

合成氨生产工艺

内部资料

上海吴泾化工厂

目 录

第一篇 工艺总流程	1
一、 流程说明	2
二、 工艺参数和设备规格	8
三、 凯洛格合成氨技术特点	25
第二篇 气固相催化反应原理	27
一、 反应速度	27
二、 触 媒	36
三、 气固相催化反映动力学	41
第三篇 工艺过程和设备	48
第一章 造 气	48
第一节 脱 硫	48
第二节 转 化	76
第三节 变 换	125
第二章 净 化	159
第一节 脱 碳	159
第二节 甲 烷 化	205
第三章 合 成	219
第四篇 能量综合利用	264

第一篇 工艺总流程

这里首先介绍全厂工艺流程着手，如图1所示：

凯洛格法年产30万吨合成氨流程是以年操作日300天计算，每天产液氨1000公吨。（下以吨表示）

1. 原料：所用天然气组成，例如：

组 份	组成（体积%、干基）	
	提 供 数 字	设计数据
CH ₄	90.0 - 91.5	90.78
C ₂ H ₆	3.27	3.27
C ₃ H ₈	1.46	1.46
C ₄ H ₁₀	0.93	0.93
C ₅ H ₁₂	0.78	0.78
N ₂	1.0 - 2.0	1.5
CO ₂	0.5	0.5
H ₂	0.28	0.28
O ₂	0.5	0.5

此外，原料天然气中尚有含：

(1) 有机硫（90%为硫醇，10%为其他有机硫化物），30ppm（重量计）；

(2) 总硫50ppm（最大值）；

(3) 烃类凝析油25克/NM³（间断的最大值）。

2. 产品：无水液氨（氨含量不低于99.9%）在9°C，2.5 kg/cm²表压输出界区，或在-33°C送到常压贮槽。

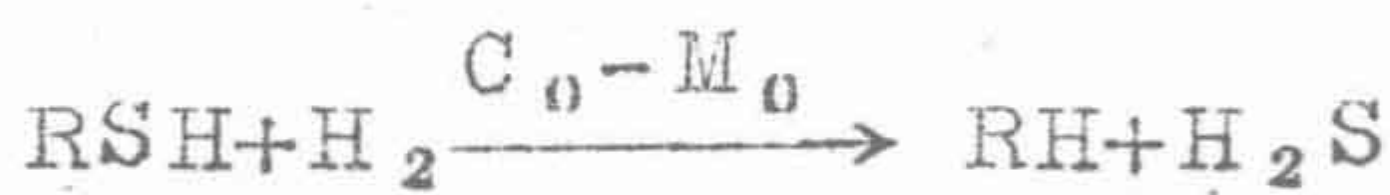
3. 副产品：二氧化碳（CO₂ > 98.5%）在40°C，0.21 kg/cm²从CO₂再生塔出气分离罐1103-F送出。

一、流程说明(图1)

(一) 脱硫:

原料天然气(25°C, 14kg/cm²表压)从界区外输送到车间为了保护压缩机和触媒,气体首先经过原料压缩机进气分离罐(116-F)和原料过滤器(101-L)把凝析油除去。再用原料气压缩机(102-J)升压,由于天然气中含有硫化物,它对合成氨生产各种触媒都是一种毒物。为了防止触媒中毒,需要彻底除净,因此在转化前先要脱硫。

加压的天然气先在一阶段转化炉(101-B)对流段的蛇管中预热,再与从合成气压缩机(103-J)第一个缸出口的少量循环氢混合(混合后气体含5% H₂),从上往下的通过加氢转化器(101-D),将有机硫化物(90%为硫醇RSH)经Co-Mo触媒转化而成硫化氢:



离开加氢转化器的原料气含有硫化氢,可用ZnO法吸收除去,气体经过两个串联的ZnO脱硫槽(108-D)脱硫:



脱硫后的天然气含H₂S最多不超过0.5ppm(以S计算)。气体中的H₂S绝大部分是在串联流程中第一个槽除去,第一槽不同平面按有取样点进行分析,当发现第一槽出口气体含H₂S为0.5ppm时,就要停用第一槽而只使用第二槽。更换ZnO后,作为串联流程的第二槽。

(二) 转化:

在一阶段转化炉将天然气中的烃大部分用蒸汽转化,接着在二阶段转化炉(103-D)进一步转化。我们知道合成氨需要氢和氮,在这里加入预热到450°C左右的工艺空气,一方面得到合成氨反应所需的氮气,另一方面提高了二段转化温度。

经过脱硫的天然气与温度316°C, 36.9 kg/cm²的蒸汽以 $\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{总C}} = 3.5$ 比例混合,再经对流段加热到510°C,进入一段炉的

炉管，在镍触媒作用下，甲烷和水蒸汽作用生成一氧化碳和氢：



燃料用天然气和空气混合在一段炉顶部烧嘴进行燃料，燃烧后的烟道气通过对流段进行热量回收，它用来预热原料天然气，⁽²⁾过热蒸汽，⁽³⁾锅炉给水，燃料天然气和二段转化所需的工艺空气最后用引风机抽出，从烟囱排空。烟道气排空温度为250°C左右，由一段转化炉出口的气体组成如下：

组份	CH ₄	CO	CO ₂	H ₂	N ₂
体积%	9.68	10.11	10.31	69.93	0.87

此外，为了保持工厂的蒸汽平衡，在一段炉对流段顶部还设有辅助锅炉。

从一段炉管出口气体温度为824°C，压力为31.6 kg/cm²经过上升管和弯头气管(107-D)、温度为822°C后进入二段转化炉，在混合器与工艺空气混合并产生燃烧反应，最高温度按理论计算可达1200°C；

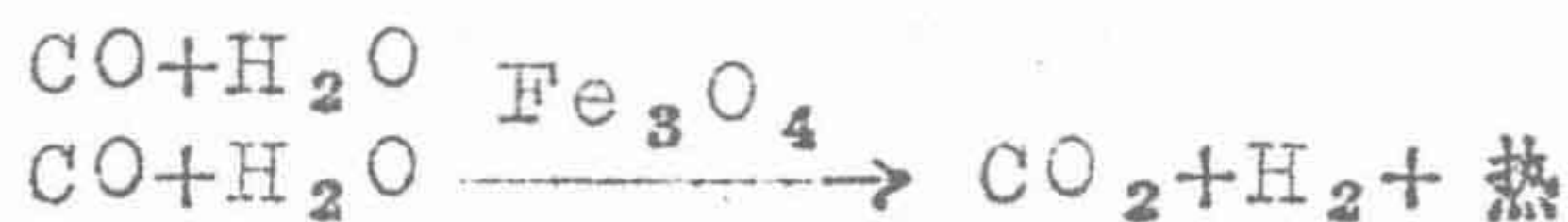


残余甲烷在镍触媒的作用下继续转化，出二段转化炉的气体组成如下：

组份	CH ₄	CO	CO ₂	H ₂	N ₂	A
体积%	0.33	12.92	7.78	56.45	22.24	0.28

(三) 变换

为了回收热量，温度为1000°C左右的转化气直接进入由两个并联组成的第一废热锅炉(101-CA和101-CB)温度降到482°C后，再经过一个第二废热锅炉(102-C)，在锅炉内产生了压力为106kg/cm²的高压蒸汽。围绕第二废热锅炉设有转化器旁路以控制进入变换炉(104-D)的温度，变换炉分为高温变换(国内称中温变换)和低温变换两个部分。高温变换炉时入口温度为371°C，CO在变换触媒的作用下生成CO₂及H₂。



出高变炉的气体组成如下：

组份	CH ₄	CO	CO ₂	H ₂	N ₂	A
体积%	0.30	3.09	15.82	60.23	20.80	0.26

变换炉出口气体温度432°C，经过变换气废热锅炉(103-C)，温度降到356°C，再经变换气—甲烷化进气换热器(104-C)，进一步降到240°C后，入低变炉经低变触媒进行

CO 的最后变换，出口气体组成如下：

组 份	CH ₄	CO	CO ₂	H ₂	N ₂	A
体积%	0.29	0.49	17.92	61.25	19.80	0.25

为了利用 254°C 低变气的热量，把气体送到脱碳系统的 CO₂ 再生塔再沸器 (1105-C)。

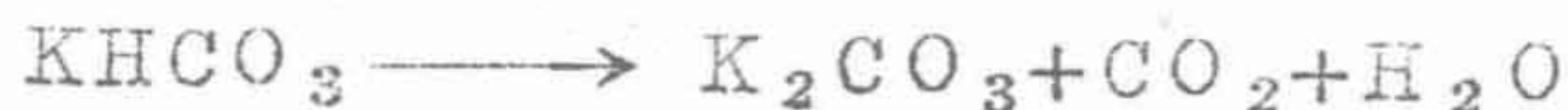
(四) 脱 碳：

脱除 CO₂ 是用热钾碱溶液来完成的，它不是单纯的 K₂CO₃ 水溶液，尚需加入一些其他化学药品。本菲尔德 (Benfield) 法脱碳能用药品有：二乙醇胺 (活化剂)，五氧化二钒 (缓蚀剂) 和硅酮油 (阻泡剂)，以求增加吸收 CO₂ 的反应速度，减轻设备腐蚀和控制强液产生泡沫。

除去 CO₂ 采用两段吸收，在填料吸收塔 (1101-E) 内变换气与碳酸钾溶液逆流接触进行化学吸收：



来自吸收塔底部的“富液”进入 CO₂ 再生塔 (1102-E) 前，先经水力透平 (1107-JHT) 回收能量。和吸收塔一样，CO₂ 再生采用两段法，为的是减轻再生塔负荷以及减低热能消耗。在再生塔的上部从“富液”中解吸了一部分 CO₂。



而从再生塔中部引出所谓“半贫液”，用泵 (1107-J) 打到吸收塔中部入口，在再生塔的下部则把溶液中剩下的 CO₂ 解吸出来，然后该液经过冷却，即为“贫液”用泵 1110-J 送到吸收塔顶，设有一个机械过滤器 (1106-L) 从贫液中抽出一部分进行过滤，以便除去系统中可能出现的杂质。

离开再生塔顶部的湿气体在冷却器 1110-C 被水冷却，经

液滴分离器 1103-F 分离出冷却水后，CO₂ 气体送往尿素车间，冷凝返回再生塔的洗涤段。

脱碳所用溶液浓度含有 27% K₂CO₃ 除去 CO₂ 后气体组成如下：

组 份	CH ₄	CO	CO ₂	H ₂	N ₂	A
体积%	0.36	0.60	0.10	74.50	24.13	0.31

(五) 甲烷化：

从 CO₂ 吸收塔出来的脱碳气温度为 71°C，经过设在合成气压缩机 103-J 第一缸出口的合成气—脱碳气换热器 136-C 预热到 136°C 然后再在换热器 104-C 进一步换热，温度升到 316°C 进入甲烷化炉(106-D)在此残余的碳氧化物 CO, CO₂，通过镍触媒的作用，几乎彻底的合成为甲烷：



离开甲烷化炉的合成气，其中残余的 CO+CO₂ 少于 10ppm 其组成如下：

组 份	CH ₄	H ₂	N ₂	A
体积%	1.08	74.00	24.61	0.31

合成气经换热器 114-C，温度从 364°C 降到 149°C，再经冷却器 115-C 用水冷却到 38°C，压力约为 25.7 kg/cm² 通过合成气压缩机进气分离罐(104-F)，把水分离后进入压缩合成工序。

(六) 压缩和合成

合成气和循环气的压缩是在双缸离心式合成气压缩机 103-J 内完成，没有单独的循环压缩机。

在第一个缸中，合成气被压缩后，经换热器136-C，水冷器116-C和氨冷器129-C，冷却到8°C。在分离器105-F内将水分离以后，进入第二个缸。在缸内与入口温度43°C、138kg/cm²的循环气混合以后含氮约10%，继续压缩到153kg/cm²。

从第二缸出口的原料合成气，先用水冷却器124-CA、CB被水冷却到38°C，然后分为两股，每股几乎各为50%；一股经串联的氨冷却器117-C和118-C，前者气体被13°C液氨冷却到22°C，后者被-7°C液氨进一步冷却到1°C；另一股则在换热器120-C换热使温度降到-9°C。

两股气体会合在一起，温度为-4°C，再经过第三氨冷却器119-C，用-33°C下蒸发的液氨把气体冷却到-23°C，这时气体中大部分的氮气被冷凝成液态氨，然后在高压氨分离罐106-F内分出，分离后气体中尚含氨约2%。

凯洛格法采用150kg/cm²合成。为了有效的利用反应热，与一般低压合成流程相比，它需要提高进入合成塔的气体温度。从流程可以看到分离罐106-F出口气体经120-C换热到24°C和换热器124-C后，预热到合成塔进口设计温度141°C。

合成塔(105-D)中装有铁触媒，为立式四层冷激型在此氮和氢合成氨：



出合成塔的气体组成如下：

组份	NH ₃	H ₂	N ₂	CH ₄	A
体积%	12.00	54.90	18.21	11.55	3.34

反应热的热量是通过加热锅炉给水来回收，出口气体先经换热器123-C温度从284°C降到166°C，再通过换热器121-C降到43°C送往合成气压缩机第二个缸与氢气混合，这样就构成了合成循环回路。

为了控制惰性气体甲烷和氩的浓度，在流程中采用液氨作冷冰剂，于氨冷器125-C内把一小部分循环气加以冷却，将其中的氨回收后，气体与系统内弛放气汇合排出作为一段转化炉的燃料。

开车时为了合成触媒还原而设有一个用燃料气加热的开工加热炉(102-B)，还原时一部分气体从循环回路中放空。

以上只是合成氨生产工艺中主要流程的叙述，现场还有许多辅助设备和辅助管线都需要在生产实践中熟悉它。

考虑到这个流程中冷冻系统与国内现有流程有所差别，再把它介绍于下：

(七) 氨冷冻系统：

国内除了少数工厂以外，一般合成流程都是采用一级氨冷，现在介绍的凯洛格合成流程都是三级氨冷，因此冰机系统也是采用三级闪蒸。

氨冷冻系统是由带有中间冷却器双缸离心式氨冰机(105-T)三个冷冻闪蒸槽110-F，111-F，112-F和冷却器组成，作为回路循环中三级氨冷器117-C，118-C，119-C及其它氨冷器125-C，129-C的氨冷冰提供冷源。

从冰机第二个缸出来的氨蒸汽，压力为 18.9 kg/cm^2 ，经水冷后，冷凝成液氨流入氨冷冻剂贮槽109-F，而从液氨中释放出来的惰性气体连同氨蒸汽先进入氨冷器，126-C用液氨冷却，氨蒸气冷凝成液氨并与从贮槽109-F来的那一部分液氨混合，惰性气体送去作燃料用。

每小时流量为70多吨的液氨，压力从 16.7 kg/cm^2 减压到 6 kg/cm^2 送往第一闪蒸槽110-F。闪蒸后的大部分液氨用热氨泵109-J在 9°C 25 kg/cm^2 表压下作为产品输出，一部分液氨经“热虹吸效应”(Thermosyphon effect)通过合成回路第一氨冷器117-C进行循环，另一部分则从 6 kg/cm^2 减压到 2 kg/cm^2 送往第二闪蒸槽111-F，其中有两股在未送入从第二闪蒸槽前，先分别通过氨冷器126-C和129-C作冷冰剂。

从第二闪蒸槽111-F来的液体，大部分经“热虹吸效应”

通过合成回路第二氨冷器118-C进行循环，少量液氨则从2 kg/cm²减压到0.05 kg/cm²通过氨冷器125-C送往第三闪蒸槽112-F。

第三闪蒸槽112-F的液氨，大部分来自合成回路中的低压氨分离器107-F部分的经“热虹吸效应”通过合成回路第三氨冷器119-C进行循环。少量的则从第三闪蒸槽111-F来。

在各闪蒸槽112-F，111-F，110-F产生的氨蒸气分别引出，进入冰机适当的缸或适当的级中被压缩，冷却成液流入冷冻剂贮槽109-F，这样就构成了氨冷冻循环。

介绍到这里为止，但是我们不能只满足各工艺过程的作用和主要工艺管路的走向。遵循毛主席关于“我们有许多同志至今不懂得注意事物的数量方面，不懂得注意基本的统计、主要的百分比，不懂得注意决定事物质量的数量界限，一切都是胸中无‘数’，结果就不能不犯错误”的教导，我们应该对日产千吨合成氨的工艺参数，物料流量及设备规格做到心中有数，下面就逐项介绍。

三 工艺参数和设备规格：

(一) 各工序物料流量的组成（体积%，干基）

1. 原料天然气

组份	公斤分子/小时	公斤/小时	体积%
CH ₄	1058.0	16.929	90.78
C ₂ H ₆	38.1	1.145	3.27
C ₃ H ₈	17.0	748	1.46
C ₄ H ₁₀	10.8	626	0.93
C ₅ H ₁₂	9.1	655	0.78
N ₂	17.5	490	1.5
CO ₂	5.8	255	0.5
H ₂	3.3	7	0.28
O ₂	5.8	186	0.5
总计	1165.4	21.041	100.0

2. CO-MO 加氢用合成气 (从合成气压缩机第一个缸出口等)

组 份	公斤分子 / 小时	公斤 / 小时	体积%
N ₂	19.5	545	24.7
H ₂	58.3	117	74.1
A	0.2	9	0.2
CH ₄	0.8	13	1.0
总 计	78.8	684	100.0

3. 进入加氢转化器气体总量

公斤分子 / 小时	公斤 / 小时
1244.2	21.725

4. 一段转化炉进气

组 份	公斤分子 / 小时	公斤 / 小时	体积%
CH ₄	1,058.8	16,942	85.10
C ₂ H ₆	38.1	1,145	3.06
C ₃ H ₈	17.0	748	1.36
C ₄ H ₁₀	10.8	626	0.87
C ₅ H ₁₂	9.1	655	0.73
N ₂	37.0	1,035	2.97
CO ₂	5.8	255	0.47
H ₂	61.6	124	4.95
O ₂	5.8	186	0.47
A	0.2	9	0.02
总 计	1,244.2	21,725	100.0

5. 一段转化用蒸汽

4457.9 公斤分子/小时或 80,288 公斤/小时

6. 进入一段转化炉气体总量

5,702.1 公斤分子/小时或 102,013 公斤/小时

7. 一段转化炉出气

组 份	公斤分子/小时	公斤/小时	体积%
H ₂	2,931.6	5,863	69.0
CO	430.4	12,051	10.12
CO ₂	438.7	19,303	10.33
CH ₄	411.4	6,582	9.68
N ₂	37.0	1,035	0.87
A	0.2	9	-
总 计	4,249.3	44,843	100.0
H ₂ O(气)	3,173.5	57,170	
湿气总计	7,422.8	102,013	

8. 进入二段转化炉的空气

组 份	公斤分子/小时	公斤/小时	体积%
N ₂	1,316.2	36,853	78
A	16.9	675	1
C ₂	354.4	11,340	21
总 计	1,687.5	48,868	100
蒸 汽	168.7	3,039	
湿气总计	1,856.2	51,907	

9. 进入二段转化炉的气体总量

公斤分子/小时	公斤/小时
9,279.0	153,920

10. 二段转化炉出气 (变换炉进气)

组 份	公斤分子 / 小时	公斤 / 小时	体 积 %
N ₂	1,353.2	37,888	22.26
A	17.1	684	0.28
H ₂	3,432.0	6,864	56.4
CO	786.7	22,026	12.95
CO ₂	473.8	20,848	7.78
CH ₄	00.1	321	0.33
总 计	6,082.9	88,631	100.0
H ₂ O 气	3,624.5	65,259	"
湿气总计	9,707.4	153,920	

11. 高变炉出气 (低变炉进气)

组 份	公斤分子 / 小时	公斤 / 小时	体 积 %
N ₂	1,353.2	37.888	20.26
A	17.1	684	0.26
H ₂	4,021.8	8.025	60.3
CO	205.9	5.767	3.08
CO ₂	1,054.6	46.402	15.8
CH ₄	20.1	321	0.3
总 计	6,663.7	99.086	100.0
H ₂ O (气)	3,043.7	54.834	
湿气总计	9,707.4	153.920	

12. CO₂ 吸收塔进气 (分离器 102-F 出气)

组 份	公斤分子 / 小时	公斤 / 小时	体 积 %
N ₂	1,353.2	37,888	61.25
A	17.1	684	0.25
H ₂	4,185.0	8,370	61.25
CO	33.7	944	0.49
CO ₂	1,226.8	53,979	17.92
CH ₄	20.1	321	0.29
总 计	6,835.9	102,186	100.0
H ₂ O(气)	632.5	11,397	
湿气总计	7,468.4	113,583	

13. 甲烷化炉进气

组 份	公斤分子 / 小时	公斤 / 小时	体 积 %
N ₂	1,353.2	37,888	24.13
A	17.1	684	0.31
H ₂	4,185.0	9,370	74.5
CO	33.7	944	0.6
CO ₂	5.6	246	0.1
CH ₄	20.1	321	0.36
总 计	5,614.7	48,453	100.0
H ₂ O(气)	57.5	1,038	
湿气总计	5,672.2	49,491	

14. 甲烷化炉出气

组 份	公斤分子/小时	公斤/小时	体 积 %
N ₂	1,353.2	37,888	24.61
A	17.1	684	0.31
H ₂	4,061.4	8,123	74.0
CH ₄	59.4	950	1.08
总 计	5,491.1	47,145	100.0
H ₂ O(气)	102.4	1,846	
湿气总计	5,593.5	49,491	

15. 合成气压缩机进气

组 份	公斤分子/小时	公斤/小时	体 积 %
N ₂	1,353.2	37,888	24.61
A	17.1	684	0.31
H ₂	4,061.4	8,123	74.0
CH ₄	59.4	950	1.08
总 计	5,491.1	47,645	100.0
H ₂ O(气)	13.7	248	
湿气总计	5,504.8	47,893	

16. 合成气压缩机第二缸进气

组 份	公斤分子/小时	公斤/小时	体 积 %
N ₂	1,319.9	36,959	24.61
A	16.9	664	0.31
H ₂	3,959.9	7,920	74.0
CH ₄	58.4	934	1.08
总 计	5,354.8	46,477	100.0

17. 合成回路循环气

组 份	公斤分子 / 小时	公斤 / 小时	体 积 %
N ₂	4,521.7	126,604	18.18
H ₂	13,648.3	27,297	54.91
CH ₄	2,866.0	45,855	11.52
A	842.8	33,712	3.39
NH ₃	2,982.8	50,708	12.0
总 计	24,861.6	284,176	100.0

18. 合成气压缩机第二缸出气

组 份	公斤分子 / 小时	公斤 / 小时	体 积 %
N ₂	5,841.5	163,563	19.31
H ₂	17,608.2	35,217	58.3
CH ₄	2,924.4	46,789	9.68
A	859.4	34,375	2.84
NH ₃	2,982.8	50,708	9.87
总 计	30,216.4	330,653	100.0

19. 合成塔进气

组 份	公斤分子 / 小时	公斤 / 小时	体 积 %
N ₂	5838.4	163,475	21.0
H ₂	17600.5	35,202	63.35
CH ₄	2920.3	46,724	10.5
A	858.8	34,350	3.08
NH ₃	571.9	9,807	2.07
总 计	27794.9	289,559	100.0

20. 合成塔出气：

组 份	公斤分子/小时	公斤/小时	体 积 %
N ₂	4,607.3	129,003	18.2
H ₂	13,906.7	27,814	55.0
CH ₄	2,920.3	46,724	11.5
A	858.8	34,350	3.3
NH ₃	3,039.3	51,668	12.0
总 计	25,332.4	289,559	100.0

21. 氨和CO₂产品总量

公斤分子/小时	公斤/小时
2,450.9	41,666

(1) 氨

(2) 二氧化碳

组 份	公斤分子/小时	公斤/小时	体 积 %
N ₂	1.9	52	0.15
H ₂	9.2	19	0.75
CO	-	1	-
CH ₄	-	1	-
CO ₂	1,221.1	53,730	99.1
总 计	1,232.2	53,803	100.0
H ₂ O(气)	81.2	1,464	
湿度总计	1,313.4	55,267	