



教育部高职高专规划教材

合成氨生产技术

► 张子锋 主编



化学工业出版社

教材出版中心



中国石化出版社

合成氨生产技术

■ 张平 编 张瑞 主编

中国石化出版社

教育部高职高专规划教材

合成氨生产技术

张子锋 主编



化学工业出版社
教材出版中心

· 北京 ·

本书内容包括绪论、造气、脱硫、一氧化碳的变换、脱碳、气体的压缩、精炼、氨的合成、合成氨厂水处理、合成氨安全及防护共九章。本书除阐述了合成氨生产过程的基本原理、工艺条件、工艺流程及主要设备外，还介绍了各生产工序经常出现的问题及处理方法、操作要点，层次清楚，重点突出，理论联系实际，通俗易懂。

本书可作为高职高专化工工艺专业的教材，也可供从事合成氨生产、管理的一线技术人员和工人培训人员参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

合成氨生产技术/张子锋主编. —北京: 化学工业出版社,
2006. 4

教育部高职高专规划教材

ISBN 7-5025-8569-9

I. 合… II. 张… III. 合成氨生产-高等学校: 技术
学院-教材 IV. TQ113. 2

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2006) 第 041607 号

教育部高职高专规划教材

合成氨生产技术

张子锋 主编

责任编辑: 张双进 陈 丽

责任校对: 吴 静

封面设计: 郑小红

*

化学工业出版社 出版发行
教材出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

购书咨询: (010)64982530

(010)64918013

购书传真: (010)64982630

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

化学工业出版社印刷厂印装

开本 787mm×1092mm 1/16 印张 15¼ 字数 374 千字

2006 年 7 月第 1 版 2006 年 7 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-8569-9

定 价: 28.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

出版说明

高职高专教材建设工作是整个高职高专教学工作中的重要组成部分。改革开放以来,在各级教育行政部门、有关学校和出版社的共同努力下,各地先后出版了一些高职高专教育教材。但从整体上看,具有高职高专教育特色的教材极其匮乏,不少院校尚在借用本科或中专教材,教材建设落后于高职高专教育的发展需要。为此,1999年教育部组织制定了《高职高专教育专门课课程基本要求》(以下简称《基本要求》)和《高职高专教育专业人才培养目标及规格》(以下简称《培养规格》),通过推荐、招标及遴选,组织了一批学术水平高、教学经验丰富、实践能力强的教师,成立了“教育部高职高专规划教材”编写队伍,并在有关出版社的积极配合下,推出一批“教育部高职高专规划教材”。

“教育部高职高专规划教材”计划出版500种,用5年左右时间完成。这500种教材中,专门课(专业基础课、专业理论与专业能力课)教材将占很高的比例。专门课教材建设在很大程度上影响着高职高专教学质量。专门课教材是按照《培养规格》的要求,在对有关专业的人才培养模式和教学内容体系改革进行充分调查研究和论证的基础上,充分汲取高职、高专和成人高等学校在探索培养技术应用型专门人才方面取得的成功经验和教学成果编写而成的。这套教材充分体现了高等职业教育的应用特色和能力本位,调整了新世纪人才必须具备的文化基础和技术基础,突出了人才的创新素质和创新能力的培养。在有关课程开发委员会组织下,专门课教材建设得到了举办高职高专教育的广大院校的积极支持。我们计划先用2~3年的时间,在继承原有高职高专和成人高等学校教材建设成果的基础上,充分汲取近几年来各类学校在探索培养技术应用型专门人才方面取得的成功经验,解决新形势下高职高专教育教材的有无问题;然后再用2~3年的时间,在《新世纪高职高专教育人才培养模式和教学内容体系改革与建设项目计划》立项研究的基础上,通过研究、改革和建设,推出一大批教育部高职高专规划教材,从而形成优化配套的高职高专教育教材体系。

本套教材适用于各级各类举办高职高专教育的院校使用。希望各用书学校积极选用这批经过系统论证、严格审查、正式出版的规划教材,并组织本校教师以对事业的责任感对教材教学开展研究工作,不断推动规划教材建设工作的发展与提高。

教育部高等教育司

2001年4月3日

前 言

本书是在合成氨工艺发生重大变革的前提下，根据中国合成氨行业的发展状况，以及高职高专教学改革的要求编写的，用以作为高职高专院校的化工工艺专业的教材。

本书主要阐述合成氨的生产方法、基本原理、工艺条件的选取、工艺流程及主要设备，并对各工序的操作要点、生产中经常出现的问题及处理方法作了简单介绍。力求做到层次清楚，重点突出，理论联系实际和通俗易懂。

近几年由于石油日趋紧张，合成氨又重新回到以固体为原料的生产方法上来，出现了以节能降耗为目的的双甲代替铜洗的新工艺。因此本书对此编写比较详细。为了提高学生和职工的安全意识，本书在第十章详细讲述了安全知识和预防措施。

为了培养有创新能力的、高素质、应用型化工人才，本书作为化学工程与工艺专业的授课教材，与传统教材最大的区别在于加入了更多实践的内容。建议富有经验的任课教师，根据自身的教学实践，妥善利用本教材安排教学和学生自学。

本书由张子锋编写绪论和第一章，杨国祥编写第四章、田海玲编写第二章和第三章、高翠英编写第五章和第六章、阎玉兵编写第八章、范冬梅编写第七章和第九章，由张子锋统稿并任主编，杨国祥、田海玲任副主编，由山西省化工设计院总工程师郝启刚主审。

此外在本书的编写过程中曾得到兰花科创、吉林长山化肥厂、山西化肥厂、山西煤化研究所、中国化学工业第二设计院、山西省化工设计院、山西焦化厂合成氨分厂等单位的热情支持与大力帮助，在此表示衷心的感谢。

由于水平有限，加之时间仓促，书中一定还会有不少不妥之处，希望使用本书的读者和同行批评指正。

编 者
2006年4月

目 录

绪论	1
一、氨和二氧化碳的性质	1
二、合成氨的历史	1
三、中国合成氨工业生产发展概况	3
四、氨的用途	8
五、本课程的学习方法	9
第一章 造气	10
第一节 概述	10
一、对固体原料性能的要求	10
二、半水煤气的组成	11
第二节 间歇式固定床煤气制造的原理	12
一、煤气制造的基本原理	12
二、煤气制造各过程的分配	15
三、间歇法工艺流程叙述	17
第三节 烃类造气	20
一、气体烃蒸汽转化制气	22
二、重油部分氧化法制气	29
第四节 氧气-蒸汽连续气化法	32
一、固定床加压气化法（鲁奇加压煤气化）	32
二、流化床加压连续气化法	34
三、气流床加压气化	36
第五节 各种煤气发生炉的比较	37
一、固定床	37
二、流化床	38
三、气流床气化	38
四、熔浴床气化	38
第六节 间歇式固定床造气岗位的操作	38
一、任务	38
二、正常操作要点	39
三、开停车操作	40
四、常见事故及处理	44
五、节能降耗的具体措施	46
第七节 吹风气余热锅炉操作	47
一、任务	47

二、正常操作要点	47
三、开、停车操作	47
四、不正常情况及处理	49
五、设备维护保养制度	49
第八节 间歇法制半水煤气的工艺计算	49
一、气化指标的计算	49
二、简单的物料衡算	54
复习题	56
第二章 脱硫	57
第一节 湿法脱硫	57
一、湿法氧化法脱硫的基本原理	58
二、栲胶脱硫法	58
三、其他脱硫法简介	61
第二节 干法脱硫	62
一、铁钼加氢转化法	62
二、氧化锰脱硫法	63
三、氧化锌脱硫法	64
第三节 净化岗位操作要点	65
一、电除尘器的工作原理及工艺	65
二、净化岗位工艺流程	69
三、净化岗位主要设备性能	69
四、净化岗位正常操作要点	70
五、一般事故分析及处理	72
六、紧急事故处理	73
七、静电除尘器的维护与保养	73
第四节 半水煤气脱硫岗位操作	73
一、任务	73
二、反应方程式	73
三、工艺流程	74
四、主要设备	74
五、操作要点	74
六、开停车操作	75
七、不正常情况及处理	78
第五节 硫黄的制取	80
一、任务	80
二、主要设备	80
三、工作原理及流程	80
四、操作要点	80
五、开停车步骤	80
第六节 原料气的脱硫生产控制指标的计算	80

一、工艺参数	80
二、生产控制指标的计算	81
复习题	81
第三章 一氧化碳的变换	82
第一节 基本原理	82
一、CO变换的化学平衡	82
二、影响变换反应平衡的因素	83
三、变换反应机理	84
第二节 一氧化碳变换催化剂	85
一、中温变换催化剂	85
二、低温变换催化剂	87
第三节 一氧化碳变换工艺条件的选择	88
一、中温变换工艺条件	88
二、低温变换工艺条件	89
第四节 变换岗位的操作	89
一、任务	89
二、变换工段工艺流程	89
三、变换工段的主要设备	91
四、生产操作要点	92
五、开停车操作	92
六、不正常情况的分析及处理	93
七、巡回检查	93
第五节 生产控制指标的计算	94
一、一氧化碳变换率	94
二、变换气体积	94
三、变换气成分	94
四、煤气中的蒸汽含量	95
五、变换气的露点	95
六、循环水用量	96
复习题	96
第四章 脱碳	97
第一节 物理吸收法	97
一、物理吸收剂	97
二、吸收的基本原理	98
三、脱碳工段工艺流程	101
四、吸收与再生系统岗位操作	104
五、脱水系统岗位操作	110
第二节 化学吸收法	111
一、热的钾碱法吸收原理	111
二、吸收溶液的再生	111

三、操作条件的选择	112
四、二段吸收二段再生典型流程	114
复习题	115
第五章 气体的压缩	116
第一节 往复式压缩机	116
一、工作原理	116
二、压缩气体的三种情况	117
三、多段压缩	118
四、往复式压缩机的构造	118
五、影响压缩机参数的因素	120
六、压缩岗位的气体流程	121
七、往复式压缩机的操作	121
第二节 离心式压缩机	124
一、工作原理	124
二、工艺流程	125
三、透平循环压缩机操作要点	126
第三节 气体压缩的工艺计算	128
一、气体压缩的三个过程	128
二、压缩机的生产能力及影响因素	129
复习题	130
第六章 精炼	131
第一节 铜氨液吸收法	132
一、铜氨液的制取	132
二、铜氨液吸收一氧化碳的基本原理	134
三、铜洗操作条件	134
四、铜液的再生	135
五、工艺流程	137
第二节 甲醇化和甲烷化精制工艺及操作	139
一、任务	139
二、生产原理及工艺流程	139
三、正常生产操作要点	141
第三节 铜洗岗位操作要点	144
一、任务	144
二、工艺流程	144
三、正常生产操作要点	146
四、开停车操作要点	147
五、铜液制备	150
第四节 甲醇精馏	150
一、精馏基本原理	150
二、甲醇精馏工艺技术	153

三、甲醇精馏工艺流程·····	154
四、岗位操作要点·····	156
第五节 铜氨液洗涤法工艺计算·····	160
复习题·····	160
第七章 氨的合成 ·····	161
第一节 氨合成的基本理论·····	161
一、氨合成的反应特点·····	161
二、氨合成反应的化学平衡·····	161
三、氨合成动力学·····	163
四、反应速率·····	164
第二节 氨合成催化剂·····	164
一、催化剂在还原前的化学组成及作用·····	165
二、催化剂的主要性能·····	165
三、催化剂的还原·····	165
四、催化剂的钝化·····	166
五、催化剂的中毒与衰老·····	166
第三节 氨合成操作条件的选择·····	167
一、压力·····	167
二、温度·····	167
三、空间速度·····	168
四、合成塔进塔气体组成·····	168
第四节 氨合成的工艺流程·····	169
一、合成氨工艺流程·····	169
二、合成塔·····	171
三、液氨和气氨·····	172
第五节 合成工段操作·····	173
一、任务·····	173
二、生产流程·····	173
三、主要设备性能·····	173
四、开停车操作·····	174
五、正常生产中的操作要点·····	177
六、不正常现象分析及事故处理·····	177
第六节 氨库岗位·····	182
一、任务·····	182
二、设备性能·····	182
三、正常操作要点·····	182
第七节 氨的合成工艺计算·····	183
一、氨合成催化剂还原时理论出水量的计算·····	183
二、氨合成系统的工艺计算·····	183
复习题·····	190

第八章 合成氨厂水处理	191
第一节 水的软化及脱盐	191
一、水的分布	191
二、水中杂质及危害性	191
三、水的硬度	192
四、水中杂质的清除方法	193
五、除氧	202
第二节 水处理的操作	203
一、反渗透操作要点	203
二、脱盐水岗位操作	204
复习题	206
第九章 合成氨安全及防护	208
第一节 安全防护知识	208
一、化工生产安全规定	208
二、有毒有害物质的防护及急救	209
三、燃烧、爆炸及消防器材的使用	214
四、电器安全知识	216
五、机械伤害及预防	218
六、压力容器的安全技术	219
第二节 氨中毒及预防	221
一、氨中毒(灼伤)	221
二、现场抢救技术措施	224
第三节 合成氨生产岗位的安全操作注意事项	225
一、间歇法造气安全操作注意事项	225
二、吹风气余热锅炉回收岗位的安全操作注意事项	226
三、脱硫净化岗位的安全操作注意事项	226
四、净化岗位的安全操作注意事项	227
五、半水煤气脱硫岗位的安全操作注意事项	227
六、变脱岗位的安全操作注意事项	228
七、脱碳岗位的安全操作注意事项	228
八、硫黄的制取岗位的安全操作注意事项	229
九、压缩岗位的安全操作注意事项	229
十、铜洗岗位的安全操作注意事项	230
十一、双甲精制岗位的安全操作注意事项	230
十二、甲醇精馏岗位的安全生产注意事项	231
十三、合成岗位的安全操作注意事项	232
复习题	232
附表 某些气体的重要物理性质	233
参考文献	234

绪 论

一、氨和二氧化碳的性质

1. 氨

氨 (NH_3) 为无色, 有刺激性辛辣味的恶臭气体, 相对分子质量 17.03, 相对密度 0.597, 沸点 -33.33°C , 熔点 -77.7°C , 爆炸极限为 15.7%~27% (体积分数), 氨的主要物理性质见表 0-1。氨在常温下加压易液化, 称为液氨。与水形成水合氨 ($\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 简称氨水, 呈弱碱性。氨水极不稳定, 遇热分解, 氨含量为 1% 的水溶液 pH 为 11.7。浓氨水氨含量为 28%~29%。氨在常温下呈气体, 比空气轻, 易溢出, 具有强烈的刺性和腐蚀性, 故易造成急性中毒和灼伤。空气中氨含量达 3% 时, 5min 可引起化学性灼伤和水疱。因此环保要求空气中的氨含量应在 $0.5\text{mg}/\text{m}^3$ 以下。

表 0-1 氨的主要物理性质

项 目	数 据	项 目	数 据
相对分子质量	17.03	临界密度/(g/cm^3)	0.235
含氮量/%	82.2	临界压缩系数 $pV=ZRT$	0.242
摩尔体积($0^\circ\text{C}, 0.1\text{MPa}$)/(L/mol)	22.08	临界热导率/[$\text{kJ}/(\text{K} \cdot \text{h} \cdot \text{m})$]	0.522
气体密度($0^\circ\text{C}, 0.1\text{MPa}$)/(g/L)	0.7714	沸点(0.1MPa)/ $^\circ\text{C}$	-33.35
液体密度($-33.4^\circ\text{C}, 0.1\text{MPa}$)/(g/cm^3)	0.6818	蒸发热(-33.4°C)/(kJ/kg)	1368.02
临界温度/ $^\circ\text{C}$	132.4	冰点/ $^\circ\text{C}$	-77.70
临界压力/MPa	11.30	熔化热(-77.7°C)/(kJ/kg)	332.42
临界比体积/(L/kg)	4.257		

20°C 下将氨气加压到 0.87MPa 时, 液化为无色的液体。

2. 二氧化碳

相对分子质量 44.009, 熔点在 0.52MPa 下为 -78.5°C , 临界温度 31.0°C , 临界压力 7.29MPa, 密度在标准状况下 $1.9768\text{g}/\text{L}$, 对空气的密度 $1.5290\text{g}/\text{L}$, CO_2 气体在 18°C 时溶于水中的溶解热 $\Delta H = -19.895\text{kJ}/\text{mol}$ 。吸入人体后在低浓度时对呼吸中枢呈兴奋; 高浓度时则还会引起麻醉作用。吸入含量为 8%~10% 的二氧化碳除头晕、头痛、眼花和耳鸣外, 还有气急、脉搏加快、无力、肌肉痉挛、昏迷、大小便失禁等。严重者出现呼吸停止及休克。

二、合成氨的历史

1. 合成氨的历史背景——氨气的发现

1727 年英国的牧师、化学家 S. 哈尔斯 (HaLes, 1677~1761), 用氯化铵与石灰的混合物在以水封闭的曲颈瓶中加热, 只见水被吸入瓶中而不见气体放出。1774 年化学家普利斯特里重做此实验, 采用汞代替水来密闭曲颈瓶, 制得了碱空气 (氨)。他还研究了氨的性质, 发现氨易溶于水、可以燃烧, 还发现在该气体中通以电火花时, 其容积增加很多, 而且分解为两种气体: 一种是可燃的氢气; 另一种是不能助燃的氮气。从而证实了氨是氮和氢的

化合物。其后 H. 戴维 (Davy, 1778~1829) 等化学家继续研究, 进一步证实了 2 体积的氮通过火花放电之后, 分解为 1 体积的氮气和 3 体积的氢气。

2. 合成氨的发现

19 世纪以前, 农业生产所需氮肥的来源, 主要是有机物的副产物和动植物的废物, 如粪便、种子饼、腐鱼、屠宰废料、腐烂动植物等。随着农业的发展和军工生产的需要, 迫切要求建立规模巨大的探索性的研究。他们设想, 能不能把空气中大量的氮气固定下来, 而开始设计以氮和氢为原料的合成氨流程。

1900 年法国化学家勒夏特利 (Henri Le Chatelier, 1850~1936) 是最先研究氢气和氮气在高压下直接合成氨的反应。很可惜, 由于他所用的氢气和氮气的混合物中混进了空气, 在实验过程中发生了爆炸。在没有查明发生事故的原因的情况下, 就放弃了这项实验。德国化学家 W. 能斯特 (Nernst, 1864~1941), 对于研究具有重大工艺价值的气体反应有兴趣, 研究了氮、氢、氨的气体反应体系, 但是由于他在计算时, 用了一个错误的热力学数据, 以致得出不正确的理论, 因而认为研究这一反应没有前途, 把研究停止了。

虽然在合成氨的研究中化学家遇到的困难不少, 但是, 德国的物理学家、化工专家 F. 哈伯 (Haber, 1868~1934) 和他的学生仍然坚持系统的研究。起初他们想在常温下使氮和氢反应, 但没有氨气产生。又在氮、氢混合气中通以电火花, 只生成了极少量的氨气, 而且耗电量很大。后来才把注意力集中在高压这个问题上, 他们认为高压是最有可能实现合成反应的。根据理论计算, 表明让氢气和氮气在 600°C 和 20MPa 下进行反应, 大约可能生成 6% 的氨气。如果在高压下将反应进行循环加工, 同时还要不断地分离出生成的氨气, 势必需要很有效的催化剂。为了探索有效的催化剂, 他们进行了大量的实验, 发现钨和铀具有良好的催化性能。如果在 $17.5\sim 20\text{MPa}$ 和 $500\sim 600^{\circ}\text{C}$ 的条件下使用催化剂, 氮、氢反应能产生高于 6% 的氨。

哈伯把他们取得的成果介绍给他的同行和巴登苯胺纯碱公司, 并在他的实验室做了示范表演。尽管事先对反应设备做了细致的准备工作, 可是实验开始不久, 有一个密封处就经受不了内部的压力, 于是混合气体立即冲了出来, 发出惊人的呼啸声。他们立即把损坏的地方修好, 又进行了几小时的反应后, 公司的经理和化工专家们亲眼看见清澈透明的液氨从分离器的旋塞里一滴滴地流出来。但是, 实验开始时发生的现象确实是一个严重的警告, 说明在设计这套装置时, 必须采取各种措施, 以避免不幸事故发生。哈伯的那套装置, 在示范表演后的第二天发生了爆炸。随后, 刚刚安装好的盛有催化剂钨的圆柱装置也爆炸了。这时金属钨粉遇到空气又燃烧起来, 结果, 把积存备用的价值极贵的金属钨几乎全部变成了没有大用处的氧化钨。

尽管连续出现了一些爆炸事故, 但巴登公司的经理布隆克和专家们还是一致认为这种合成氨方法具有很高的经济价值。于是该公司不惜耗费巨资, 还投入强大的技术力量、并委任德国化学工程专家 C. 波施 (Bosch, 1874~1940) 将哈伯研究的成果设计付诸生产。波施整整花了 5 年的时间主要做了三项工作: 第一, 从大量的金属和它们的化合物中筛选出合成氨反应的最适合的催化剂, 在这项研究中波施和他的同事做了两万多次实验, 才肯定由铁和碱金属的化合物组成的体系是合成氨生产最有效、最实用的催化剂, 用以代替哈伯所用的钨和铀; 第二, 建造了能够进行高温和高压的合成氨装置, 最初, 他采用外部加热的合成塔, 但是反应连续几小时后, 钢中的碳与氢发生反应而变脆, 合成塔很快地报废了, 后来, 将合成塔衬以低碳钢, 使合成塔能够耐氢气的腐蚀; 第三, 解决了原料气氮和氢的提纯以及从未

转化完全的气体中分离出氨等技术问题。经波施等化工专家的努力,终于设计成了能长期使用和操作的合成氨装置。

1910年巴登苯胺纯碱公司建立了世界上第一座合成氨试验工厂,1913年建立了大型工业规模的合成氨工厂。这个工厂在第一次世界大战期间开始为德国提供当时极其缺少的氮化合物,以生产炸药和肥料。以后在全世界范围内合成氨的工厂像雨后春笋般地建立起来。

三、中国合成氨工业生产发展概况

中国合成氨工业经过40多年的发展,产量已跃居世界第一,已掌握了以焦炭、无烟煤、褐煤、焦炉气、天然气及油田伴生气和液态烃等气固液多种原料生产合成氨的技术,形成中国大陆特有的煤、石油、天然气原料并存和大、中、小生产规模并存的合成氨生产格局。

1. 生产能力现状

中国合成氨生产设备是大、中、小规模并存,总设计生产能力为 $4222 \times 10^4 \text{t}$ 。目前,全国有合成氨生产企业570多家,其中2004年产量达 $30 \times 10^4 \text{t}$ 以上的有30家,超过 $50 \times 10^4 \text{t}$ 的已有4家。大型合成氨设备有30套,设计能力为 $9.28 \times 10^6 \text{t/a}$,实际生产能力为 $1.0 \times 10^7 \text{t/a}$;约占中国合成氨总生产能力的22%。中型合成氨设备有55套,生产能力为 $4.64 \times 10^6 \text{t/a}$;约占中国合成氨总生产能力的11%,小型合成氨设备有700多套,生产能力为 $28 \times 10^6 \text{t/a}$,约占中国合成氨总生产能力的66%。

中国合成氨年实际生产能力2005年已达 $4596 \times 10^4 \text{t}$,但合成氨一直是化工产业的耗能大户。2005年6月7~8日,全国合成氨节能改造项目技术交流会在北京召开,明确了“十一五”期间合成氨节能工程在降耗、环保等方面要达到的具体目标。

根据《合成氨能量优化节能工程实施方案》规划,这一重点节能工程的目标是:大型合成氨装置采用先进节能工艺、新型催化剂和高效节能设备,提高转化效率,加强余热回收利用;以天然气为原料的合成氨推广一段炉烟气余热回收技术,并改造蒸汽系统;以石油为原料的合成氨加快以洁净煤或天然气替代原料油改造;中小型合成氨采用节能设备和变压吸附回收技术,降低能源消耗。煤造气采用水煤浆或先进粉煤气化技术替代传统的固定床造气技术。到2010年,合成氨行业节能目标是:单位能耗由目前的1700kg标煤/t下降到1570kg标煤/t;能源利用效率由目前的42.0%提高到45.5%;实现节能 $(570 \sim 585) \times 10^4 \text{t}$ 标煤,减少排放二氧化碳 $(1377 \sim 1413) \times 10^4 \text{t}$ 。

十多年来,合成氨装置先后经过油改煤、煤改油、油改气和无烟煤改粉煤等多次反复的原料路线改造和节能改造。但由于装置原料路线、资源供应、运输、资金与技术成熟度等诸多方面原因,合成氨节能技术改造的效果始终未能达到预期目标。到2004年底,合成氨单位能耗平均为1700kg标煤/t,吨氨平均能耗水平与国际先进水平相差600~700kg标煤。

2. 市场供需情况分析 & 预测

中国作为农业大国,也是化肥生产大国,合成氨生产大国。最近十多年来中国合成氨生产能力大幅增长,2002年中国合成氨总生产能力约 $4500 \times 10^4 \text{t/a}$,实际产量 $3654 \times 10^4 \text{t/a}$,能力和产量已居世界第一位。国内氮肥消费量经过了近20年的高速增长,目前已进入平稳发展阶段,根据国家“十五”化肥发展规划,预计2000~2010年中国化肥需求增长率约为1.5%,化肥用氨稍有增长,而工业用氨变化不大。目前中国合成氨生产基本上已满足氮肥工业的需要,今后氮肥工业的发展重点是调整产品结构,对合成氨的需求将缓慢成长。

3. 原料构成变化

氮和氢是生产合成氨的原料，氮来源于空气，氢来源于水，空气和水是取之不尽的。传统的制氨方法是在低温下将空气液化并分离制取氮，而氢气是由电解水制取。由于电解制氨法电能消耗大，成本高，因此，未能在工业中得到应用。传统的另一种方法是在高温下将各种燃料与水蒸气反应制造氢。合成氨生产的初始原料有焦炭、煤、焦炉气、天然气、石脑油、重油（渣油）等，60多年来世界合成氨原料构成变化见表0-2。

表 0-2 世界合成氨原料构成

原料	1929年	1939年	1953年	1965年	1971年	1975年	1980年	1985年	1990年
焦炭、煤/%	65.2	53.6	37	5.8	9.0	9.0	5.5	6.5	13.5
焦炉气/%	15.8	27.1	22	20	9.0	9.0	5.5	6.5	13.5
天然气/%	—	1.3	26	44.2	60	62.0	71.5	71.0	77
石脑油/%	—	—	—	4.8	20	19.0	15.0	13.0	6
重油/%	—	—	—	9.2	4.5	5.0	7.5	8.5	3
其他/%	19	18	15	16	6.5	5.0	0.5	1.0	0.5
合计	100	100	100	100	100	100	100	100	100

由表0-2可知，合成氨原料在20世纪末是以气体燃料和液体燃料为主。但是近年来以油为原料的企业纷纷转成以煤为原料，因此，固体原料（焦炭、无烟煤）的比重大幅度上涨，在中国占了六成以上，并有继续增长的势头。

(1) 以固体燃料为原料生产氨

合成氨刚刚工业化时是以焦炭为原料的，当时为了避免采用昂贵的焦炭，对煤的连续气化进行了大量的研究，并成功开发了流化床粉煤气化工艺。一直到第二次世界大战结束，它们始终是生产合成氨的主要原料，可以说20世纪前30年是合成氨以固体原料造气的时期。

(2) 以气体燃料或液体燃料为原料生产合成氨

20世纪50年代，由于北美成功开发了天然气资源，从此天然气作为制氨的原料开始盛行。由于天然气能以管道输送，因此不仅工艺路线简单而且投资少、能耗低。到了20世纪60年代末，国外主要产氨国都已先后停止用焦炭、煤为原料，取而代之的是以天然气、重油等为原料，天然气所占的比重不断上升。一些没有天然气资源的国家，如日本、英国在解决石脑油蒸汽转化过程的析炭问题后，1962年开发成功以石脑油为原料生产合成氨的方法。石脑油经脱硫、气化后，可采用与天然气为原料的相同生产装置制氨。

表0-3为各种原料的日产1043.3t（1150st；st为短吨）合成氨厂相对投资和能量消耗比较。由表可见，虽然各国资源不同，但采用原料的基本方向相同。只要资源条件具备，作为合成氨的原料首先应考虑天然气和油天气，其次采用石脑油和重油。

表 0-3 氨厂采用的各种原料的相对投资和能量消耗

原料	天然气	重油(渣油)	煤
相对投资费用	1.0	1.5	2.0
能量消耗/(GJ/t)	28	38	48

4. 生产规模

20世纪50年代以前，氨合成塔的最大能力为日产200t，到20世纪60年代初期为400t。单系列装置（各主要设备和机器只有一台）的生产能力很低。要想扩大合成氨厂规模，就需设置若干平行的系列装置，若能提高单系列装置的生产能力，就可减少平行的系列

装置数。这样，既便于操作管理，又有利于提高经济性。

随着蒸汽透平驱动的高压离心式压缩机的研制成功，美国凯洛格（Kellogg）公司运用建设单系列大型炼油厂的经验，首先选用工艺过程的余热副产高压蒸汽作为动力，于1963年和1966年相继建成日产544.31t（600st）和907.19t（1000st）的氨厂，实现了单系列合成氨装置的大型化，这是合成氨工业发展史上第一次突破。大型化的优点是投资费用低，能量利用率高，占地少，劳动生产率高。从20世纪60年代中期开始，新建氨厂大都采用单系列的大型装置。

但是，大型的单系列合成氨装置要求能够长周期运行，对机器和设备质量要求很高，而且在超过一定规模以后，优越性并不十分明显了。因此，大型氨厂通常是指日产600t（年产量为 20×10^4 t）级，日产1000t（年产量为 30×10^4 t）级和日产1500t（年产量为 50×10^4 t）级的三种。现在世界上规模最大的合成氨装置为日产1800t氨，1991年在比利时的安特卫普（Antwerp）建成投产。

5. 低能耗新工艺的开发

合成氨，除原料为天然气、石油、煤炭等一次能源外，整个生产过程还需消耗电力、蒸汽二次能源，且用量又很大。现在合成氨能耗约占世界能源消耗总量的2.5%，中国合成氨生产能耗约占全国能耗的3.5%。由于吨氨生产成本中能源费用占60%以上，因而能耗是衡量合成氨技术水平和经济效益的重要标志。

(1) 理论能耗

工业上一般用热值计算合成氨生产过程的理论能耗。根据0.1MPa、25℃状态下氨合成反应的化学计量式，通过反应物和生成物的低热值计算，利用热力学第二定律以“可用能”来计算。由于物质的热值数据易得，而且与可用数据值相似，所以文献中时常用热值作为化工产品的理论能耗。表0-4为计算液氨（或气氨）的标准热值、标准可用能有关数据。

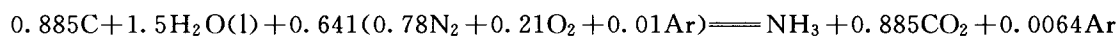
表0-4 有关物质标准热值和标准可用能数据

物质	空气	水	CO ₂	氢气	C(石墨)	CH ₄	NH ₃ (l)	NH ₃ (g)
标准热值/(kJ/mol)	0	0	0	0	393769	890955	362124	383902
标准可用能/(kJ/mol)	0	0	0	0	390754	810755	342434	337037

注：状态参数温度25℃，压力0.1MPa。

各种原料，如煤、天然气和渣油生产1t液氨的理论能耗均为20.15GJ（即 4.813×10^6 kal）。例如，以煤为原料生产合成氨。设产品为液氨，煤的成分用C（碳）代表，计算条件为常压、常温。

从煤制氨的总反应式可以写成



将有关物质的标准热值代入上式，可得此反应的热量变化为

$$58.823(362124 - 0.885 \times 393769) = 0.80 \times 10^6 \text{ kJ/tNH}_3$$

所以生成液氨的反应为吸热反应，而1t氨需要原料煤折算成热值为

$$58.823 \times 0.885 \times 393769 = 20.50 \times 10^6 \text{ kJ/tNH}_3$$

因而生产液氨的理论能耗为