

世界天然气化工概况

化工部科学技术情报研究所

一九八二年十月

前 言

《世界天然气化工概况》是一本有关国外天然气化工技术和经济进展的汇编资料。内容包括世界天然气化工发展概况、一些主要国家的生产和技术进展以及天然气生产和加工工业概况，由化工部天然气化工情报中心站（西南化工研究院）李正清、曾祥焜、冯斌、李奕良、冯国瑛、温裕生、任庆生、张应焯、刘克强、黄建彬、罗家麒、高占笙和华东化工学院张铸全、杨中文等同志编写、编译，由化工部科技情报研究所姜俊明同志总编审校。由于时间仓促，编写审校中的遗误不当之处，尚祈读者批评指正。

编 者

一九八二年十月

目 录

世界天然气化工发展概况·····	(1)
美国天然气化工·····	(23)
西德天然气化工·····	(81)
苏联天然气化工·····	(115)
罗马尼亚天然气化工·····	(131)
日本天然气化工·····	(174)
世界天然气化工厂表·····	(230)
世界天然气加工工业概况·····	(253)
北美和美国的天然气前景·····	(264)
发展中国家的天然气利用·····	(271)
世界液化天然气 (LNG) 工业展望·····	(280)
天然气和液化天然气在国际能量市场中的作用·····	(286)
油田伴生气的分离和利用·····	(294)
自高氮含量的天然气中脱氮和回收粗氮·····	(301)
天然气低温脱除二氧化碳·····	(307)
天然气加工工业中的分子筛纯化工艺·····	(312)

世界天然气化工发展概况

天然气化工在石油化工中占有重要地位。在世界氮肥工业、甲醇工业和粘结剂工业等方面天然气是主要原料。随着天然气的开发利用，世界产气国多数以天然气为原料生产合成氨、尿素、甲醇甲醛和一氧化碳，还生产相当数量的甲烷氯化物、乙炔、氢氰酸、二硫化碳等有机产品。美国、加拿大、墨西哥、法国等利用天然气液体（NGL），主要是其中的乙烷、丙烷、丁烷生产乙烯、丙烯、丁二烯以及醋酸、甲酸等基础产品，进一步加工为成百上千种用途广泛的有机化工产品。近来，利用丁烷生产甲基特丁基醚（MTBE）、马来酸酐（MAN），用甲醇培养单细胞蛋白质（SCP）发展较快。用甲烷制取氨基酸、乙烷、乙烯及高级烃的研究工作也有新的进展。

一、生产概况

1980年，世界主要国家的天然气化工产品总产量估计超过1亿5千万吨。四种大宗产品中的合成氨和尿素产量分别为9656.7万吨和7052万吨（天然气原料占80%）⁽¹⁻²⁾，甲醇和甲醛产量分别约超过1200万吨和500万吨（天然气原料占70%），乙烯产量近1000万吨，二硫化碳和四种甲烷氯化物产量均超过100万吨。天然气化工产品主要生产国有美国、苏联、加拿大和西欧等国。

表 1 美国天然气化工产品产量

产 品	产 量 (万吨)							年平均增长率(%)	
	1970	1975	1976	1977	1978	1979	1980*	1970~1980	1979~1980
合 成 氨	1382.4	1641.9	1671.6	1776.5	1718.8	1852.3	1904.4	3	3
甲 醇	223.7	234.7	283.1	242.7	292.2	334.1	320.4	4	-4
甲 醛	300.8	206.7	247.1	274.2	289.4	270.8	258.2	3	-4.7
尿 素	311.9	379.9	449.8	507.2	650.6	702.7	721.8	9	3
乙 烯	820.5	930.0	1019.7	1142.1	1177.6	1356.2	1259.0	4	-7
丙 烯	301.3	396.1	455.0	604.7	590.4	643.9	625.5	8	-3
丁 二 烯	140.6	117.8	159.1	147.8	159.4	162.5	133.1	-1	-18
醋 酸	87.6	97.6	111.7	116.6	125.9	148.1	129.9	4	-12
一氯甲烷	19.1	16.6	17.4	21.5	20.5	21.0	15.8	-2	-25
二氯甲烷	18.2	22.5	34.4	21.6	25.8	28.7	25.6	3	-11
四氯化碳	45.8	41.1	38.8	36.7	33.4	32.4	32.1	-3	-1
二硫化碳	32.7	21.7	23.0	22.9	21.6	20.3	17.1	-6	-16
合 计						5573.0	5442.9		

注：甲醛为37%水溶液。乙烯、丙烯、丁二烯和醋酸中有小部分为其它原料生产的。

* 为预计值。

表 2 美国八种天然气化工产品经济现状

	合成氨	尿素	甲素	甲醇	甲醚	二氯甲烷	乙烯	丙烯	丁二烯
生产能力 (万吨/年) (1)	2400	800	14亿加仑	403.7	36	1633	907.3	204	
生产方法 (2)	天然气蒸汽转化 制取氢气和空气中 氮气催化反应	氨和二氧化碳 加压反应	天然气或重烃 转化制氢和一氧 化碳反应	甲醇催化氧化	甲烷氯化, 甲 醇氢氯化, 一氯 甲烷氯化	烯类(天然气、 汽油) 蒸汽裂解 或催化裂解	蒸汽裂解烯烃 厂副产, 石油炼 厂中回收	蒸汽裂解烯烃厂 联产, 炼厂和天然 气中丁烯或丁烷脱 氢	
主要衍生物 (3)	硝酸20%, 尿素 20%, 磷酸铵15%	尿酸树脂 10%, 三聚氰胺 树脂5%	甲醛45%, 醋 酸10%, 甲基特 丁基醚5%	尿酸树脂30%, 酚醛树脂25%, 聚 缩醛树脂5%, 丁 二醇5%, 季戊四 醇5%		聚乙烯45%, 环氧乙烷20%, 氯乙烯15%, 苯 乙烯10%	聚丙烯25%, 丙烯腈15%, 异 丙醇10%, 环氧 丙烷10%	丁基橡胶50%, 聚 丁二烯橡胶20%, 六甲烯基(次甲基) 二胺10%	
主要终产品应用 (4)	肥料80%, 炸药 5%, 塑料和纤维 10%	肥料75%, 动 物饲料5%, 粘 接剂和塑料15%	粘结剂聚合 物, 纤维和工程 塑料制品60%	粘结剂60% 塑料15%	油漆、涂料30%, 脱脂10%, 烟雾 剂、推进剂20%	配合树脂 65%, 防冻剂 10%, 薄膜、纤 维5%, 溶剂5%	配合树脂 50%, 薄膜、纤 维15%	橡胶产品80%, 纤维10%	
国外贸易 (5)	进口>200万吨 出口约75万吨	进口约170万 吨 出口约200万 吨	进口约40百万 加仑 出口60~70百 万加仑	忽略不计	进口1.36万吨 出口3.4万吨	忽略不计	进口<22.7万 吨 出口忽略不计	进口>22.7万吨 出口约4.54万吨	
价 格 (6)	135~145美元/ 吨 (海湾沿岸)	160~190 美元/吨	75美分/加仑 (工厂合同)	7~8美分/磅 (37%)	30.5美分/磅 (1981.1)	22~23 美分/磅	聚合级 18 美 分/磅 化学级 17 美 分/磅	32美分/磅 (合同价)	
工业产值 (亿美元) (7)	25	12.5	10	5.5	1.5	约62.5	约25	10	

1980年,美国十二种主要天然气化工产品的总产量达5442.9万吨,比1979年减少130万吨,年平均增长率下降2.3%,只有合成氨和尿素保持稳定增长。各种产品的生产量和增长率见表1〔3〕。表2列出美国八种主要天然气化工产品的生产方法、消费构成、贸易、价格、产值等现状〔4~6〕。

1980年,美国化学工业消耗天然气总量约840多亿米³(换算值),约占美国天然气生产量的15%左右,其中化工能源消耗约347.7亿米³,占化工能耗总量的39.8%,比1979年减少21亿米³,约下降5.6%。同年,美国以天然气为原料的合成氨占95%以上,消耗天然气量占天然气总消费量的3%〔7〕,其中作为能源消耗约55亿米³(换算值),占肥料工业总能耗的79.3%〔8〕。

1980年,苏联天然气消费量为3838亿米³,占全国能源消费构成比的27%。苏联正加速发展天然气化工,从1976年到1980年间,苏联为获得化工原料而加工的天然气量约增加一倍,1980年达到640亿米³〔9〕,占同年天然气消费量的16.7%。主要用于生产合成氨、甲醇、乙炔、二硫化硫等产品。合成氨工业在过去15年中(1966~1980)增长3.1倍,1979年氨产量达1492.8万吨〔10〕,1980年氨生产能力为1793.5万吨,产量达1600.5万吨,1985年氨生产能力将增加到2929.1万吨〔11〕。苏联氨的贸易量占世界三分之一,1980年贸易量从1979年的170万吨增到220万吨〔12〕,主要出口美国和西欧〔13〕。此外,苏联正在推进以天然气为原料的大型甲醇工厂和托木斯克大型石油化工联合企业的建设。以西伯利亚西北部的乌连戈伊和亚马尔半岛气田丰富的天然气或天然气中的乙烷为原料,生产乙烯、丙烯等石油化工产品,将使苏联天然气化工有一个新的发展。

加拿大有丰富的天然气资源,1979年天然气产量为1031.9亿米³,居世界第三位,1980年产量747.1亿米³,比1979年有大幅度下降。但1980年中,合成氨、尿素和乙烯的产量分别比1979年增长6%、5%和17%,产量分别达到255.56万吨、127.43万吨和118.39万吨〔14〕。1980年甲醇生产能力为43万吨,1983年将跃增到188万吨,预计1985年将供应世界甲醇需要量的10%〔15〕。

表 3 墨西哥和巴西天然气化工产品、产量与增长率

国 家	产 品	单 位	1978	1979	1978~1979增长%
墨 西 哥	合成氨	万 吨	157.9	165.3	5
	甲 醇	万 吨	10.28	17.4	69
	甲 醛	万 吨	4.79	5.36	12
	尿 素	万 吨	15.6	13.84	-11
	乙 烯	万 吨	25.8	34.27	33
	丙 烯	万 吨	13.84	15.99	16
巴 西	合成氨	万 吨	25.88	33.16	28
	甲 醇	万 吨	6.49	10.72	65
	甲 醛	万 吨	11.84	13.81	17
	尿 素	万 吨	11.34	15.19	34
	乙 烯	万 吨	39.88	63.12	58
	丙 烯	万 吨	23.79	37.65	58

此外,近年来拉丁美洲和中东地区一些国家的天然气化工产品生产继续增长,其中墨西哥和巴西发展速度较快。表3列出墨西哥和巴西天然气化工产品产量和增长率^[16]。表4列出加拿大、法国、西德和日本主要天然气化工产品生产量^[14]。

表4 加拿大、法国、西德和日本主要天然气化工产品产量

	单 位	1977	1978	1979	1980	1979~1980 增 长 %
加 拿 大						
合 成 氨	万 吨	238.3	264.29	240.53	255.56	6
尿 素	万 吨	88.7	134.17	121.17	127.43	5
乙 烯	万 吨	62.53	91.02	101.38	118.39	17
法 国						
合 成 氨	万 吨	201.3	199.5	212.0	206.4	-3
甲 醇	万 吨	37.2	34.2	35.0	34.3	-2
甲 醛	万 吨	14.7	12.5	14.0	17.8	28
西 德						
合 成 氨	万 吨	196.9	193.6	214.0	202.3	-6
甲 醇	万 吨	88.02	79.7	85.0	80.02	-6
日 本						
甲 醇	万 吨	76.2	90.7	94.0	83.6	-11

二、主要产品生产技术进展

1. 合成氨

为满足世界肥料市场的需求,1978~1980年国外合成氨的生产平均年增长4.7%^[17]。1980年世界合成氨生产能力达9690.9万吨,约80%的工厂利用天然气原料,采用蒸汽转化工艺^[18]。单系列生产能力一般为1360吨/日,苏联在下一个五年计划中将建设2500~3000吨/日单系列氨厂,为利用发展中国家分散的小量天然气资源,一些公司推荐发展300~400吨/日小厂。

天然气原料的氨厂在节能方面取得了显著效果,1979年美国58家氨厂原料天然气平均节能3.8%,许多化工公司研究和开发了多种节能技术和新流程,典型能耗达到7.2~8.5百万千卡/吨氨。煤作合成氨的原料虽然日益受到重视,但其能耗仍比天然气原料多50%,而且脱硫、除灰、污染环境等问题还没有妥善解决,估计在未来十年里其发展规模和速度将是有限的。

现将以天然气为原料的合成氨节能技术和新流程概述如下:

(1) 改进天然气转化工艺,提高内热效率,降低外供热量。

美国布朗公司(CF Brown)在为印度提供的两个最大单系列(2700吨/日)天然气原料氨厂设计中,把一段炉操作温度由800℃降为700℃,水碳比降为2:1,残余甲烷允许含量为23%;向二段炉多加50%空气,过剩的氮,出二段炉气体中的99%未反应的甲烷和

65%的惰性气体在甲烷化与压缩之间用冷冻法除去。从而使一段炉燃料节省约30%。布朗公司还把空压机的蒸汽透平改为燃气透平,高温排出气体用作一段炉燃烧空气。冷冻净化所需能量由气体膨胀机提供^[19]。

英国汉格公司 (Humphreys and Glasgow) 在低能耗氨厂流程设计中提出,提高原料天然气的预热温度,使反应物的温度接近转化炉出口温度。意大利蒙特爱迪逊公司 (Montedison) 拟定采用换热器或第三转化器来代替废锅,回收二段炉出口高温气体的热量,使一部份原料天然气在此转化为氢。然后,这部份转化气和二段炉出口气体混合,用来预热原料气。预热温度达500~550℃,每吨氨的能耗降为7.6~7.8百万千卡^[20]。美国凯洛格公司 (Kellogg) 在等压流程中提出,在一段炉和二段炉之间增设一台平行转化炉,使一段炉烟道气预热后的原料气部份不经一段转化而直接进入平行转化炉,用二段炉出口高温转化气加热使之转化,这样可使一段炉燃料节省25~50%^[21]。

丹麦托普索公司 (Topsøe) 把一段炉烟道气温度降至150℃,其显热用于预热原料天然气、二段炉工艺空气、过热蒸汽和燃烧空气。一段炉采用高活性、抗毒能力强的蒸汽转化催化剂水碳比由3.15降至2,改善了能量传递过程中的不合理现象。为脱除增多的CO,在脱碳工艺之后增设低温变换,并将两塔脱碳系统改为三塔,其中一塔作吸收,其余两塔作再生。

此外,美国弗卢尔工程公司 (Fluor) 提出了多段绝热式与再热式相结合的一段转化炉。美国联合催化剂工业公司 (UCI) 曾提出把一段炉的烟道气用作二段炉的工艺空气,不但可节能,而且可使氨加工过程有足够的二氧化碳可利用。

(2) 采用新的合成气净化工艺,降低能耗。国外在新厂建设中选用溶剂物理吸收法、高效碳酸盐法和分子筛吸附法脱除二氧化碳。美国恩格尔哈德矿产品和金属公司研究成功的一氧化碳选择氧化工艺已有四家工厂使用。用有机溶剂物理吸收脱除二氧化碳虽能节省蒸汽消耗,但在相同压力下其净化度未必能达到化学吸收的脱碳效果。英国汉格公司和美国国际动力学技术公司 (KTI) 分别发表的 MDF 和 PARC 多床变压吸附净化流程,净化度高,能大大提高合成氨产率,但对于氨加工中所需二氧化碳的分离尚没有完全解决。因此,上述两种新方法尚未在工业上正式采用。表5示出各种溶剂净化合成气的能量消耗^[22]。在碳酸盐脱碳系统中增加一个贫液闪蒸器,闪蒸后的蒸汽用压缩机或喷射泵升压返回再生塔二次利用。美国北伊利诺斯气体公司一家氨厂采用此法后,每小时可节省蒸汽23吨。对老的乙醇胺脱碳系统进行改造也是完全可能的,至今世界上已有85%的采用乙醇胺的氨厂改用美国联碳公司的 Amine Guard 工艺(约115家工厂)。该工艺热需要量比原工艺低10~15%,出口CO₂浓度小于100ppm^[23]。

(3) 采用吸收冷冻分离氨

汉格公司和蒙特爱迪逊公司指出,吸收冷冻分离氨是一项有效的节能技术。特别是对低压合成氨来说,吸收冷冻法是必须采用的方法。在该法中,接近无水的氨被气化,用以冷却。然后用稀氨水溶液进行吸收,产生的氨溶液相继在18公斤/厘米²、5公斤/厘米²条件下进行蒸馏,所需热源用160℃低变气体。

吸收冷冻法至今仍未进入工业规模应用。

(4) 研制新型催化剂

丹麦托普索公司研制出新的低水碳比蒸汽转化催化剂和耐硫低变催化剂,英国 ICI 公

表 5 脱 碳 工 艺 能 量 消 耗

方 法	胺 保 护	改良热钾碱	新苯非尔	Rectisol	Selexol	Fluor
吸收液成份	乙醇胺 NaNO ₃ 酒石酸钾 酒石酸 氧铈	K ₂ CO ₃ V ₂ O ₅ 乙醇胺	K ₂ CO ₃ V ₂ O ₅ 二乙醇胺	甲 醇	聚乙二醇 二甲基醚 (混合物)	聚碳酸 丙烯酸酯
吸收形式	化学反应	化学反应	化学反应	物理吸收	物理吸收	物理吸收
出口CO ₂ 浓度 (PPM)	200	1000	1000	10~500	10~500	1000
再生热量 (千卡/标米 ³ CO ₂)	1000~1250	1000~1350	700~1000			
冷 冻 量 (千卡/标米 ³ CO ₂)				160	54	
开发公司	联碳公司	苯非尔公司; 卡特卡布公司	苯非尔公司	鲁齐公司 林德公司	联合化学公司	弗罗尔公司

司研制出铁-钴等压合成氨催化剂, 美国鲁姆斯公司开发出活性铈氨合成催化剂。瑞士卡萨利公司研制出低压合成氨球型活性铈催化剂, 具有节能特性。最近, 美国联合催化剂工业公司与该公司达成协议, 决定成批生产^[24]。

当前, 国外开发重点仍然是低水碳比, 高活性, 抗结碳的蒸汽转化催化剂和新型低压合成氨催化剂。美国农业化学品公司 (CF) 在一座日产 1100 吨氨厂中, 选用新的托普索公司的氧化镍转化催化剂, 水碳比为 2, 活性表面比常规催化剂高一倍, 已连续运转 633 天, 并创造从开始投料到全负荷开车只用 8.5 天的新纪录, 日产能力超过设计值 35%, 达 1400 吨/日^[25]。美国联合催化剂工业公司 (United Catalysts Inc.) 发表专利, 提出一种能抑制表面积碳的新型蒸汽转化催化剂。该催化剂主要由镍组成, 含特殊铁/锰比 (硝酸盐) 的氧化物, 载体为表面积小于 15 米²/克的 α -氧化铝, 其特点在于活性组分不是以化学键与载体结合, 而是以其盐 (可溶解的) 水溶液浸渍到载体上, 然后煅烧把盐转化为氧化物。操作条件为水碳比大于 1.5, 压力小于 50 大气压, 温度为 427~982℃^[26]。加入钨的氧化物可进一步提高活性。用有机酸 (柠檬酸、酒石酸或草酸) 或盐形成的络离子溶液浸渍耐热氧化铝载体 (Al₂O₃), 能得到高活性蒸汽转化催化剂^[27]。用于蒸汽转化催化剂改性的填加剂有第八族贵金属 Fe、Co、Ni、Ru、Pd、Os、Ir、Pt, 第一族副族贵金属 Au、Ag, 以及能还原成低价氧化物的第六族副族金属 Cr、Mo、W^[28]。

(5) 弛放气回收氢气

已工业应用的深冷分离法和变压吸附法仍在发展。美国农业化学品公司经实践认为, 深冷分离法增加氨产量的最佳条件, 是力求使回收氢的纯度为 87~88%, 回收率达 94~95%。孟山都公司开发的薄膜渗透法近来发展很快, 北美有六套装置采用这种技术, 美国密西西比化学公司的 1000 吨/日氨厂、西德多马根 1000 吨/日氨厂和加拿大卡塞兰 1150 吨/日氨厂的薄膜渗透分离氢装置将于 1981 年底开车。

渗透法采用多束聚砷中空纤维膜，并以管束形式放置在压力容器或分离器内（称Prism），长3~6米，直径10~20厘米。美国卢林氨厂（600吨/日）使用直径10.2厘米，长3.1米的分离器12个。富氢气体（87% H_2 ）返回合成气压缩机二段入口（70.3公斤/厘米²），没有透过气体流到第二组分离器，进一步回收氢气。孟山都公司Prism装置最初用在0×0合成工厂，调节反应所需CO/ H_2 比例，1978年4月用于石油化工加氢弛气回收氢，1979年9月用于卢林氨厂，投资145万美元，可增产氨3%（18吨/日），每吨氨节能0.6~0.8百万BTU。各种原料气的Prism操作数据见表6〔29, 30〕。

表 6 孟山都公司Prism装置操作数据

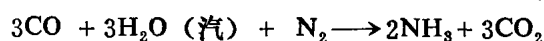
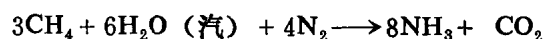
		气 体 组 成 (%)				压 力 公斤/厘米 ²
		H_2	N_2	CO	$CH_4 + Ar$	
OXO-合成气	进料气	74	—	26	—	22.4
	透过气	96	—	4	—	8.3
	未透过气	57	—	43	—	
加氢厂弛放气	进料气	85	1	—	14	10.3
	透过气	99	—	—	1 (含 N_2)	2.0
	未透过气	70	3	—	27	10.0
氨厂弛放气	进料气	64	23	—	13	138
	透过气	90	6	—	4	67
		89	6	—	5	24
	未透过气	18	53	—	29	107

据报导，凯洛格公司开发了一种新的弛放气回收氢的装置。该装置使从主体装置中回收来的氢和氮直接转化为氨，排出气体再用作一段炉的燃料。该回收装置生产氨的能耗约低于主体氨合成装置的三分之二。这种附加装置实际上是一套小的氨合成系统〔31〕。

（6）新工艺

由于节能技术的发展，国外大型氨厂正在孕育第二代工艺，出现了许多种节能新流程，其技术特点和能耗列于表7。

传统工艺对合理利用能量来说存在很大的浪费，因为作为氮肥来讲，从造气至氨合成这一系列中间转化过程是没有直接用途的。为彻底改革氨合成工艺，国外正在开发一种崭新的无氢合成法，由联合催化剂工业公司研究开发〔32〕。该法利用钨催化剂，使甲烷（天然气）或一氧化碳与蒸汽和氮气的混合物反应，一步直接合成氨，其反应式为：



利用微生物固氮国外仍在进行大量的研究开发工作。利用太阳能的天然气转化炉（SCRR）不久将在工业上应用。太阳能转化炉与现有烧天然气的转化炉对接十分方便，适用于老厂改造〔33〕。美国还研制一种热化学太阳能接受器，热效率达60~65%，在催化剂存在下使甲烷和二氧化碳混合物转化成 H_2 、CO和水蒸汽〔34〕。瑞士苏黎士工程局开发成功电转化制氢新工艺，能量消耗约为天然气蒸汽转化工艺的一半，在电能便宜的地区很有前途〔35〕。

表 7 各种制氮新流程技术特点和能耗

开发公司与流程	开发程度	能量消耗 (10 ⁶ 千卡/ 吨NH ₃)	主 要 技 术 特 点
(1) 凯洛格改良流程	成熟方案设计, 用于老厂改造	7.3~7.5	1) 转化压力从31kg/cm ² 提到36kg/cm ² ; 2) 采用Selexol溶剂物理吸收法脱碳; 3) 采用分子筛最终净化; 4) 采用吸收法冷冻分离。
(2) 凯洛格低能耗流程	方案设计	6.5~7.0	1) 增加平行转化器, 减少一段炉燃料与设备投资; 2) 采用低于100kg/cm ² 的低压合成, 减少压缩动力消耗。
(3) 托普索低能耗流程	方案设计	7.3	1) 采用H ₂ O/C=2:1; 2) 尽量回收烟道气废热, 排气温度降至140°C; 3) 采用两段低变, 脱碳加压再生; 4) 采用高效率200号或300号合成塔。
(4) 汉格新流程 (MFD)	已有示范性工业装置	7.2	1) 取消二段转化炉, 节约工艺天然气; 2) 用分子筛变压吸附净化合成气; 3) 使用纯氮。
(5) 弗罗尔新流程 (A)	已工业化	8.8	1) 采用丙烯碳酸酯溶剂物理吸收法脱碳; 2) 利用吸收冷冻分离氨。
(6) 弗罗尔新流程 (B)	方案设计	8.2	1) 除上述(A)的改进外, 采用新型多段绝热转化炉; 2) 采用燃气透平代替蒸汽透平。
(7) 布朗深冷净化流程	已工业化	8.0~8.5	1) 二段炉加过量空气, 减少一段炉负荷与设备投资; 2) 过量氮用深冷法脱除, 净化度高, 提高合成效率; 3) 采用绝热式合成塔, 结构简单, 热回收率高。
(8) ICI等压流程	方案设计	6.5~7.0	1) 转化压力升到45巴, 二段炉加过量空气, 合成系统用深冷法净化; 2) 采用新型铁-钴氨合成催化剂, 合成压力40巴, 取消压缩机; 3) 采用水洗分氨, 分子筛干燥。
(9) 鲁姆斯新流程		7.2~7.8	1) 弛放气深冷回收氢气。
(10) 国际动力学技术 PARC 流程	方案设计	7.36	1) 燃烧空气用26%富氧, 烟道气排出温度降至150°C; 2) 采用分子筛变压吸附净化合成气, 兰金循环回收能量; 3) 氨合成系统无弛放气排出。
(11) 蒙特爱迪逊新流程	方案设计	7.1~7.8	1) 采用第三转化器代替废锅, 高温出口气体用来预热原料气至500~550°C; 2) 低压 (60~70大气压) 合成氨; 3) 采用吸收冷冻分离氨。

2. 甲醇

1981年世界甲醇生产能力为1527.9万吨，预计产量为1200~1300万吨，天然气原料占70.9%，石脑油占12%，重油占12%，液化石油气（LPG）占4.1%，付产气和煤各占0.1%。世界现有天然气原料甲醇厂45个，有34个采用ICI公司中低压法，其余为鲁奇公司低压法和高压法。到1985年，计划新增能力2251.3万吨，除继续使用天然气作原料外，煤气化法的应用将引起各国的重视。此外，还可能使用生物物质、油焦、油页岩和城市垃圾等原料。已发表的50个新建厂中约有27个采用天然气原料，11个用煤气化，其余用各种油品作原料^[36, 37]。

甲醇的主要用途是制取甲醛，其次是用作溶剂和制取甲基丙烯酸甲酯、二甲基对酞酸盐、甲胺、甲烷氯化物等。正在开发中的甲醇新用途主要集中在能源部门，用作汽车燃料（包括制取MTBE，莫比尔法制取汽油等），燃料电池和制氢的原料。在化学工业中，新用途是制造醋酸、乙醇、甲酸甲酯、乙烯、丙烯和芳烃，以及培养单细胞蛋白质等。表8列出世界主要国家天然气和其它原料生产甲醇的成本。

表 8 甲醇生产成本

(美元/吨)

国 家	天然气蒸汽转化	重油Texaco法	褐煤高温水蒸汽法	煤Texaco法
西 德	218	250	155	260
美 国	177/261	210	139	138
荷 兰	152/202	—	—	—
加 拿 大	145/214	—	—	—
阿拉伯国家	132/185	—	—	—

天然气原料中、低压甲醇生产技术发展很快。1967年ICI低压工艺初次工业化时能耗为32.4百万BTU，1977年改进蒸馏系统使能耗降为26.7百万BTU，1979年该公司在高效工艺设计中使能耗再度降到25.3百万BTU。表9列出ICI低压合成甲醇工艺能耗变化情况^[38]。托普索公司开发了低能耗甲醇工艺，生产燃料级甲醇能耗为25.2百万BTU，生产化学级甲醇能耗约为26.2百万BTU。表10列出托普索低压甲醇能量消耗量^[39]。

表 9 ICI低压甲醇能耗

(百万BTU/吨甲醇)

高 压 合成工艺	低 压 合 成 工 艺						
	煤 气 化		重油部份氧化		天 然 气	石 脑 油	天然气 + CO ₂
	传 统	加氧1吨/吨	传 统	加氧0.9吨/吨	蒸汽转化	蒸汽转化	蒸汽转化
37.0	36.6	30.6	33.4	28.0	26.7	26.0	25.3

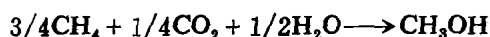
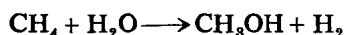
中低压合成甲醇工艺不但广泛用于新建厂，而且用来改造高压法老厂。据报导，美国空气产品公司、亚历麦尼阿化学公司、鲍登化学公司、杜邦公司和坦尼科公司等正在进行这种改造，完成后美国已有约90%以上的甲醇生产能力是采用中低压法。日本东日本甲醇公司目前也在进行这种改造^[40~42]。

表 10 托普索低压甲醇（燃料级）能耗

设 计 规 模 3000吨/日	能	耗
工艺天然气	6.93百万千卡	} 7.30百万千卡 (折合26.3百万BTU)
燃料天然气	0.37百万千卡	
电 力	18 度	
锅 炉 给 水	0.81吨	
冷 却 水 (25°C $\Delta T=10^{\circ}\text{C}$)	100 吨	

合成甲醇新技术进展有以下几方面:

(1) 改进原料转化工艺, 并加入二氧化碳。ICI 公司和托普索公司采用以下改进措施: 用较高的预热温度, 燃烧空气预热400°C以上, 工艺天然气和蒸汽混合物预热600°C以上。如果天然气中含高级烃多时, 为避免结碳须降低预热温度。设置原料饱和器, 可提供49%以上的工艺蒸汽, 若原料加入二氧化碳提供蒸汽量能达到60% (二氧化碳来自脱碳系统或其它来源)。用纯天然气 (CH_4) 蒸汽转化生产过量氢, 若加入二氧化碳这种过量氢可用来生产甲醇, 总反应式为:



降低转化炉水/碳比至2.5~3.0, 提高转化炉出口温度至880°C, 降低转化气中甲烷含量, 提高 CO/CO_2 比例。采用新型废热锅炉生产105大气压高压蒸汽, 余热用来最大限度地予热锅炉给水和蒸馏甲醇, 只有低于120°C的废热排入大气。采用上述主要措施后, 原料天然气的消耗量约降低3.5%。

(2) 改进甲醇蒸馏系统, 生产燃料级甲醇。生产化学级甲醇的传统工艺是采用两塔精馏。戴维动力气体公司在低能耗甲醇工艺中使用四塔蒸馏系统, 最大限度地利用转化炉中的低位能热量作再沸热, 使排放掉的废热温度降至104°C, 比以往的温度降低了45°C。戴维公司发展这种蒸馏系统使用了计算机技术, 使蒸馏中所需总热量降低15%, 每吨甲醇可节省再沸热1百万BTU。

托普索公司的蒸馏工段设有汽提塔和两个浓缩塔。轻质组份先在汽提塔中除去, 然后在浓缩塔中除去水份和重质杂质。第一浓缩塔加压操作, 塔顶冷凝器用作第二浓缩塔的再沸器, 两个浓缩塔平行操作。自每个浓缩塔得到的含有重质付产物 (主要是乙醇) 支流用作燃料。如果生产燃料级甲醇则重质付产物不必分离。

化工用甲醇不允许含有其它醇类, 如乙醇或二甲醚。随着甲醇用于燃料的发展, 国外正积极研究混合醇的生产, 以提高高级醇的含量增大混合汽油的热值。例如西德Reinische Braun-Kohlen/Uhde公司研究了VK级甲醇, 鲁奇公司研究了燃料级甲醇, 美国锻冶材料公司 (Vulcan) 研究了生产甲基燃料的IFP工艺等^[43, 44]。

(3) 大型化或超大型化

世界已投产的天然气原料甲醇厂最大单系列生产能力为2000吨/日, 苏联正在建设的甲醇厂单系列能力达到2500吨/日。美国斯通伟伯斯特工程公司 (Stone & Webster Engineering) 在北达柯他州对81000桶/天的甲醇装置 (燃料级) 进行了可行性研究^[45]。但考虑到目前使用的运转机器的可靠性, 多数公司认为适宜规模单系列能力为3000吨/日。同

时, 国外还着手设计年产能力为数百万吨的装置, 期待用若干个 3000~5000 吨/日单系列组合而成^[37]。

大型化的关键在于具有高活性合成催化剂和高效率合成塔的研制与设计。目前, 作为化工原料用的甲醇均在两相固定床反应器中合成, 高中压法采用 Zn-Cu 系催化剂, 中、低压法采用 Cu 系催化剂。ICI51-2型甲醇合成催化剂具有高活性和高选择性, 使用寿命超过 3 年, 某些用户使用超过 5 年, 这是目前其它催化剂所不能达到的水平^[38]。丹麦托普索公司采用了新型径向合成塔和 MK-101 型合成催化剂。新的径向合成塔为冷激式, 有 5 个床层, 最高操作温度为 280℃。特点是压降低, 生产能力大。对其它类型合成塔来说, 在大型化装置中须采用多系列的设计, 但采用托普索技术, 生产能力高达 5000 吨/日的装置则可设计成单系列。MK-101 型合成甲醇催化剂操作压力为 20~150 公斤/厘米², 温度为 200~310℃, 表 11 列出该催化剂的物化性能。

表 11 MK-101型甲醇合成催化剂物化性能

组成:	含 CuO、ZnO 和 Al ₂ O ₃
物性: 形状与尺寸	φ = 4 毫米圆柱体
堆密度	1.2 公斤/升
轴向破碎强度	
鲜货	600 公斤/厘米 ²
活化后	300 公斤/厘米 ²
活性: 原料气组成	5% CO, 5% CO ₂ , 90% H ₂
出口气体组成	含 4.5% CH ₃ OH (合成压力 68 公斤/厘米 ² , 温度 221℃)
产率:	1.03 公斤甲醇/升催化剂·小时

为进一步提高甲醇合成催化剂的活性和选择性, 近来国外研究了锌作助催化剂的元莱铜甲醇合成催化剂, 使用 CO/H₂, CO/CO₂/H₂ 混合原料气, 操作温度 225~290℃, 操作压力 27~68 公斤/厘米²。催化剂含 50% (重量) Al₂O₃, 0~50% Cu, 7~17% Zn, 用 20% 氢氧化钠溶液萃取制备。最佳组成的元莱铜催化剂比工业上使用的铜基催化剂更具有活性, 而且生成少量付产物二甲醚^[46]。

(4) 新工艺

美国系统化学公司 (Chem. System) 早年研究的三相流动床法仍在进行之中, 1980 年 4 月美国空气产品公司计划建设 35 桶/天的中试装置。

托普索公司研究成功利用氢气和付产二氧化碳合成甲醇新工艺, 称为 “CDH” 法, 在美国南部完成中试进行鉴定。该法选用高活性高选择性催化剂, 在 120 公斤/厘米² 压力和 280℃ 下合成甲醇, 付产少量醚、酯产物。用两塔精馏法生产燃料级和化学级甲醇, 消耗指标为氢气 (98%) 2409 标米³, 二氧化碳 (99%) 761 标米³, 电力 937 度, 冷却水 (30~40℃) 192 吨, 蒸汽 (3 公斤/厘米²) 1.776 吨。在具有高浓度二氧化碳废气的地方, 该法将具有吸引力^[47]。

日立造船公司 1980 年申请一项天然气制甲醇新工艺的专利。该法以烧天然气的锅炉烟道气为原料, 经冷却除水, 萃取提二氧化碳, 再加氢至二氧化碳中配制甲醇合成气, 最后进行催化合成。合成压力为 50~300 公斤/厘米², 温度为 250~400℃。甲醇产率为 40%, 生

产能力可达1000吨/日。系统采用蒸汽透平和气体透平,所需能量不仅可自给,而且还可外供,工艺过程产生的过量水也可送往其它工厂使用⁽⁴⁸⁾。

此外,国外还在进行自粗合成气、烃类转化气和未经转化烃类直接合成甲醇的研究开发工作⁽⁴⁹⁾。

3. 烯 烃

1980年,世界乙烯生产能力为5190万吨,比1979年增长8.3%。天然气液体原料约占25~30⁽⁵⁰⁾。

天然气中的乙烷是美国乙烯生产的重要原料,1970年,乙烷原料占美国乙烯产量的85%。1976年以来乙烷供应不足,美国实行了原料重质化,但实际发展比预计进度慢。1976年以来建成的烯烃装置仅有40%采用汽油原料,仍有25%是用天然气液体原料⁽⁵¹⁾。现有的石脑油原料烯烃厂将有15~20%转向使用LPG原料⁽⁵²⁾。八十年代,美国以天然气液体为原料的乙烯生产比重将有所增长。日本烯烃生产原料将加速向多样化发展,LPG和天然气液体将是主要代替石脑油的原料。西欧烯烃生产原料在向LPG和天然气液体、丁烷转化,现有天然气液体原料烯烃厂生产能力约50万吨/年,占总生产能力的4.5%,不久将会增加到15%⁽⁵³⁾。加拿大1980年乙烯产量中天然气原料占35%,新建厂全部使用天然气液体原料,将使天然气液体在乙烯生产原料中的比重上升到48%^(54、55)。

以乙烷原料生产乙烯,工业上采用管式炉蒸汽裂解技术。主要改进在于提高蒸汽/乙烷比例,由0.3提高到0.45;减少停留时间,由0.45~0.7秒降到0.2~0.35秒,甚至可降到0.1秒;减少压降,加大裂解炉内的裂解管的管直径,采用大口径或变口径裂解管;改进废热回收系统,增加对流段管束面积,增设强制通风设备加大保温层,使炉子的热效率由过去的87%提高到90%,现在可以提高到95%,烟道气排放温度由240℃降到180℃或110℃⁽⁵⁶⁾。回收热量用来预热燃料和燃烧空气,可节省6%的燃料气。

此外,国外还引入电子计算机技术和在线分析,严格控制工艺条件。采用乙烷作致冷剂,分三至六步循环冷冻;尾气采用膨胀机回收能量;循环裂解某些可利用的产物;加强保温等综合措施,使乙烯收率提高15%,能量节省约18%。

目前,世界上天然气的乙烷供应短缺,而重质液烃供应过剩。1976年世界拥有可供出口的天然气重质液体量为1460万吨,1980年增加为4020万吨,到1985年将达到5220万吨⁽⁵⁷⁾。为适应乙烯原料的重质化,国外对乙烷原料的烯烃厂做了必要的改进。美国斯通伟伯斯特公司还开发出丁烷混合馏份烷基化——蒸汽裂解联合新工艺,以提高乙烯产率⁽⁵⁸⁾。

甲醇将是未来乙烯工业的可能原料。国外目前正在对两条主要工艺路线进行认真的开发研究⁽⁵⁹⁾。甲醇催化“裂解”制乙烯是一项最令人感兴趣的工艺,莫比尔、巴斯夫和其它一些公司都在积极进行研究。该工艺使用沸石催化剂,主产物是乙烯,付产物有丙烯、丁烯和高级烯烃,也可生成二聚物和环状化合物。据报导,乙烯收率已达40%,近来可提高到50%,最终目标将达到60%。该工艺的烯烃收率大体上相当于常规石脑油蒸汽裂解法的两倍。使用常规的羰基合成催化剂使甲醇同系化为乙醇,然后再脱氢制备乙烯的路线也在研究。为了改进羰基钴催化剂,最近使用了钨助催化剂和膦配位基。乙醇脱氢反应中,较好的催化剂是活性氧化铝(温度295~315℃)。鲁姆斯公司设计的流化床脱氢反应器温度控制严格,乙烯收率高达99%。哈尔康催化剂工业公司和科学设计公司研制的Syndol催

化剂,可用于入口温度高达500℃的绝热反应器,在450℃下通过抑制重质付产物的生成使乙烯收率提高到98.9%。另外,这种新型催化剂也可改进等温反应器的操作性能。

甲醇作为烯烃工业的原料将取决于未来甲醇的价格。预计未来,不论甲醇同系化还是甲醇催化裂解工艺都可能对传统蒸汽裂解工艺产生一定的竞争性。

4. 甲 醛

1980年,毒性问题对甲醛带来的影响较大,许多国家可能禁止在家庭中用作绝热材料。新的甲醛衍生物——聚缩醛,作为一种工程塑料在汽车制造业中广泛应用,三甲基丙烷醇或2-乙基-2-甲羟基-1,3-丙烷二醇,可用来制聚醚多元醇、聚氨酯涂料和泡沫塑料,将有较大增长。

工业上多采用甲醇空气氧化法制取甲醛,使用银催化剂和含三氧化钼的钼酸铁催化剂,均为固定床法。它易产生热点,降低催化剂的活性寿命。意大利化工综合工艺研究所正在开发一项流动床催化剂制甲醛新工艺,使用米兰公司研制成功的载于氧化硅微球上的三氧化二铁/三氧化钼催化剂,用甲醇和空气或甲醇、氧和空气进行流动床试验,得到甲醇总转化率为98%,生成甲醛的选择性为90~98%。最佳操作条件是,甲醇浓度小于6%,总气体压力小于6个大气压,温度小于340℃,催化剂用量为反应物重量的1.7%,最佳装置生产能力应大于4.5万吨/年。

使用铈铬催化剂高压合成甲醇过程约付产3%二甲醚,它的分离回收是一项复杂的工艺。鉴于甲醇大部分用于制造甲醛,国外在研究用二甲醚氧化制甲醛,用钨、钼、锡、铅、钛、锆、钽、铁、钴、镍、硒、铬、钼等金属氧化物作催化剂。苏联发表了用三氧化钨组成的催化剂自二甲醚制甲醛半工业试验结果。近年来加强了类似的研究,提出在银催化剂上二甲醚和甲醇共催化氧化制甲醛的沸腾床新工艺^[60]。

天然气直接氧化制甲醛,国外尚没有建立工业装置,但研究与开发工作一直在进行。据报导,日本科学研究中心最近开发成功天然气直接氧化制甲醛新工艺,采用电催化化学法,并可同时发电。工艺特点在于不产生难以分离的甲酸和甲醇,工艺过程简单,没有爆炸危险^[61]。苏联研究了用载于 Al_2O_3 上的Pd催化剂,在常压和300~510℃下甲烷氧化制甲醛新工艺。气体混合物中添加少量氯和碘化物作助催化剂,如 CH_3Cl 、 CH_2Cl_2 、 $CHCl_3$ 、 CCl_4 、 CH_3I 和 CH_2I_2 。试验证明, CH_2I_2 作助催化剂时,甲醛收率最大,操作温度为480℃,空气/甲烷比=5.28,甲烷转化率为22.6%,生成甲醛的选择性为34%。另外,苏联还研究了反应器高径比对反应产物组成的影响,提出甲醛收率随高径比增大而提高,当L/D为8.6时为最佳值,L/D=3时,甲醛收率下降,酸量增至4.5%(重量)。氧化剂可采用二氧化碳^[62]。

5. 醋 酸^[63、64]

醋酸在化学工业中占有重要地位。工业上采用的醋酸生产方法有乙醛氧化法、烃液相氧化法和甲醇羰基合成法。在一些工业先进国家中甲醇羰基合成法已成为一种主要生产方法,并以较快的速度在发展。美国和少数西欧国家仍使用天然气液体(丁烷)液相氧化生产醋酸,同时回收付产物甲酸供市场销售。据报导,世界现有醋酸生产能力超过380万吨,甲醇羰基化法约占47%(包括在建中或计划建设的工厂)。美国醋酸生产能力近170万吨,

1979年产量148.1万吨，1980年产量约降为129.9万吨，其中乙醛法占30%，丁烷氧化法占28%，甲醇羰基合成法占42%。日本1980年醋酸生产能力为65万吨，产量约50万吨，其中乙醛法占67%，甲醇羰基化法占31%，石脑油氧化法占2%。从1970年以来，孟山都公司的甲醇低压羰基化工艺已向六个国家九家公司出卖专利技术，到1980年孟山都工艺占世界新建醋酸生产能力的90%以上。表12列出孟山都低压法建厂情况。

表 12 孟山都法醋酸建厂表

公 司	国 家	CO 净化技术	生产能力 万吨/年	状 况
Monsanto	美 国	Tenneco	18.8	投 产
Celanese	美 国	Tenneco	27.2	投 产
National Distillers	美 国	Tenneco	27.2	投 产
达依赛尔	日 本	Tenneco	20.0	建 设 中
日本合成化学	日 本	Tenneco	20.0	投 产
British Petroleum	英 国	Tenneco	17.0	建 设 中
Techniashimpert	苏 联	Tenneco	15.0	投 产
Rhone-Poulenc	法 国	Tenneco	22.5	建 设 中
MSK	南斯拉夫	Cosorb	10.0	设 计 中
台 湾	中 国	Tenneco	8.0	设 计 中

6. 二 硫 化 碳^[65-68]

1976年世界二硫化碳产量超过100万吨，主要消费在粘胶纤维工业和玻璃纸工业，部分用作溶剂和制取四氯化碳。国外建有20个烃类原料生产二硫化碳的工厂，总生产能力达142.9万吨。表13列出世界烃类原料制二硫化碳工厂。此外，二硫化碳还有多种应用，例如在橡胶工业用作硫化剂，在聚氯乙烯生产中用作分散剂和阻聚剂，在电镀金、银、钴、铬、锌中用作钝化剂和光亮剂，在处理金属加工中用作防腐剂，在合成稀土硫化物中用作硫化剂，也可用作过渡金属硫化物催化剂的再生剂，在石油钻井中用作油井清洗剂，以及用作回收碘和碘化氢的回收剂。

工业上采用的烃类制取二硫化碳的方法，大多是美国食品机械和化学品公司(FMC)的气相硫化法—Folkins法。甲烷预热到480~650℃，加入过量10~15%的硫，并在操作压力下汽化，然后与甲烷混合。采用绝热式催化反应器，反应温度580~635℃，反应压力2.5~5大气压。反应产物经多次冷却、油吸收分离、稳定、精馏得到二硫化碳产品。稳定器和反应器用不锈钢结构(高铬或镍铬合金)。所用催化剂有木炭、铬、钨、钼化合物，氧化镁、硅胶、铅胶或铅矾土。使用含98%以上甲烷的天然气可防止不凝副产物的生成。近来一种改进的方法，是在10~20大气压和450~750℃下反应，产物直接流到稳定塔，在此蒸馏出H₂S、残余烃，二硫化碳和过量硫残留在塔底，再将此塔底物料送到闪蒸塔馏出二硫化碳。另一种改进是使用一个特殊文丘里混合喷嘴，使烃气流和热硫蒸汽在压力为3.5~12大气压的特殊条件下混合。