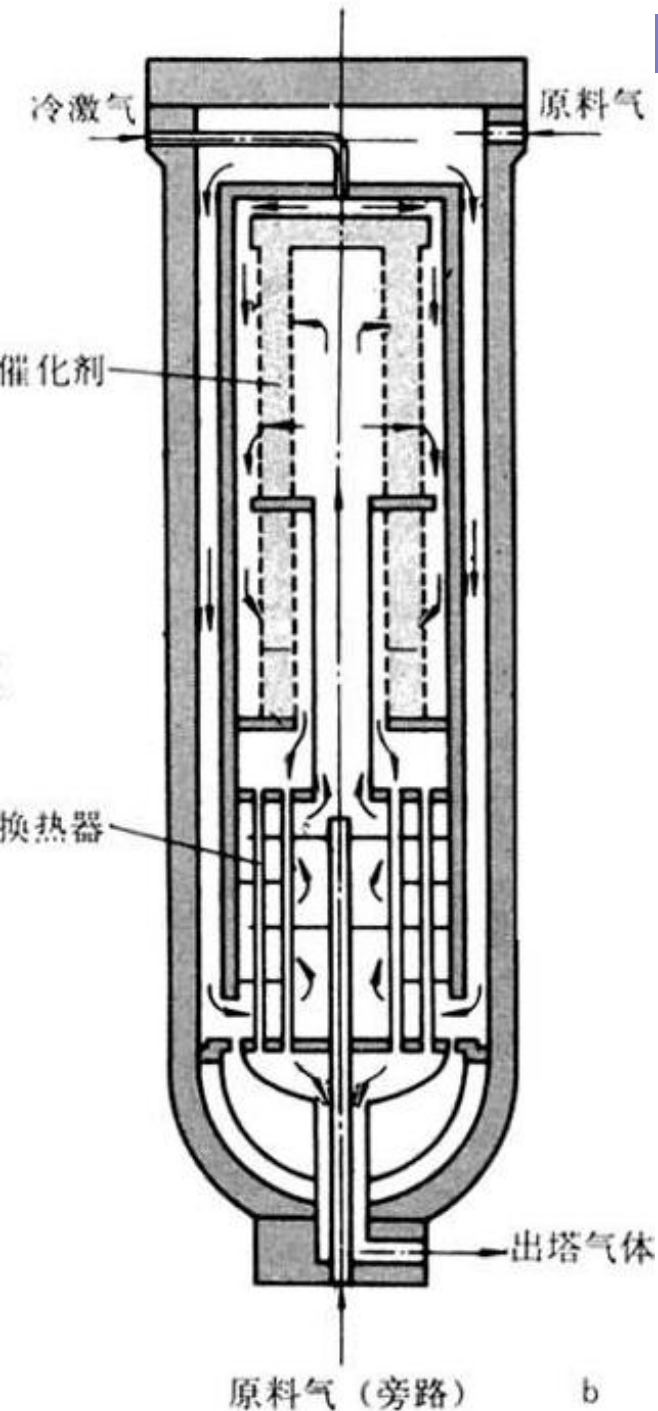


图1.39 床层温度分布
轴向冷激式氨合成塔

- **冷激式合成塔的特点：**
- 日产千吨以上的**大型**合成塔均采用冷激式。
- 催化剂**多层**填放。第一层温度较高且反应速度快，其堆放量较少；最末层温度较低，堆放量较多，提高氨的收率。
- 床层越多，过程越接近最适宜反应温度，但**结构复杂**，增产量不明显。
- **15-17.5MPa**，设计4层；**17.5-22MPa**，3层；**20MPa**以上，2-3层。

表1.14 冷激式合成塔的主要优缺点

优点	缺点
1. 结构简单，无复杂内冷装置	1. 冷激气起稀释作用，比冷管塔用催化剂多，生产强度低
2. 催化剂填放均匀，温度和气体分布均匀	2. 反应器前的换热器面积较大
3. 温度调节灵活，操作平稳，可接近最适宜温度生产	3. 进塔气体纯度高
4. 床层气流阻力小	



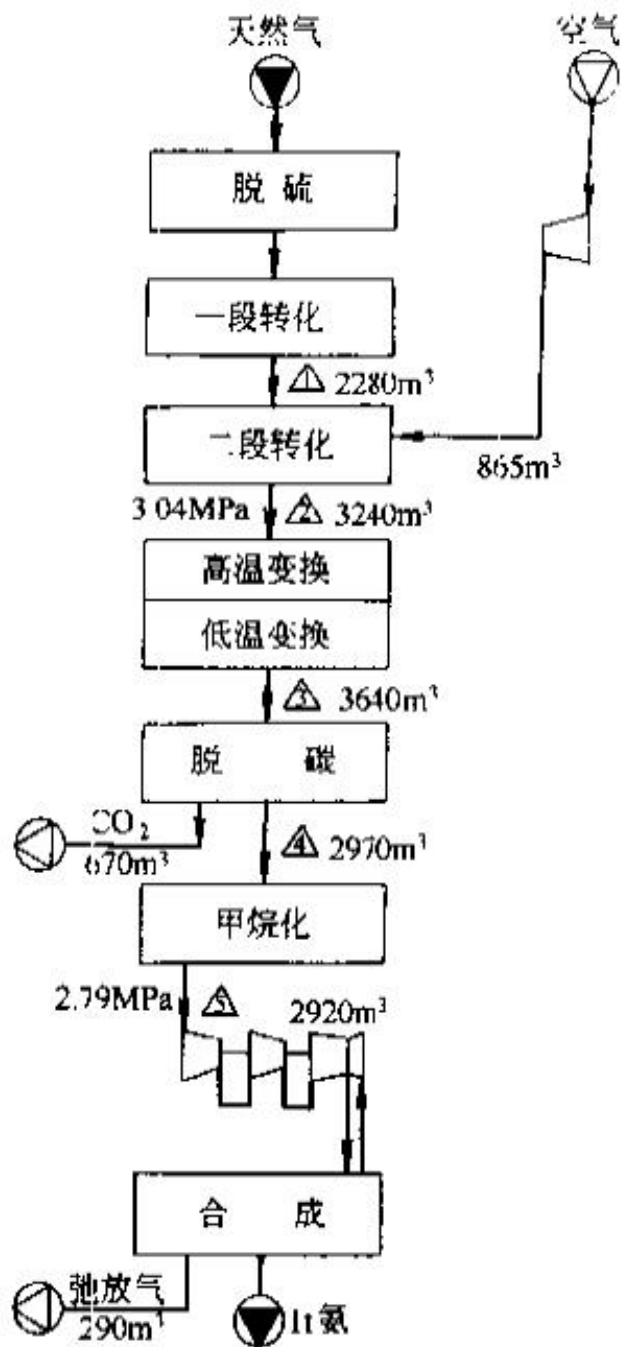
- **特点：**
- **1. 较轴向合成塔具有较短的气流路径，较小的床层气流阻力，可增大空速，提高生产能力；**
- **2. 可选用较小的催化剂粒度（1.6-2.6mm），减少内扩散，提高内表面利用率，提高氨净值；**
- **3. 催化剂可均匀还原；**
- **4. 床层压降小，动力消耗小。**

图1.40 径向氨合成塔

- **大型氨厂的消耗**
- **天然气**（包括油田气）制氨是非常理想的原料，是世界合成氨生产的**主要原料**，而大型氨厂的动力主要是蒸汽，以驱动蒸汽透平。
- 以一个**日产1000T氨**的天然蒸汽转化法总流程的功耗、余热回收及利用实例。
- 整个装置只有天然气、工艺空气、合成气和氨等四台离心压缩机，加上主要机泵，蒸汽及动力消耗如下：

日产1000T氨装置的蒸汽与动力消耗分配

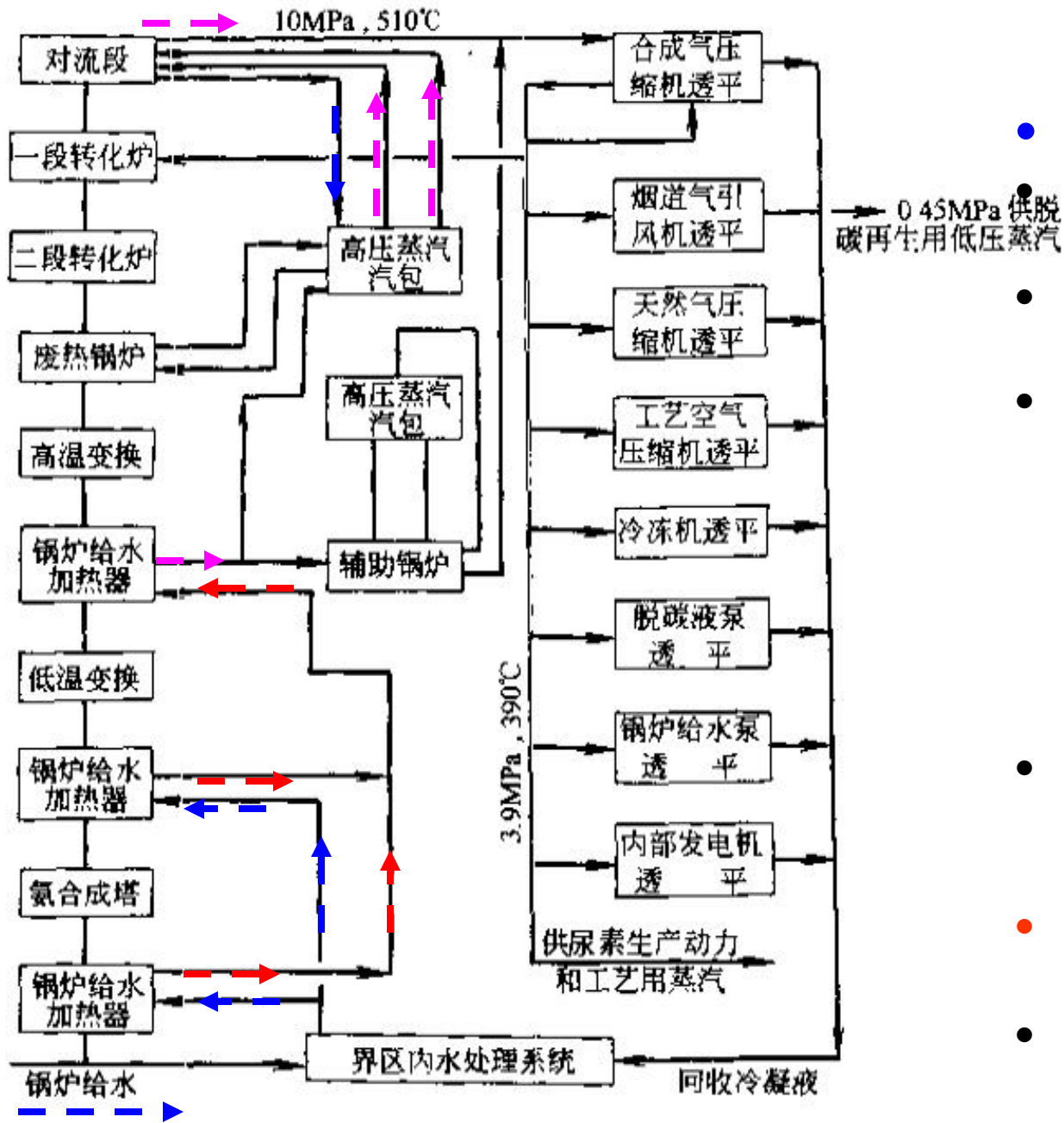
蒸汽和动力设备		用 量	%	蒸汽和动力设备		用 量	%		
合成气压缩机	功率/kW	20750	52	脱碳溶液泵	功率/kW	1340	3.3		
	耗汽/(t/h)	230.5			耗汽/(t/h)	19.3			
	压力/MPa	10.1			烟道气引风机	功率/kW		1040	2.6
	温度/℃	510				耗汽/(t/h)		8.25	
工艺空气压缩机	功率/kW	6680	17	锅炉给水泵	功率/kW	2×910	4.5		
	耗汽/(t/h)	35			耗汽/(t/h)	12.4/7.74			
天然气压缩机	功率/kW	3710	7.9	发电机	功率/kW	2500	6.2		
	耗汽/(t/h)	12.5			耗汽/(t/h)	14.9			
氨压缩机	功率/kW	2610	6.5	合 计	功率/kW	40070	100		
	耗汽/(t/h)	15.8							



△		1	2	3	4	5
CO ₂	体积分数/%	39	0	0	0	0
CO		4	0	0	0	40
H ₂		54.8	75	0	0	10
N ₂		1	25	1.0	99.98	40
CH ₄		1	0	0	0	10
Ar		0.2	①	1.5	①	0
O ₂		0	0	97.5	②	0

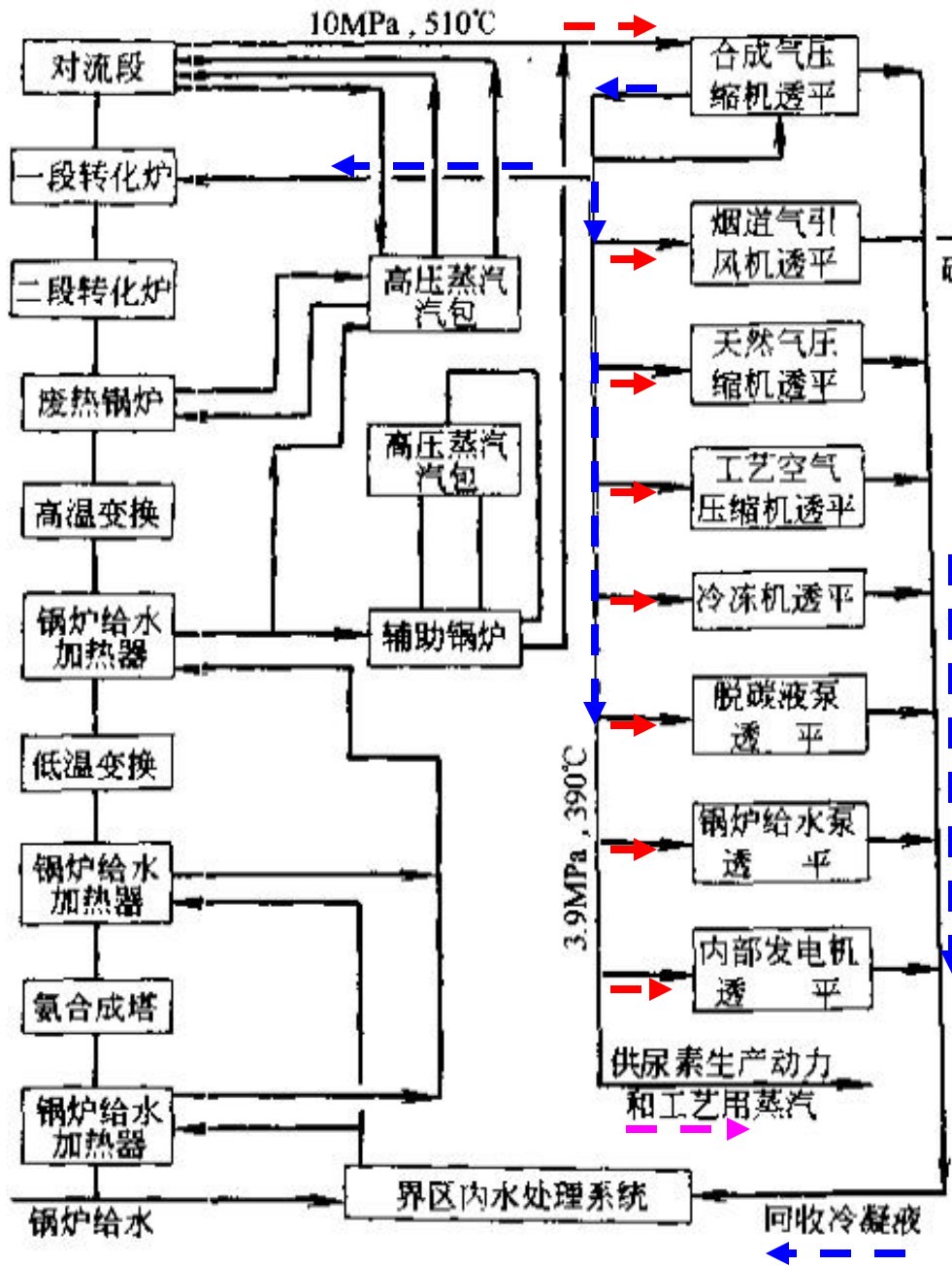
① 150 cm³/m³
② 50 cm³/m³

天然气制氨物料流程示意图（标准状态下）



- **热能回收方法**
- (1) 加热锅炉给水(大型氨厂)
- (2) 利用余热副产蒸汽(中小型氨厂)
- 锅炉给水经水处理系统后,一路去合成塔出口气体水加热器加热,另一路去低变炉出口气体水加热器加热,然后两路汇合,送入高变炉出口气体水加热器进一步加热。
- 高压蒸汽主要通过二段转化气废热锅炉发生,产气量为166T/h。
- 辅助锅炉产高压蒸汽63.5T/h。
- 绝对压力为10MPa的高压蒸汽再经过对流段过热倒510°C。

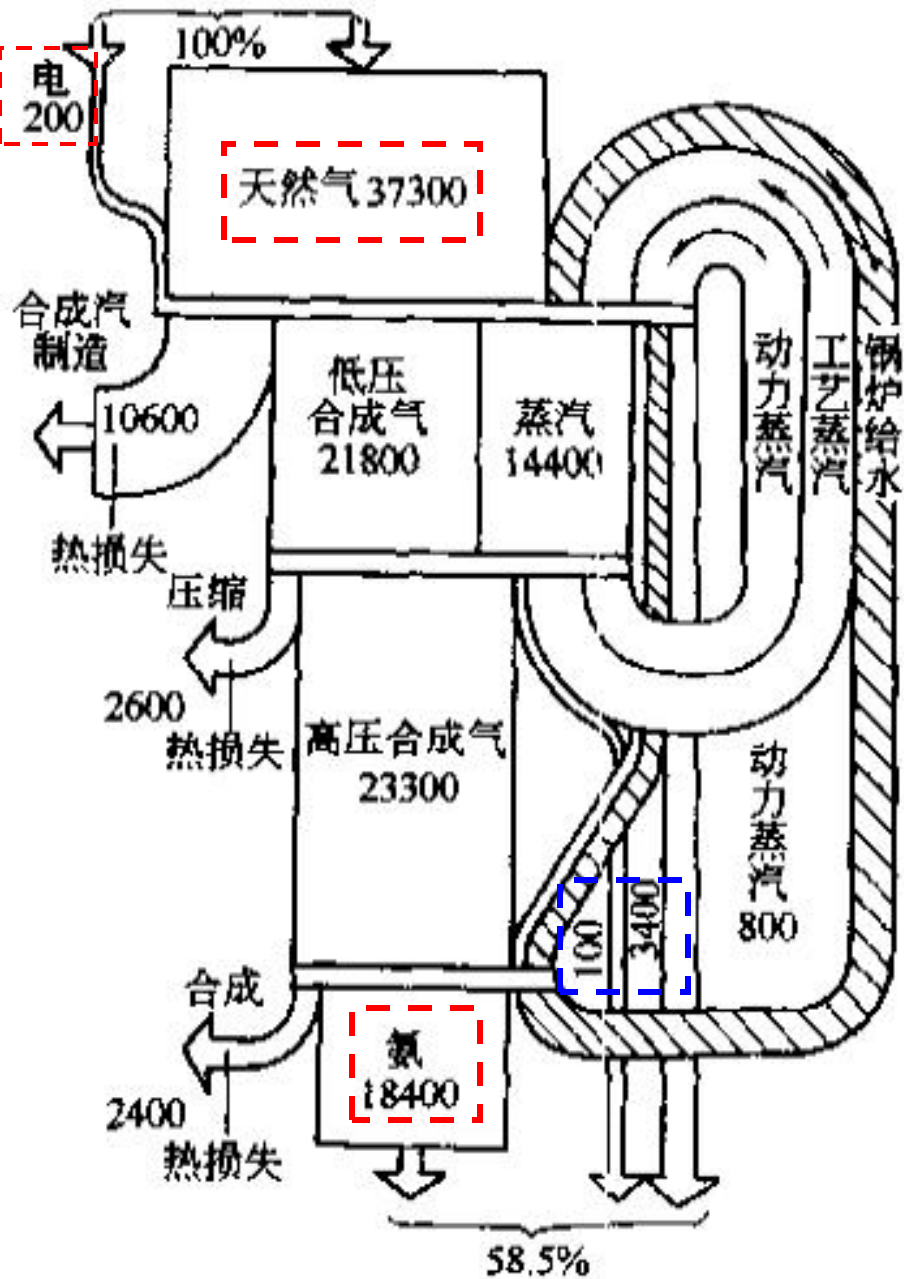
大型氨装置余热回收机利用示意图



大型氨装置余热回收及利用示意图

- 凝汽式汽轮机排出的蒸汽流入凝汽器，排汽压力低于大气压力，因此具有良好的热力性能，是最为常用的一种汽轮机；
- 背压式汽轮机的排汽压力大于大气压力的汽轮机；凝汽式专门用来发电，而背压式用于热电联供。

- 过热的高压蒸汽首先全部（230.5T/h）送入合成气背压式透平机，出汽绝压为3.95MPa，温度为390°C。
- 蒸汽送入中压蒸汽管网其中抽出85T/h作为工艺原料送一段转化炉，其余送入中压透平，用来驱动机泵。低压蒸汽作为加热介质。
- 大型装置余热利用比一般中小型装置优越之处在于高温高压过热蒸汽首先用于透平机输出动力，逐级降压降温，最后才作为加热介质使用。



- 产品氨具有的能量占输入能量的**49%**:

$$\frac{18400}{37300 + 200} \times 100\% = 49\%$$

- 若加上外输蒸汽，能量利用率将近**60%**:

$$\frac{18400 + 100 + 3400}{37300 + 200} \times 100\% = 58.5\%$$

日产1200T氨装置的能量流程图 (GJ/T氨)

合成氨技术发展趋势

- 发展阶段
- 发明阶段（**1901-1918年**）；
- 推广阶段（**1919-1945年**）；
- 原料结构变迁阶段（**1946-20世纪60年代初**）；
- 大型化阶段（**20世纪60年代初-1973年左右**）和节能降耗阶段（**1973年至今**）。

- 发展趋势
- (1) 装置改进
- 单系列合成氨装置生产能力从2kT/d提高至4-5kT/d；以天然气为原料制氨的吨氨能耗**接近理论水平**，但以油和煤为原料制氨，可有所作为。
- ① 关键性的工序和设备
- a. 合成气制备：天然气自热转化技术和非催化部分氧化技术将发挥重要作用。
- b. 合成气净化技术：低温甲醇洗、低温液氮洗为代表的低温净化技术。

- c. 氨合成技术：以Uhde公司的“双压法氨合成工艺”和Kellogg公司的“基于钨基催化剂KAAP工艺”。
- d. 合成气压缩机：大型合成气压缩机正在开发。
- ② 低能耗合成氨装置技术开发
- a. 合成气制备工艺单元，采用预转化技术，低水碳比转化技术和换热式转化技术等。
- b. CO变换工艺单元，采用等温CO变换技术和低水汽比CO变换技术。
- c. CO₂脱碳工序，吸收剂无毒、无害、吸收能力强，再生热耗更低等。
- d. 氨合成工段，增大氨合成转化率，降低合成压力、减小合成回路压降、合理利用能量。开发气体分布更均匀、阻力更小，结构更加合理的合成塔及内件；开发低压、高活性合成催化剂，实现“等压合成”。

- (2) 原料结构调整
- 以“油改气”和“油改煤”为核心的原料结构调整和以“多联产和再加工”为核心的产品结构调整，是合成氨装置“改善经济性、增强竞争力”的有效途径。
- 石油时代正步入煤炭（气体）时代，以轻油和渣油为原料制氨装置无竞争优势。
- 洁净煤气化技术：以Texaco水煤浆气化和Shell粉煤气化为代表。
- 天然气制合成气技术：天然气自热转化技术、非催化部分氧化技术等。
- 联产和再加工技术：联产氢气、C1化工产品和尿素等。
- 总之：“低能耗、高效率、零排放”。

我国合成氨原料结构占产能的比例（%）

年份	2000	2006	2007	2008
天然气	14	21.3	20.2	20.1
煤炭+石油焦	65	76.3	77.2	77.2
石脑油（燃油）	21	2.0	2.0	2.1
焦炉气		0.4	0.6	0.6

全球合成氨原料结构占产能的比例（%）

	2000	2008	2013
天然气	72	66	68
煤炭+石油焦	20	28	28
石脑油（燃油）	8	6	5

本章复习思考题

- 1. 画出和理解以天然气为原料的合成氨的原则流程图。合成氨生产的凯洛格流程主要特征是什么？各部分任务如何？
- 2. 天然气蒸汽转化制气过程的基本原理与工艺流程如何？能量利用特点如何？
- 3. 脱硫的主要方法有哪些？干法脱硫和湿法脱硫的工艺条件如何？
- 4. 变换工序主要任务是什么？说明中（高）温变换和低温变换的温度、催化剂、出口CO含量。
- 5. 脱碳工序基本原理和流程特点是什么？能量消耗主要在哪个设备上？
- 6. 简述轴向和径向冷激式合成塔的特点。
- 7. 冷管式氨合成塔是如何实现外筒不受高温，内件不受高压的设计目的的。