

TIANRANQI LIYONG XINJISHU

广州市科学技术协会

广州市南山自然科学学术交流基金会 资助出版

广州市合力科普基金会

天然气利用 新技术

樊栓狮 徐文东 解东来 编著



化学工业出版社

TIANRANQI LIYONG XINJISHU

广州市科学技术协会
广州市南山自然科学学术交流基金会 资助出版
广州市合力科普基金会

天然气利用 新技术

樊栓狮 徐文东 解东来 编著



化学工业出版社

· 北京 ·

石油是 20 世纪全球工业发展的主要能源，从 20 世纪下半叶起，天然气在世界能源消费构成中的比重不断上升。随着世界范围内石油资源的严重短缺，以天然气代替石油是当今世界许多国家调整能源结构、减少污染的一大趋势。作为石油的替代能源，天然气更加清洁，而且世界天然气储量丰富，后备资源充足。国际上认为 21 世纪天然气在能源消费中的比例应达到 33% 以上。目前，发达国家已经达到 26%，而我国只有 3% 左右。“天然气经济效应”将推动我国的能源、环保产业向一个崭新的方向发展。

工业企业领域是天然气消费的主要领域，也是天然气消费的大用户。有数据表明，发达国家在天然气能源使用方面，民用不超过 30%，工业用可达到 70%。近年来，各工业发达国家和各大化学公司都积极开发与研究天然气利用新技术。

笔者自 1996 年开始研究天然气利用技术以来，先后受到中国石油科技中青年创新基金项目，中国科学院院长基金及重点项目，国家自然科学基金，国家“863”、“973”项目以及广东省及中海油等多个项目的资助。本书以笔者承担的这些科研项目为基础，结合国内外研究现状，系统而严谨地论述了天然气利用的各项新技术。

本书由六大部分组成，共分 10 章。第一部分化工篇，由 4 章组成。第 1 章介绍了传统天然气化工——合成氨、制甲醇、制烯烃和炔烃、制炭黑以及甲烷氯化物等技术的国内外现状、生产方法，并对其技术经济性进行了分析。第 2 章和第 3 章将天然气和石油化工、煤化工结合，介绍了天然气制合成油、合成气的基本原理、工艺及发展前景。第 4 章对天然气制氢技术进行了叙述，包括天然气重整制氢、裂解制氢、现场制氢，以及其他天然气制氢的新技术。第二部分能源篇（第 5 章），主要介绍了天然气发电技术，综述了世界天然气发电的现状，在介绍天然气发电的技术原理和特点基础上探讨了联合循环发电，并分析了天然气发电的经济性和环境效应。第三部分交通篇对天然气作为替代能源在运输业中的应用进行阐述，对不同类型的天然气（CNG、LNG、LPG、ANG、NGH）在车用（船用、飞机用）燃料的技术性、经济性上进行了比较，为今后天然气做替代燃料的应用打下基础。城市燃气篇中主要阐述了城市天然气的特点、规划及输配系统，分析了分布式能源的特点和分布式能源系统的设计原则，并通过实际项目说明。储运篇中通过对七种常规和非常规天然气储运方法原理、特点的介绍以及比较，对天然气储运技术的未来发展进行了展望，提出了各种天然气储运方面的技术壁垒。最后的节能篇重点探讨了天然气利用过程中的节能技术，比如天然气的冷能、压力能利用，以及与其他新能源联合使用技术。

本书涉及天然气利用技术的方方面面。虽然开展天然气利用技术的研究已有较长的时间，也有些成熟技术。但天然气作为一种能源，具有极大的开发潜力和很好的应用前景，目前很多技术尚没有具体的工业应用实例。由于我国西部和海洋的天然气储量非常丰富，开发天然气利用的新技术对我国宏观能源决策有着重要而迫切的现实意义。

本书在编著过程中，考虑到知识的系统性而引用了相关的文献内容，在此对被引文献的作者表示感谢。

编著者
2012 年 1 月

化 工 篇

1 天然气化工	2		
1.1 天然气制合成氨	2	1.4.1 概述	56
1.1.1 概述	2	1.4.2 炭黑的分类	56
1.1.2 天然气制氨的工艺原理	4	1.4.3 天然气制炭黑的生产	
1.1.3 不同原料合成氨的经济		方法	57
比较	26	1.4.4 国内外现状	61
1.2 天然气制甲醇	27	1.5 天然气制甲烷氯化物	64
1.2.1 概述	27	1.5.1 概述	64
1.2.2 天然气制甲醇现状和技术		1.5.2 甲烷氯化生产工艺	64
发展趋势	29	1.6 天然气提氦气	68
1.2.3 天然气制甲醇工艺流程及		1.6.1 概述	68
特点	33	1.6.2 深冷分离法提氦工艺	69
1.3 天然气制乙炔及乙烯	40	1.6.3 膜分离法天然气提氦	70
1.3.1 天然气制乙炔	40	1.6.4 变压吸附法天然气提氦	71
1.3.2 天然气制烯烃	48	参考文献	71
1.4 天然气制炭黑	56		
2 天然气与石油化工	74		
2.1 天然气与石油	74	原理	75
2.2 石油化工中的天然气	74	2.3.3 主要工艺	75
2.3 天然气制合成油	74	2.3.4 F-T 合成油工艺技术	76
2.3.1 天然气制合成油的发展历史		2.3.5 技术经济分析	78
与现状	74	2.3.6 市场及发展前景	79
2.3.2 天然气制合成油的基本		参考文献	79
原理	75		
3 天然气和煤化工	80	成气	81
3.1 天然气与煤	80	3.3.3 天然气部分氧化制合	
3.2 煤化工中的天然气	80	成气	82
3.3 天然气制合成气	81	参考文献	83
3.3.1 概述	81		
3.3.2 天然气蒸汽转化制合			
4 天然气制氢新技术	84		
4.1 天然气制氢技术原理	84	4.2 氢气提纯技术	86
4.1.1 天然气蒸汽重整制氢	84	4.2.1 变压吸附	86
4.1.2 天然气部分氧化制氢	85	4.2.2 高分子膜分离	87
4.1.3 天然气自热催化重整		4.2.3 钯膜分离	87
制氢	86	4.2.4 化学法脱除 CO	88
4.1.4 天然气裂解制氢	86	4.3 传统制氢反应器的缺陷及新	

技术	88	4.5 天然气制氢反应器的模拟	96
4.4 新型天然气制氢反应器	89	4.6 新反应器研发中的冷态模型实验 及放大	99
4.4.1 固定床膜反应器	89	4.6.1 简介	99
4.4.2 CO ₂ 吸附鼓泡床反应器	91	4.6.2 举例: Grace 等的内循环流化床 膜反应器冷态模型研究	99
4.4.3 鼓泡床膜反应器	92	参考文献	101
4.4.4 循环流化床膜反应器	94		
4.4.5 微通道反应器	96		

能 源 篇

5 天然气发电	106	经验	119
5.1 世界天然气发电现状	106	5.4.2 日本和韩国天然气发电的 经验	120
5.1.1 世界不同地区天然气发电 现状	106	5.4.3 南美地区天然气发电的 经验	120
5.1.2 中国天然气发电情况	108	5.4.4 中国天然气发电的经验和 教训	121
5.1.3 国外利用天然气发电 情况	109	5.5 热电联供和冷热电三联供	122
5.2 天然气发电技术原理与特点	110	5.5.1 热电联供	122
5.2.1 天然气发电流程	110	5.5.2 冷热电三联供系统组成	123
5.2.2 天然气发电的特点	110	5.5.3 冷热电三联供系统类型	123
5.2.3 天然气发电原理及形式	112	5.5.4 广州大学城冷热电三联供 项目	125
5.3 天然气发电经济性分析	115	5.6 液化天然气 (LNG) 联合循环发 电系统	126
5.3.1 天然气价格的影响	115	参考文献	127
5.3.2 年运行时间的影响	116		
5.3.3 年平均热效率的影响	116		
5.4 国外天然气发电经验及对中国的 启示	119		
5.4.1 欧美国家天然气发电			

交 通 篇

6 天然气在交通运输业中的应用	130	6.3.2 天然气汽车改装	142
6.1 天然气燃料	131	6.3.3 天然气汽车安全性	143
6.1.1 天然气理化性质	131	6.4 天然气汽车效益分析	145
6.1.2 天然气燃烧特性和辛 烷值	133	6.4.1 环境效益分析	145
6.2 天然气燃料分类	134	6.4.2 天然气汽车经济性分析	150
6.2.1 CNG	134	6.5 天然气汽车的政策性	154
6.2.2 LNG	135	6.6 天然气轮船	157
6.2.3 LPG	137	6.6.1 LNG 贸易形势	157
6.2.4 ANG	138	6.6.2 LNG 船建造	160
6.2.5 NGH	139	6.6.3 LNG 船的动力	161
6.3 天然气汽车	140	6.7 天然气飞机	163
6.3.1 天然气汽车动力装置发展 状况	140	参考文献	163

城市燃气篇

7 城市燃气	166		
7.1 城市居民天然气	166	7.3 新用途	196
7.1.1 城市燃气现状	166	7.3.1 地板采暖系统	197
7.1.2 城市天然气应用及规划	173	7.3.2 燃气干衣机	198
7.1.3 城市民用天然气的特点及 经济性分析	175	7.3.3 燃气空调	198
7.1.4 城市民用天然气输配 系统	178	7.3.4 燃气热泵	200
7.2 天然气分布式能源系统	182	7.3.5 燃气烘烤	201
7.2.1 分布式能源系统概述	182	7.3.6 燃气煮饭煲	202
7.2.2 分布式能源系统特点	182	7.3.7 燃料电池	202
7.2.3 分布式能源系统设计 原则	185	7.3.8 天然气制氢——加氢站 建设	207
7.2.4 成功案例	187	7.3.9 分布式冷热电联供系统	207
		7.3.10 千瓦级热电联产系统	210
		参考文献	211

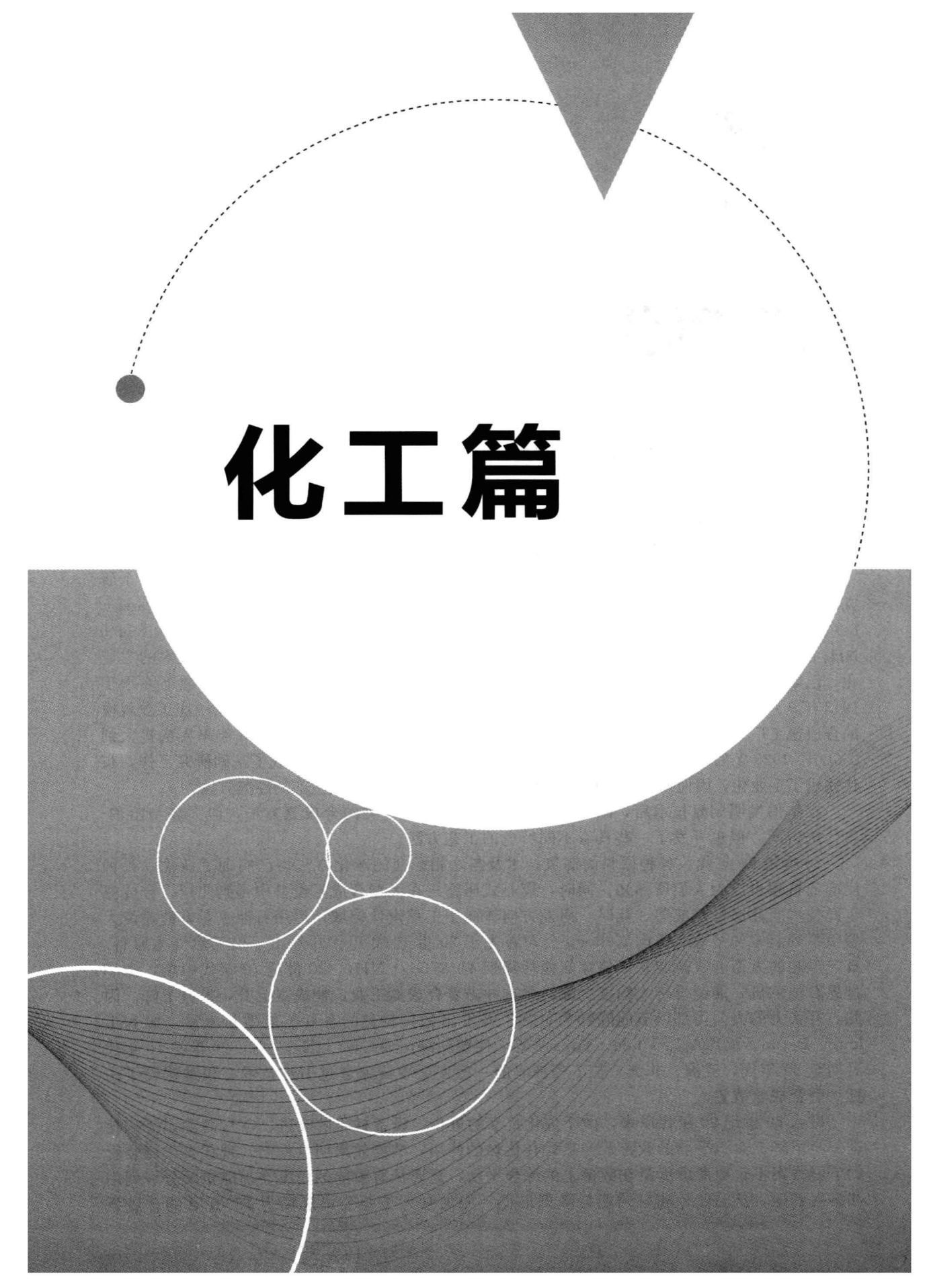
储 运 篇

8 天然气的储运	214		
8.1 概述	214	8.5.4 ANG 技术应用	248
8.2 天然气管道输送	214	8.6 天然气水合物储运	248
8.2.1 天然气长输管道的特点与 气质指标	215	8.6.1 NGH 储运基本原理和技术 路线	249
8.2.2 输气管道工艺及储气能力	217	8.6.2 NGH 生产/储运/分解过程及 设备	256
8.3 液化天然气储运	222	8.6.3 NGH 储运过程中的温压 选择	263
8.3.1 LNG 工厂和装置类型	222	8.6.4 经济分析与评价	265
8.3.2 LNG 生产工艺	223	8.7 液化石油气储运	267
8.3.3 LNG 储存	226	8.7.1 LPG 特点和组成	268
8.3.4 LNG 运输	228	8.7.2 LPG 储存	268
8.3.5 LNG 冷量利用	229	8.7.3 LPG 利用	270
8.4 压缩天然气储运	230	8.8 天然气储气库	274
8.4.1 压缩天然气 (CNG) 的特点 和气质指标	230	8.8.1 地下储气库的功能及 类型	274
8.4.2 城镇 CNG 供应系统构成	231	8.8.2 地下储气库的地质要求	275
8.4.3 CNG 供应系统的经济 配置	232	8.8.3 地下储气库的基本参数	276
8.4.4 CNG 加压供气工艺	233	8.8.4 地下储气库设施	277
8.4.5 CNG 储运装置	238	8.8.5 地下储气库建设投资及运行 费用	279
8.5 吸附储存天然气	241	参考文献	279
8.5.1 ANG 技术的原理与特点	241		
8.5.2 吸附剂	242		
8.5.3 ANG 储罐	246		

节 能 篇

9 天然气利用过程中的节能	282
9.1 天然气冷能利用技术及研究	282
9.1.1 LNG冷能利用概况	282
9.1.2 LNG冷能单元利用技术	283
9.1.3 LNG冷能集成利用工艺	293
9.2 天然气压力能利用技术及研究	300
9.2.1 天然气压力能潜能分析	300
9.2.2 天然气压力能利用工艺介绍	301
9.2.3 压力能回收的主要设备	306
9.3 天然气冷热电三联供技术及研究	309
9.3.1 冷热电三联供技术原理及特点	310
9.3.2 冷热电三联供系统的主要组成	311
9.3.3 典型的冷热电三联供系统介绍	316
9.3.4 冷热电三联供系统优缺点分析	321
9.3.5 国内外冷热电三联供发展状况	325
参考文献	326
10 天然气与新能源	328
10.1 太阳能	328
10.1.1 太阳能利用概述	328
10.1.2 太阳能重整天然气	329
10.1.3 太阳能热裂解天然气制氢和炭黑	329
10.1.4 电厂用天然气重整	333
10.1.5 太阳能与天然气混合加热或制热系统	334
10.2 风能	335
10.2.1 风能利用概述	335
10.2.2 风电-燃气轮机互补发电	337
10.2.3 目前中国风气互补发电项目进展	339
10.3 地热能	339
10.3.1 地热能简介	339
10.3.2 地热能的利用	340
10.4 生物质能	341
10.4.1 生物质能概述	341
10.4.2 生物质能的利用	342
10.4.3 生物质原料制备生物天然气	342
10.4.4 生物质天然气的优势	343
10.4.5 经济效益和社会效益分析	343
10.5 氢能	343
10.5.1 天然气制氢	344
10.5.2 氢气压缩天然气	344
参考文献	346

索 引



化工篇

1

天然气化工

1.1 天然气制合成氨

1.1.1 概述

1.1.1.1 全球合成氨（氮肥）工业发展历程

合成氨是生产尿素、硫酸铵、氯化铵、碳酸氢铵等化学肥料的基础原料。世界上第一个研究成功合成氨技术并付诸实施的是德国卡斯鲁荷技术大学（The Technical University of Karlsruhe）的哈伯（Fritz Haber）教授。哈伯教授进行了大量的试验研究，并建立了能力为 80g/h NH_3 的试验装置。这一进展引起了德国巴斯夫（BASF）公司的兴趣，为促成该技术的工业化，巴斯夫公司投入大量人力和物力进行工业开发，在布什（Carl Bosch）的带领下终于于 1913 年 9 月 9 日在德国路德维希港（Ludwigshafen）以北 3km 的 Oppau 建成了第一座工业规模的合成氨工厂。该厂初始生产能力为 30t/d，1915 年扩大到 120t/d，到 1916 年末再次扩大到 250t/d，1925 年的生产能力已达到 15×10^4 t/a。由于该工艺是由哈伯完成了基础研究工作，布什完成了工业化，因而该方法被称为“哈伯-布什法”，成为合成氨生产的经典方法^[1]。

在哈伯发明制氨技术后，欧美各国相继开发了很多种类的合成氨方法，但大多与哈伯-布什法雷同。但也开发了一些具有不同特色的工艺方法。

20 世纪 60 年代，各种原料的制氢技术及与之相配套的净化方法均已实现工业化，各种反应的机理也已为人们所熟知。同时，离心式压缩机在大型合成氨设备中得到使用，合成氨生产技术至此已日趋成熟。此时，研发方向转向了工程设计领域，运用石油工业方面建设大型单系列装置的经验，美国 Kellogg 公司首先于 20 世纪 60 年代开发出了以天然气为原料、日产千吨的大型合成氨装置，使吨氨能耗降到 41.87GJ/t NH_3 。20 世纪 70 年代中期，由于世界石油危机，能源价格大幅度上涨，严重冲击着合成氨工业，使成本上升，效益下降。因此，有实力的大公司都以节能降耗为目标，开发出各具特色的各种节能型新流程，如 Kellogg、Braun、ICILAC、Uhde、Tøpsoe 等，使能耗降至 30GJ/t NH_3 左右。20 世纪 70 年代后期至 80 年代，亚洲、非洲、拉丁美洲等的一些发展中同家通过引进技术，相继建设了一批大型合成氨装置。

进入 20 世纪 90 年代以来，由于催化技术的进步、设备材质的改进、 CO_2 脱除系统能耗进一步下降、蒸汽平衡的改善及换热式转化炉的使用，节能效果明显提高。现代合成氨装置的节能方案不仅要考虑能量在数量上的综合平衡，更要从有效能的角度突出能量的分级利用和多次利用，从而使每吨氨的能耗降到最低。如加拿大工业公司规模为 1250t/d 的合成氨

厂, 采用 Uhde-ICI-AMV 节能型工艺, 吨氨能耗可降到 27.1GJ/t NH₃, 表 1-1 给出了不同时期合成氨工艺的能耗情况。

表 1-1 不同时期合成氨工艺能耗^[1]

年代	装置规模/(t/d)	能耗/(GJ/t NH ₃)	典型工艺
1939	<100	78.7	焦炭为原料的 NEC 工艺
1946~1955	150	58.6	常压天然气转化
1956~1963	300	50.2	ICI 加压蒸汽转化
1964~1975	600~1500	41.0	Kellogg 标准工艺
1976~1982	1000~1500	38.5	Kellogg 改良工艺
1986~2000	1000~1500	27.1	KAAP
2000~现在	1000~1850	26.4	KAAP plus

世界合成氨工业所用原料主要是天然气和油田气。20 世纪 80 年代以来, 世界合成氨工业原料路线基本上是稳定的, 天然气制氨比例缓慢上升。1990 年, 天然气制氨能力为 8460×10⁴t N, 占总能力的 72%, 到 2003 年已达到约 11400×10⁴t N, 大约占总生产能力的 84% 左右。

1.1.1.2 氨的性质和质量指标

氨在常温常压下是无色有强烈刺鼻催泪作用的有毒气体, 比空气轻。氨的主要性质列于表 1-2, 氨易溶于水而生成氨水溶液。在水中的溶解度随压力增加而增大, 随温度上升而减小。

表 1-2 氨的主要性质^[2~3]

项 目	数据	项 目	数据
相对分子质量	17.0312	临界压缩系数	0.242
摩尔体积(0℃, 101.3kPa)/(L/mol)	22.08	临界热导率/[kJ/(K·h·m)]	0.522
液体密度/(g/cm ³)		临界黏度/mPa·s	23.9×10 ⁻³
(0℃, 101.3kPa)	0.6386	标准生成焓(25℃, 气相)/(kJ/mol)	-45.72
(-33.4℃, 101.3kPa)	0.682	标准熵(25℃, 101.3kPa)/[J/(mol·K)]	192.731
气体密度/(g/L)		自由能/(kJ/mol)	-16.391
(0℃, 101.3kPa)	0.7714	低热值 LHV/(kJ/g)	18.577
(-33.4℃, 101.3kPa)	0.888	高热值 HHV/(kJ/g)	22.543
熔点(三相点)/℃	-77.71	电导率(-35℃)/(S/cm)	
熔融热(-77℃)/(kJ/kg)	332.3	纯品	1×10 ⁻¹¹
蒸汽压力(三相点)/kPa	6.077	工业品	3×10 ⁻⁵
沸点(101.3kPa)/℃	-33.43	着火点(DIN 51794 测定法)/℃	651
蒸发热(101.3kPa)/(kJ/kg)	1370	爆炸范围(NH ₃ 体积分数)/%	
临界压力/kPa	11.28	氨氧混合	15~79
临界温度/℃	132.4	氨空气混合	
临界密度/(g/cm ³)	0.235	(0℃, 101.3kPa)	16~27
临界体积/(cm ³ /g)	4.225	(100℃, 101.3kPa)	15.5~28

中国国家标准 GB 536—1988 规定合成无水液氨分为优等品、一级品、合格品三级。各级商品的质量应符合表 1-3 的要求。

表 1-3 中国液氨的规格 (GB 536—1988)

指标名称	质量指标		
	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/(mg/kg)	<5(重量法) <2(红外光谱法)	—	—
铁含量/(mg/kg)	<1	—	—

1.1.2 天然气制氨的工艺原理

1.1.2.1 天然气制氨的工艺步骤

以天然气为原料生产氨的工艺步骤示于图 1-1。

从图 1-1 可见，天然气精脱硫后经蒸汽转化、CO 变换、脱除 CO₂ 及甲烷化（脱除微量 CO_x），压入氨合成塔，分离后循环，弛放少量气体。不少装置还回收弛放气中的氢气。

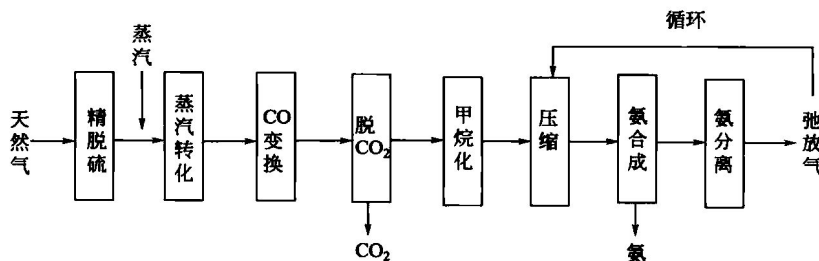


图 1-1 天然气制氨的工艺步骤^[4]

也有一些合成氨工艺在图 1-1 的基础上有所变化。

(1) 天然气精脱硫^[5~8]

天然气在进入转化工序之前，需将天然气中的硫化物脱除至 0.5×10^{-6} ，甚至 0.1×10^{-6} 。天然气的精脱硫可采用氧化锌法（中温脱除法）或加氢转化串接氧化锌法。

① 中温氧化锌精脱硫 氧化锌脱硫剂以氧化锌为主体，常加有助剂如氧化镁或氧化铜等，并用矾土水泥等黏结剂制成。它可将天然气的总硫含量（包括 H₂S、COS、CS₂ 及硫醇）降至 0.3×10^{-6} 以下，甚至达到 0.1×10^{-6} 以下，硫容可达其质量的 25% 左右。

虽然氧化锌脱硫在更高的温度下用氧氧化可获得再生，但因其硫容高、使用寿命长，故并不再生。

② 加氢转化串接氧化锌精脱硫 当气流中含有噻吩及硫醚之类与氧化锌难以反应的组分时，需先将它们加氢转化为 H₂S，再以氧化锌脱除剂除去之。通常使用的加氢转化催化剂为钴铜系催化剂，是将氧化钴及氧化钼载于活性氧化铝上制成，也可使用铁钼及镍钢催化剂。

(2) 天然气转化制合成气^[9~12]

天然气转化制合成气是整个合成氨装置的关键工序，其投资占到整个装置的 50% 以上，而且转化工序的能耗在总能耗中也处于决定性的地位。

转化工序通常包含两段，第一段为蒸汽转化，第二段为配入适量空气，提供合成氨所需的氮以及使氧与一段未转化的甲烷发生不完全燃烧，形成高温，供残余甲烷进一步转化。

就热力学平衡而言，天然气的蒸汽转化反应宜在低压下进行，升高压力对转化不利。但事实上，转化仍选择在较高压力下进行，目的是降低整个装置的能耗、缩小装置尺寸和提高催化剂床层的给热系数。压力的升高需以提高温度来弥补对转化率的不利影响。

要使反应后的合成气中的残余 CH₄ 含量达到 0.3%，温度需达到 1000℃。作为一个吸热反应，所需反应热通过炉管传递，要达到如此高的温度，炉管材质受蠕变强度限制，无法解决。为此安排两段反应，第一段反应温度为 790~820℃，此时炉管管壁温度为 900~

920℃；第二段补入适量空气，使 CH_4 发生不完全燃烧反应，白热至 1200℃，可提供进一步蒸汽转化所需的热量。

在转化过程中使用的水碳比（水蒸气与甲烷的质量比）应超过化学计量要求，这不仅是为了加速反应及降低平衡 CH_4 含量，更主要的是为了防止产生析碳反应。然而，高的水碳比会使装置的能耗增加，为此需改进催化剂的抗析碳性能以降低水碳比。

(3) 合成气中 CO 的变换

CO 变换工序是 CO 与水反应，生成 CO_2 和 H_2 。由于 CO 变换为放热反应，低温有利于反应的平衡，故多数工艺采用高温变换串低温变换的流程；前者用以加快反应，后者用以保证达到足够的 CO 变换率。此外，也有的工艺采用一段等温变换的流程。

在 CO 变换过程中，压力对其平衡无影响，但加压可增加反应速率从而可提高空速运行；较低的温度有利于平衡但不利于反应速率。增加水气比对变换反应是有利的，但这将导致能耗上升。

(4) 合成气体中 CO_2 的脱除^[11~13]

天然气蒸汽转化所得合成气 CO_2 浓度约 18%，以吨氨计需脱除的 CO_2 量约为 635 m^3 ，大大低于以重油或煤为原料时的 CO_2 量。

常用的脱 CO_2 方法有化学吸收法和物理吸收法。物理吸收法能耗低，但净化度与压力相关，很难满足合成氨的工艺要求。化学吸收法中，净化度与压力关系不大，特别适用于 CO_2 分压不高而净化度要求甚高的场合，因而在合成氨中应用广泛。表 1-4 列出了合成氨生产中应用的几种化学吸收法的净化结果和能耗对比。其中，Benfield 法和 MDEA 法是天然气制氨中应用最广的方法，而 MEA 法已很少被采用。

表 1-4 几种脱 CO_2 工艺比较

工艺名称		吸收剂	净化气 CO_2 含量/(mL/m^3)	相对能耗/%
醇氨法	MEA	20%单乙醇胺水溶液	<50	100
	缓蚀性 MEA	20%单乙醇胺水溶液+胺类缓蚀剂	<50	45~65
	MDEA	40%甲基乙二醇胺水溶液	<50	28~32
热钾碱法	Benfield	25%~30% K_2CO_3 水溶液+DEA 等	500~1000	30~34
	G-V	K_2CO_3 水溶液+ As_2O_3 +甘氨酸	500~1000	<50
	Catacarb	25%~30% K_2CO_3 水溶液+添加剂	500~1000	<50

① 热碳酸钾溶液法 此法简称热钾碱法或钾碱法。出于 K_2CO_3 溶液吸收 CO_2 速率慢，净化度较低并腐蚀性大等问题，出现各种改良热钾碱法，都是采取加活化剂到碳酸钾溶液中而形成各自的专利和方法。如表 1-5 所示。

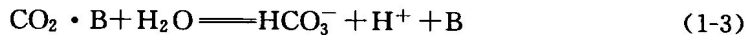
表 1-5 各种改良热钾碱法

方法名称	活化剂	专利者
Benfield	二乙醇胺	美国 UOP
G-V	氧化砷和氨基酸	意大利 Giammarco
Catacarb	烷基醇胺的硼酸盐	美国 Eickmeyer
Carsol 法	烷基醇胺	比利时 Carbochim
Flexsorb 法	空间位阻胺	美国 Exxon
复合催化剂热钾碱溶液法	多种活化剂	中国南京化学工业(集团)公司研究院
SCC-A 法	二亚乙基三胺	中国四川化工总厂

碳酸钾溶液吸收 CO₂ 的总反应为:

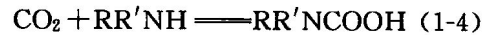


加入活化剂 (B) 后的碳酸钾溶液吸收 CO₂ 的机理可用下式表示:



可见吸收 CO₂ 的过程由两步构成: 首先是溶解的 CO₂ 与活化剂生成中间化合物 CO₂ · B, 第二步是中间化合物水解生成 HCO₃⁻ 并释放出活化剂, 重新利用。

对于有机胺活化剂, 其反应可写成:



碳酸钾溶液也能将原料气中的 COS、CS₂ 水解为 H₂S 和 CO₂ 而吸收, 因而也具有脱硫净化功能。

如图 1-2 所示, 大型合成氨应用热钾碱法大都采用两段吸收两段再生流程并将吸收和再生分别组合进两个塔内。由于 CO₂ 的脱除负荷主要分配在半贫液吸收段, 而贫液吸收段主要起净化作用, 因而吸收塔设计成下大上小形状。

下面简要介绍几种热钾碱法。

a. Benfield 法 美国 UOP 公司的 Benfield 法是天然气制氨中应用最广的脱除 CO₂

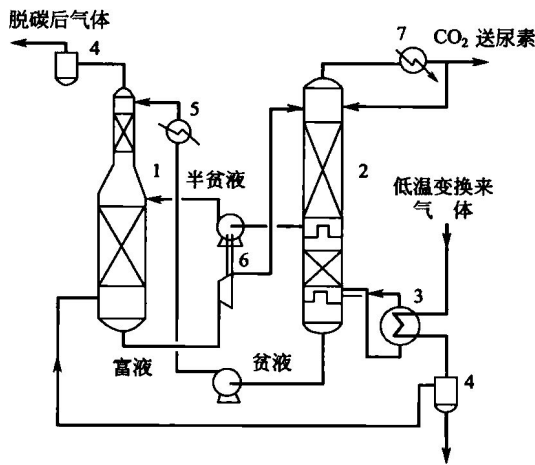


图 1-2 合成气脱 CO₂ 装置工艺流程

1—吸收塔; 2—再生塔; 3—再沸器; 4—分离器;
5—换热器; 6—水力透平; 7—冷凝器

方法, 全球已有数百套装置应用, 其典型操作条件示于表 1-6。

表 1-6 Benfield 法典型操作条件

溶液组分/%			转化度 ^① /%			CO ₂ 浓度/%		压力/MPa		温度/℃		
总碱度	DEA	V ₂ O ₅	贫液	半贫液	富液	进料气	净化气	吸收	再生	贫液	半贫液	富液
27~30	3	0.5~1	25~30	40~42	75~73	18	0.1	2.8	0.06	70~75	110~115	115~120

① K₂CO₃ 转化为 KHCO₃ 的程度。

b. 国内开发的热钾碱法 已在工业上应用的有南京化学工业公司研究院在 20 世纪 80 年代开发的复合催化热钾碱法和四川化学集团有限公司在 20 世纪 70 年代开发的 SCC-A 法^[14]。

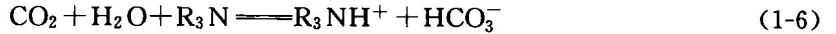
复合催化热碱法的吸收剂中的活化剂由几种物质组成, 其中一种有机胺与 CO₂ 有很高的分子反应速率常数, 以很高速率吸收 CO₂ 生成氨基甲酸酯。而活化剂中另一种组分则可加快氨基甲酸酯的分解和水解, 放出游离胺再用于吸收过程。这样就加快了吸收液吸收和解吸 CO₂ 的速率。该法的典型操作条件示于表 1-7。工业运行表明其能耗和消耗与低能耗 Benfield 法相当。吸收液不起泡, 操作稳定。

表 1-7 复合催化热钾碱法典型操作条件

溶液组成			压力/MPa		温度/℃			CO ₂ 浓度/%	
K ₂ CO ₃	活化剂	V ₂ O ₅	吸收	再生	贫液	半贫液	再生	进料气	净化气
25%~30%	30g/L	7g/L	1.2~2.8	0.05	75	103	113	18~32	<0.1

SCC-A 法用二亚乙基三胺 (DETA) 为活化剂, 工业运行表明, 操作稳定, 净化度可达 CO₂ 小于 0.1%, 吸收剂负荷在 18~23m³ (CO₂) /m³ 范围 (标准状态)。

② 活化 MDEA 法 甲基二乙醇胺 (MDEA) 是一种选择性吸收天然气中 H₂S 的溶剂。1970 年德国 BASF 公司在 MDEA 水溶液中加入活化剂以加快其吸收 CO₂ 的速度, 开发出活化 MDEA 脱除气体中 CO₂ 的方法。以后又使配方系列化以适应不同的工况。到 20 世纪 90 年代, 活化 MDEA 法脱碳装置已超过 90 套, 并有进一步增多的趋势。脱 CO₂ 的化学反应为:



MDEA 与 CO₂ 之间并不生成稳定的氨基甲酸盐, 生成不稳定的碳酸氢盐, 因而容易再生。活化剂通常是哌嗪 (对二氮己环, NHC₂H₄NHC₂H₄), 加量约 3%。

溶液无毒, 设备无腐蚀, 溶液有多种再生方案, 用于合成氨装置脱 CO₂ 时通常使用压力下闪蒸加蒸汽汽提的流程, 典型工艺参数示于表 1-8。

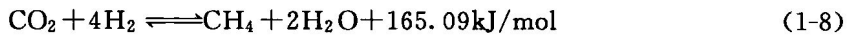
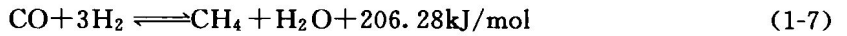
表 1-8 活化 MDEA 法工艺参数

溶液组成/%		再生热 (kJ/m ³)	吸收温度/℃			CO ₂ 回收率 /%	CO ₂ 纯度 /%
MDEA	哌嗪		气入塔	塔上部	塔下部		
30~40	3	2280	75	53.5	66.5	99~100	99.70

(5) 甲烷化^[15~18]

甲烷化是除去合成气中 CO 和 CO₂ 的最后工序, 使其转化为 CH₄。为了减少氢的消耗, 有些大型装置在脱除 CO₂ 前增设一道选择催化氧化工序, 将 CO 转化为 CO₂, CO 浓度可降低至 1~2mL/m³。

① 甲烷化反应机理 甲烷化反应如下:



甲烷化反应平衡常数示于表 1-9。

表 1-9 甲烷化反应的平衡常数

温度/℃	220	260	300	360	400	460	500
K ₍₁₋₇₎	2.3473×10 ¹⁰	4.5626×10 ⁸	1.5161×10 ⁷	2.0004×10 ⁵	1.6862×10 ⁴	6.7099×10 ²	1.0219×10 ²
K ₍₁₋₈₎	1.5589×10 ⁸	6.2706×10 ⁶	3.8747×10 ⁵	1.1094×10 ⁴	1.4442×10 ³	1.0023×10 ²	20.997

从表 1-9 可见, 甲烷化为放热反应, 低温对平衡有利, 但温度低于 200℃ 时, CO 与催化剂上的 Ni 有生成 Ni(CO)₄ 的危险, 应予避免。

CO₂ 的甲烷化较 CO 难, 有实验证明 CO₂ 可能先转化为 CO 后再甲烷化。

② 甲烷化催化剂 甲烷化过程所用的催化剂都是载于 Al₂O₃ 上的金属 Ni。加有促进剂 MgO 或 Cr₂O₃ 等。市场上常见的催化剂均列在表 1-10 中。催化剂的外形和制备工艺不同, 性能上也有差异。在使用中, 硫、砷、氟等会使催化剂永久性中毒。还应控制进料的 (CO+CO₂) 浓度不得高于 0.7%, 防止催化剂过高的温升而缩短寿命。催化剂能承受短时低于 500℃ 的高温。此外, 还应防止带入 Benfield 溶液, 因其会堵塞微孔而使催化剂失活。

③ 甲烷化操作条件 甲烷化在催化剂使用初期温度可较低, 在 270~280℃, 后逐步升高, 典型工艺条件示于表 1-11。

表 1-10 甲烷化催化剂

型 号		J103H	J105	CJ106	ICI11-3	C13-4	PK-5
外观 外形尺寸/mm		黑色条 φ6×(5~8)	灰蓝片 φ5×(5~6)	灰黑球 φ5~8	片状 φ5.4×3.6	球状 φ5~8	环条 φ6
化学组分	Ni/%	12	≥21	>12	18	68~72	√
	Al ₂ O ₃ /%	余	24.0~30.5	75~80	√ ^①	0.1	
	MgO/%		10.5~14.5	1	√	CaO<4~6	
	ReO ₂ /%		7.5~10	2	CaO	27	
	烧失重/%		<28	<1	16~18		
制造工艺		浸渍	共沉淀	浸渍			
堆密度/(kg/L)		0.8~0.9	1.0~1.2	0.85~0.95	1.1	0.78±0.05	0.65~0.7
比表面积/(m ² /g)		130~137	~100	100~200			
孔容/(mL/g)		0.24~0.30	0.37	0.40~0.45			
机械强度/(N/cm)			≥180	150			
使用压力/MPa		0.1~5.0	0.1~3.0	0.5~5.0			
使用温度/℃		250~400	270~420	250~430	230~450	250~425	220~450
使用空速/h ⁻¹		6000~8000	6000~10000	3000~10000			
使用效果(CO ₂)							
入口/%		<0.7	<0.7	0.5~1.0			
出口/(mL/m ³)		<10	5~10	<10			

① 表示含有此组分。

表 1-11 甲烷化典型工艺条件

进料气(CO)/%		出口(CO+CO ₂) /10 ⁻⁶	温度/℃		压力/MPa	空速/h ⁻¹
CO	CO ₂		进料	出料		
0.5	0.2	≤5	270~315	319~364	2.9~3.0	4000~4500

(6) 合成气压缩

在天然气制氨过程中,合成气制备和净化、氨合成是在不同压力下操作的。原料天然气、空气或氧气、冷冻压缩中氨气均需用压缩机压缩至工艺要求的压力。因此,在合成氨生产中,气体压缩是十分重要的工序。

合成氨生产中用的压缩机有活塞式和离心式两类。中、小型制氨装置大都选用活塞式压缩机。大型氨厂的合成气和循环气压缩均采用离心式压缩机。其特性可参见相关专著^[19,20]。

合成氨装置大型化的发展与离心式压缩机的应用密切相关。1965年,美国 Kellogg 公司应用蒸汽透平驱动的离心式压缩机设计出 600t/d (NH₃) 单系列装置,将蒸汽转化压力提高至 2.8MPa。合成氨压力降至 15MPa,装置能耗大大下降。此后,离心式压缩机的技术进步逐渐达到如下水平:①单机规模能满足 1500t/d (NH₃) 以上需要;②出口压力可达 45MPa;③叶轮的圆周速度可达 350m/s;④转速可达 2.5×10⁴r/min。

表 1-12 列出了典型的 1000t/d (NH₃) 装置的压缩机的压力范围和功率。表 1-13 列出了其中离心式合成气压缩机的主要技术数据。

表 1-12 日产千吨氨厂的压缩机

压缩机名称	压力范围/MPa	功率/kW
天然气压缩机	0.7~4	约 1100
工艺空气压缩机	0~4	约 6300
合成气和循环气压缩机	2.7~15	约 15000
氨压缩机(冰机)	0~18	约 7800
合计		30200

表 1-13 日产千吨氨厂离心式合成气压缩机主要规格

项 目	低 压 缸	高 压 缸
入口压力/MPa	2.5	6.2
出口压力/MPa	6.3	15.2
入口温度/℃	35	8
出口温度/℃	171	—
入口气量(标准状态)/(m ³ /h)	121177	121177
循环气量(标准状态)/(m ³ /h)	—	556900
转速/(r/min)	10313	10313
叶轮数量/个	9	8
驱动方式	二级蒸汽透平	
功率/kW	15110	
高压透平/kW	12953	
低压透平/kW	2157	

应当指出,合成气水含量需降至小于 1mg/L 方可进入合成氨工序,常在合成气主压缩机的中间冷却器之后安排分子筛干燥器脱水。

(7) 氨的合成^[11,21,22]

① 反应热力学 N₂ 和 H₂ 生成 NH₃ 的化学反应如下:



这是一个放热可逆反应,反应过程的结果是体积缩小,加压有利于 NH₃ 生成。要在高温、高压下才能获得工业上可行的单程转化率。系统在这样的条件下已不能按理想气体来计算平衡常数。工程上,根据实验数据导出经验公式计算出的反应平衡常数如表 1-14 所示。

表 1-14 氨合成反应的平衡常数

温度/℃	压力/(kgf/cm ²)					
	10	50	100	300	600	1000
200	0.64880	0.69780	0.73680	0.91200	2.49300	10.35000
300	0.06238	0.06654	0.06966	0.08667	0.17330	0.51340
400	0.01282	0.01310	0.01379	0.01717	0.02761	0.06035
500	0.00378	0.00384	0.00409	0.00501	0.00646	0.00978
600	0.00152	0.00146	0.00153	0.00190	0.00200	0.00206
700	0.00071	0.00066	0.00070	0.00087	0.00085	0.00052

注: 1kgf/cm² = 98.07kPa。

利用平衡常数可求得在平衡条件下混合气中的氨平衡浓度。图 1-3 是在传统铁基催化剂体系中,氨平衡浓度随压力、温度和合成气组成变化的数据。

反应的热效应是压力和温度的函数,在工程应用的温度、压力范围内,反应表观热效应在 51.5~55.2MJ/kmol (NH₃) 范围内。

② 反应动力学 N₂ 和 H₂ 在铁基催化剂上生成 NH₃ 的反应是典型的多相催化过程。普遍认为氮在催化剂上的活性吸附是反应速率的控制步骤。1939 年推出的捷姆金-佩热夫动力学方程式获得了普遍认同,一直是合成氨反应塔设计的基础之一。这项动力学方程的主要

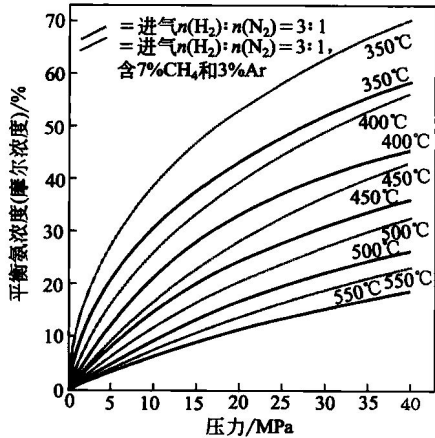


图 1-3 合成氨体系中氨的平衡浓度

假设条件为：氮在催化剂上的活性吸附是反应速率的控制步骤；而催化剂表面活性不均匀，氮的吸附遮盖程度为中等；气体为理想气体并且反应距平衡近。捷姆金-佩热夫方程的表达式：

$$v = K_1 p_{N_2} \left(\frac{p_{H_2}^3}{p_{NH_3}^2} \right)^\alpha - K_2 \left(\frac{p_{NH_3}^2}{p_{H_2}^3} \right)^\beta \quad (1-10)$$

式中， v 为过程瞬时总速率， $\text{kmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ； K_1 、 K_2 为合成及分解反应的速率常数， atm/h ($1 \text{atm} = 0.101325 \text{MPa}$)； p_{NH_3} 、 p_{H_2} 、 p_{N_2} 为氨、氢、氮组分的分压， atm ； α 、 β 为常数 ($\alpha + \beta = 1$)。

工程应用经验表明，该方程对空速和温度的变化是相当符合的，但对压力的变化，速率常数不能恒定。此后捷姆金等又对方程做了修正，可参见文献。

文献。

后来的动力学研究表明，在合成条件下反应器中气速大，外扩散对反应速率的影响可忽略不计，而内扩散的影响则很明显。由此而提出了催化剂的内表面利用率的概念，并提出多种计算方法，以期获得合成氨宏观动力学规律。

③ 工艺条件分析 从工艺原理看，氨的合成由三个工序组成工艺回路，如图 1-4 所示。

优化回路的工艺参数，是为了实现操作费用低、危险性小、设备寿命长和停工时间短的条件下生产出所需液氨产品。工艺参数优化也一直是合成氨工艺改进的目标之一。表 1-15 列出了氨合成回路主要参数对回路设计、操作和性能方面的影响，也是下面进行工艺条件分析的摘要。

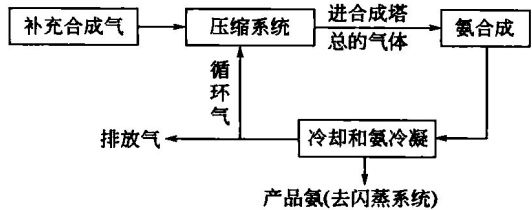


图 1-4 氨合成过程的示意流程图

表 1-15 操作参数对合成回路性能的影响

参 数	增 加	减 小
温 度	(1) 有利于反应速率 (2) 催化剂活性降低时升高温度 (3) 需加大气体循环量 (4) 促进氢与氨合成塔内件的腐蚀	(1) 平衡有利于提高氨浓度 (2) 氨分离器出气中氨含量降低，提高了单程合成率和产率
压 力	(1) 有利于提高氨平衡难度 (2) 允许提高空间速度操作 (3) 有利于产品氨的冷凝 (4) 增加了补充气压缩机的功率	(1) 单程合成率降低 (2) 需要加大循环量 (3) 需要低温冷冻系统 (4) 降低了总的压缩机功率
惰 性 气	(1) 减少了反应物的分压，使产量减少 (2) 单程合成率降低 (3) 氨平衡浓度减少 (4) 循环气量需加大 (5) 合成气排放损失少	(1) 氨合成率增加，由于回路中排放的气量大，使补充压缩机功率增加 (2) 补充气中惰性气含量低时，可减少排放气量 (3) 在一定产量下，允许在较低压力下操作
氢 氮 比	在补充气压缩机能力一定的情况下，补充气中氢氮比高则产量降低	(1) 降低比率可改善回路的性能 (2) 最适宜的比率在 2.5~3.0 之间
循 环 气 量	单程合成率降低，出气中氨含量降低，催化剂床层温度降低。由于通气量增大使产量增加(若合成塔在峰值下操作)	转化率增加