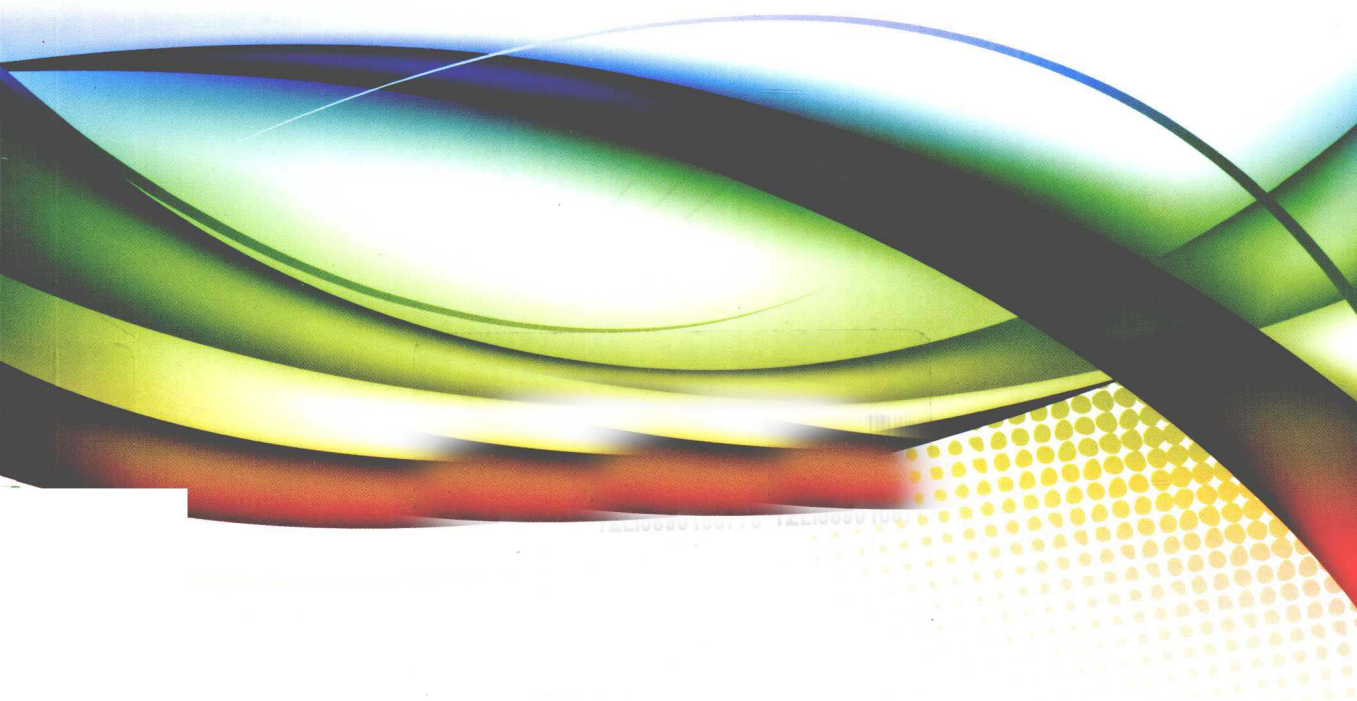


天然气化工与利用

TIANRANQI HUAGONG YU LIYONG

王俊奇 张钊 郑欣 编著



中国石化出版社

[HTTP://WWW.SINOPEC-PRESS.COM](http://www.sinopec-press.com)

天然气化工与利用

王俊奇 张钊 郑欣 编著

中国石化出版社

内 容 提 要

本书从天然气化工与利用的现状出发,结合国内外最新研究进展和成就,重点论述了天然气在化工领域的应用技术,包括天然气合成化肥、天然气制甲醇及下游产品、天然气制乙炔及下游产品、天然气制合成油、天然气凝液化工和以天然气为原料的其他产品等。

本书可供天然气化工专业的科研、生产、工程技术和管理人员参考,也可作为从事天然气集输、加工、设计等人员的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

天然气化工与利用 / 王俊奇, 张钊, 郑欣编著. —北京:
中国石化出版社, 2011. 2
ISBN 978-7-5114-0743-6

I. ①天… II. ①王… ②张… ③郑… III. ①天然气化工 - 研究 ②天然气 - 综合利用 - 研究 IV. ①TE64

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2011) 第 004862 号

未经本社书面授权, 本书任何部分不得被复制、抄袭, 或者以任何形式或任何方式传播。版权所有, 侵权必究。

中国石化出版社出版发行

地址: 北京市东城区安定门外大街 58 号

邮编: 100011 电话: (010) 84271850

读者服务部电话: (010) 84289974

<http://www.sinopec-press.com>

E-mail: press@sinopec.com.cn

北京科信印刷有限公司印刷

全国各地新华书店经销

*

787 × 1092 毫米 16 开本 9.25 印张 223 千字

2011 年 2 月第 1 版 2011 年 2 月第 1 次印刷

定价: 28.00 元

前 言

天然气因其高效、洁净、方便等突出优点在整个能源结构中占有重要的地位，开发并利用天然气已成为当今世界能源发展的潮流。我国的天然气资源丰富，将天然气作为燃料进行利用的历史悠久，天然气除了做燃料使用外，更是优质的化工原料。我国大规模将天然气作为化工原料进行利用起步较晚，鉴于此，编著者从天然气化工与利用的现状出发，吸收了国内外该领域的最新研究进展，将天然气化工与利用方面的最新研究成果编著成书。本书主要内容涵盖了天然气合成化肥、天然气制甲醇及下游产品、天然气制乙炔及下游产品、天然气制合成油、天然气凝液化工和以天然气为原料的其他产品等。本书可供天然气化工专业的科研、生产、工程技术和管理人员使用，也可作为从事天然气集输、加工、设计人员的参考书。

本书共分七章，第一章、第四章由中国石油长庆油田分公司第三采油技术服务处张钊高级工程师编写，第二章、第三章由西安石油大学石油工程学院王俊奇副教授和西安长庆科技工程有限责任公司郑欣高级工程师共同编写，其余各章由王俊奇编写，全书由王俊奇负责统稿。

本书的出版得到陕西省高校省级重点实验室科研项目(2010JS 034)、陕西省自然科学基金重点项目(2009JZ 014)和国家自然科学基金项目(90610012)的共同资助。在此，特别感谢上述有关基金委和部门对本书的出版提供的资助。

在本书编写过程中也得到西安石油大学石油工程学院、化学化工学院有关领导、专家的大力协助，在此谨向他们表示衷心的感谢！硕士研究生陈瑜芳、韩长武、折海成、申芳、李渭亮、王剑、李妮、张阳阳、魏晓杰、解亚鹏、张丽，还有宋白鹤、刘欢乐、沈金才、米瑛、马庆阳、刘亚贤、王建伟、王欢、杨盼、马逗、孙龙飞、王博等同学同样为本书作出了辛勤的工作，在此表示衷心感谢！

本书资料来源较广，数据量较大，因此，特别向本书所引用成果和内容的所有者表示衷心感谢！同时感谢中国石化出版社为本书的出版所作出的辛勤工作。

由于编写人员水平有限，书中如有不妥之处，敬请各位专家、同行和广大读者批评指正。

目 录

第一章 概述	(1)
第一节 世界天然气发展状况	(1)
第二节 我国天然气发展状况	(2)
第三节 我国天然气化工现状及天然气化工发展趋势	(3)
第二章 合成氨与尿素及其下游产品	(6)
第一节 氨与尿素的性质及质量指标	(6)
第二节 氨的毒性、防护和储运	(8)
第三节 世界合成氨工艺技术	(9)
第四节 尿素生产工艺	(14)
第五节 碳酸氢铵生产工艺	(16)
第六节 我国合成氨和尿素技术的基本状况	(17)
第七节 合成氨、尿素技术未来的发展趋势	(18)
第三章 甲醇及其下游产品	(20)
第一节 甲醇的性质及质量指标	(20)
第二节 我国甲醇供需情况	(22)
第三节 甲醇的毒性、防护及储运	(23)
第四节 我国甲醇产品的应用	(23)
第五节 甲醇的生产工艺	(25)
第六节 甲醇下游产品	(28)
第四章 乙炔及其下游产品	(35)
第一节 乙炔的性质及质量指标	(35)
第二节 国内外乙炔发展状况	(37)
第三节 天然气制乙炔与电石制乙炔成本比较	(38)
第四节 乙炔下游产品	(38)
第五节 我国天然气制乙炔工业的发展前景	(43)
第五章 天然气制合成油	(45)
第一节 天然气制合成油的发展背景	(45)
第二节 天然气制合成油的发展历程	(47)
第三节 已工业化的合成油生产工艺	(52)
第四节 待工业化的合成油生产技术	(57)
第五节 天然气制合成油的发展前景	(64)
第六章 以天然气为主要原料的其他产品	(66)
第一节 炭黑	(66)
第二节 氢氰酸	(75)
第三节 甲烷氯化物	(79)

第四节	二硫化碳	(83)
第五节	硝基甲烷	(87)
第六节	以合成气为原料的其他产品	(89)
第七节	天然气直接制单细胞蛋白	(95)
第七章	天然气凝液化工与利用	(96)
第一节	天然气凝液回收目的及方法	(96)
第二节	天然气凝液化工利用	(103)
第三节	液化石油气燃料利用	(134)
参考文献		(140)

第一章 概述

能源作为人类社会和经济发展的基本条件之一，历来为世界所瞩目。在经历了以薪柴为主、以煤炭为主的时代之后，从 20 世纪 70 年代开始又进入了以原油为主的时代。随着低碳经济的发展，特别是人类对生活质量和生存环境要求的日益提高，天然气作为优质、洁净的燃料和化工原料，越来越引起人们的重视，它是最现实的低碳能源，根据新的资源评价结果，中国天然气远景资源量为 $56 \times 10^{12} \text{ m}^3$ ，可采资源量为 $22 \times 10^{12} \text{ m}^3$ ，加快天然气工业的发展，已成为当今世界的趋势。2009 年我国天然气产量为 $830 \times 10^8 \text{ m}^3$ ，同比增长 7.7%。作为重要的能源，天然气在不久的将来将取代石油，成为世界消费最大的一次能源。中国化工行业是天然气的一大用户，2008 年化工用气 $165 \times 10^8 \text{ m}^3$ ，占全年天然气产量的五分之一，预计到 2020 年化工行业对天然气的需求将达到 $383 \times 10^8 \text{ m}^3$ 。以天然气为原料的一次加工产品主要有合成氨、甲醇、炭黑等近 20 个品种，经二次或三次加工后的重要化工产品则包括甲醛、醋酸、碳酸二甲酯等 50 个品种以上。

第一节 世界天然气发展状况

2005 年，世界常规天然气资源量为 $421 \times 10^{12} \text{ m}^3$ ，剩余天然气资源量为 $335 \times 10^{12} \text{ m}^3$ 。除常规天然气资源外，据 Rongner 预测，非常规天然气资源量高达 $922 \times 10^{12} \text{ m}^3$ ，是常规天然气资源量的 2 倍以上。其中致密气资源量为 $209 \times 10^{12} \text{ m}^3$ 、煤层气资源量为 $256 \times 10^{12} \text{ m}^3$ 、页岩气资源量为 $456 \times 10^{12} \text{ m}^3$ 。全球常规与非常规天然气资源量达 $1343 \times 10^{12} \text{ m}^3$ ，按目前的开采速度，可供开采 100 年。另外，还有丰富的天然气水合物资源。

世界天然气探明储量由 1980 年的 $83.8 \times 10^{12} \text{ m}^3$ 增长到 2008 年的 $185 \times 10^{12} \text{ m}^3$ ，增长了 1 倍多，年增长率为 2.8%。除北美地区外，其他地区都保持了稳定增长态势。中东地区天然气增长幅度较大，成为继欧洲和俄罗斯后的又一重要天然气资源地。

20 世纪 70 年代以来，世界天然气需求的旺盛刺激了产量的稳步上升，近 40 年世界天然气产量增加了 2 倍。20 世纪 70 年代主要供应区是北美和欧洲及欧亚大陆，20 世纪 90 年代以来，随着中东、非洲及亚太等地区产量快速增长，世界天然气供应正向多元化发展。据预测，2030 年全球天然气产量将达到 $4.6 \times 10^{12} \text{ m}^3$ ，年均增长 1.9%。

全球的天然气储量如果全部开发并供应到市场上，在 2030 年之前将足够使用，但是由于地域分布和市场不匹配以及一些地缘和政治问题，迫使勘探活动向非常规天然气和海上常规天然气领域延伸。海上常规天然气的新发现储量逐渐增加（最近 5 年间，亚太地区的新发现海上储量占 43%）。部分国家非常规天然气迅速发展，勘探成果显著，以美国为例，2008 年累计探明页岩气 $1.02 \times 10^{12} \text{ m}^3$ ，煤层气 $1.3 \times 10^{12} \text{ m}^3$ 。

从发现储量分布来看，除中东外，其他地区天然气增长潜力集中在海上。未来储量增长最大的地区是俄罗斯和中东。海上天然气资源与陆地基本相当。俄罗斯的大部分资源集中在海上，中东的大部分资源集中在陆地上。

未来非常规天然气的贡献将持续增长，特别是北美、亚洲和非洲。预计到 2030 年，非

常规天然气产量所占比例将由目前的不到 5% 提高到 12% ~ 15%。其中海上常规天然气产量稳定增加。到 2030 年, 全球天然气供应量中几乎一半来自海上储层(1995 年为 26%, 2005 年为 39%)。非常规天然气的迅速发展即将改变世界供气结构, 以美国为例, 预计到 2030 年非常规天然气产量将增长到 56%。海上常规天然气增长到 20.7%, 海上和陆上非常规天然气的有力补充将使美国进口气由 2007 年的 16% 降低到 2030 年的小于 3%。

第二节 我国天然气发展状况

我国是世界上发现和利用天然气最早的国家之一, 天然气主要分布在中西部盆地: 新疆、青藏、川渝、鄂尔多斯。同时, 我国还具有主要富集于华北地区非常规的煤层气远景资源。天然气储量在世界地位从 2000 年的第 19 位上升到 2008 年的第 15 位, 产量从 2000 年的第 16 位上升到 2008 年的第 9 位。

我国天然气储量十分丰富, 在天然气的利用上, 也采取各种积极有效措施, 其中“西气东输”工程就足以说明这一点。“西气东输”工程是指从西部四大气田向中、东部地区输送天然气, 主要干线有 4 条。第一条是塔里木盆地 - 上海管线, 途经数省, 终点至上海, 全长 4200 公里。该段工程已于 2004 年初完工, 并实现了向上海商业供气, 预计 2010 年运输量将达到每年 $199 \times 10^8 \text{ m}^3$, 主要向郑州以东地区供气。第二条是柴达木盆地涩北 - 西宁 - 兰州管线, 全长 950 公里, 年输气能力为 $20 \times 10^8 \text{ m}^3$ 。第三条是四川忠县 - 武汉, 全长 738 公里, 主供湖北、湖南, 年输气能力为 $30 \times 10^8 \text{ m}^3$ 。第四条为扩大陕西的供气范围, 在已建成的陕京管线上, 增建加压站, 提高输气能力, 将年供气能力由 $20 \times 10^8 \text{ m}^3$ 增加到 $30 \times 10^8 \text{ m}^3$, 在保证北京的供气前提下, 供应河北、山东两省。

目前中国有 60 多家天然气生产企业。就国家天然气发展总体规划看, 在现有的 60 多个已通天然气城市的基础上, 2010 年发展到 270 个城市。到本世纪中期, 全国 65% 的城市都将通上天然气。

从战略层面上看, 大力发展天然气符合世界能源发展的趋势。天然气作为一种更清洁、更优质、更经济的清洁能源和化工原料, 已被国际社会认同。

从我国能源消费结构现状来看, 总趋势是煤比重在不断下降, 天然气比重不断增加。但天然气的比重仍很低, 长期徘徊在 3% 左右, 约为世界平均值的七分之一, 从另一个侧面表明我国天然气发展有很大的空间。

从需求现状及预测上来看, 相关部门预计, 到 2010 年和 2015 年, 我国天然气消费将分别达到 $1500 \times 10^8 \text{ m}^3$ 和 $2400 \times 10^8 \text{ m}^3$; 2010 年我国天然气供需缺口为 $300 \times 10^8 \text{ m}^3$ 至 $400 \times 10^8 \text{ m}^3$, 2015 年缺口为 $50 \times 10^8 \text{ m}^3$ 至 $600 \times 10^8 \text{ m}^3$, 2020 年缺口将达到 $900 \times 10^8 \text{ m}^3$ 。同时, 我国天然气储量比较丰富, 可供开发的资源基础雄厚, 加上天然气探明技术和开采技术不断提高, 我国本土天然气探明储量和产量也会有较大的提高。预计到 2020 年我国累计探明天然气储量为 $10 \times 10^{12} \text{ m}^3$, 天然气产量 $1200 \times 10^8 \text{ m}^3$ 以上, 天然气需求量为 $2100 \times 10^8 \text{ m}^3$ 左右。

从天然气产量增长速度看, 我国天然气产量增速明显高于世界平均水平。据统计, 2001 ~ 2007 年, 世界天然气产量年均增速仅为 2.07%, 而我国天然气产量增速高达 12.32%。中国石油学会相关专家表示, 尽管我国天然气的储量和使用量非常大, 但是由于中国整体能源需求增速太快, 预计到 2030 年我国天然气使用量达到 $4000 \times 10^8 \text{ m}^3$ 左右时,

占有的能源比率仍然为 6% 左右。

为了提高天然气在能源消费结构中的比重，逐步缩小与世界平均水平的差距，我国将采取多项措施助推天然气发展：第一，健全监管体制，完善标准体系和管理办法，为提高天然气比重保驾护航。自改革开放以来，我国先后颁布和修订了一系列关于天然气的法律、法规和定价机制，建立了涉及天然气勘探、开发、处理、管输、安全生产、环保等方面比较系统的标准和管理办法。第二，依靠丰富的天然气资源基础，做好整体系统的规划，加强天然气基础设施建设，加大科研力度，提高我国天然气生产开发技术，力求使我国天然气市场上、中、下游的产、供、销协调发展。同时把国内天然气勘探开采作为主体，积极进行天然气国际贸易，实现进口渠道多样化，努力开发新的替代能源，使我国能源能够健康持续地发展。第三，使天然气价格逐步与国际价格接轨。天然气价格是影响天然气勘探的重要因素，天然气价格的接轨将改变现行天然气项目的经济评价机制，改善企业投入产出结构，此举对于提高天然气生产企业的积极性以及加大企业对天然气勘探的投资力度有着积极意义，油气价格联动机制将为国内的天然气勘探开发带来历史性新机遇。

第三节 我国天然气化工现状及天然气化工发展趋势

一、我国天然气化工现状

中国天然气化工始于 20 世纪 60 年代初，现已初具规模，主要分布于四川、黑龙江、辽宁、山东、台湾等地。中国天然气主要用于生产氮肥，其次是生产甲醇、甲醛、乙炔、二氯甲烷、四氯化碳、二硫化碳、硝基甲烷、氢氰酸和炭黑以及提取氮气。20 世纪 70 年代以来，我国已兴建多座天然气和油田伴生气为原料的大型合成氨厂，以及一批中、小型合成氨厂，使全国合成氨生产原料结构中，天然气所占的比例约达 30%；同时还兴建了天然气制乙炔工厂，以制造维尼纶和醋酸乙烯酯，乙炔尾气用于生产甲醇。采用天然气热氯化法生产二氯甲烷以供感光材料工业作溶剂。化工领域是天然气的第二大用户，近 1/4 的天然气被用于化工原料，其中 90% 以上用于生产化肥。我国人口多、耕地少，化肥对粮食增产有十分重要的作用，化肥需求量将继续保持较快的上升势头，因此对天然气的需求也不断增加。另外，天然气化工在制氢、甲醇、乙烯等方面也会有所发展。预计到 2020 年，化工领域对天然气需求将达到 $325 \times 10^8 \text{ m}^3$ 。目前，中国的天然气一次化学加工产品总产量约为 20 世纪 70 年代初期的 14 倍。

我国天然气化工用气量主要集中在合成氨生产。我国大氮肥用合成氨约占天然气合成氨产量的 70%，但是受国内能源特点、供气量、供气价格等多方面影响和制约，天然气尚不能成为氮肥的主导原料路线，而今后的发展前景则更多取决于资源情况和天然气价格。

目前，甲醇生产企业主要以天然气为原料，其生产能力占甲醇总生产能力的 20%，占全国天然气原料甲醇装置总生产能力的 64%。但甲醇装置普遍存在问题，一是规模太小，国外单套甲醇规模 $(50 \sim 80) \times 10^4 \text{ t/a}$ ，近期建设规模在 $(100 \sim 160) \times 10^4 \text{ t/a}$ ，而中油集团最大装置能力仅 $10 \times 10^4 \text{ t/a}$ ；二是能耗高，国外甲醇综合能耗 $(29 \sim 30) \text{ GJ/t}$ ，每吨甲醇耗天然气 810 m^3 ，国内甲醇最高水平为综合能耗 38 GJ/t ，每吨甲醇耗天然气 $1100 \sim 1260 \text{ m}^3$ ，相差较大；三是国内天然气精细化工品种很多，但均不成规模，高附加值产品极少，还没有形成天然气化工产品系列。

二、我国主要天然气化工利用一次产品发展现状

(一) 合成氨

1998 年,我国天然气合成氨产量 $644.7 \times 10^4 \text{t}$,消耗天然气约 $71 \times 10^8 \text{m}^3$,天然气大氮肥 15 套,总产量 $450 \times 10^4 \text{t}$,消耗天然气约 $47 \times 10^8 \text{m}^3$,用气量占化工用气量的 78%,占全国天然气商品量的 40%。

目前,15 套天然气大氮肥产量占天然气合成氨产量的 70%,中氮肥 8 套占 11%,小氮肥 70 多家厂仅占 19%,天然气大氮肥装置在规模、技术水平、能耗、消耗等方面与国际水平相当,有些装置基本与国际先进的水平同步。

(二) 甲醇

以天然气为原料生产甲醇成本较低,天然气、油、煤生产甲醇相对成本比为 100:140:150。因此,天然气是目前合成甲醇的主要原料,产能占全球总产能的 90% 以上;1999 年我国甲醇生产企业 200 多家,总生产能力 $318 \times 10^4 \text{t/a}$,其中 26% 约 $83 \times 10^4 \text{t}$ 产能以天然气为原料;国内企业规模小,技术落后,生产成本普遍较高,开工率低于 40%;甲醇进口量大幅增长,1999 年进口量达到 $137 \times 10^4 \text{t}$ 。

我国的甲醇装置规模较小。最大的是以煤为原料的 $20 \times 10^4 \text{t/a}$ 装置,天然气甲醇的生产规模多在 $10 \times 10^4 \text{t/a}$ 左右。

1990 ~ 1999 年,我国甲醇的表观消费量年均增长 16%,1999 年达到 $261 \times 10^4 \text{t}$,主要用于甲醛、MTBE 和醋酸生产。2005 年总需求量达到 $374 \times 10^4 \text{t}$ 。甲醇市场集中在东部地区,华东地区和华南地区是主要的生产和消费地区,西北和华中地区甲醇的产能大于需求,其他地区则基本处于平衡状态。

(三) 甲烷氯化物

天然气法甲烷氯化物在技术和经济等方面不如甲醇法工艺,已在世界范围内逐步被取代。1998 年国内共有甲烷氯化物生产厂 20 多家,生产能力约 $17 \times 10^4 \text{t/a}$,天然气法生产能力约 $10 \times 10^4 \text{t/a}$ 。自贡鸿鹤是国内最大的天然气法甲烷氯化物生产企业,生产能力为 $4 \times 10^4 \text{t/a}$,其他厂家包括重庆天原、泸州天然气等。

(四) 氢氰酸

国内氢氰酸总产能约 $11 \times 10^4 \text{t/a}$,丙烯腈副产法占 38%,轻油裂解法占 43%,安氏法占 7%,其他方法占 12%;安氏法在我国尚处于发展初期,受资源和气价影响,在国内的比重较小,远远低于国外目前 60% 左右水平。

(五) 乙炔

目前国内乙炔生产以电石法为主,天然气法制乙炔比例很低。

三、天然气化工发展趋势

(一) 天然气作为化工原料仍以传统行业为主

目前,大宗天然气化工产品只有合成氨与甲醇。在全球天然气消费结构中,化工用气比例基本保持在 5% 左右,天然气消费量大约为 $(1100 \sim 1600) \times 10^8 \text{m}^3$ 。不同地区和国家,化工用气在天然气消费结构中的比例有所不同,我国 2008 年为 21%,与前几年相比有所下降。

世界上有 50 余个国家不同程度地发展了天然气化工,全球已实现了 70% 的合成氨及化肥、90% 的甲醇、50% 的氢气以天然气为原料来生产;以天然气合成氨、合成甲醇大部分大型装置都集中在俄罗斯、中东等具有丰富廉价天然气资源的国家,这些国家和地区也是全球

氮肥出口的主要地区。

(二) 传统天然气作为化工产业正向天然气丰富和廉价地区转移

以甲醇为例,北美在20世纪80年代,甲醇的产能占世界总产能的50%,到2006年只占世界产能的5%。在诸如特立尼达、中东等拥有廉价天然气的地区建立大型、高效的合成氨生产装置,使许多原料成本高的较老式装置关闭,这在美国和欧洲尤为突出。

产能的转移主要来自天然气价格的上涨。以美国为例,1998~2000年受需求的驱动,氨产能有所增加;2000~2006年,受天然气价格上涨影响,氨年生产能力从 $2000 \times 10^4 \text{ t}$ 降到 $1300 \times 10^4 \text{ t}$,下降了35%;氨产量从 $1800 \times 10^4 \text{ t/a}$ 降到 $1000 \times 10^4 \text{ t/a}$,减少了44%。这期间,氨生产厂家从原来的40家减少到25家,其中产能小于 $50 \times 10^4 \text{ t/a}$ 的低效、小规模企业关闭10家。关停厂家大部分位于海湾地区,这些企业用进口氨在经济上更合适,美国氨进口量从2000年的 $390 \times 10^4 \text{ t}$ 快速增加到现在的 $840 \times 10^4 \text{ t}$;进口主要来自特立尼达多巴哥(占57%)、俄罗斯等富产天然气、生产成本低的国家。

(三) 传统天然气化工装置向大型和超大型化发展

20世纪80年代中后期,甲醇装置规模在 $(30 \sim 60) \times 10^4 \text{ t/a}$ 之间。进入20世纪90年代,丰富廉价的天然气产地新建装置的规模已经增长到 $100 \times 10^4 \text{ t/a}$ 。

最近几年,甲醇装置大型和超大型化的趋势更加明显,这些装置的产能在 $(100 \sim 200) \times 10^4 \text{ t/a}$ 。天然气合成装置规模已达到 $60 \times 10^4 \text{ t/a}$, $(120 \sim 150) \times 10^4 \text{ t/a}$ 规模的装置正在设计或筹建。制氨装置规模也达到 $(10 \sim 20) \times 10^4 \text{ t/a}$ 。

仍以美国为例,2000~2006年,受本国天然气价格不断攀升的影响,美国氨生产厂家从原来的40家减少到25家,其中产能小于 $50 \times 10^4 \text{ t/a}$ 的低效、小规模企业关闭了10家,而 $(50 \sim 100) \times 10^4 \text{ t/a}$ 甚至更大规模的大型企业数量近几年基本没有变化。

(四) 天然气化工发展更多取决于政治、能源安全、技术和经济因素

在政治和经济背景双重作用下,国际上提升天然气化工利用的新方向是为21世纪全球能源和石油化工原料结构的转变做技术储备,提出了液体燃料、烯烃、芳烃和含氧有机化学品四个研究领域。

天然气制液体燃料(GTL)因技术成本较高,仍将是小规模内使用的技术,只有当特定的地理、技术和经济因素均适合时才有用武之地。

天然气制烯烃(MTO/MTP)因成本问题,工业化进程缓慢,技术的可靠度、成熟度有待考评。天然气转化制芳烃技术目前还处于基础研究阶段。含氧有机化学品技术在较为成熟的基础上,更多着眼于生产成本的降低。

以合成氨、甲醇为代表的天然气化工产品在投资、成本、环保等方面显示出其他能源的不可竞争性,两种天然气化工产品将保持稳产发展,导致天然气化工在天然气消费结构中的份额相对稳定。

预测到2030年化工原料使用的天然气有望增长20%,即达到 $(1300 \sim 1900) \times 10^8 \text{ m}^3$ 。氨的生产量与人口增长保持同步,预计2030年氨生产用天然气将增长23%。在所用的甲醇消费量中,有三分之一用气生产甲基叔丁基醚(MTBE)以及生物柴油。对于生物柴油的生产,1L原料菜籽油或麻风籽油需要搭配3L甲醇,因此随着生物柴油燃料的推广,天然气的需求量将不断上涨。

第二章 合成氨与尿素及其下游产品

氨是最为重要的基础化工产品之一，其产量居各种化工产品的首位；同时也是能源消耗的大户，世界上大约有 10% 的能源用于生产合成氨。氨本身是重要的氮素肥料，其他氮素肥料也大多是先合成氨、再加工成尿素或各种铵盐肥料，这部分约占 70% 的比例，称之为“化肥氨”；同时氨也是重要的无机化学和有机化学工业的基础原料，用于生产铵、胺、染料、炸药、制药、合成纤维、合成树脂的原料，这部分约占 30% 的比例，称之为“工业氨”。未来合成氨技术进展的主要趋势是“大型化、低能耗、结构调整、清洁生产、长周期运行”。

尿素是固体氮肥中含氮量最高的中性优质肥料。它的氮利用率高，无残留物，不使土壤板结，还可增进钾、磷及镁等肥料的有效性，且适于各种土壤和植物。作为化工原料，尿素可用于生产脲醛树脂、密胺树脂、三聚氰酸、水合肼及尿烷等，它还是医药工业的原料。此外，尿素在炼油厂可用于油品脱蜡，在农牧业中可作为反刍动物的饲料，在炸药生产中作稳定剂，在选矿中可作为起泡剂。

除氨及尿素外，碳酸氢铵、硝酸铵、硫酸铵等作为肥料也有一定地位及其他用途。

碳酸氢铵，在我国作为重要肥料使用并对我国农业的发展作出了重大贡献。碳铵的肥效虽逊于尿素且较易分解，但它适于建设中小规模的装置。

硝酸是三种主要的无机酸之一，大部分用于生产硝酸铵和硝酸磷肥，它还是制造三硝基甲苯和其他硝酸盐的原料。此外，它广泛用于有机合成、金属酸洗和核原料铀的精制。

第一节 氨与尿素的性质及质量指标

一、氨与尿素的性质

氨在常温下为气体，无色、有毒、具刺鼻味及催泪性，溶于水呈碱性，也溶于许多有机溶剂，其主要性质见表 2-1。

表 2-1 氨的主要性质

项 目		数 值	项 目	数 值
相对分子质量		17.0312	临界压力/MPa	11.28
气体密度/ (g/L)	0℃	0.7714	临界密度/(kg/L)	0.235
	(101.325kPa) - 33.40℃	0.888	临界体积/(L/kg)	4.225
液体密度/ (kg/L)	0℃	0.6386	临界压缩系数	0.242
	(101.325kPa) - 33.40℃	0.682	临界导热系数/[J/(m·K)]	0.145
沸点(102.3kPa)/℃		-33.43	临界黏度/mPa·s	23.9×10^{-3}
摩尔体积(0℃, 101.325kPa)/(L/mol)		22.08	熔点(三相点)/℃	-77.71
			蒸气压(三相点)/kPa	6.077
气体常数/[kPa·m ³ /(kg·K)]		0.48818	蒸发热(101.325kPa)/(kJ/kg)	1370
临界温度/℃		132.4	熔化热(-770℃)/(kJ/kg)	332.3

续表

项 目	数 值	项 目		数 值
标准生成焓(25℃, 气相)/ (kJ/mol)	-45.72	电导率/ (S/cm)	纯 品	1×10^{-11}
			(-35℃)工业品	3×10^{-5}
标准熵(25℃, 101.325kPa)/ [J/(mol·K)]	192.731	着火点/℃		651
		爆炸范围 NH ₃	氨与氧混合	15 ~ 79
自由能/(kJ/mol)	-16.391	(体积,	氨与空气混合 0℃	16 ~ 27
低热值/(kJ/g)	18.577	下同)/%	(101.325kPa)100℃	15.5 ~ 28
高热值/(kJ/g)	22.543			

表 2-2 给出了氨水密度与氨含量的关系。

表 2-2 氨水密度与氨含量的关系

密度/ (kg/L)	氨含量/ %	密度/ (kg/L)	氨含量/ %	密度/ (kg/L)	氨含量/ %	密度/ (kg/L)	氨含量/ %
1.000	0.00	0.970	7.31	0.930	18.64	0.990	28.33
0.995	1.14	0.960	9.91	0.920	21.75	0.890	31.73
0.990	2.31	0.950	12.74	0.910	24.99	0.880	35.60
0.980	4.80	0.940	16.63				

尿素的化学名称为碳酸二胺，外观为白色结晶或粉末，溶于水呈中性，也溶于乙醇及苯，不溶于乙醚与氯仿。表 2-3 为尿素的主要性质，表 2-4 则为尿素在水中的溶解性质。

表 2-3 尿素的主要性质

项 目	数 值	项 目	数 值
氮含量/%	46.65	比热容(20℃)/[kJ/(kg·K)]	1.339
熔点/℃	132.7	熔化热/(kJ/mol)	15.06
密度(20℃)/(kg/L)	1.335	水中溶解热/(kJ/kg)	241.8
折射率 n_D^{20}	1.484	导热系数/[W/(m·K)]	79.91

表 2-4 尿素在水中的饱和浓度

温度/℃	饱和浓度/%	温度/℃	饱和浓度/%	温度/℃	饱和浓度/%
0	40.00	30	57.18	60	71.10
20	45.71	40	62.30	70	76.28
20	51.14	50	76.23	80	79.61

二、液氨与尿素的质量指标

表 2-5 及表 2-6 分别列出了我国液体无水氨及尿素国家标准中的质量指标。

表 2-5 液体无水氨质量指标 (GB 536—1988)

指 标 名 称		指 标		
		优等品	一等品	合格品
氨含量/%	≥	99.9	99.8	99.6
残留物含量/%	≤	0.1(重量法)	0.2	0.4
水分/%	≤	0.1		
油含量/ $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	≤	5(重量法)		
铁含量/ $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	≤	2(红外光谱法)		
		1		

表 2-6 尿素质量指标 (GB 2440—2001)

指 标 名 称		工 业 用			农 业 用		
		优等品	一等品	合格品	优等品	一等品	合格品
颜色		白色			白色或浅色		
总氮含量(以干基计)/%	≥	46.3	46.3	46.3	46.3	46.3	46.0
缩二脲含量/%	≤	0.5	0.9	1.0	0.9	1.0	1.5
水分含量/%	≤	0.3	0.5	0.7	0.5	0.5	1.0
铁含量(以铁计)/%	≤	0.0005	0.0005	0.0010			
碱度(以 NH_3 计)/%	≤	0.01	0.02	0.03			
硫酸盐含量(以 SO_4^{2-} 计算)/%	≤	0.005	0.010	0.020			
水不溶物含量/%	≤	0.005	0.010	0.040			
粒度($\phi 0.85 \sim \phi 2.80\text{mm}$)/%	≥	90	90	90	90	90	90

第二节 氨的毒性、防护和储运

一、氨的毒性

氨是无色气体,比空气轻,具有强烈刺激性、催泪性和特殊臭味。氨可经呼吸道进入人体,刺激和灼伤呼吸道黏膜。轻度中毒时造成口、咽部充血;重度中毒时造成喉部及肺部水肿;严重时可损害心脏和中枢神经系统,甚至导致休克、昏迷或死亡。液氨或氨水对眼睛可产生严重损伤;进入口腔会对口腔、咽喉及食道等消化系统的黏膜产生综合性损伤。液氨及高浓度气氨对皮肤也能产生损伤。但氨不是致癌、致畸变物质。氨中毒的症状与环境中的氨浓度和接触时间长短有关,各人的耐受力也有差别。

二、氨的防护

我国在国家标准 GB 5044—1985《职业性接触毒物危害程度分级》中将氨列为Ⅳ级(轻度危害),最高允许浓度不大于 $10\text{mg}/\text{m}^3$ 。

工作场所应有防毒用具和氧呼吸器,紧急情况下可用湿毛巾护鼻冲出事故区。对氨中毒者应及时护理,眼部受到侵害时应及时冲洗;缺氧时应及时给予吸氧,但不应施行人工呼吸以防损害肺部;皮肤灼伤应及时冲洗,并以 20% 乙酸或硼酸溶液湿敷。

三、氨的储存运输

液氨储存方式取决于储存量，可分为三大类：常温高压、低温中压及低温常压，详见表 2-7。

液氨的运输可根据运量使用钢瓶、槽罐和管道运输，如表 2-8 所示。

表 2-7 液氨的储运方式

方 式	温度/℃	压力/ kPa	最大储 存量/t	适宜储 罐外形	电耗/ kW·h	t 储氨量/t 钢材
常温高压	20~40	1700	300	卧式圆柱	0	2.35~2.75
低温中压	-3.4	300	3000	球	30	10
低温常压	-33	7	>5000	立式圆柱	60	41~45

表 2-8 液氨的运输方式

方 式	钢 瓶	陆路运输槽罐	水路运输槽罐		管道运输
运输量/(t/d)	0.02~0.2	20~50	400~2000	1000~2000	1000~2000
运输条件	常温高压	常温高压	低温中压	低温常压	

第三节 世界合成氨工艺技术

一、传统型蒸汽转化制氨工艺技术

传统型蒸汽转化制氨工艺从 20 世纪 20 年代世界第一套合成氨装置投产，到 20 世纪 60 年代中期合成氨工业在欧洲、美国、日本等国家和地区已发展到了相当高的水平。美国 Kellogg 公司首先开发出以天然气为原料、日产 1000t 的大型合成氨技术，其装置在美国投产后每吨氨能耗达到了 42.0GJ 的先进水平。Kellogg 传统合成氨工艺首次在合成氨装置中应用了离心式压缩机，并将装置中工艺系统与动力系统有机结合起来，实现了装置的单系列大型化（无并行装置）和系统能量自我平衡（即无能量输入），是传统型制氨工艺的最显著特征，成为合成氨工艺的“经典之作”。之后英国 ICI、德国 Uhde、丹麦 Topsoe、德国 Braun 公司等合成氨技术专利商也相继开发出与 Kellogg 工艺水平相当、各具特色的工艺技术，其中 Topsoe、ICI 公司在以轻油为原料的制氨技术方面处于世界领先地位。这是合成氨工业历史上第一次技术变革和飞跃。

传统型合成氨工艺以 Kellogg 工艺为代表，其以两段天然气蒸汽转化为基础，包括如下工艺单元：合成气制备（有机硫转化和 ZnO 脱硫 + 两段天然气蒸汽转化）、合成气净化（高温变换和低温变换 + 湿法脱碳 + 甲烷化）、氨合成（合成气压缩 + 氨合成 + 冷冻分离）。

传统型两段天然气蒸汽转化工艺的主要特点是：

- （1）采用离心式压缩机，用蒸汽轮机驱动，首次实现了工艺过程与动力系统的有机结合；
- （2）副产高压蒸汽，并将回收的氨合成反应热预热锅炉给水；
- （3）用一段转化炉烟道气预热二段空气，提高一段转化压力，将部分转化负荷转移至二段转化；
- （4）采用轴向冷激式氨合成塔和三级氨致冷，逐级将气体降温至 -23℃，冷冻系统的液

氨亦分为三级闪蒸。在传统型两段蒸汽转化制氨工艺中, Kellogg 工艺技术应用最为广泛, 约有 160 套装置, 其能耗为 $(37.7 \sim 41.8)$ GJ/t。经过节能改造后平均能耗已经降至 35.7 GJ/t 左右。

二、低能耗制氨工艺

(一) 低能耗制氨工艺

具有代表性的低能耗制氨工艺有 4 种: Kellogg 公司的 KREP 工艺、Braun 公司的低能耗深冷净化工艺、UHDE-ICI-AMV 工艺和 Topsoe 工艺。

与上述 4 种代表性低能耗工艺同期开发成功的工艺还包括:

(1) 以换热式转化工艺为核心的 ICI 公司 LCA 工艺、俄罗斯 GIAP 公司的 Tandem 工艺、Kellogg 公司的 KRES 工艺、Uhde 公司的 CAR 工艺;

(2) 基于“一段蒸汽转化 + 等温变换 + PSA”制氢工艺单元和“低温制氮”工艺单元, 再加上高效氨合成工艺单元等成熟技术结合而成的德国 Linde 公司 LAC 工艺;

(3) 以“钨基催化剂”为核心的 Kellogg 公司的 KAPP 工艺。

低能耗制氨工艺技术主要以节能降耗为目的, 立足于改进和发展工艺单元技术, 其主要技术进展包括:

(1) 温和转化。一段转化炉采用低水碳比、低出口温度、较高的出口 CH_4 含量操作, 将负荷转移至二段转化炉。同时二段转化炉引入过量空气, 以提高转化系统能力;

(2) 燃气轮机。使用燃气轮机驱动空气压缩机, 并与一段转化炉紧密结合;

(3) 低热耗脱碳。采用低热耗 Benfield 或 a-MDEA 脱碳, 以降低能量消耗;

(4) 深冷净化。Braun 公司采用深冷净化, 在合成气进入氨合成回路之前脱除其中的 CH_4 和部分 Ar, 并调节合成气中 H_2 与 N_2 摩尔比为 3:1; Uhde-ICI-AMV 采用深冷净化;

(5) 效率更高的合成回路。采用新型氨合成塔和低压高活性催化剂, 以提高氨合成转化率、降低合成压力、减小回路压降、合理利用能量。Kellogg 公司采用卧式径向合成塔和小颗粒、高活性催化剂; Uhde 公司和 Topsoe 公司均采用了立式径向流动合成塔和小颗粒、高活性催化剂。

(二) 以部分氧化工艺为核心的重油或煤气化

1. 重油气化

以部分氧化工艺为核心的重油气化技术, 主要有 Shell 和 Texaco 两家公司的技术。自 1956 年开发出第一台渣油气化炉至今, 世界上先后建成了 140 多套装置, 用于合成氨、甲醇、纯氢和羰基合成等。由于国外以重油为原料的合成氨装置所占比例很小, 且近年来受到石油危机和洁净煤气化技术的挑战, 竞争力较差, 其技术进展不大。主要的进展包括:

(1) 结构多样化、气化压力提高、设备大型化;

(2) 改进气化炉烧嘴, 以降低氧/油比、蒸汽/油比, 从而降低氧耗、汽耗, 改善经济性;

(3) 改进雾化喷嘴的结构和材质, 以适应石油深加工带来的重油重度加重的问题;

(4) 炭黑回收部分开路, 以适应石油深加工带来的重油原料中重金属含量升高的问题。

2. 煤气化

20 世纪 80 年代初到 90 年代末, 煤气化技术再度引起人们重视, 对洁净煤气化技术进行了大量的开发研究, 取得了重大的进展, 开发出众多的煤气化技术, 包括: 以 Texaco 公司和 Destec 公司为代表的水煤浆气化、以 Shell 公司和德国 Prenflo 公司为代表的粉煤气化、

以 Lurgi 公司为代表的固定床煤气化等。并率先在 IGCC 领域进行了示范性大型化商业化装置的运转, Texaco 工艺和 Lurgi 工艺在合成氨生产中也得以应用, 并取得了良好的效果。

(三) 传统型制氨装置的节能增产改造

以节能降耗为目的的技术开发成果, 在传统型合成氨装置的节能改造和增产改造中也得到了广泛的应用; 同时针对传统型合成氨装置, 也开发出了许多新的节能和增产技术。在 20 世纪 80 年代中期到 90 年代中期, 传统型合成氨装置大多进行了两轮技术改造, 基本实现了节能增产的目标, 技术水平大大提高, 缩小了与低能耗制氨工艺的差距。

1. 第一轮改造

主要采用节能降耗新技术, 改造后, 传统天然气合成氨装置每吨氨的能耗由 41.87GJ 降至 35.7GJ 左右, 传统轻油合成氨装置每吨氨的能耗下降为 37.16GJ。其采用的技术主要包括: 一段转化炉烟气余热回收预热燃烧空气; 增设转化炉蒸汽过热烧嘴; 脱碳改为低热 Benfield; 合成气压缩机前加氨冷器; 采用 Casale 或 Topsoe 轴径向内件对合成塔内件进行改造。

2. 第二轮改造

主要采用节能增产新技术, 将产量扩充至日产 1200t 以上, 传统天然气合成氨装置每吨氨能耗进一步降至 32.7GJ, 其采用的技术主要包括: 空气压缩机、合成气压缩机汽轮转子扩能增效; 一段转化炉管更新为大口径薄壁 HP50 管; 一段转化炉对流段空气预热器盘管改造; 二段转化炉更换新型烧嘴; 高温变换炉和低温变换炉安装内件, 成为轴径向炉; 增设小低变炉; 脱碳在四级闪蒸的基础上进一步改造。

三、装置单系列产量最大化

近十年来, 由于低能耗装置每吨氨能耗已经降至 28GJ 的水平, 接近了理论能耗数值 (22GJ), 节能降耗的余地已经很小 (预计合成氨装置每吨氨能耗将难以降低到 26GJ 以下), 而且即使能够降低, 其对装置的经济性也将很小。基于此, 为了进一步改善装置的经济性, 技术专利商均开始转向以实现单系列合成氨装置产量最大化为首要目标的研究开发。与此同时, 在高油价背景下, 用煤等劣质原料制氨重新受到重视, 以 Texaco 水煤浆气化和 Shell 粉煤气化为代表的煤气化技术在改造和新建装置中得到了使用。

(一) 装置单系列产量最大化

世界级合成氨装置的规模越来越大, 以利用较大的产量带来规模经济效益。20 世纪 80 年代投产的世界级合成氨装置的平均产量为 1120t/d, 而最近投产的世界级合成氨装置的产量大多已接近 2000t/d, 且主要按照现有技术进行放大。迄今为止, Uhde 公司已经推出了日产 3300t 合成氨技术, KBR、Topsoe、Lurgi 公司均推出了日产 2000t 合成氨技术。

1. Uhde 技术

(1) 加氢脱硫原料气在脱硫工段对加氢反应器和脱硫反应器的尺寸没有限制, 很容易增加气体流量。必要时可以安装 2 台脱硫反应器, 从而允许装置运行时更换反应器中的氧化锌。

(2) 工艺实践证明: 离心式压缩机和整体齿轮式离心压缩机适用于产量高达 3000t/d 的装置。

(3) 开发出具有内部绝热冷气出口管的顶烧式一段转化炉, 易于应用任何产能的装置, 而不需改变其基本结构。两台最大的一段转化炉为甲醇生产合成气装置, 分别装有 630 根和 920 根管子。3000t/d 合成氨装置所用的一段转化炉采用最新设计和材料, 仅装有 460 根管子。