

胡杰 朱博超 王建明 编著

天然气 化工技术及利用



化学工业出版社
环境·能源出版中心

胡杰 朱博超 王建明 编著



天然气 化工技术及利用



化学工业出版社

环境·能源出版中心

· 北京 ·

图书在版编目 (CIP) 数据

天然气化工技术及利用/胡杰等编著. —北京: 化学工业出版社, 2006. 3

ISBN 7-5025-8327-0

I. 天… II. 胡… III. 天然气化工-技术 IV. TE64

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2006) 第 014228 号

天然气化工技术及利用

胡 杰 朱博超 王建明 编著

责任编辑: 郑宇印 戴燕红

责任校对: 陶燕华

封面设计: 史利平

*

化学工业出版社 出版发行
环境·能源出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

购书咨询: (010)64982530

(010)64918013

购书传真: (010)64982630

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京云浩印刷有限责任公司印刷

三河市前程装订厂装订

开本 720mm×1000mm 1/16 印张 16 字数 329 千字

2006 年 4 月第 1 版 2006 年 4 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-8327-0

定 价: 38.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

前言

天然气是世界三大支柱能源之一。高效、清洁、质优的特点使天然气在最近十五年中产量和需求增速均超过了石油和煤。有专家预测,到21世纪中叶,世界能源结构中天然气的消费比例将从目前的25%增加到40%。因此,包括中国在内的各国都把加快天然气的开发利用作为能源发展的一项重要战略决策。

天然气不仅是一种重要的能源,还是一种用途广泛的化工原料。世界天然气化工经过了一百多年的发展,已成为化学工业的重要组成部分。当前,国际上天然气综合利用研究的战略目标是:为21世纪能源和化工原料结构的转变做技术储备,开发的重点是通过天然气的直接或间接转化生产液态燃料、烯烃、芳烃和含氧有机化合物。在这种国际大环境下,发展天然气化工将成为石油化工的一个重要补充。

我国是一个天然气资源相对丰富的国家,据油气资源评价结果表明,我国天然气地质资源量为 $50 \times 10^{12} \text{ m}^3$,其中可采资源量为 $(10 \sim 14) \times 10^{12} \text{ m}^3$,占全球最终可采天然气资源量的 $1/23 \sim 1/33$ 。最近十年,我国加大了天然气的开发力度,天然气产量增长迅速,但天然气在能源消费结构中的比例只有3%左右,远低于25%的世界平均水平。随着国家对工业结构调整力度的加大和对环保要求的提高,我国会逐步提升天然气在能源消费中的比例,特别是随着一批横贯东西、遍布南北的天然气输气干线的建设,我国天然气利用的地域范围和方面必将大大拓宽,这为我国天然气化工技术带来了极好的发展机遇。

本书即是在此背景下,结合当前世界天然气化工发展现状与最新发展动态,以天然气(干气)的化工利用为主线,根据技术发展的不同阶段,选择最具代表性的八种天然气化工产品,从生产及技术改造、新技术的利用状况、研发中的新技术等角度对天然气制合成氨、甲醇、氢、乙炔、合成油、二甲醚、低碳烯烃、芳烃技术进行了全面的介绍,通过对世界和我国天然气化工的整体发展情况进行对比,最终从产业目标和技术建设两方面对我国在该领域的发展提出技术上和经济性上的条件或可能性。

本书对我国天然气行业制订技术发展规划、科研立项、技术引进和技术改造具有较高的实用价值,同时,对我国天然气化工的良性发展,实现天然气化工装置规模化、先进化,优化产品结构,开发新技术、新产品,择优建成各具特色大型天然气化工基地等都具有一定的指导意义。

李琰、牛承祥、朱庆云、周惠娟同志参与了本书部分章节的编写,本书在编撰过程中还得到了中国石油天然气股份有限公司有关部门的大力支持和指导,在此一并表示感谢。由于资料来源渠道较广,数据量较大,不妥之处在所难免,恳请读者批评指正。

胡杰

2005年12月

第一部分 导 论

第 1 章 概述	1
1.1 世界天然气发展状况	1
1.2 我国天然气发展状况	1
1.3 我国天然气化工利用现状	3
参考文献	6

第二部分 传统天然气化工技术及产品

第 2 章 天然气制合成氨	7
2.1 概述	7
2.2 天然气制合成氨的技术概况	12
2.3 天然气制合成氨生产技术应用及进展	20
2.4 天然气制合成氨技术开发新动向	38
2.5 我国天然气制合成氨研究开发、生产、消费现状	44
参考文献	46
第 3 章 天然气制甲醇	48
3.1 概述	48
3.2 天然气制甲醇的技术概况	54
3.3 天然气制甲醇生产技术应用及进展	61
3.4 天然气制甲醇研究开发新动向	88
3.5 我国天然气制甲醇技术状况	100
参考文献	108

第 4 章 以天然气为原料的其他传统产品	109
4.1 天然气制氢	109
4.2 天然气制乙炔	111
参考文献	112

第三部分 天然气化工利用新技术及产品

第 5 章 天然气制合成油	113
5.1 概述	113
5.2 天然气制合成油技术	116
5.3 世界天然气制合成油装置的总体发展概况	130
5.4 天然气制合成油技术研发情况	144
5.5 我国天然气制合成油研发状况及存在的差距	147
5.6 天然气制合成油成熟技术比较及其技术经济性	150
5.7 世界天然气制合成油发展的宏观环境分析	157
5.8 我国发展天然气制合成油的前景分析	162
参考文献	166
第 6 章 天然气制二甲醚	167
6.1 概述	167
6.2 二甲醚生产现状及市场前景	168
6.3 DME 生产技术现状及其进展	173
6.4 国内外 DME 项目的进展	185
6.5 天然气制 DME 的技术经济性分析	187
6.6 我国发展二甲醚的优劣势分析	189
参考文献	191
第 7 章 天然气经甲醇制烯烃	192
7.1 概述	192
7.2 典型的 MTO 工艺	192
7.3 MTO 工艺的最新进展	203
7.4 MTO 的技术经济评价	204

7.5 我国发展 MTO 的前景分析 206

参考文献 210

第四部分 研发中的天然气化工技术及产品

第 8 章 天然气氧化偶联制烯烃 211

8.1 概述 211

8.2 基本工艺 212

8.3 技术经济分析 218

8.4 天然气制烯烃的新技术 229

参考文献 230

第 9 章 天然气制芳烃 232

9.1 概述 232

9.2 天然气转化芳烃 233

9.3 甲烷无氧转化芳烃的技术研究 237

9.4 结论和建议 246

参考文献 247

第一部分

导论

第 1 章 概 述

天然气是一种以甲烷为主的低碳烃混合物，按组成可分为干气和湿气，一般将甲烷含量高于 90% 的天然气称为干气，低于 90% 的叫湿气。湿气中乙烷、丙烷、丁烷及 C_4 以上烃类占有一定数量。按其来源又可分为三类，即纯气井生产的气井气（干气）、凝析气井气（湿气）和油田伴生气。天然气的用途很广，既是一种优质、清洁的能源，又可作为很好的化工原料。2003 年，天然气占世界能源总消费量的 24.3%，预计到 2020 年将达到 45%~50%。发展天然气工业已逐步成为世界各国改善环境和维持经济可持续发展的最佳选择。本书中的天然气化工利用主要是指干气的化工利用。

1.1 世界天然气发展状况

地球上有着相当丰富的天然气资源。据美国油气杂志提供的数字显示，2003 年已探明的天然气储量为 $1.7214 \times 10^{14} \text{ m}^3$ 。

近 15 年，天然气在世界能源生产和消费中所占的比例不断提高，年产量一直保持在 $(2.1 \sim 2.5) \times 10^{12} \text{ m}^3$ ，已成为需求增长最快的能源。天然气的开发和利用已达到较高的水平，目前已占到一次能源消耗的 25%，预计到 21 世纪中叶还会增加到 40%。天然气的主要应用领域包括发电、工业、民用燃料和化工原料等，其中天然气化工在天然气总消费中占的比例只有 5%，但绝对数量不少，约 $1.0 \times 10^{11} \text{ m}^3$ ，主要用于生产合成氨和甲醇。

1.2 我国天然气发展状况

1.2.1 天然气储量、产量及分布

我国拥有较为丰富的天然气资源。据全国油气资源评价结果，我国天然气地质资源量达 $50 \times 10^{12} \text{ m}^3$ ，常规可采储量为 $(10 \sim 14) \times 10^{12} \text{ m}^3$ 。但总体上我国天然气的探明率仍然较低，目前仅有 20%，大大低于美国（76%）、前苏联（69%）、伊朗（61%）等国家。

最近 10 年，我国天然气产量增长迅速。自 1996 年产量首次突破 $200 \times 10^8 \text{ m}^3$ 大关之后，天然气产量进入了快速增长期，“九五”期间年均增幅达到 10%，2003 年

达到 $341 \times 10^8 \text{ m}^3$, 预计到 2007 年将达到 $700 \times 10^8 \text{ m}^3$ 。

在天然气资源的分布上, 依划分的行政区域和经济地理条件, 可分为东部区、中部区、西部区、南方区、西藏区和海域区 6 个含油气大区。其中 80% 的天然气分布在陆地, 陆地资源中又有 50% 以上集中在中、西部地区。并表现出以下几个特点: ①西部地区天然气的储采比达到 88:1, 大大高于美国 (8:1) 和俄罗斯 (20:1) 等国; ②陆上天然气资源中只有 10% 分布在 2000m 深度以上, 埋深大于 3500m 的天然气资源占 58.39%, 而陆上地理条件较恶劣的黄土高原、山地和沙漠地区天然气资源量占总资源量的 64%; ③气层气主要分布在中部区 (占 50.1%), 溶解气主要分布在东部区 (占 68.2%); ④已探明的气藏规模以小型为主, 大中型气田储量以低丰度为主; ⑤供应商分布不平衡, 在天然气探明储量和可采储量中, 中国石油天然气集团公司 (以下简称中国石油) 占有绝对优势。

1.2.2 天然气的利用和消费结构

我国现有能源消费结构中天然气只占 3% 左右, 远低于世界平均水平 25% 和亚洲平均水平 8.8%。到 21 世纪中叶, 天然气在世界能源消费结构中的份额还将从目前的 25% 增加到 40%。我国也会随着国家工业结构调整力度的加大和对环保要求的提高, 逐步提升天然气在能源消费中的比重。未来 20 年, 中国的能源消费弹性系数为 0.45~0.50, 其中煤炭为 0.3, 石油为 0.5, 天然气为 1.4~1.5, 一次电力为 0.5~0.6, 由此可见, 天然气的消费增长速度最快, 其年平均增长速度达 9%~10%。图 1-1 是我国天然气的供需情况及发展趋势。

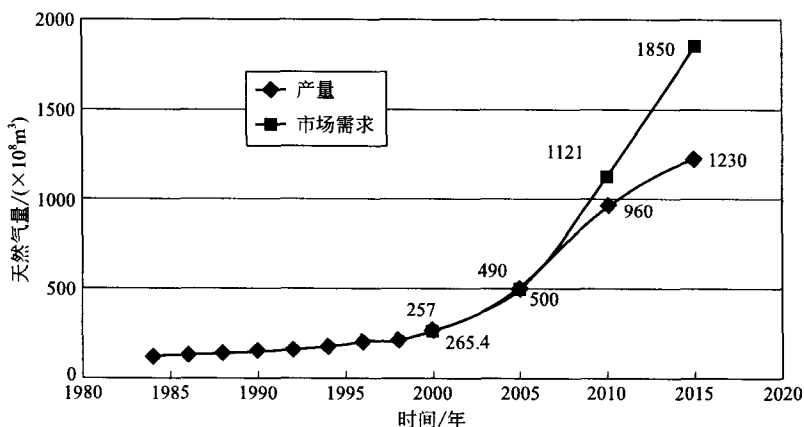


图 1-1 我国天然气供需情况及发展趋势

我国现有天然气消费集中在化工、发电和 (城市 and 工业) 燃气。2003 年, 国内天然气消费量达 $328 \times 10^8 \text{ m}^3$, 化工和工业燃料就占到 70%。但由于一批横贯东西、遍布南北的天然气输气干线已进入实质性建设或前期准备阶段, 使天然气利用的地域范围和方向大大拓宽, 更使我国天然气发展进入了历史性的转折期。

我国目前有天然气生产企业 60 多家。2003 年, 产量达 $1 \times 10^8 \text{ m}^3$ 以上的企业有

28 家, 在 $5 \times 10^8 \text{ m}^3$ 以上的企业有 14 家, 在 $10 \times 10^8 \text{ m}^3$ 以上的企业有 10 家, 超过 $50 \times 10^8 \text{ m}^3$ 的企业有 2 家。图 1-2 是 2003 年我国天然气生产商的分布情况。其中, 中国石油西南油气田分公司是产量最大的企业, 占全国

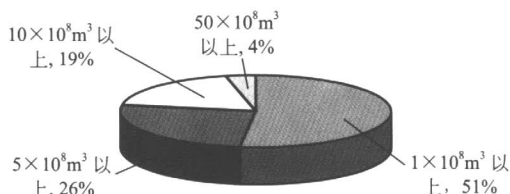


图 1-2 我国天然气生产商的分布

总产量的 26.9%；中国石油长庆油田分公司是增产最多，也是产量排名第二的企业，其 2003 年产量达到 $51.85 \times 10^8 \text{ m}^3$ ，比 2002 年增长 32.5%。

天然气的价格包括生产过程中的井口价格、长距离管输费及用户价格三部分。由于我国天然气的单井产量相对较低，勘探开发成本相对较高，井口价格相对较贵，远高于俄罗斯和中东地区，约与美国和印度的气价相当。再加上产气地远离市场，管输费用不可小视。有研究表明，我国商品天然气在管输条件下的成本构成中，管输和配气费用各占成本的 20% 和 40%。据测算，新疆天然气到上海门站的管输费用占到上海气价的 70% 左右。因此，我国急需完善天然气的定价机制。天然气市场的培育是一个长期过程，国外天然气市场经过几十年的培育已经成熟，我国天然气市场还处于初级阶段，存在问题较多。

天然气的利用途径目前有三条：①建立天然气输运管道，实现异地使用；②将天然气液化，把它转化成油输送；③把天然气转化为有用的化工产品。其主要利用方向依次为民用气、发电和化工。由于我国是农业大国，目前化工用气所占比例最高，主要用于生产合成氨。随着未来天然气产量的大幅度增加，我国天然气在民用、发电和化工领域都会有较大的发展余地。但不同的地区发展方向有所不同：民用气发展重点在输气管线沿途的大、中城市，发电重点在沿海能源紧张地区，化工发展重点放在我国天然气的主产区——中、西部地区。

1.2.3 我国天然气产业发展中存在的问题

近年来，我国工业化和城市化进程加快，能源需求旺盛，资源供需矛盾日显尖锐，环境污染压力也明显上升。因此，天然气作为清洁能源越来越受到政府的高度重视。但是，目前天然气在我国是国家统配商品，有两大垄断经营网络（城市天然气管网和国家电网），对第三方不平等，长期的垄断经营不利于从多渠道吸引投资天然气利用项目，更不利于通过竞争降低成本和促进消费。另一方面，我国的天然气基础设施薄弱，各城市现有的配气管网远不能满足天然气利用的需要；天然气市场体制也不够完善，国内在天然气价格制定、合同履行、天然气分配和市场开发方面存在诸多问题；天然气供需市场分布不合理，上、下游发展不协调都成为制约我国天然气产业发展的因素。

1.3 我国天然气化工利用现状

1.3.1 产业现状

我国的天然气化工业主要依靠引进技术。经过 40 多年的发展，全国十几个省、

自治区都不同程度地发展了天然气化工,建有 150 余套天然气化工装置,可生产 70 多个品种的化工产品,但主导产品只有合成氨和甲醇两种,我国目前有 90% 的天然气用于生产合成氨,是世界上合成氨产量最大的国家。全国已拥有 15 套大型合成氨装置,主要采用的是美国 Kellogg 工艺和 Braun 工艺。甲醇装置普遍生产规模小,能耗高,目前,国内正拟建一些大型的天然气甲醇装置,如中海油在海南省东方市投资建成的年生产大颗粒尿素 $1.32 \times 10^6 \text{ t}$,合成氨 $7.0 \times 10^5 \text{ t}$ 的大型化肥生产企业,所生产的大颗粒尿素不仅在中国市场占据了主要份额,还远销美国、日本、韩国、澳大利亚等国。除了合成氨和甲醇外,天然气在生产其他传统产品如乙炔、炭黑、氢氰酸、氯甲烷等方面,国内虽都有生产装置,但规模和市场都不大。

1.3.2 研究开发现状

我国从事天然气化工研究的单位主要是中科院下属的专门研究机构和一些高等院校,此外还包括其他一些企业内设的专门研究部门。表 1-1 给出我国重点天然气

表 1-1 我国重点天然气化工研究机构及生产企业

序号	单位名称	省份	企业性质	研究方向或产品	备注
1	成都有机化学研究所	四川	研究机构	天然气转化,如天然气氧化偶联制乙烯、甲醇等	中科院
2	西南化工研究设计院	四川	研究机构	天然气的二次加工和三次加工,如合成气及乙炔的下游产品等。目前的研究方向主要是攻关甲醇如何一步制甲醛的课题,天然气经甲醇制醋酸技术	原化工部
3	四川省天然气化工研究院	四川	研究与生产	以天然气氨氧化合成氢氰酸技术为龙头,开发生产氰化物系列产品及精细化工产品	四川省级企业
4	西南油气田分公司成都天然气研究院	四川	研究与生产	天然气综合利用新技术研究、天然气直接转化制甲醇研究,脱硫催化剂系列,参与制定天然气行业标准	中石油
5	重庆川维研究所	重庆	研究与生产	天然气制乙炔、聚乙烯醇、甲醇、醋酸乙烯等	中石化
6	扬子江乙酞化工有限公司	重庆	合资生产企业	醋酸、醋酸酯等	重庆市合资企业
7	大连化物所	辽宁	研究机构	天然气廉价制合成气、直接转化制芳烃、烯烃、二甲醚等,合成气制烯烃、液体燃料和化学品等	中科院
8	榆林天然气化工有限责任公司	陕西	生产企业	甲醇、醋酸、醋酸乙烯等	陕西省级企业
9	乌鲁木齐石化公司	新疆	生产企业	乙炔、甲醇及醋酸等下游产品	中石油
10	云天化集团有限责任公司	云南	生产	聚甲醛、合成氨、甲醇、甲醛等	云南省级企业
11	大庆石化研究院	黑龙江	研究机构	配合大连化物所进行中试	中石油
12	兰州化物所	甘肃	科研单位	天然气制合成气、天然气偶联制乙烯研究,合成气制乙烯已取得专利(90104319.2)、合成气一步法制二甲醚小试技术(部级鉴定)	中科院
13	中国石油大学	北京	高等院校	天然气制合成气、F-T 合成技术研究	
14	清华大学	北京	高等院校	与英国 BP 合作,天然气制清洁燃料研究	
15	山西煤化所	山西	科研单位	天然气制液体燃料	中科院

注:根据实地调研结果与收集的资料整理而成。

化工研究机构及相关生产企业的不完全统计结果。

国家自“七·五”以来，在天然气化工利用上设立了不少研究课题，但至今还没有开发成功的工业化成果。近10年，我国的科研单位也紧跟国际新技术的发展了潮流，在甲烷氧化偶联制乙烯、天然气转化制合成气、天然气制二甲醚等领域开展了大量的研究，并取得了一定的成果。表1-2给出了我国天然气化工研发的最新成果。

表 1-2 我国天然气化工研发的最新成果

研究 领域	研究 机构	研究 内容	研究 现状
天然气制合成气	中科院大连化物所	天然气空气催化部分氧化制含氮合成气	中试阶段
	中科院成都有机化学研究所	天然气纯氧自热转化(ATR)	中试阶段
天然气制液体燃料	中科院山西煤化所	含氮合成气的 GTL 单管, 合成气为原料的 F-T 合成工艺, 超细粒子铁锰催化剂	工业试验 已建成 2000t/a 工业示范装置
	中科院大连化物所	GTL 新工艺研究	实验室研究
	中国石油大学	F-T 合成技术-两段造气	研究当中
	清华大学	与英国 BP 合作, GTL 清洁燃料研究	正在进行
天然气制二甲醚	中科院大连化物所	二甲醚技术	中试 通过国家鉴定, 正在转化
	中科院山西煤化所	开发浆态床工艺	准备中试
	中科院兰州化物所	合成气一步法制二甲醚小试技术	部级鉴定
天然气制低碳烯烃	中科院兰州化物所	甲烷氧化偶联制烯烃	中试
	中科院大连化物所	合成气经由二甲醚制取低碳烯烃	完成中试
其他	大连化物所、厦门大学、山西煤化所等	天然气、煤层气优化利用的催化基础研究	国家“973”重大项目

随着天然气勘探开发及供应形势的好转，国家对经济和社会可持续发展的日益重视，我国的天然气工业已进入一个快速发展的时期，这无疑也给天然气化工提供了良好的发展机遇。2001年，国家首个天然气化工研究基地在大庆石化挂牌，目前又有重庆长寿、宁夏、陕西榆林、内蒙古鄂尔多斯和包头、海南、新疆乌鲁木齐等多个具有资源优势的省、市或地区开始积极打造自己的天然气化工基地，天然气化工在我国前景广阔。

1.3.3 天然气化工利用中存在的问题

从“七·五”至今，我国在天然气化工综合利用方面设立了多项研究课题，但由于开发主体、经费以及组织形式等多方面存在问题，研究工作只开花不结果。目前，以天然气为原料的大型合成氨和尿素装置先后引进了14套，国内只在催化剂、助剂等方面的消化吸收方面开展了一些工作，缺乏对总体工艺、关键设备及试验工程的研究与开发。而以天然气为原料的甲醇装置普遍存在规模小、技术水平低等问

题。因此,总体来讲,我国的天然气化工还处于初级阶段,其发展主要依靠引进技术。

天然气化工利用的投资及可承受的价格决定项目的可行性程度,对于天然气发电、民用燃料而言,其价格承受能力较好,相比之下天然气化工的价格承受能力则较差。一般情况下,大型合成氨或甲醇装置能承受的天然气价格(到厂含税价格)为 $0.6\sim 0.8$ 元/ m^3 ;只有某些深加工、高附加值的天然气化工产品才能承受较高的天然气价格。有专家认为,天然气化工产业能接受的天然气价格约为 0.8 元/ m^3 ,但目前天然气的平均价格已达到 1 元/ m^3 左右。另外,目前的天然气供应量仍然较紧张,许多化工企业由于供气不足而不能满负荷生产,更阻碍了企业的发展。

总之,资源勘探 and 开发程度较低以及复杂的地质条件决定了目前我国天然气上游成本总体较高,以东部为主要消费市场的供需分布进一步造成气价过高,因此,我国未来发展天然气化工显示出以下方向:倡导就地消费、发展绿色化工、做好战略储备。

参 考 文 献

- 1 黄福堂,沈殿成. 国外油田工程, 2000, 12: 28~31
- 2 徐文渊,蒋长安. 天然气利用手册. 北京:中国石化出版社, 2002
- 3 中国石油石化产业经济研究年度报告. 北京:中国国家发展和改革委员会经济运行局,中国石油和化学工业协会,中国石化咨询公司, 2004
- 4 何兴川. 中氮肥, 2003, (6): 14~17
- 5 陈庚良. 石油与天然气化工, 2002, (5): 231~234
- 6 钱伯章. 天然气工业, 2004, 24 (11): 99

第二部分

传统天然气化工 技术及产品

第 2 章 天然气制合成氨

2.1 概 述

2.1.1 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 Karsruhe）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 $15 \times 10^4 \text{t/a}$ 。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。

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。

法国的克劳德（George Claude）提出了在高压下无需使用循环生产而令 3 : 1 的氢氮一次通过的方法，该方法的合成压力高达 $90 \sim 100\text{MPa}$ 。该方法开发成功后就建设了一批工厂，1929 年用该方法生产的合成氨产量达到了当年全球总产量的 9%。

意大利的卡萨里（Luigi Casale）也开发了一种高压制合成氨的方法，该法是将氢氮混合气加压到 $50 \sim 90\text{MPa}$ 后进入循环系统。虽然该法也是用循环法生产，但不用循环压缩机而用气体喷射泵，只需将补充进入系统的氢氮混合气压力提高一点就可作为动力源而带动整个系统的气体进行循环。该方法在 20 世纪 60 年代离心式压缩机在氨厂使用之前一直占据主导地位，特别是美国的福斯特·惠勒（Foster

Wheeler) 公司于 1954 年采用该方法以后, 当时报道就有 40 多座工厂使用此法。我国于 20 世纪 60 年代初引进的第一套合成氨装置就是采用的该方法。

此外, 意大利蒙特卡梯尼 (Montecatini) 公司的福瑟 (Giacomo Fauser) 在 1920 年开发了以原料多样化为主要特色的, 被称为福瑟-蒙特卡梯尼法的合成氨生产方法。德国赫斯特公司 (Hoechst Aktiengesellschaft) 所属的伍德工程公司 (Uhde GmbH) 与另一家德国公司蒙特·色尼斯 (Mont Cenis) 合作, 于 1924 年开发了以铁氰化钾 (一般用黄血盐) 为催化剂的低压 (10~15MPa) 合成方法。

到 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、ICI-LAC、Uhde、Topsoe 等, 使能耗降至 30GJ/t NH_3 左右。20 世纪 70 年代后期~20 世纪 80 年代, 亚洲、非洲、拉丁美洲等一些发展中国家通过引进技术, 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 NH_3 , 表 2-1 给出了不同时期合成氨工艺的能耗情况。

表 2-1 不同时期合成氨工艺能耗

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	KAAPplus

2.1.2 全球合成氨的生产和需求现状

2.1.2.1 全球合成氨的生产现状及预测

合成氨是氮肥工业的基础, 世界合成氨生产能力在 1985~1990 年间年平均增长速度是 1.1%, 1990~1995 年增长速度约为 2.6%, 增长速度较快的是非洲、中

东、亚洲等地区。到1995年,全球合成氨总产能已达到 $11699.5 \times 10^4 \text{ t/a}$ 。由于合成氨产能和产量增长过快,1997年初市场出现疲软,其价格从年初的220美元/t(FOB)逐渐下降,到1998年底跌至95美元/t(FOB)。1999年又有约 $140 \times 10^4 \text{ t/a}$ 合成氨产能投产,使市场价一度跌至80美元/t(FOB)。1995~2000年,世界合成氨生产能力增长速度有所放慢,年增长率在1.8%左右;2000年,全球合成氨总产能达到了 $12978.8 \times 10^4 \text{ t/a}$ 。进入21世纪以来,世界氮肥市场供需基本平衡,合成氨装置能力增长速度进一步放缓,估计到2004年底,全球合成氨装置总产能约为 $13775.2 \times 10^4 \text{ t/a}$,年增长率约在1.5%左右。在2010年之前,全球合成氨装置总产能的增长速度有可能进一步降低到1.0%左右,届时全球总产能可能达到 $14694.8 \times 10^4 \text{ t/a}$ 。

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 $8460 \times 10^4 \text{ t N}$,占总能力的72%,到2003年已达到约 $11400 \times 10^4 \text{ t N}$,大约占总生产能力的84%左右。

近年来,全球合成氨装置的开工率一直保持在85%左右,估计在2010年之前这种趋势的变化不大。1995年,全球合成氨产量为 $9956.23 \times 10^4 \text{ t}$,2004年估计可达到 $11708.92 \times 10^4 \text{ t}$,到2010年达到 $12490.58 \times 10^4 \text{ t}$ 。国外大型合成氨装置的开工率较高,尤其是天然气资源丰富的中东地区、拉丁美洲、澳大利亚、印度尼西亚等国的大型合成氨装置。而国内由于中小型合成氨装置占有很大比例,而且天然气、燃料油和煤等原料的供应以及电力供应等问题较多,开工率较低,仅为73.5%左右。表2-2给出了全球合成氨的产能、产量及开工率情况。

表 2-2 全球合成氨产能、产量及开工率

年 份	生产能力/($\times 10^3 \text{ t N}$)	产量/($\times 10^3 \text{ t N}$)	开工率/%
1995	116995	99562.3	85.1
1996	120415	104227.5	86.6
1997	123995	102593.6	82.7
1998	127240	104943.2	82.5
1999	127976	108779.6	85.0
2000	129788	109021.9	85.0
2001	131735	111974.8	85.0
2002	133711	113654.4	85.0
2003	135717	115359.5	85.0
2004	137752	117089.2	85.0
2005	139816	118843.6	85.0
2010	146948	124905.8	85.0

全球合成氨的发展是与氮肥工业的发展分不开的,全球氮肥的97%是经合成氨制得的。20世纪60年代,氮肥的生产厂大多集中在西欧、北美和日本等发达国家,20世纪70和80年代中期新建的合成氨装置大多位于富产天然气的中东地区以及合成氨需求量大的国家,如中国、印度、印度尼西亚、巴基斯坦等,而与此同时,西

欧、北美和日本则关闭了一些合成氨生产装置。表 2-3 给出了各地区大型合成氨装置的产能和分布情况。

目前, 全球合成氨生产与消费处于平衡。由于原料天然气价格较高, 美国、西欧等发达工业国家的合成氨装置有部分已经关闭, 估计将来仍将有一定产能的装置被关闭。但与此同时, 在天然气资源丰富, 开采成本低, 井口气价较低的中东地区、北部非洲和加勒比海地区, 合成氨装置的建设却并未停止, 如伊朗、阿曼、特立尼达和多巴哥等。此外, 在需求增长旺盛或需求量较大的国家或地区, 如印度、中国、越南、印度尼西亚等, 也正在建设或计划建设新的合成氨装置。

中东离亚洲肥料市场很近, 而且该地区具有丰富的天然气资源, 天然气价格低廉, 因而近几年建设合成氨装置的势头十分强劲。目前, 该地区已成为亚洲肥料市场, 特别是东亚肥料市场的主要供应地。

近期中东地区合成氨的产能还在不断增长, 表 2-4 给出了中东地区近期新建和计划建设的合成氨装置情况。新建装置主要位于伊朗和也门, 此外, 卡塔尔和沙特也有建设大型合成氨装置的计划。中东地区生产的合成氨以及后续生产的尿素产品主要供出口到亚洲, 尤其是印度。

表 2-3 全球各地区大型合成氨装置的产能和分布

地区和国家	大型合成氨 工厂个数/个	总产能 /($\times 10^4$ t/a)
北美	71	2105.5
拉丁美洲	21	502.5
西欧	41	1138.5
东欧	33	794.5
前苏联	68	2093.5
非洲	22	392.0
中东	22	627.0
亚太	1009	5070.5
全球合计	1287	12724.0

表 2-4 中东地区计划新建的合成氨装置情况

国 家	产能/($\times 10^4$ t/a)	计划投产日期
埃及	40+40	2006 年
	40	2007 年
	40	2008 年
伊朗	67.5	2005 年
	40+67.5	2006 年
也门	2 $\times$ 57.8	2005 年
	66	2006 年
卡塔尔	66	2006 年
沙特阿拉伯	110	2006~2007 年
阿拉伯联合酋长国	22.4	2005 年
合计	715	

美国是合成氨生产和消费的大国, 但由于近年来原料天然气价格持续升高, 已有一部分合成氨装置被关闭, 产量因而大幅度下降。由于其国内产量下跌, 故虽其消耗量略有下降, 但其进口量却一直稳步增长。图 2-1 给出了美国近年来合成氨的生产与消费情况。

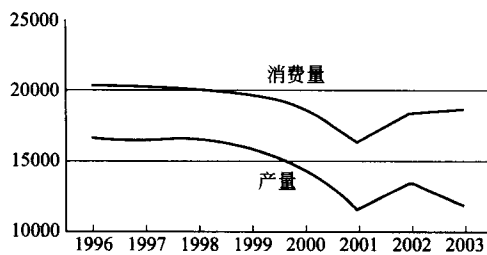


图 2-1 美国近年来合成氨生产与消费

在拉丁美洲, 特立尼达和多巴哥、墨西哥、巴西、委内瑞拉和阿根廷是主要的合成氨生产国, 其合成氨生产能力高达 964.2×10^4 t/a。此外, 由于该地区有丰富的天然气资源, 因而新建合成氨装置的计划也较多, 如特立尼达和多巴哥就计划采用 KBR 技术在 Point Lisas 新建 1950t/d 的合成氨装置。