

天然气制氨工艺技术比较与进展^{*}

李贵贤^{1,2} 崔锦峰¹ 张建强¹ 张汉鹏² 索继栓²

(1. 兰州理工大学石油化工学院 730050)

(2. 中国科学院兰州化学物理研究所碳基合成与选择氧化国家重点实验室 730000)

摘要 比较了几种以天然气为原料大型制氨工艺及其特点,阐述了技术进展,从当前技术水平和实践预测了今后的发展趋势。

关键词 天然气 合成氨 工艺 比较 进展

Comparison and Progress of Ammonia Production Processes Based on Natural Gas

Li Guixian, Cui Jinfeng, Zhang Jianqiang et al.

Abstract A comparison is made of several large-scale ammonia production processes based on natural gas and their special features, the technological progress is described, and the development trend in future is predicted from the current technological level and practice.

Keywords natural gas ammonia processes comparison progress

天然气、石脑油、渣油和煤均可作为合成氨的原料,都有日产千吨氨的大厂先例,而原料路线是大型氨厂技术路线的基础,是带有全局性的战略问题,必须兼顾能源结构和经济效益与社会效益^[1,2]。目前世界范围内天然气的探明储量不断增加,已接近 150 万亿 m³,这标志着 21 世纪天然气的产量将超过煤和石油而成为世界能源结构中的首位能源。由于天然气储量丰富、价格低廉、有利于环境保护、便于管道输送和加压转化,用作合成氨的原料具有投资省、能耗低的明显优势(表 1^[3])。因此虽然各国资源不同,但选用原料的基本方向一致,只要资源条件具备,优先考虑采用天然气、油田气,其次才考虑使用石脑油、渣油和煤作为合成氨的原料,致使世界约有 85% 的合成氨装置以天然气为原料,近代制氨技术的发展也主要体现在天然气制氨的技术进步中。

表 1 各种原料日产 1 000 t 氨装置的相对投资和能量消耗

项目	天然气	石脑油	渣油	煤
相对投资费用	1.00	1.18	1.50	2.00
相对能量消耗	1.00	1.05	1.11	1.45

Kellogg 公司二段蒸汽转化工艺、美国 Kellogg 公司 MEAP 节能工艺、丹麦 Topsøe 公司的低能耗工艺、美国 Braun 公司的低能耗深冷净化工艺、英国 ICI 公司的 AMV 节能工艺和德国 UHDE 公司 UHDE-ICI-AMV 工艺。

1.1 经典的二段蒸汽转化工艺

Kellogg 技术应用最广,约有 160 套合成氨装置,总产量约占世界产能的 50%。我国也有 10 套 30 万 t/a 装置,其工艺均系经典的 Kellogg 二段蒸汽转化工艺,能耗在 37.7 GJ/t 左右,经过节能技改后平均能耗已降至 35.74 GJ/t。

该工艺将压力为 3 MPa、水碳比(摩尔比)为 3.5、510 °C 的天然气与水蒸气混和物在镍催化剂作用下,于管式固定床反应器中完成转化反应(一

1 天然气制氨典型工艺及其技术特征

天然气制氨的典型工艺主要有经典的美国

* 基金项目:兰州理工大学优秀青年教师培养计划基金(20030944)和兰州理工大学科研基金资助(20020189)

段转化), 反应所需的热量由炉膛燃料以辐射方式传至管壁提供。为降低一段转化炉出口气中 CH_4 含量及向合成气中补氮, 在进行转化反应的同时采用以空气为原料, 在固定床绝热催化反应器中进行耦合氧化反应(二段转化), 以提高系统温度, 使出口气中 CH_4 含量降至 0.2%。然后经高温串低温变换、脱碳和甲烷化净化得到 38 °C、2.5 MPa 新鲜原料气, 经原料气压缩机低压缸压缩至 6.3 MPa (172 °C), 再与脱碳后气体换热、水冷、氨冷降温至 8 °C 进入高压缸压缩并与循环气在最后一级叶轮处混和, 出高压缸 14.8 MPa、68 °C 气体依次经水冷、三级氨冷、-23 °C 分氨、与出塔气换热至 141 °C 进合成塔。

该工艺的特点^[4]是: 采用离心式压缩机, 用汽轮机驱动, 副产高压蒸汽并回收氨合成反应热预热锅炉给水; 用一段炉的烟道气预热二段进口空

气, 但一段炉用燃烧空气未预热, 烟道气排放温度高达 250 °C, 同时提高一段压力, 将小部分甲烷转化负荷移至二段转化; 采用轴向冷激式合成塔和三级氨冷, 逐级将气体降温至 -23 °C, 冷冻系统的液氨亦分三级闪蒸, 设有弛放气的氢回收装置, 能耗约 39~41 GJ/t, 属高能耗工艺, 但比渣油和煤低。

1.2 美国 Kellogg 公司 MEAP 节能工艺

针对二段蒸汽转化工艺燃料天然气消耗高, 为进一步降低吨氨原料消耗和能耗, Kellogg 公司于 20 世纪 90 年代推出了 MEAP 节能型工艺, 首先在加拿大阿尔贝塔的斯密特哥顿矿物有限公司 1 000 t/d 制氨装置上使用成功后, 分别在荷兰和我国的川化与泽普的 20 万 t/a 装置上使用。其工艺过程与经典的二段蒸汽转化工艺相近, 工艺流程见图 1。

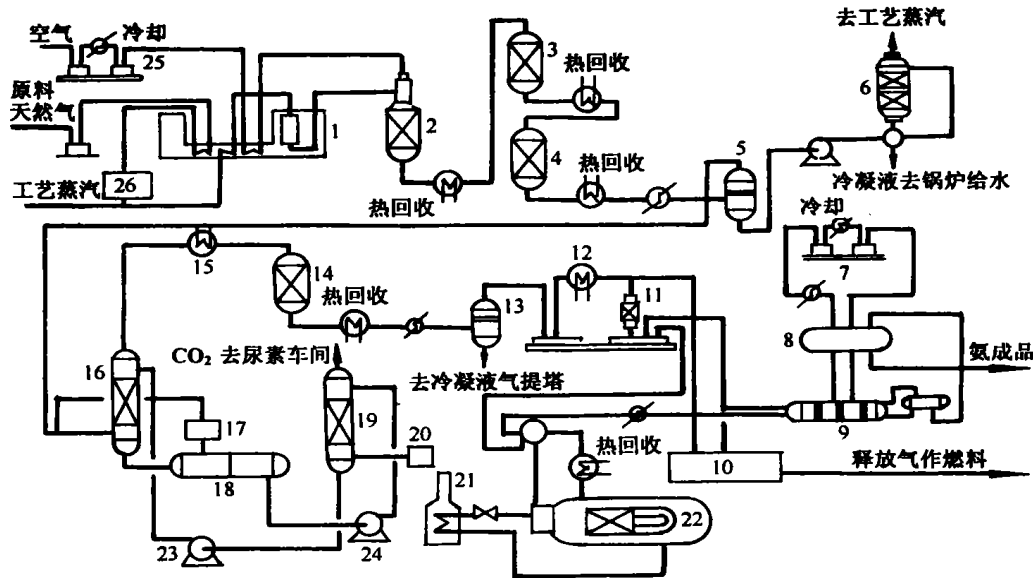


图 1 Kellogg 公司 MEAP 节能型合成氨工艺流程示意图

1. 一段转化炉 2. 二段转化炉 3. 高温变换炉 4. 低温变换炉 5、13. 气液分离器 6. 冷凝液气提塔
7. 冰机 8. 冷冻箱 9. 冷冻换热器 10. 弛放气 H_2 回收装置 11. 干燥器 12. 合成气冷却器 14. 甲烷化炉
15. 甲烷化原料预热器 16. CO_2 吸收塔 17. 循环压缩机 18. CO_2 闪蒸槽 19. CO_2 再生塔 20. 气提空气鼓风机
21. 开工加热炉 22. 氨合成塔 23. 贫液泵 24. 半贫液泵 25. 空气压缩机 26. 原料天然气脱硫装置

该工艺的特点是: 通过提高造气转化压力、平衡一、二段转化炉负荷、改进换热和冷量利用、减少合成回路循环比和完善蒸汽系统等技术措施, 使燃料消耗下降 50%, 动力消耗降低 23%, 冷却水循环量下降 37%, 综合能耗降至 28.4~30.0 GJ/t。

1.3 丹麦 Topsøe 公司的低能耗工艺

该工艺的氨合成流程见图 2。其主要特点是: 采用侧烧式一段转化炉和高活性、低水碳比、低压转化催化剂, 水碳比由 3.75 降至 2.00; 采用二次低变及脱碳加压再生, 一氧化碳变换和氨合成均采用低温高活性催化剂; 在余热回收系统将蒸汽压力由 10 MPa 提高至 16 MPa, 采用高效热能回收系统使蒸汽压力上升 60%, 烟道气排出温度

降至 140 °C；采用径向合成塔，合成压力较高，开发的 S-200 合成回路可得到较高的单程转化率，出口氨浓度可提高至 17% 左右。

1.4 美国 Braun 公司的低能耗深冷净化工艺

该流程如图 3 所示。采用甲烷化作为少量一氧化碳与二氧化碳的最终脱除方法，缺点之一是新鲜氢氮气中惰气含量高，因此在甲烷化后添设冷箱装置进行净化。进冷箱的气体中含 H₂ 60%~70%、N₂ 30%~40%、CH₄ 23%、Ar 0.5%，先经预冷器冷却至 -157 °C，经过膨胀进一步冷却至 -174~-177 °C。深冷净化可除去气体中 99% 的 CH₄、65% 的 Ar，所得氢氮气仅含 0.2% Ar，而 CH₄ 含量极少。

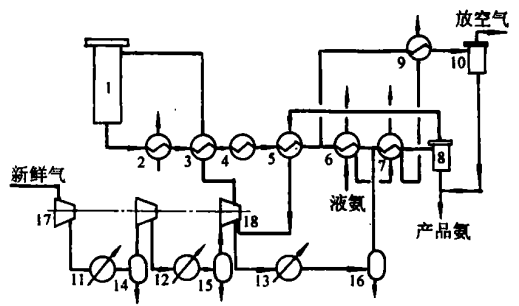


图 2 丹麦 Topsøe 氨合成低能耗工艺流程示意图

1. 氨合成塔 2. 锅炉给水预热器 3. 热热换热器
- 4、11、12、13. 水冷却器 5. 冷热换热器
6. 第一氨冷器 7. 第二氨冷器 8、10. 氨分离器
9. 放空气氨冷器 14、15、16. 分离器
17. 离心式压缩机 18. 压缩机循环段

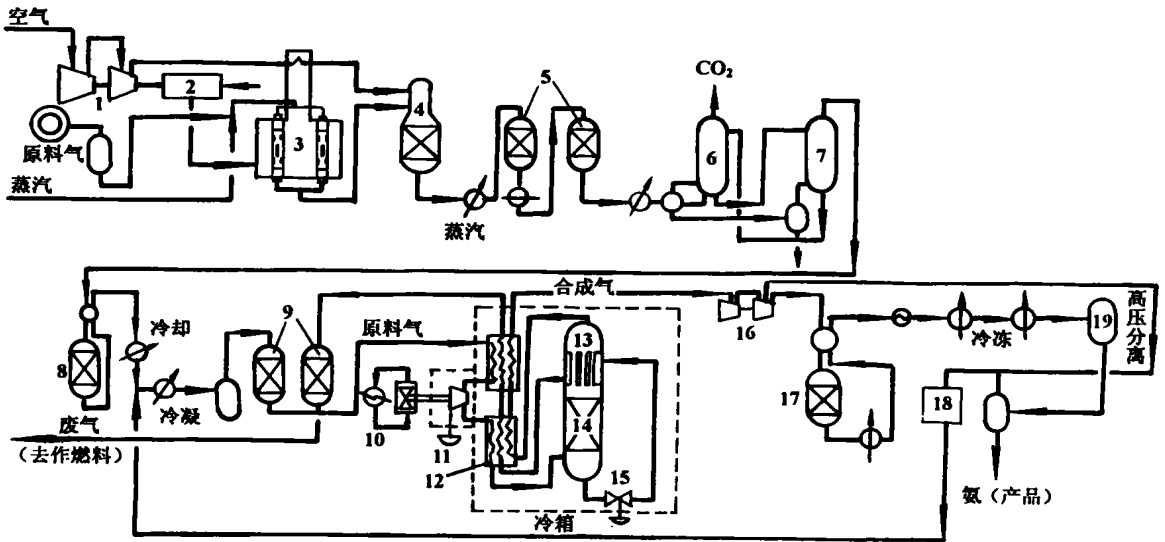


图 3 美国 Braun 公司的低能耗深冷净化工艺

1. 空气压缩机 2. 气轮机 3. 一段转化炉 4. 二段转化炉 5. 变换炉 6. 再生塔 7. 吸收塔
8. 甲烷化炉 9. 干燥器 10. 油冷却器 11. 膨胀机 12. 预冷器 13. 冷凝蒸发器 14. 精馏塔
15. 控制阀 16. 合成气压缩机 17. 合成塔 18. 溶液回收器 19. 分离器

该工艺的特点^[5]是：轻度一段转化，一段炉采用温和转化条件，其负荷较其它工艺小 50% 而转移至二段炉；二段炉用过量 50% 的空气，从而使总燃料消耗下降约 1/3；采用燃气轮机驱动空压机，投资也相应下降；深冷净化脱除过量的氮气和惰性气体，减少了循环气量和工艺气弛放损失并节省了压缩功耗。因此，深冷净化的应用给合成氨厂带来了良好的综合效果：工艺能耗低；由于转化要求的降低，全装置最昂贵的设备一段转化炉投资可降低 1/3，而且因新鲜气杂质少，简化了合成系统，省去了弛放气回收装置；由于操作温度降低了 100 °C，转化炉管和催化剂的寿命延长；由于

新鲜气杂质少，氨合成净值提高，催化剂寿命延长，冷冻和循环功耗减少，原料气利用率提高，使合成系统综合操作指标有所提高；原料气制备与氨的合成系统完全分开，大大加强了操作的机动性，因而操作弹性大、运转率高。

1.5 英国 ICI 公司的 AMV 节能工艺

AMV 节能工艺由英国 ICI 公司负责工艺设计，德国 UHDE 公司负责工程设计，在加拿大白克特尔公司首次采用，吨氨总能耗为 28.27 GJ。其工艺流程见图 4。

由于采用了 Kellogg 和 Braun 工艺的部分先进技术，其特点是：原料气用回收的工艺冷凝液饱

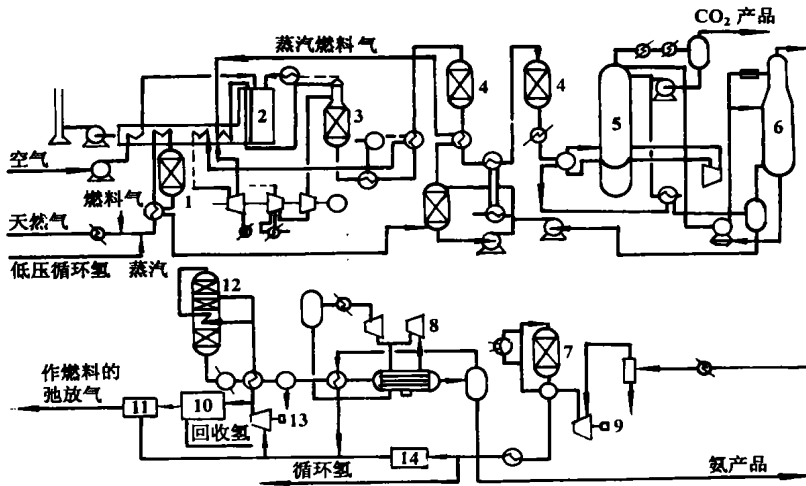


图 4 ICI 的 AMV 工艺流程图

1. 脱硫 2. 一段转化炉 3. 二段转化炉 4. 变换炉 5. 再生塔 6. 吸收塔 7. 甲烷化反应器
8. 冰机 9. 原料气压缩机 10. 氨洗涤和干燥器 11. 冷冻装置 12. 合成塔 13. 循环压缩机 14. 干燥器

和,节省了工艺蒸汽用量;温和的一段转化和二段炉加过量 20% 空气,降低了一段炉负荷与投资;弛放气采用与氨合成回路等压的深冷装置除去惰性气体,净化气返回循环机,废气送一段炉作燃料;从循环气中抽出一部分进入深冷系统,调节循环气中的氢氮比低于 3;采用低能耗脱碳和分子筛干燥新鲜气;采用 6.9~7.3 MPa 的低压合成和性能优良的低压合成催化剂;采用简单的蒸汽系统和多用电机,能耗较低。

德国 UHDE 公司 UHDE-ICI-AMV 工艺是 UHDE 公司与 ICI 签订了使用 ICI-AMV 合同后,在多年实践中进行改进而形成的,其吨氨能耗降低至 27.91~28.80 GJ。

2 天然气制氨典型工艺技术特征比较

以上典型工艺在技术成熟程度和综合能耗方面相近,其技术特征比较^[6]见表 2。

3 技术进展

天然气制氨技术的进步与合成气生产工艺的发展和合成氨催化剂的研究、更新密不可分,其进展主要表现在单机大型化,以降低成本,提高经济效益;改进工艺条件,降低一段炉负荷,提高二段炉负荷,并将二段转化炉的高温工艺气体用于一段转化,改一段转化炉的燃烧式为换热式;新型低温、低压、高活性氨合成催化剂研制;积极开发和采用节能技术,集中于:(1)采用径向、轴向混和

流或串联式合成塔,提高氨净值,降低压降,充分回收热能;(2)提高一段转化炉热效率,降低原料气水碳比,充分利用烟道气产生高压蒸汽;(3)采用节能压缩机。

近期在天然气制氨技术中,最令人鼓舞的进展是 Kellogg 公司的重整交换系统(KRES)合成气生产新工艺;中国石油大学(北京)开发的在改性 La-Mn 系钙钛矿催化剂上进行的固定床二段法甲烷部分氧化制合成气新工艺^[7,8];以钨基催化剂为基础的 Kellogg 先进的合成氨新工艺(KAAP)及中国浙江工业大学独创的 $Fe_{1-x}O$ 基熔铁催化剂体系等。

3.1 Kellogg 公司的重整交换系统(KRES)合成气生产新工艺

蒸汽转化反应在 $\Phi 2\ 500$ (内径)、塔高 12 m 的换热反应器中完成,原料气(天然气与水蒸气)一部分进入蒸汽转化器,另一部分进入自热转化炉,使一段转化与二段转化同步进行。蒸汽转化换热器所需的能量来自二段绝热式自热转化炉的热炉气对流传导方式提供,从而省去了需要加热的一段转化炉。其特点是:取消传统的重整器,大大降低了投资;合成气产品组成易控制;热效率高。

3.2 中国石油大学(北京)固定床二段法甲烷部分氧化制合成气新工艺

通过分段进氧,在一段反应器中进行甲烷的低温催化燃烧,消耗部分氧气,使整个反应中甲烷与氧气的比例偏离极限区;同时甲烷催化燃烧预热了二段部分氧化反应器的原料气,使部分氧化

表 2 天然气制氨典型工艺技术特征的比较

项目	Kellogg—MEAP	Tops [®]	Braun	ICI—AMV	UHDE—ICI—AMV
原料及燃料天然气(m ³ /t)	859	896	853	879	884
电(kWh/t)	56.0	37.0	81.4	47.0	49.6
循环冷却水(m ³ /t)	260.0	165.5	190.5	—	151.0
脱盐水(m ³ /t)	1.00	1.52	3.38	—	—
中压蒸汽(t/t)	1.64	1.16	2.11	1.86	1.20
能耗(GJ/t)	28.4~30.0	28.4~29.3	28.4~29.3	28.4~28.7	27.9~28.8
一段转化					
炉型	顶部点火	侧面点火	侧面点火		顶部点火
水碳比	3.2	2.5	2.7	2.8	3.0
出口甲烷含量(%)	11	14	25	16	13~15
出口温度(°C)	805	800	700	740~788	800
出口压力(MPa)	3.6	3.4~3.6	3.1	3.4	3.6~4.0
燃烧空气预热	对流部分	对流部分	燃气透平出口气		对流部分
二段转化					
工艺空气	空气过量 10%	计量值	空气过量 50%	空气过量 20%	计量值
出口甲烷含量(%)	<0.5	0.3	1.3	1.0	1.0~1.4
空压机	蒸汽透平	蒸汽透平	燃气透平		蒸汽透平
CO 变换	中变串低变	低温高活性催化 二段或三段变换	中变串低变	中变串低变	中变串低变
CO 出口含量(%)	0.30	0.20~0.25	0.20~0.50		0.30
CO ₂ 脱除	低热耗 Benfield 或 Selexol	低热耗 Benfield 或 Selexol 或 MDEA 法	低热耗 Benfield 或 MDEA 法	低热耗 Benfield 或 Selexol 或 MDEA 法	低热耗 Benfield 或 MDEA 法
深冷净化	无	无	有, 脱除 CH ₄ 和部分 Ar, 并调整 H ₂ /N ₂ =3	有	无
特征					
氨合成 压力(MPa)	14.5	14.0	18.0	8.3~11.5	14.0
合成塔	卧式径向层间换热	S-250(S-200+S- 50 双塔串联)	3 座单层绝热壁 合成塔串联	Uhde 径向三床中间 换热或 Casale 轴径向 塔	Uhde 三床中间换 热或 2 座合成塔串 联
弛放气回收	深冷法或 Prism			压缩机出口分流部分 气体经深冷回收 H ₂ 后返回压缩机	
反应热回收	副产高压蒸汽	副产高压蒸汽	副产高压蒸汽	预热锅炉给水或副 产高压蒸汽	副产高压蒸汽

反应自热进行。整个反应分二段进行,利用燃烧反应生成的少量 CO₂、H₂O 在二段反应器中进行吸热重整反应与温和放热的部分氧化耦合,实现绝热反应,解决了催化剂高温热点问题。与蒸汽重整、非催化部分氧化工艺相比,该工艺具有能耗低、处理量大、合成气组成适合下游合成等特点。

3.3 新型低温、低压、高活性氨合成催化剂研制

氨合成压力直接影响到合成氨的动力消耗,但降低合成压力虽然使合成气压缩机功耗降低,却使循环压缩机和冰机的功耗增加。只有降低反

应温度,相应采用低温高活性的催化剂,才能降低反应所需压力,切实降低合成气压缩机功耗,而使循环压缩机和冰机的功耗基本保持不变。因此,研制低温、低压、高活性催化剂是降低合成氨能耗的关键。

20 世纪 80 年代以来,国内外为开发低压合成工艺,相继研制了低温低压的 Fe_{1-x}O 基催化剂、铁钴系催化剂和钨基催化剂,并进行了与之相适应的氨合成塔结构的改进和工艺流程的完善,使合成操作压力呈下降趋势。ICI 公司的 74-1

铁钴系低压氨合成催化剂比传统的铁系催化剂活性温度低、活性提高 10%~15%，适宜在~10 MPa 压力下使用，在径向合成塔中采用效果更佳。随着英国 BP 公司与美国 Kellogg 公司合作对钨基催化剂的研制成功和我国浙江工业大学亚铁基熔铁催化剂体系的创立，氨合成催化剂进入了新的发展阶段。低温低压的 $Fe_{1-x}O$ 基催化剂的开发成功首次改变了 Fe_3O_4 基的传统观念，把铁系催化剂提高至一个新水平。与国内外先进的同类催化剂相比， $Fe_{1-x}O$ 基催化剂活性温度降低了 15~20 °C，生产能力提高了 10%~20%，特别适用于低压氨合成^[9,10]，且不含贵金属，大大降低了生产成本。BP 公司与 Kellogg 公司联合开发的 KE-1520 低温低压高活性钨基催化剂，是一种将钨的羰基化合物负载于含石墨的碳载体上的全新氨合成催化剂，其主要性能是高活性，其活化能仅为 69.1 kJ/mol，在常压下比铁系催化剂的活性高 10~20 倍。钨基催化剂在加拿大 Ocelet 氨厂的成功应用，表明该催化剂不仅在高浓度下具有高活性，还可适应很宽的 H_2/N_2 范围，并可在低温和较低压力下操作。

3.4 KAAP 氨合成新工艺

KAAP 氨合成工艺的核心是高效的合成氨催化剂，它是 Kellogg 公司采用了以石墨为载体的钨

基催化剂 KE-1520 而形成的。该工艺的基础是天然气蒸汽转化和催化低压氨合成。其大致流程为：原料天然气经脱硫后，在一段炉和二段炉内部分转化，空气过量 8%，转化后的气体按传统方式经高、低温变换和二氧化碳脱除、甲烷化净化。在合成回路，用 KAAP 二床卧式径向绝热流动合成塔取代传统的卧式合成塔，从而可以在较低合成压力 (7~9 MPa) 下获得高的氨转化率 (18%~22%)。采用传统技术分离回收氨，采用膜分离技术回收氢气和氮气以供合成回路配制氢氮气。在环保和安全方面均保持了 Kellogg 传统技术的优点。

由于钨基催化剂的活性高，新合成塔的催化剂床层很薄，不会产生过热现象，只需更换催化剂就可在原有装置上大幅度提高制氨效益。其技术特点是：单程转化率高，合成回路比常规工艺节能 25%；可在较高温度下保持高转化率操作，催化剂寿命可达 15 年之久^[11]；合成回路建设投资可降低 15%~20%；该工艺用于现有装置，合成系统的生产能力可提高 20%~40%；单段合成气压缩机；径向流动、中冷式合成塔；低压合成回路；高活性氨合成催化剂。

4 发展趋势

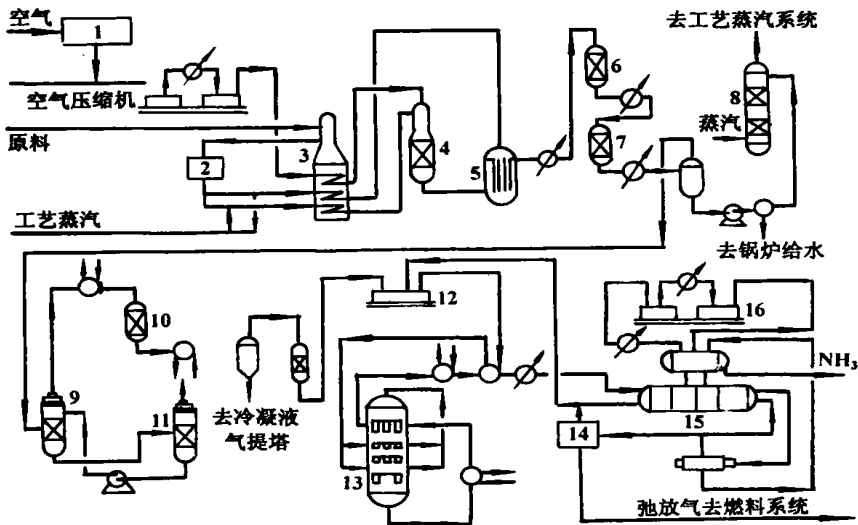


图 5 KRES 和 KAAP 结合的合成氨工艺流程

1. 空分装置 2. 脱硫装置 3. 工艺加热炉 4. 自热转化炉 5. 换热器式转化炉 6. 高温变换炉
7. 低温变换炉 8. 冷凝液气提塔 9. CO_2 吸收塔 10. 甲烷化炉 11. CO_2 气提塔 12. 合成气压缩机
13. 氨合成塔 14. 弛放气回收装置 15. 组合深冷器 16. 制冷压缩机

(下转第 59 页)

$N_{Ti}(i+1)$ ——第 $i+1$ 段床层出口混和气的摩尔流量, kmol/h;

$N_{Ti}(i)$ ——第 i 段床层出口混和气摩尔流量, kmol/h;

$N_{Cl}(i)$ ——第 i 段与 $i+1$ 段床层间的冷激气摩尔流量, kmol/h;

$y_{N_2}(i), y_{H_2}(i)$ ——第 i 段床层出口氮气、氢气的含量;

$y_{N_2, in}, y_{H_2, in}$ ——冷激气中氮气与氢气的含量;

$y_{N_2, e}(i), y_{H_2, e}(i)$ ——第 i 段床层出口氮气、氢气的含量;

N_1, N_0 ——分别为冷激前热气体和冷激所用的冷气体的摩尔流量, kmol/s;

t_1, t_0, t_2 ——分别为冷激前热气体、冷激所用的冷气体和混和后的温度, °C;

C_{p1}, C_{p0} ——分别为冷激前热气体在 $t_1 \sim t_2$

和冷激用冷气在 $t_0 \sim t_2$ 的平均摩尔热容, kJ/(kmol·°C)。

参考文献

- 1 Shah M J. Ind Eng Chem. 1967, 59(1):72
- 2 Kubec J et al. Int Chem Eng. 1974, (14):629
- 3 Gaines L D. Ind Eng Chem Proc Des Dev. 1977, (6):381
- 4 Gaines L D. Ind Eng Sci. 1979, 34(1):37
- 5 Reddy K V et al. Ind Eng Chem Proc Des Dev. 1982, 21(3):359
- 6 俞裕国等. 化工学报. 1988, (2):129
- 7 房鼎业. 大氮肥. 1982, (3):1
- 8 于遵宏, 朱炳辰, 沈才大等. 大型合成氨厂工艺过程分析. 北京: 中国石化出版社, 1994. 97
- 9 沈浚, 朱世勇, 冯孝庭. 合成氨. 化学工业出版社, 2001
- 10 Taylor H S and Jungers. J C J Am Chem Soc. 1935, 57:660
- 11 朱炳辰. 无机化工反应工程. 北京: 化学工业出版社, 1981. 21~23, 154~157, 410~415
- 12 Beattie J A, Bridgeman O C. J Am Chem Soc. 1928, 50:3 133
- 13 苏金明, 阮沈勇. MATLAB 6. 1 实用指南. 电子工业出版社, 2002

(收到修改稿日期 2003-09-23)

(上接第 49 页)

合成气生产新工艺是合成氨工艺的有利补充和深化, 新型低温、低压、高活性催化剂的研制是合成氨技术发展的关键, Kellogg 公司仍在研究将 KRES 和 KAAP 结合的合成氨装置(图 5), 有望成为本世纪最重要的发展方向。

虽然 $Fe_{1-x}O$ 基熔铁催化剂体系的发明使氨合成催化剂的活性有了飞跃性提高, 并为等压合成氨技术奠定了基础, 但实质上是催化剂制备上的突破, 而钨基催化剂的发明则真正突破了近 1 个世纪的铁催化剂时代。随着生物技术突飞猛进的发展, 有望使人类克隆出固氮酶的固氮基因, 实现常温常压下高效合成氨的时候, 才将是固氮技术的真正突破。因此, 21 世纪的天然气制氨工业将有可能是钨基催化剂或酶催化剂的时代。但由于钨的稀有和昂贵, 钨基催化剂不可能完全替代铁催化剂, $Fe_{1-x}O$ 基熔铁催化剂也会逐渐成熟并广泛应用, 固定床二段法甲烷部分氧化制合成气新工艺、自热式转化炉技术、BASF 公司的活性甲基二乙醇胺脱碳工艺和 Linde 公司的 LCA 工艺组合等也有望成为推动天然气制氨技术发展的重要措施^[6, 12, 13]。

参考文献

- 1 李贵贤. 以渣油为原料大型制氨装置技术经济评价. 化肥工业. 1995, 22(4):3~7
- 2 于遵宏, 朱炳辰, 沈才大等. 大型合成氨厂工艺过程分析. 中国石化出版社, 1993. 14~15
- 3 陈五平, 俞裕国. 日产 1 000 吨合成氨生产工艺. 见: 兰化公司大化肥培训教材. 1996. 2~3
- 4 肖贤忠. 天然气制合成氨. 见: 天然气化工技术资料汇编. 1986. 41~52
- 5 米佩瑶, 浅析 C. F 布朗合成氨工艺的核心——深冷净化. 化工设计. 1999, 9(3):5~7
- 6 天然气研究院调研报告. 合成氨及尿素. 1999, 7
- 7 潘智勇, 董朝阳, 沈师孔. 两段法甲烷催化氧化制合成气研究. 燃料化学学报, 2001, 348
- 8 江启滢, 余长春, 沈师孔. 固定床两段法甲烷部分氧化制合成气工艺条件及稳定性研究. 石油与天然气化工, 2001, 30(6):269~272
- 9 刘华彦, 刘化章. A301 催化剂用于日产千吨径向氨合成塔操作工况的模拟及优化. 化肥工业, 2002(2):28~32
- 10 陈运根, 刘华彦, 孙勤等. 氨合成工艺技术的新进展. 化肥工业, 2002(5):12~19
- 11 M W Kellogg/Engelhard. Ammonia Technology Seminar Organized by the Ministry of Chemical Industry. Beijing, China, 8~10. Oct. 1997
- 12 亢万忠, 蒋德军. 节能型天然气制氨工艺的能耗组成及其剖析. 大氮肥, 1997, 20(6)
- 13 蒋德军. 合成氨工艺技术的现状和发展. 大氮肥, 1997, 20(5):297~300

(收稿日期 2003-07-07)