

Promote Technological Innovation in Nitrogen Fertilizer Industry and Promote Agricultural Green Ecological Development

—Patent Brief of “A Continuous Process for Synthetic Oxamide”

Yidun Chen¹, Xiaoming Hu², Zhiwen Yu², Zengqiang Duan³

¹Fujian Institute of Material Structure, Chinese Academy of Sciences, Fuzhou Fujian

²Jiangsu Danhua Group Co., Ltd., Danyang Jiangsu

³Nanjing Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing Jiangsu
Email: yidun06@163.com

Received: Dec. 24th, 2017; accepted: Jan. 24th, 2018; published: Jan. 31st, 2018

Abstract

In this paper, the disadvantages of quick-acting nitrogenous fertilizer industry and the advantages of slow-acting nitrogenous fertilizer oxamide are summarized. The technical content of the patent “a continuous process for synthesizing oxamide” is introduced, which comprises the following steps of: A gas separation technology is used for directly separating and extracting H₂ more than or equal to 99.99 v% hydrogen from synthesis gas produced by coal and N₂ more than or equal to 99.99 v% nitrogen from air to prepare synthesis gas required for synthesizing ammonia for synthesizing ammonia. The co gas separated from hydrogen by the synthesis gas produced by coal is used for gas phase catalytic synthesis of oxalate after being dehydrogenated and purified. The slow-acting nitrogenous fertilizer oxamide is synthesized by react oxalate with ammonia, so that that existing nitrogenous fertilizer industry must be replaced by coal-made synthetic gas which is transform by medium-temperature and low-temperature co water gas to produce a large amount of CO₂ gas, is used for synthesizing urea or ammonium carbonate by reaction with ammonia under high-temperature and high-pressure conditions, and fills the blank that the international nitrogen fertilizer industry cannot synthesize the slow-acting nitrogen fertilizer and oxamide on a large scale, directly and continuously for a long time. The production process flow and product structure of the nitrogenous fertilizer industry are changed and innovated, The large-scale production of slow-acting nitrogen fertilizer oxamide is used for agricultural production, so as to improve the efficiency and utilization rate of the nitrogen fertilizer, reduce the loss and waste of the nitrogen fertilizer, save resources and energy, reduce water sources and environmental pollution, improve the yield and quality of agricultural products, promote the development of modern green ecological agricultural production and benefit all mankind.

Keywords

Gas Separation, Slow-Acting Nitrogen Fertilizer, Continuous Process, Catalysis, Synthesis of Ammonia, Synthesis of Oxalate, Synthesis of Oxamide

推动氮肥工业技术创新、促进农业绿色生态发展

— “一种合成草酰胺连续工艺” 专利简介

陈贻盾¹, 胡晓鸣², 郇志文², 段增强³

¹中科院福建物质结构研究所, 福建 福州

²江苏丹化集团有限责任公司, 江苏 丹阳

³中科院南京土壤所, 江苏 南京

Email: yidun06@163.com

收稿日期: 2017年12月24日; 录用日期: 2018年1月24日; 发布日期: 2018年1月31日

摘 要

本文概述速效氮肥工业存在的弊端, 和缓效氮肥草酰胺的优点; 介绍发明专利“一种合成草酰胺连续工艺”的技术内容: 用气体分离技术直接从煤制合成气分离提取 $H_2 \geq 99.99$ v%氢和从空气分离提取 $N_2 \geq 99.99$ v%氮配成合成氨所需合成气用于合成氨; 煤制合成气分离氢气后的CO气体, 经脱氢净化后, 用于气相催化合成草酸酯; 用草酸酯与氨反应合成缓效氮肥草酰胺, 取代现有氮肥工业必须由煤制合成气经中温和低温CO水煤气变换、生产大量CO₂气体、在高温、高压条件下用于与氨反应合成尿素或碳铵, 填补国际氮肥工业长期无法大规模、直接、连续合成缓效氮肥和草酰胺二项空白, 使氮肥工业的生产工艺流程和产品结构都发生变革和创新, 大量生产缓效氮肥草酰胺用于农业生产, 以达到提高氮肥肥效和利用率, 减少氮肥的流失和浪费, 达到节约资源和能源, 减轻水源和环境污染, 提高农业产品产量和质量, 促进现代绿色生态农业生产发展, 造福全人类。

关键词

气体分离, 缓效氮肥, 连续工艺, 催化, 合成氨, 合成草酸酯, 合成草酰胺

Copyright © 2018 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

我国大力推行“创新驱动发展”和可持续发展战略, 贯彻创新、协调、绿色、开放、共享发展理念, 坚持节约资源和保护环境并重的基本国策, 实行严格的生态环境保护制度, 坚决打好污染防治攻坚战, 建设美丽中国。

现有氮肥工业是由煤制合成气, 经中温和低温 CO 水煤气变换、低温甲醇洗脱硫、脱碳和甲烷化精制, 获得合成气用于催化合成氨, 把分离得到的大量 CO₂ 气体与氨高温高压合成尿素或碳铵。这种生产工艺过程, 存在物耗大、能耗高, 并且只能生产速效氮肥尿素或碳铵; 而速效氮肥存在肥效低、流失多、

浪费大、污染严重等弊端，无法适应现代绿色生态农牧业生产发展需要，迫切需要进行产业结构调整和产业升级换代。随着我国 C1 化学工业的技术进步，我们在开发成功“煤经草酸酯制乙二醇”战略新兴产业并实现大规模产业化基础上，又开发成功“一种合成草酰胺连续工艺”专利，填补国际氮肥工业长期无法直接、大规模、连续合成缓效氮肥和草酰胺二项空白。本专利可使氮肥工业的生产工艺流程和产品结构都发生变革，大量生产优质缓效氮肥草酰胺代替速效氮肥尿素用于农牧业生产，以提高氮肥肥效和利用率，减少氮肥的流失和浪费，达到节约资源和能源，减轻水源和环境污染，提高农业产品产量和质量，促进现代绿色生态农业生产发展，造福全人类。为推动氮肥工业技术创新，促进现代农业绿色发展，特简介本专利。

2. 氮肥工业的弊端迫切需要产业升级换代

氮肥工业是国民经济基础工业和农牧业生产发展的支柱产业，直接关系到国家粮油食品安全，在国民经济中占有重要地位。目前主要生产速效氮肥合成氨、尿素和碳酸氢铵。

我国是世界上最大的氮肥生产国和消费国[1]。2015 年累计生产合成氨 6646 万吨，产量居世界第一；生产尿素 7100 万吨，占世界总产量 1/3 强；每年施用的尿素肥料达到 4500 万吨[2]。

速效氮肥的弊端无法满足现代农业生产发展需要[3] [4] [5] [6]：

1) 速效氮肥弊端之一：尿素和碳铵都是速效氮肥，易溶于水，施肥后未被植物吸收利用，就会被水流带走流失。我国所施氮肥(尿素和碳铵)，通过挥发、淋溶和水径流等途径，平均损失率达 45%，每年损失的氮肥高达 2000 多万吨尿素。氮肥的大量流失，既造成巨大经济损失，也造成资源、能源的严重浪费；

2) 速效氮肥弊端之二：氮肥的大量流失，还造成江、河、湖、海水质的严重污染，导致许多江、河、湖、海水里的鱼类资源大量减少，给生态环境造成极其严重后果；

3) 速效氮肥弊端之三：速效氮肥的大量施用会造成蔬菜、水果中硝酸盐含量超标，影响人类生存和健康质量；

4) 现代农业种植要求施用一次性缓释肥：① 农作物要求施用一次性缓释肥料已成为当代施肥的发展趋势[3]，因速效氮肥过量施用会烧坏农作物，必须分批多次施用，费工费时；② 且分次施肥利用率较低，损失严重，造成资源与能源巨大浪费，造成严重环境污染；③ 多数农作物生长中后期枝叶繁茂，机械化施肥困难，人工撒施追肥，劳动强度大，且追肥多施于表土，损失大，无法满足农作物对营养的需求；④ 我国农村劳力结构已发生改变，壮年劳力缺乏，分次施肥难以实现；开发一次性用肥是弥补农村劳力不足的有效途径；

5) 合成氨造气和气体净化工艺需要更新：目前，世界各国的合成氨造气和气体净化工艺[7]，是将煤或天然气制成水煤气，经中温和低温 CO 水煤气变换、低温甲醇洗脱硫、脱碳及气体甲烷化精制等工艺过程。这种传统造气和净化工艺，设备多、投资大，操作烦琐，能耗高、物耗大，浪费资源和能源；还造成大量 CO₂ 气体的生产和排放，不利于节能减排和环境保护；同时，用 CO₂ 气体与氨高温高压合成尿素，设备要求严，投资大，能耗高，有待创新发展；

6) 速效氮肥二次加工成缓释肥料，无法满足现代农业发展需要

长期以来，为解决速效氮肥被水流带走的损失和浪费，提高氮肥利用率，世界各国都投入大量人力、物力和资金，对尿素等速效氮肥改造成缓释肥料进行研究和开发。已开发出缓释肥料品种包括：包膜控释肥料、包膜缓释肥料，以及加入硝化抑制剂或脲酶抑制剂等制成的各种稳定性肥料；近年还新开发成功用聚天冬氨酸作为氮肥增效剂，制成聚天冬氨酸尿素、聚天冬氨酸复合肥和释控肥。但这样做，工艺复杂，费工、费时，还消耗大量包膜高分子材料；而这些包膜高分子材料本身都不是肥料，又不易降解，

既增加氮肥生产成本，还造成二次土壤污染；二次加工的缓释肥料因工艺复杂、成本高，只能小批量间断生产，无法满足现代规模农业发展需要；

综上所述，速效氮肥工业的上述弊端、迫切需要进行生产工艺和产品升级换代，开发能满足现代农业作物生育期养分需求、不容易被水带走流失、可一次性施用的新型缓效氮肥。草酰胺可以满足上述需要，是当前经过实验证明最成熟、最可靠、也最适合于农业、牧业、林业、瓜果、蔬菜、花卉业和特种种植业需要的、稳定性良好的优质缓效氮肥品种。原中国科学院福建物质结构研究所陈贻盾研究员，在开发成功“煤经草酸酯合成乙二醇”大规模产业化基础上，创新“一种合成草酰胺连续工艺”专利(ZL-201110143368.6) [8]，填补“世界氮肥工业长期无法直接、大规模、连续合成缓效氮肥”和“连续合成草酰胺”两项空白；将发展成为未来世界氮肥工业的发展方向。

3. 草酰胺的优良特性[3] [4] [5] [6]

草酰胺分子式(CONH_2)₂；分子量 88.658；含氮量为 31.79%；外观呈无色结晶或粉末，无毒无味；相对密度 1.667 g/cm³；熔点 419℃；微溶于水，在水中的溶解度仅 0.016%，不溶于乙醇和乙醚；不易吸湿；加热可分解为氨和二氧化碳；在热水中生成乙二酸胺(COONH_4)₂。

草酰胺作为氮肥施用有如下优点：

1) 草酰胺的优点之一：草酰胺在潮湿土壤中受微生物作用和自身水解作用，能逐步缓慢释放出植物生长必须的氨态氮；不因施肥不及时造成作物缺氮减产，也不因施肥过量造成植物吸收过量氮肥而畸形生长；

2) 草酰胺的溶解度小，不会流失和污染环境：草酰胺在水中的溶解度很小，仅 0.016%，施肥后不容易被水流带走损失；用草酰胺代替尿素或碳铵施用，可大大减少氮肥的损失和浪费，从而有效减少氮肥流失造成水源和环境污染，达到节约资源、节约能源、保护环境的目标，符合绿色生态农牧业生产发展需要；

3) 草酰胺作基肥施用的优点：草酰胺能缓慢释放出植物生长所必须的氨态氮，可作为基肥一次施用，节省施肥劳动力。用草酰胺作为基肥施用，既可用于农业作物生产，更特别适合于林业、牧业、瓜果、花卉和特种种植业的需要(有资料指出，草酰胺代替尿素用于牧草施肥，牧草的产量可提高 6 倍)；

4) 草酰胺与包膜尿素等缓释氮肥相比的优点[3] [5]：草酰胺自身具有低溶解性，不用包膜材料，只需简单造粒便可实现养分的缓慢释放，生产简单、便捷；且草酰胺在土壤中通过微生物的作用缓慢降解，最终产物为氨和二氧化碳。这二种降解产物都会全部被植物吸收，用于植物营养和光合作用，不会浪费；

5) 用草酰胺代替尿素施用，农作物增产效果显著：

在我们合作进行“煤经草酸酯合成乙二醇”产业化成功基础上，2009 年，陈贻盾把用草酸酯制备草酰胺的技术传授给江苏丹化集团，他们于 2010 年组建草酰胺团队，用合成的草酸酯与氨反应，生产了数千吨草酰胺颗粒氮肥，在多地多种作物的大田施肥考察，实验长达五年时间，取得良好效果(见表 1)：

记者李华[7]报导：江苏太仓全市 10 个技术试验基地，2015 年施用草酰胺进行大面积一次性施肥试验的水稻再获丰收，平均亩产 646.9 公斤，比常规施肥产量高 5.10%；“丹化集团”邗志文用公司生产的草酰胺在内蒙通辽进行 37 亩水稻大田施肥实验，草酰胺的用肥量只有对比组尿素施肥含氮量的一半，实验结果，草酰胺施肥组的水稻亩产达 1523 斤，比尿素组的 1270 斤增产 253 斤，增产率达 19.92%；卜东升等[8]介绍：草酰胺在土壤中缓慢释放养分过程符合棉花生育期“两头小中间大”需肥规律，滴灌棉田施用草酰胺的皮棉产量较常规施肥增加 148.6 kg·hm⁻²，增幅达 5.8%；沈文忠[3]等介绍：用草酰胺施肥，玉米产量提高 7.73%；甘蔗产量提高 9.86%；小麦产量提高 2.49%；在保证产量的前提下，和尿素比，在辣椒上施用草酰胺能节省 40%的氮肥用量；在水稻和甘蔗上施用草酰胺能减少 30%氮肥用量。综合多项

Table 1. Effect of slow-acting nitrogen fertilizer oxamide on crop fertilization
表 1. 缓效氮肥草酰胺对农作物的施肥效果

实验地点、面积、作物品种	尿素含氮量	草酰胺含氮量	常规尿素产量 (公斤/亩)	草酰胺产量 (公斤/亩)	增产率%
2012 年内蒙通辽 37 亩水稻田基肥	常规	草酰胺量为尿素 含氮量一半	635.0	761.5	19.92%
2015 年江苏太仓 10 个实验基地 50 亩 水稻施用基肥	常规	比常规施肥减少 15%氮肥	---	646.9	5.10%
2016 年江苏昆山 19.9 亩武运粳 30 亩 水稻施用基肥	氮含量 20N	氮含量 12N	663.26	722.89	11.26%
2016 年江苏常熟 19.6 亩常优 2 号水稻施用基肥	氮含量 19N	氮含量 12N	611.7	660.9	8.043%
2016 年江苏常熟南粳 46 号水稻施用基肥	17.48 亩 氮含量 19N	19.6 亩 氮含量 12N	555.5	584.5	5.22%
新疆滴灌棉田	常规		棉花	增产 148.5	5.8%
河南开封(潮土)玉米施用基肥	常规		玉米	产量提高	7.73%
广西南宁(赤红壤)甘蔗施用基肥	常规		甘蔗	产量提高	9.86%
江苏丹阳小麦施用基肥	常规		小麦	产量提高	2.49%

试验结果表明,与当地常规施肥相比,施用草酰胺缓释肥具有稳定增产增收效果;该技术操作简便,可明显减少肥料投入,降低肥料成本;还减少了肥料流失,减轻水源和环境污染。以上说明该项技术用于作物生产,综合优势明显,值得大力推广。

4. 发明专利“一种合成草酰胺连续工艺”技术简介[6]

1) 目前草酰胺的生产工艺有三种:①用氢氰酸(HCN)氧化生成乙氰(CN)₂,再水解制草酰胺。该法氢氰酸毒性大、成本高,无法工业化;②热解法:用草酸铵或草酸尿素热解得到一些草酰胺,该法成本高,无实用价值,③草酸酯氨解法:它只是“合成草酰胺连续工艺”专利技术的最后一步,是把合成氨厂的氨和合成草酸酯厂的草酸酯分别拿来合成草酰胺;这样做会分别使合成氨和合成草酸酯企业的物料不平衡,无法大规模连续生产。

2) 连续合成草酰胺反应的基本反应式:

采用煤(天然气)制合成气(CO + H₂),用于合成草酰胺,其反应式如下:

煤制合成气:



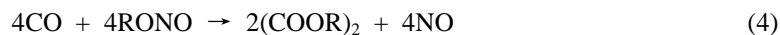
天然气制合成气:



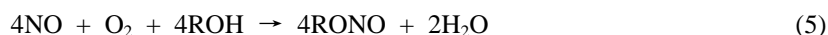
合成氨反应:



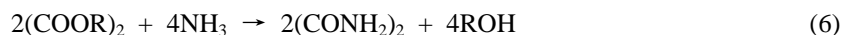
合成草酸酯反应:



尾气 NO 回收再生:



草酸酯与氨制草酰胺:

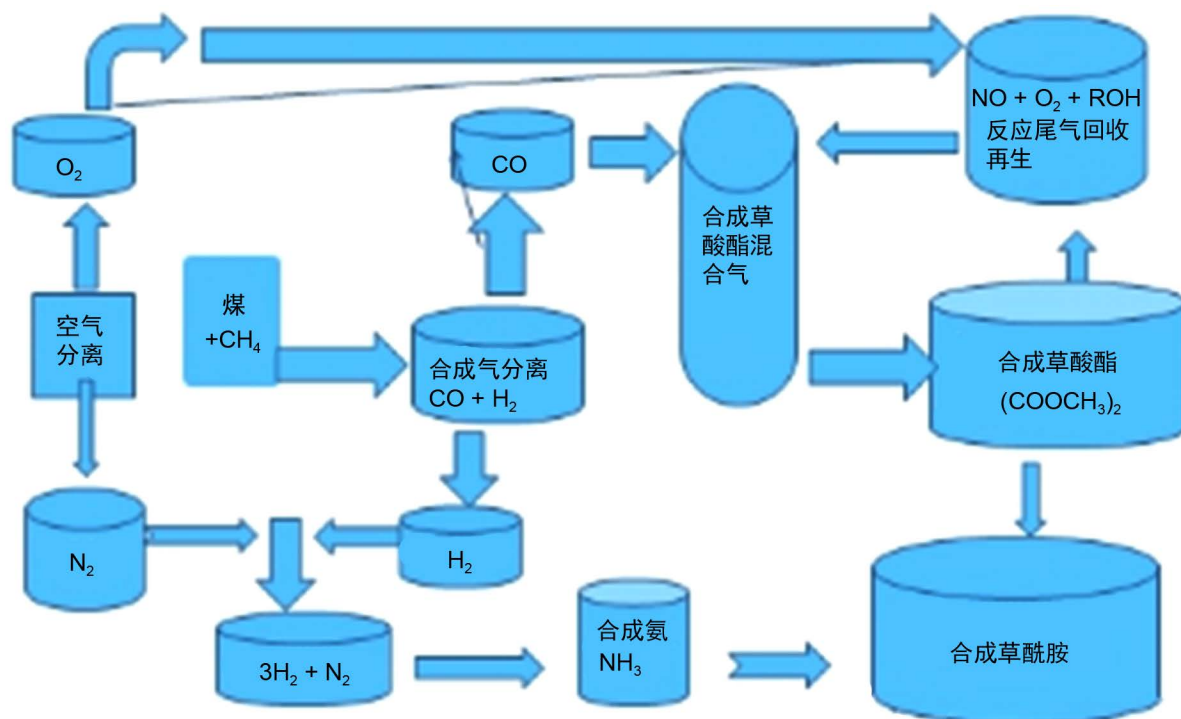


把式(1) + (2) + (3) + (4) + (5) + (6), 得到合成草酰胺的净反应式(7):



由上述反应式(7)可以看到, 合成气($\text{CO} + \text{H}_2$)中的 CO 和 H_2 组份都得到有效、充分利用。

3) 连续合成草酰胺的工艺流程示意简图 (Schematic diagram of process flow for continuous synthesis of oxamide) (下图)



工艺流程简图说明: 1、由原料煤(天然气)制合成气送入($\text{CO} + \text{H}_2$)贮气罐, 然后经变压吸附或深冷技术提取 $\text{H}_2 \geq 99.99\%$ 氢气用于与从空气分离提取 $\text{N}_2 \geq 99.99\%$ 氮气, 配成合成氨所需氮-氢混合气($\text{N}_2: 3\text{H}_2$)用于合成氨(式 3); 2、从合成气贮气罐的($\text{CO} + \text{H}_2$)经分离提取 $\text{H}_2 \geq 99.99\%$ 氢气后余下的 CO 气体经脱氢净化后放入 CO 贮气罐, 用于与由 NO 与 O_2 和醇进行氧化酯化反应生成的亚硝酸酯气体进入合成草酸酯气体贮罐混合后送入合成草酸酯反应塔, 催化合成草酸酯, 反应尾气进入尾气再生塔与醇和从空气分离的氧反应, 再生成亚硝酸酯, 回收循环利用; 3、最后, 用已经合成的草酸酯与氨反应合成草酰胺, 经分离回收醇类, 固体草酰胺经烘干、造粒出售。

5. “合成草酰胺连续工艺”的技术特点

a) 用气体分离技术从煤(天然气)制合成气($\text{CO} + \text{H}_2$)(式 1 或式 2)分离提取 $\text{H}_2 \geq 99.99\%$ 氢气和从空气分离提取 $\text{N}_2 \geq 99.99\%$ 氮气, 配成合成氨所需氮-氢混合气($\text{N}_2: 3\text{H}_2$)用于合成氨(式 3); 革除现有合成氨所需合成气是由煤(或天然气)制合成气($\text{CO} + \text{H}_2$)经中温和低温 CO 水煤气变换、低温甲醇洗脱硫脱碳

和甲烷化精制等工艺；使合成氨的造气和气体净化工艺过程发生变革和创新，有利于简化设备和操作，可减少物耗和能耗，节约资源和能源，减轻环境污染，节能降耗降成本；

b) 把合成气($\text{CO} + \text{H}_2$)分离氢气后的工业 CO 气体，通过提纯到 $\text{CO} \geq 98 \text{ v}\%$ ，再经脱氢、除水等净化后，全部用于连续合成草酸酯[12]，反应尾气中的 NO 与醇类及氧气反应、再生成亚硝酸酯回收循环利用(式 5)。革除现有氮肥工业必须把 CO 进行水煤气变换生成大量 CO_2 气体，用于直接与氨高温高压合成尿素或碳铵，以有效减少 CO_2 气体的大量生产和排放，减少高温高压合成尿素所需设备投资和高能耗。在整个合成草酸酯反应过程中， NO 和醇类理论上是不消耗的。所以，只需用煤(天然气)、水及空气中的氧和氮，就可以合成出重要化工原料和缓效氮肥草酰胺(式 7)。这样做，合成气中的 CO 和 H_2 组分全部都得到有效、充分利用，原料路线和工艺过程具有极大优越性；

c) 把步骤 1 合成的氨和步骤 2 合成的草酸酯放在一起反应，用于合成肥效高、用量省、流失少、绿色环保的优质缓效氮肥草酰胺，革除现有氮肥工业必须把 CO 变换生成大量 CO_2 用于与氨高温高压合成肥效低、流失多、浪费大、污染严重的速效氮肥尿素(或碳铵)，以填补世界现代氮肥工业长期无法直接、大规模、连续合成缓效氮肥的严重困难被动不利局面；这是至今世界上尚未见到的连续合成缓效氮肥草酰胺的最新专利技术；

d) 本专利除生产草酸酯、草酰胺外，还可直接把草酸酯加氢合成乙二醇[11]；水解生产草酸；部份加氢合成乙醇酸酯和乙醇酸、进而生产具有重要生物活性的聚乙醇酸生物工程塑料；用草酸酯与苯酚反应合成草酸二苯酯经脱羰生成碳酸二苯酯，可代替光气法合成最有发展前途的聚碳酸酯；同时还可生产乙醛酸、乙二醛、乙二酰氯、草酰肼等多种重要化工原料，有利于把合成氨和氮肥工业办成能同时生产多种重要化工原料的化肥 - 化工联合企业，以取得更好经济效益，改变现有氮肥工业只能单一生产氮肥效益低、企业面临亏损等困难被动局面，利于氮肥工业长期健康可持续发展。

6. “合成草酰胺连续工艺”技术成熟可靠

本专利由煤(或天然气)制合成气和气体分离技术及合成氨技术、合成草酸酯技术和合成草酰胺技术共三大部份组成。

1) 煤(天然气)制合成气技术：有多种现成成熟可靠的成套技术可供选用；气体分离技术(包括变压吸和深冷分离技术)有多家现成可靠配套技术可供选用；合成氨技术遍布全国，可充分利用现有合成氨设备、配套设施和大批工程技术队伍用于生产草酰胺，有利于节省投资、加快发展；

2) 合成草酸酯技术[9] [10] [11]：这是“合成草酰胺连续工艺”专利的核心、关键、配套技术。陈贻盾经过 30 多年艰苦努力，研发成功全部采用工业原料的六项自主创新工艺专利和二项催化剂，获得“气相催化合成草酸酯连续工艺”专利(ZL-90101447.8) [10] (荣获 2008 年国际发明展览会金奖)；于 2005 年 6 月起在江苏丹化集团真诚合作和大力帮助下，只用三年多时间就使成套技术走出三大步：① 完成 300 吨/年规模中试；② 建成世界首创“万吨级煤经草酸酯合成乙二醇工业示范装置”，成果于 2009 年在江苏通过由中科院组织专家组鉴定，鉴定结论[11]：“成套技术处于国际领先水平”；③ 用鉴定成果在内蒙通辽建设“用褐煤年产 40 万吨草酸酯合成 20 万吨乙二醇工业装置”，于 2009 年底建成投产、生产出合格草酸酯和乙二醇产品，使我国在世界上率先实现煤制乙二醇成套技术的工业化应用，真正实现“用煤代替石油乙烯合成乙二醇”国家战略目标，成为我国 C1 化工领先世界先进水平一项重大成果，开创我国“煤制乙二醇”工业化生产新纪元。这一技术进步被 500 多名两院院士推荐入选“2009 年中国十大科技新闻” [12]；煤制乙二醇研究集体被授予“2009 年中科院杰出科技成就奖” [13]和“2013 年中科院王宽诚教育基金成果转移转化特别贡献奖” [14]；陈贻盾是这项“煤制乙二醇”原课题组长、成套工艺专利和催化剂技术发明人、成果排名第一人、“2009 年中科院杰出科技成就奖”第一名获奖者[15]。目前“通

辽金煤”的“煤制 20 万吨乙二醇”装置已经达到设计产能的 90%~98%，草酸酯选择性 $\geq 99\%$ ；“通辽金煤”用这项成套技术与河南煤业集团合作，在河南建成 5 套“用原煤年产 40 万吨草酸酯合成 20 万吨乙二醇”装置，其中安阳、濮阳和永城建成的三套装置已经达到设计产能的 90%~98%。在这项“煤经草酸酯制乙二醇”成套专利创新技术产业化成功示范和引领下，“煤制乙二醇”已发展成为国家煤化工战略新兴产业，全国已有 40 多家企业投巨资建设“煤制乙二醇”装置；到 2020 年我国将建成 1026 万吨“煤制乙二醇”产能[15]，彻底结束年进口 800 多万吨乙二醇困局。大量工业实践说明，CO“气相催化合成草酸酯连续工艺”[11]专利技术已完全成熟并实现大规模产业化，为合成草酸酯培养了大批工程设计建设队伍和工业生产专家技术人才，为“合成草酰胺连续工艺”大规模产业化实施和推广奠定了良好基础；

3) 合成草酰胺技术：草酸酯与氨反应合成草酰胺是普通的化学反应，本身不存在技术壁垒，生产工艺、反应条件、控制操作方法等都已十分成熟。江苏丹化集团已用“通辽金煤”生产的草酸酯与氨反应生产出数千吨草酰胺，直接用于进行包括水稻、小麦、玉米、棉花、甘蔗、瓜果等多种作物、多地的大田施肥实验，时间长达五年(见表 1)，并取得“减施增产”良好效果[3] [7] [8]；

综上所述，“合成草酰胺连续工艺”全套技术已经完全成熟可靠，可直接建设 10~50 万吨草酰胺装置。如果利用现有合成氨和半水煤气装置，建设 10 万吨草酰胺装置[包括建一套半水煤气分离提纯 H₂ 和 CO 装置(约 4000 万元)、一套 CO 气相催化合成草酸酯装置(约 1.3 亿)和一套合成草酰胺装置(约 2000 万元)]，投资约 2 亿元，用 15~18 个月可建成投产；建设 30~50 万吨连续合成草酰胺装置，投资约 5~7 亿元；在大型煤产地建厂，草酰胺生产成本有希望在 2000~2500 元/吨，可连续大规模生产缓效氮肥草酰胺供应农牧业生产需要，早日实现绿色生态发展。

7. “合成草酰胺连续工艺”大规模产业化的重要意义

1) “合成草酰胺连续工艺”重大意义：本专利填补世界氮肥工业长期无法直接、大规模、连续合成缓效氮肥草酰胺空白。这是一项国家迫切需要解决而长期一直未能解决的、事关国民经济发展的基础性、全局性、战略性和方向性的重大创新技术，是国家实施绿色生态可持续发展战略、促进现代农业生产早日实现绿色生态发展的重大技术；它将为我国氮肥工业赶超世界先进水平、落实“联合国 2030 年可持续发展议程”做出贡献。

2) 速效氮肥工业生产规模越大、施肥用量越大，损失越严重：目前我国的尿素施用量已达 4700 万吨[1]，居世界总量的 1/3 强，其流失率约 40%~45%；如果有一半用缓效氮肥草酰胺替代，每年可减少 1000 多万吨尿素的损失，其经济和社会效益不言而喻；

3) 合成氨现有造气和净化工艺改造势在必行：用气体分离技术直接从煤制合成气分离提取 H₂ $\geq 99.99\%$ 氢气和从空气分离提取 N₂ $\geq 99.99\%$ 氮气，用于生产合成氨所需合成气，革除现有合成氨的合成气(N₂ + 3H₂)是由煤制水煤气经中温和低温 CO 水煤气变换、低温甲醇洗脱硫脱碳和甲烷化精制等工艺[6]，可大大简化工艺流程和设备，减少能耗和物耗；节能降耗效果显著；

4) 用气体分离技术，既可提取合成氨所需合成气用于合成氨，又可同时提取高浓度 CO 气体用于“CO 气相催化合成草酸酯”，并与氨反应合成草酰胺，优势明显：这样做可以革除现有氮肥工业必须把 CO 经中温和低温 CO 水煤气变换，生产大量 CO₂ 与氨高温高压合成尿素或碳铵，利于减少 CO₂ 气体的大量生产和排放，减少合成尿素所需高温高压设备和高能耗，节能又环保；

5) 草酰胺作为氮肥施用优势明显：用肥效高、用量省、流失少、绿色环保的优质缓效氮肥草酰胺，取代肥效低、流失多、浪费大、污染严重的速效氮肥尿素或碳铵用于农牧业生产，既可有效减少约 30% 的施肥量，还可节省施肥劳力，并可使农作物增产 5%~10%，其产生的巨大经济社会效益难以估量；

6) 用草酰胺施肥可有效减少氮肥的流失和污染: 用优质缓效氮肥草酰胺代替速效氮肥尿素用于农牧业生产, 可逐步解决目前施用尿素流失率约 40%~45%、造成江、河、湖、海大面积面源污染的严重局面, 利于江河湖海水质和生态环境改善;

7) 大型合成氨和氮肥企业是发展草酰胺生产的主力军: 目前全国数百家大中型合成氨厂和氮肥企业, 有的效益低下, 甚至面临关、停、并、转的严重局面; 如果这些企业利用现有煤(或天然气)制合成气设备、合成氨设备及技术队伍, 利用本专利进行草酰胺生产, 可节省大量人力、物力和资金投资, 又可使企业可以同时生产草酸酯、草酸、乙二醇、草酰胺、乙醇酸酯和乙醇酸及聚乙醇酸生物医用工程材料等[11]重要化工原料, 把氮肥工业办成能同时生产化肥和多种重要化工产品的化工联合企业, 取得更好经济社会效益, 利于企业长期稳定持续健康发展, 利国利民;

8) 煤矿产地是发展草酰胺生产的最优选择: 我国有相对丰富的煤炭资源, 可在大型煤产地建设 50~100 万吨级合成草酰胺装置, 有利于降低合成草酰胺生产成本, 使我国成为世界上生产和使用缓效氮肥草酰胺的大国和强国, 造福人民;

9) “煤制乙二醇企业”具有发展草酰胺生产的独特优势: 目前, 全国已有 40 多家企业投巨资开展“煤经草酸酯制乙二醇”建设, 到 2020 年我国将建成 1026 万吨“煤经草酸酯制乙二醇”产能[15]。“煤制乙二醇”大规模产业化成功, 为本专利实施和推广准备了大批“合成草酸酯”工程设计建设队伍和大批专家技术人才, 为草酰胺连续大规模生产创造了非常有利条件。

氮肥工业的发展主要依靠氮肥工业战线的大批专家和工程技术队伍。相信他们比我们更真切了解速效氮肥的弊端, 也更迫切要求大力发展绿色生态优质缓效氮肥。他们是缓效氮肥草酰胺产业化和推广应用的主力军。缓效氮肥草酰胺生产是一项支农、惠民和造福全社会的战略新兴产业, 它的发展需要国家和政府的大力扶持和支持, 需要国家和全社会都下大力量共同进行培育和推进。国家正大力实施“绿色生态可持续发展”和“创新驱动发展”战略, 大力培育战略新兴产业发展。相信, 在国家和全社会的大力支持和培育下, 这项惠民、支农和造福全社会的战略新兴产业, 一定会得到快速发展, 为我国粮油绿色生态发展做出贡献, 使我国成为世界上生产和推广使用缓效氮肥草酰胺的大国和强国, 并跟随“一带一路”走向全世界, 造福全人类。

8. 结束语

1) 速效氮肥尿素或碳铵存在肥效低、用量大、流失多、污染严重和合成氨的合成气生产工艺存在的缺点, 迫切需要进行生产工艺创新和产品升级换代, 以适应绿色生态可持续发展战略和现代绿色生态农业生产发展需要, 这是时代发展的必然趋势, 为缓效氮肥草酰胺的发展创造了条件;

2) 草酰胺作为缓效氮肥施用的优点, 已经取得大田施肥实验效果的证实。用草酰胺代替尿素施肥, 可提高氮肥肥效和利用率, 减少氮肥的流失和浪费, 减轻水源和环境污染, 达到节约资源和能源, 保护生态环境, 并使农作物提高产品产量和质量, 促进现代绿色生态农业生产发展, 造福全人类。

3) “一种合成草酰胺连续工艺”专利: 由现有煤制合成气经气体分离技术生产合成氨所需合成气及合成氨技术、合成草酸酯技术和合成草酰胺技术三大部份组成。本专利填补世界氮肥工业长期无法直接、大规模、连续合成缓效氮肥和草酰胺二项空白, 将成为未来氮肥工业重要发展方向;

4) “煤经草酸酯制乙二醇”成套技术的大规模产业化成功, 为大规模、直接、连续合成草酰胺成功创造了良好条件。我们可以提供全套成熟、可靠、配套的合成草酰胺连续工艺生产技术, 可在煤产地、“煤制乙二醇产业化”企业和现有合成氨企业, 直接建设 10 到 50 万吨级草酰胺装置, 大规模生产缓效氮肥草酰胺, 满足现代绿色生态农业生产发展需要。

凡有条件和愿意实施本专利技术建厂生产草酰胺的企业, 欢迎联系; 专利发明人将给予前三家愿意

实施本专利的企业特别优惠、甚至无偿给予实施。只要愿意建厂生产，什么条件都可以商量。我们的目的是让这项支农、惠民和造福全社会的先进适用技术，早日为国民经济建设和改善生态环境服务，使氮肥工业的生产工艺流程和产品结构都发生变革和创新，大量生产缓效氮肥草酰胺用于农业生产，以达到提高氮肥肥效和利用率，减少氮肥的流失和浪费，达到节约资源和能源，减轻水源和环境污染，提高农业产品产量和质量，促进现代绿色生态农业生产发展，造福全人类。

参考文献 (References)

- [1] 51 行业报告网. 2016-2020 年中国氮肥行业市场发展分析及投资前景预测报告[R]. 2016.
- [2] 冯莽. 我国化肥生产耗能及消费之现状分析[EB/OL]. 新华网, 2007-12-20.
- [3] 沈文忠, 张绪美. 草酰胺缓释肥应用效果研究[J]. 资源与环境科学, 现代农业科技, 2015(6): 220.
- [4] 陈贻盾. 新型氮肥草酰胺及合成和相关参考文献[J]. 化学通报, 1984(9): 35-38.
- [5] 张子锋. 合成氨生产技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2011.
- [6] 陈贻盾. 一种合成草酰胺连续工艺[Z]. ZL-2111103368.6 (2011-05-26).
- [7] 李华. 太仓一次性施肥试验显成效[N]. 太仓日报, 2016-02-04.
- [8] 卜东升, 王立军, 张涛, 奉文贵, 张翠丽. 缓释氮肥草酰胺对新疆南疆滴灌棉田养分和产量的影响[J]. 中国棉花, 2014, 41(12): 17-19.
- [9] 陈贻盾, 李国方. “用煤代替石油乙烯合成乙二醇”的技术进步[J]. 中国科学技术大学学报, 2009, 39(1): 1-10.
- [10] 陈贻盾. 气相催化合成草酸酯连续工艺[P]. 中国专利, 901014478. 1990-03-14.
- [11] “丹化科技”股份公司. 网上公告: 煤制乙二醇成果鉴定书[EB/OL]. 东方财富网, 2009-03-19.
- [12] 新华网. “金煤化工煤制乙二醇”入选中国十大科技进展新闻[EB/OL]. www.news.cn, 2010-02-09.
- [13] 人民网. 万吨级煤制乙二醇技术攻关研究集体荣获中国科学院 2009 年杰出科技成就奖[EB/OL]. <http://people.cn/>, 2010-01-27.
- [14] 中科院福建物构所. 煤制乙二醇技术攻关组获 2013 年中科院王宽诚教育基金科技成果转移转化团队突出贡献奖[EB/OL]. <http://www.fjirsm.ac.cn/>, 2013-04-16.
- [15] 亚化咨询. 2015 中国煤化工行业白皮书[M]. 上海: 亚化咨询, 2016.

知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2160-7540, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: sd@hanspub.org