

# 利用氧化镁热分解氯化铵制氨气 工艺的研究

罗 弦<sup>1</sup>, 曾 波<sup>2</sup>, 赵 香<sup>1</sup>

(1. 昆明理工大学化学工程学院, 云南 昆明 650228; 2. 云南省化工研究院, 云南 昆明 650228)

**摘要:** 确定了得到 MgOHCl 产物所需转化剂的用量, 以反应温度、反应物的摩尔比、反应时间为变量, 固体产物中的氮质量分数、氯收率为评价指标, 对 MgO 热分解 NH<sub>4</sub>Cl 制 NH<sub>3</sub> 的工艺条件进行了研究。实验结果表明, 在反应温度为 375℃, 转化剂、MgO、NH<sub>4</sub>Cl 的摩尔比为 1.3:1:0.6, 反应时间为 60 min 时, 固体产物中氮质量分数约为 0, 氯收率可达到 90% 以上。同时在加入适量转化剂的条件下, MgO 分解 NH<sub>4</sub>Cl 能够直接生成 MgOHCl, 不需向反应器中通入蒸汽, 简化了工艺流程。

**关键词:** 氧化镁; 氯化铵; 热分解; 氨气

中图分类号: TQ126.2

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2011)09-0083-03

## Research of NH<sub>3</sub> production by thermal decomposition NH<sub>4</sub>Cl with MgO

LUO Xian<sup>1</sup>, ZENG Bo<sup>2</sup>, ZHAO Xiang<sup>1</sup>

(1. School of Chemical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650228, China;

2. Yunnan Research Institute of Chemical Industry, Kunming 650228, China)

**Abstract:** To obtain the amount of the conversion agent for the target product MgOHCl, the effect of reaction temperature, reaction time and reactant mole ratio on the thermal decomposition of NH<sub>4</sub>Cl with MgO is investigated on a laboratory scale. The results show that, when the reaction temperature is 375℃, reaction time is 60 minutes and reactant mole ration ( $n_{\text{conversion agent}}/n_{\text{MgO}}/n_{\text{NH}_4\text{Cl}}$ ) is 1.3:1:0.6, the nitrogen content in the solid product is about zero and the yield of Cl can reach above 90%. At the same time, the appropriate amount of conversion agent can make NH<sub>4</sub>Cl turn into MgOHCl directly without the addition of vapors into the reactor.

**Key words:** MgO; NH<sub>4</sub>Cl; thermal decomposition; ammonia

氯化铵按其用途可分为农业用氯化铵和工业用氯化铵。农业用氯化铵又简称“氯铵”或卤砂, 是一种速效氮素化学肥料, 含氮质量分数为 24% ~ 25%, 属生理酸性肥料<sup>[1-2]</sup>。它适用于小麦、水稻、玉米、油菜等作物, 尤其对棉麻类作物有增强纤维韧性和拉力并提高品质之功效。但是由于氯化铵中含氯质量分数高达 66%, 铵离子被植物吸收后, 氯离子大部分残留于土壤中, 很容易造成农作物烧苗, 土壤结块, 而且氯化铵不能用于忌氯农作物。因此, 氯化铵肥料在农业上的应用受到严重限制。工业氯化铵具有广泛用途, 可用于选矿<sup>[3]</sup>、鞣革, 还可用于金属焊接、医药、试剂染织、精密铸造和制造干电池等诸多领域。但是工业氯化铵所需总量大约只占氯化铵总产量的 5%。这对解决联碱企业氯化铵大量堆积、销路不畅的问题所起的作用极其有限。

提高氯化铵产品的经济利用价值, 改变氯化铵产品工业和市场应用特性, 一直是国内外联碱行业力图积极突破的关口, 其中一条技术路线就是将氯化铵分解成经济价值更高的氨气和氯化氢。直接热

解氯化铵可以得到氨气和氯化氢, 但这 2 种气体难以分离, 温度一降便又重新结合成氯化铵。文献报道的多是利用某种物质与其中一种先反应, 则另外一种气体便易于收集。归纳起来主要有酸法、金属氧化物法、电解法等。

Ludwing 等<sup>[4]</sup>早在 1889 年时就提出加热 NH<sub>4</sub>Cl 使之气化通过 MgO 床层, 得到 NH<sub>3</sub> 和 MgCl<sub>2</sub>, 再将氯化镁氧化得到氯气和氧化镁, 得到氧化镁可用于重新分解氯化铵。Kessler<sup>[5]</sup>于 1929 年提出在 400 ~ 450℃ 将 NH<sub>4</sub>Cl 气化, 通过熔融 NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub> 或 NaHSO<sub>4</sub> 以分解氯化铵, 得到氨气和氯化氢。Charles<sup>[6]</sup>于 1958 年提出在获得 NH<sub>3</sub> 的同时通入水蒸汽, 控制反应得到碱式氯化镁 (MgOHCl)。1981 年美国的 Coenen 等<sup>[7]</sup>还提出利用有机胺分解氯化铵。我国的张智新<sup>[8]</sup>和李渝生<sup>[9]</sup>也各自提出利用氧化镁分解氯化铵, 其中氧化镁可以循环利用。近年河北科技大学提出了氯化铵甲醇法生产氯甲烷的新工艺, 据报道已进入了工业化中试阶段。

本文提出在加入一定量转化剂的条件下利用

收稿日期: 2011-04-25

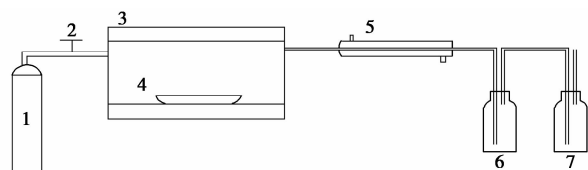
作者简介: 罗弦 (1988 -), 男, 硕士生, 研究方向为无机盐化工, lx271637476@126.com; 曾波 (1962 -), 男, 高级工程师, 通讯联系人, kmzb620724@sohu.com。

氧化镁热分解氯化铵制氨气的工艺。此工艺可一步生成固体产物  $\text{MgOHCl}$ , 无需再向反应器中通入水蒸汽, 从而简化了工艺流程。

## 1 实验

### 1.1 实验装置及原料

实验装置如图 1 所示。



1—氨气瓶;2—开关;3—反应炉;4—坩埚;5—冷凝管;  
6—吸收瓶;7—吸收瓶

图 1 实验装置

实验原料:  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (云南云维股份有限公司, 农用氯化铵),  $\text{MgO}$  (上海试四赫维化工有限公司, 化学纯)。

### 1.2 实验方法

先将管式炉升温至反应温度, 再将混合好的反应物盛入坩埚, 放入炉中。同时通入氨气, 使炉中生成的  $\text{NH}_3$  顺利流出, 生成的  $\text{NH}_3$  用稀硫酸吸收。

### 1.3 产物分析

产物中氮质量分数按 GB/T 8572 中铵态氮质量分数测定进行测定, 产物中氯质量分数测定流程为: 称量取样→用等量  $\text{HNO}_3$  加热溶解样品→容量瓶定容→全自动电位滴定仪 (METTLER TOLEDO DL53 Titrator) 滴定。利用 XRD (日本理学公司 D/max-3B X 射线衍射仪) 测定产物的物相组成。

## 2 实验结果及讨论

### 2.1 转化剂用量的确定和物料放置方式的选择

转化剂用量的确定综合考虑了加入多少能够得到目的产物  $\text{MgOHCl}$  和加入转化剂后反应物物料形态的改变情况。最终确定氧化镁与加入的转化剂摩尔比为 1:1.3 较好。物料放置方式有 2 种, 一种是氯化铵与氧化镁充分混匀, 一种是氯化铵、转化剂在下, 氧化镁覆盖其上。在反应温度为  $375^\circ\text{C}$ , 反应时间为 80 min, 氯化铵、氧化镁和转化剂摩尔比为 1:1:1.3 条件下, 所得产物 XRD 图谱如图 2 所示。

从图 2 可以看出, 反应物均匀混合时所得的产物结晶好, 产物为  $\text{MgO}$  和  $\text{MgOHCl}$  混合物。在物料放置方式 2 的条件下得到的产物, 其中目的产物  $\text{MgOHCl}$  较放置方式 1 少, 并且还有一些  $\text{MgCl}_2$  的

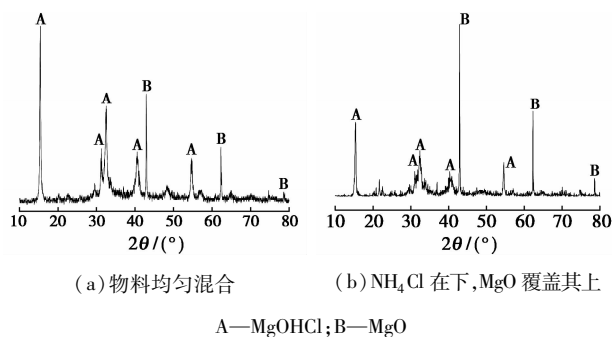


图 2 不同物料放置方式产物的 XRD 图谱

水合物在产物中。主要原因可能为氯化铵热分解反应是在晶体表面进行, 反应是一层一层地向内部收缩。采取氯化铵在下, 氧化镁在上的放置方式, 会导致与氯化铵接近的那些氧化镁始终处在一个氯化氢浓度较高的反应区。在这种情况下即便加入了转化剂, 产物中仍有  $\text{MgCl}_2$  生成。所以在物料放置方式 2 的情况下产物中的  $\text{MgOHCl}$  较少, 并且氯化镁极易吸水, 所以谱图中有氯化镁的水合物存在。

综上所述, 选择反应物与转化剂均匀混合的方式较好。

### 2.2 反应温度的影响

取反应时间为 80 min, 转化剂、氯化铵和氧化镁的摩尔比为 1.3:1:1, 反应温度为  $325^\circ\text{C}$ 、 $375^\circ\text{C}$ 、 $425^\circ\text{C}$ 、 $475^\circ\text{C}$ 。产物中的氮质量分数、氯收率随反应温度变化的情况如图 3 所示。

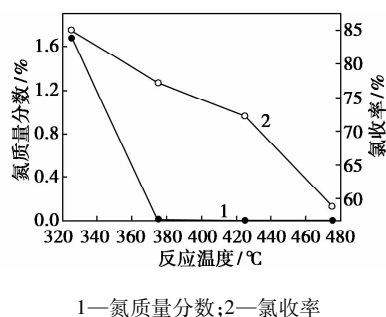


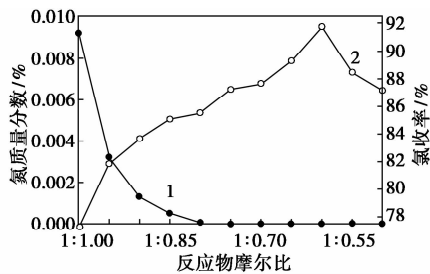
图 3 反应温度对氮质量分数和氯收率的影响

产物中氮质量分数随反应温度的升高而接近于零, 说明反应温度高时产物中没有氯化铵存在了。从图 3 中还可以看出, 随着反应温度的升高, 产物的氯收率也随之降低。原因主要有 2 个, 其一, 反应温度过高导致氯化铵分解速率过快, 分解生成的  $\text{HCl}$  来不及与  $\text{MgO}$  反应便已和  $\text{NH}_3$  一同离开反应体系, 在低温下又重新结合生成了  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 。其二, 所得产物  $\text{MgOHCl}$  在高温下不稳定, 会重新分解成  $\text{MgO}$  和  $\text{HCl}$ 。在反应后半段, 利用湿润的 pH 试纸在冷凝管后检测出了酸性气体。反应温度为  $325^\circ\text{C}$  时, 其

氯收率最高,但其氮质量分数也高达 1.68%,产物中还有氯化铵未分解。所以综合考虑产物中的氮质量分数和氯收率,反应温度选择 375℃ 较为合适。

### 2.3 反应物摩尔比的影响

取反应温度为 375℃,反应时间为 80 min,反应物均匀混合,转化剂和反应物的摩尔比 ( $N_{\text{转化剂}}:N_{\text{MgO}}:N_{\text{NH}_4\text{Cl}}$ ) 分别为 1.3:1:1、1.3:1:0.95、1.3:1:0.9、1.3:1:0.85、1.3:1:0.8、1.3:1:0.75、1.3:1:0.7、1.3:1:0.65、1.3:1:0.6、1.3:1:0.55、1.3:1:0.5,产物中氮质量分数、氯收率随反应物的摩尔比变化如图 4 所示。

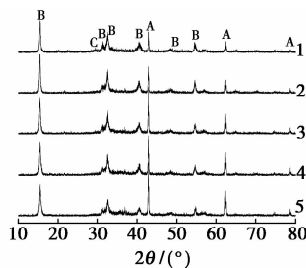


1—氮质量分数;2—氯收率

图 4 反应物摩尔比对氮质量分数和氯收率的影响

从图 4 中可看出,在此反应条件下,产物中氮质量分数均很低。反应物摩尔比为 1:1 时,其产物氮质量分数为 0.0092%,随着  $N_{\text{MgO}}:N_{\text{NH}_4\text{Cl}}$  的增大,产物中氮质量分数更少,可以认为产物中不含氮了。随着  $N_{\text{MgO}}:N_{\text{NH}_4\text{Cl}}$  的增大,产物的氯收率(氯化铵的分解率)先是随之增大,而后近似不变。综合考虑氯收率和镁利用率,选择氧化镁与氯化铵的摩尔比为 1:0.6 较为合适。

图 5 为在加入一定量转化剂后,氧化镁和氯化铵在不同摩尔比下反应所得产物的 XRD 对比图。



A—MgO;B—MgOHCl;C—MgCl<sub>2</sub> 水合物

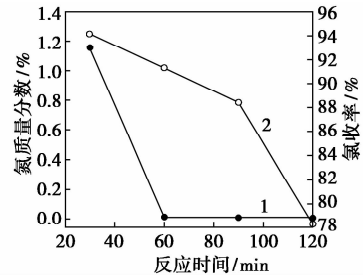
$n(\text{转化剂}):n(\text{氧化镁}):n(\text{氯化铵})$ :1—1.3:1:1;  
2—1.3:1:0.9;3—1.3:1:0.8;4—1.3:1:0.7;5—1.3:1:0.6

图 5 不同氧化镁和氯化铵摩尔比下产物的 XRD 谱图

从图 5 中可看出,在氧化镁与氯化铵摩尔比为 1:1 时,产物主要为 MgOHCl 和 MgO,还有少量的 MgCl<sub>2</sub> 的水合物。随着反应物中氯化铵的减少,所得产物中 MgCl<sub>2</sub> 的水合物没有了,未反应的 MgO 增多了。

### 2.4 反应时间的影响

在反应温度为 375℃,转化剂、氧化镁与氯化铵摩尔比为 1.3:1:0.6 时,取反应时间为 30、60、90、120 min。产物的氮质量分数、氯收率如图 6 所示。



1—氮质量分数;2—氯收率

图 6 反应时间对氮质量分数和氯收率的影响

从图 6 中可看出,随着反应时间的延长,产物的氯收率有所下降。在实验中,当反应时间超过 70 min,从反应器中取出坩埚后,可用湿润的 pH 试纸在坩埚上方检测出酸性气体。这主要是因为反应生成的产物 MgOHCl 在高温下不稳定,反应时间过长,又重新分解成 MgO 和 HCl,导致产物氯收率降低。当反应时间为 30 min 时,产物中氮质量分数高于 0.1%,可能是因为反应时间太短,氯化铵未完全分解。综合考虑产物氮质量分数和氯收率,选择反应时间为 60 min 较为合适。

## 3 结论

(1) 采用氧化镁为原料热分解氯化铵制氨气,通过加入转化剂,在高温下固相反应可以直接得到 MgOHCl。

(2) 氧化镁热分解氯化铵在反应温度 375℃,转化剂、氧化镁和氯化铵摩尔比 1.3:1:0.6,反应时间 60 min 左右的试验条件下,产物中氮质量分数约为 0,氯化铵分解率为 90% 以上。

(3) 获得的热分解产物经 XRD 分析显示,所得产物绝大部分为 MgOHCl 和 MgO。

### 参考文献

[1] 王旭东,吴敏.氯化铵转化与资源综合利用[J].化工生产与技术,2008,15(1):41-43.  
[2] 邵涓林,李承志.2007 年中国 PVC 产业动态与发展分析( I ) [J].聚氯乙烯,2008,36(7):1-5.

## 1 一维拟均相反应器

对于甲苯甲醇烷基化反应反应器的选择,曹劲松等<sup>[9]</sup>曾做过报道,在本文中,轴向绝热固定床反应器被用于反应器的模拟,主要是因为甲苯甲醇烷基化反应是一个热效应较小的放热过程,另外固定床反应器具有返混小、催化剂机械损耗小、反应器结构简单等特点。

### 1.1 动力学模型

甲苯甲醇烷基化反应体系是一个比较复杂的反应体系,具有较多的副反应发生。Steol等<sup>[8]</sup>在甲苯甲醇烷基化反应动力学的研究中充分考虑了有关的反应,在此动力学模型中,主要反应有:①甲苯甲醇烷基化主反应,②甲醇脱水反应,③甲苯歧化反应,④二甲苯脱烷基反应,⑤对二甲苯异构化反应。表1中说明了甲苯甲醇烷基化反应体系的动力学及有关参数。

表1 甲苯甲醇烷基化反应体系动力学模型及参数

反应方程式	速率表达式	指前因子	活化能/ kJ·mol <sup>-1</sup>
T + M → p-X + W	$r_1 = k_1 \times p_T \times p_M$	$3.845 \times 10^{-3}$ mol/(g·h·Pa)	60.4 ± 4.7
M → 1/2E + W	$r_2 = k_2 \times p_M^2$	$1.999 \times 10^{-7}$ mol/(g·h·Pa <sup>2</sup> )	62.4 ± 6.3
T → 1/2B + 1/2p-X	$r_3 = k_3 \times p_T$	$2.507 \times 10^{-3}$ mol/(g·h·Pa)	66.6 ± 5.6
p-X → T + 1/2E	$r_4 = k_4 \times p_{p-X}$	$4.11 \times 10^{-3}$ mol/(g·h·Pa)	26.4 ± 3.2
p-X → 1/2(m-X + o-X)	$r_5 = k_5 \times p_{p-X}$	$1.658 \times 10^{-3}$ mol/(g·h·Pa)	54.2 ± 3.0

注:T、M、p-X、m-X、o-X、E、B、W分别为甲苯、甲醇、对二甲苯、间二甲苯、邻二甲苯、乙苯、苯和水。

### 1.2 模型的建立

对于一维拟均相反应器模型的建立,首先做了如下的一些假设:

(1) 忽略轴向及径向的扩散过程;

(2) 忽略径向的浓度和温度梯度;

(3) 忽略轴向及径向的热传导过程。

质量衡算:

$$dy_i/dz = \rho \cdot Ac \cdot r_j \cdot (1 - y_E)/F_0 \quad (1)$$

式(1)中,Ac为反应器的横截面积(m<sup>2</sup>);F<sub>0</sub>为物质的进口摩尔流量(不包括载气,mol/m<sup>2</sup>·s);ρ为催化剂的堆密度(kg/m<sup>3</sup>);z为反应器的轴向距离(m);r<sub>j</sub>为每个反应的动力学表达式;y<sub>E</sub>为体系中乙烯的摩尔含量(mol/mol);y<sub>i</sub>为反应器中各个物质的摩尔含量(mol/mol)。

能量衡算:

$$dT/dz =$$

$$-\rho \cdot Ac \cdot r_j \cdot \Delta H_j \cdot (1 - y_E)/[C_p \cdot (3 - 2 \cdot y_E) \cdot F_0] \quad (2)$$

式(2)中,T为反应器中的反应温度(K);ΔH<sub>j</sub>为每个反应的反应热(J/mol);C<sub>p</sub>为体系中物质的混合摩尔热容(J/K)。

动量方程:

$$dP/dz = -f_M \cdot G^2/(\rho \cdot d_s) \cdot (1 - \varepsilon)/\varepsilon^3 \text{ (欧根方程)} \quad (3)$$

式(3)中,P为反应器中的反应压力(Pa);G为体系中所有物质的质量流率(kg/m<sup>2</sup>·s);f<sub>M</sub>为修正摩擦系数;d<sub>s</sub>为催化剂颗粒的当量直径(m);ε为催化剂床层的孔隙率。

其中:

$$Re_M = d_s \cdot G/\mu_{\text{mix}} \cdot 1/(1 - \varepsilon), f_M = (150/Re_M + 1.75) \quad (4)$$

式(4)中,Re<sub>M</sub>为流体的雷诺准数;μ<sub>mix</sub>为物质的混合黏度(Pa·s)。

一维拟均相反应器的数学模型为一常微分方程组<sup>[10]</sup>,使用四阶龙格-库塔法,在Matlab中进行求解,从而可以得到甲苯的转化率、各种物质的摩尔含量以及反应的温度等随着反应器轴向长度的分布。

### 1.3 模拟结果与分析

图1至图3为一维拟均相反应器模拟的结果。由图1可以看出,甲苯的转化率随着反应器轴向呈上升趋势,这主要是因为随着轴向距离的变化,反应的接触时间不断增加,从而使反应程度加深。在图2中对二甲苯的摩尔含量随轴向逐渐升高并趋于最大值,而其他副产物具有较大程度的升高,随着轴向

(上接第85页)

[3] 朱国才,池汝安,周静,等. 氯化铵分解氟碳铈矿回收稀土的研究[J]. 有色金属,2001,52(1):66-68.  
[4] Ludwig Mond, George Eschellmann. Process of obtaining chlorine: US,416038[P]. 1889-11-26.  
[5] Kessler J. Process of Converting Ammonium Chloride into Ammonia and Hydrochloric Acid: US,1718420[P]. 1929-06-25.

[6] Charles H Fuchsman. Method of recovering ammonia from ammonium chloride: US,2823981[P]. 1958-12-18.  
[7] Coenen A, Kosswig K, Balzer D. Method for preparing ammonia and hydrogen chloride from ammonium chloride: US, 4305917[P]. 1981-12-15.  
[8] 张智新. 氯化铵分解法: 中国,1087062[P]. 1994-05-25.  
[9] 李渝生. 分解氯化铵的新方法: 中国,108709[P]. 1986-09-03. ■