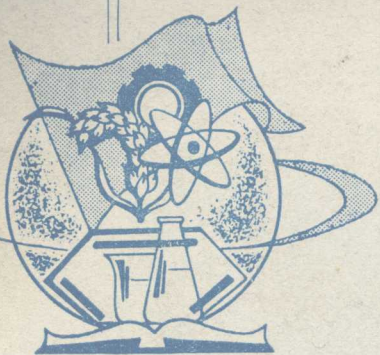


中等专业学校试用教材



基本有机合成工艺学

(上册)

兰州化学工业公司化工学校等合编
吴章枏 主编

化学工业出版社

TA2

5/1

中等专业学校试用教材

基本有机合成工艺学

(上册)

兰州化学工业公司化工学校等 合编

吴章枋 主编

江苏工业学院图书馆
藏书章

化学工业出版社

内 容 提 要

本书系按化工部教育司一九七八年制订的中等专业学校《基本有机合成工艺学》编写大纲编写的。

全书分上、下两册出版。上册按反应类型，对基本有机化工原料来源，有机合成工艺基础理论，主要基本有机化工产品的生产原理、工艺条件的确定，工艺流程的组织以及各种主要类型反应装置和工艺基本计算等都作了较为详细的阐述。并在每章节之后附有复习思考题。

本书为中等专业学校基本有机化工专业的试用教材，也可供有关工程技术人员和工人同志参考。

中等专业学校试用教材

基本有机合成工艺学

(上 册)

兰州化学工业公司化工学校等合编

吴章仍 主编

化学工业出版社出版

(北京和平里七区十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

开本 $787 \times 1092 \frac{1}{16}$ 印张20字数489千字印数8,001-20,000

1981年12月北京第1版1983年10月北京第2次印刷

统一书号15063·3241(K-245)定价1.60元

前 言

本书系按一九七八年化工部教育司在兰州组织的化工中专基本有机化工专业教材会议制定的《基本有机合成工艺学》教材编写大纲编写的。其内容主要阐述基本有机化工的原料来源、基本有机合成工艺的基础理论、主要基本有机原料生产原理、工艺条件的确定、工艺流程的组织、各种主要类型反应装置和工艺基本计算等。并适当地介绍化工车间设计和基本有机化工的污染与防治等基本知识。对有关基本概念将分散在各章节中讨论。

本书按主要的反应类型，选择主要的产品，从加强工艺基础理论出发，归纳各种工艺过程的规律性，力求改革旧《工艺学》中庞杂烦琐的内容。对《工艺学》教材编写体系作了新的探索。但由于对本工业发展的水平、反应过程规律性等资料的搜集、掌握不够，缺乏实践经验，有些章节未能充分体现新体系的优越性，还有待不断地改进和完善。

本书根据当前中专学生的实际水平，简化些繁杂难懂的理论 and 计算，合理安排各种类型反应装置的基本计算内容。为弄清基本概念，增强计算技能的训练，在各章节都安排有复习思考题，便于学生掌握基本内容。

另外，考虑到目前我国计量工作的具体情况，本书仍采用 MKS 与 MKFS 单位制。为了逐步推广和使用国际单位制(SI)，在书末附有各种单位的换算表，以供参考。

在教学的同时，各校应努力创造条件，开出气固相反应和气液相反应两类实验，培养学生分析问题和解决问题的能力，为今后参加技术革新等活动进行初步训练。

基本有机原料品种繁多，合成路线多种多样。教材内容既要反映现代新工艺的先进性，也应注意结合我国当前或近期内仍占重要地位的生产工艺。教材中精选的主要产品中，多为我国已大量生产或不久即将投产的主要品种。我国幅员辽阔、资源丰富，各校可因地制宜，在保证反应类型的基本理论和基本计算的原则下，结合各地区具体生产情况，有重点地选择讲授内容，强干削枝，轻其所轻，重其所重。也可选编补充教材，通过现场教学、讲座等教学活动，以适应各地区工业生产发展的需要。

本书由兰州化学工业公司化工学校吴章枏同志主编。兰化公司化工学校黎喜林、吉林化工学校刘占钧、广西化工学校谢丽娟等同志参加编写。由于我们的思想水平和业务水平所限，而且编写时间又短，书中不免存在缺点和错误，敬请使用本书的教师和广大读者批评指正。

本书初稿经《基本有机合成工艺学》审稿小组于南宁审稿会审阅讨论。参加审稿会的有泸州化专凌光祖、陕西化工学校雍国庆、北京化工学校房书仙、上海化工学校胡文逵、安徽化工学校李解进等同志。许多教师提出了宝贵的修改意见，付出了辛勤的劳动。没有编写任务的同志主动承担资料的汇集工作。化工高等院校有关专业教师也对教材初稿提出了宝贵意见。在此，特向在编写过程中给予我们热情支持和大力帮助的单位 and 同志们表示衷心的感谢。

编 者

一九七九年十一月于北京

目 录

绪论	1
一、基本有机化学工业与有机化学工业	1
二、基本有机化学工业产品在国民经济中的作用	1
三、基本有机化学工业的发展情况	2
复习思考题	4
第一章 基本有机化工的原料来源	5
第一节 天然气的化工利用	5
一、天然气的组成及其应用	5
二、甲烷水蒸汽转化制合成气	7
第二节 石油是基本有机化学工业的主要原料资源	14
一、从石油获取基本有机原料	15
二、石油化学炼制	21
复习思考题	23
第三节 煤的化工利用	23
一、煤的综合利用	23
二、从煤获取基本有机原料	24
三、从电石制取乙炔	26
第四节 农林副产品的综合利用	31
一、从农林副产品获取基本有机原料	31
二、糠醛的生产	33
第五节 原料来源与基本有机合成产品的生产路线	35
复习思考题	37
第二章 烃类热裂解	38
第一节 热裂解过程的反应原理	39
一、热裂解过程的化学变化及热力学分析	39
二、热裂解反应机理和动力学分析	49
复习思考题	54
第二节 影响热裂解过程的因素	55
一、热裂解过程几个常用指标	55
二、裂解过程的影响因素	63
复习思考题	73
第三节 烃类热裂解的反应装置	73
一、裂解方法	73
二、管式炉裂解	73
三、砂子炉裂解	

四、蓄热炉裂解	88
复习思考题	90
第四节 烃类裂解生产乙炔	90
一、烃类裂解生产乙炔的反应原理	91
二、烃类裂解生产乙炔的工艺过程	92
三、浸没燃烧裂解法	93
复习思考题	95
第三章 裂解气的分离	96
第一节 概述	96
一、裂解气的组成和分离要求	96
二、裂解气分离方法的简介	98
三、深冷分离简介	99
第二节 裂解气的压缩	100
一、裂解气压缩的目的与要求	100
二、压缩机	101
三、裂解气压缩的工艺过程	105
复习思考题	106
第三节 酸性气体的脱除	107
一、脱除酸性气体的目的与要求	107
二、碱洗法	108
三、乙醇胺法	109
第四节 裂解气的深度干燥	111
一、水合物的形成与水分的脱除	111
二、工业的脱水方法	112
三、分子筛脱水	113
四、气体干燥的基本计算	115
复习思考题	118
第五节 脱炔和脱一氧化碳	118
一、前加氢和后加氢	118
二、溶剂吸收法脱乙炔	122
三、丙炔和丙二烯的脱除	124
四、催化加氢脱 CO(甲烷化)	128
复习思考题	131
第六节 制冷	131
一、制冷的基本工作原理	131
二、制冷剂和载冷剂	133
三、乙烯制冷、乙烯-丙烯复叠制冷	133
四、热泵在精馏塔的应用	135
复习思考题	137

第七节 深冷分离系统	137
一、深冷分离法的类型	137
二、裂解气组成与选择深冷分离流程的关系	140
三、脱甲烷过程	141
复习思考题	151
四、乙烯精馏	152
五、丙烯精馏	155
第八节 中冷油吸收法	158
一、油吸收法的工艺原理	158
二、油吸收法与深冷法的比较	159
复习思考题	160
第九节 副产物的处理与利用	160
一、碳四馏分的综合利用	160
二、焦油的综合利用	164
复习思考题	167
第十节 气体性质的基本计算(复习)	168
一、标准状态下的气体、气体的重度、比重、比容	168
二、非标准状态下的理想气体	168
三、混合气体	169
四、实际气体压缩因子计算法	171
第四章 催化加氢	174
第一节 催化剂	174
一、固体催化剂的制备	174
二、工业催化剂成品性能的标志	177
三、催化剂的活化和使用, 衰退及再生	181
复习思考题	183
第二节 重要的催化加氢反应	183
一、催化加氢反应的分类	183
二、加氢催化剂	184
三、烃类结构对加氢反应速度的影响	187
四、反应温度及其它参数对加氢的影响	191
五、重要的催化加氢反应	192
复习思考题	199
第三节 一氧化碳加氢合成甲醇	199
一、工业生产甲醇的方法	200
二、一氧化碳和氢合成甲醇的反应原理	202
三、催化剂和反应条件	210
四、合成塔的结构与材料	217
五、合成甲醇的工艺流程	221

复习思考题	223
第五章 催化脱氢和氧化脱氢	225
第一节 重要的催化脱氢反应	225
一、乙苯脱氢生产苯乙烯	225
二、丁烷及丁烯脱氢生产丁二烯	225
三、异戊烷和异戊烯的脱氢生产异戊二烯	225
四、脱氢环化及二聚反应	226
五、醇类脱氢制醛或酮	226
第二节 乙苯催化脱氢的化学过程	227
一、乙苯脱氢反应及热力学	227
二、动力学分析和外界条件对脱氢反应的影响	228
三、脱氢催化剂	232
复习思考题	234
第三节 乙苯脱氢的工艺流程	234
一、乙苯脱氢的工艺流程	234
二、外加热式和绝热式脱氢的反应装置	238
三、乙苯脱氢合成苯乙烯的工艺计算	242
复习思考题	248
第四节 丁烯氧化脱氢合成丁二烯	249
一、丁烯氧化脱氢的工艺原理	249
二、丁烯氧化脱氢的催化剂及影响因素	251
三、丁烯氧化脱氢的工艺流程	255
四、炔类氧化脱氢沸腾床反应装置	257
五、沸腾床反应器的选择与设计	263
六、丁烯氧化脱氢合成丁二烯工艺计算	277
复习思考题	291
附 录	292
表一 单位换算表	292
表二 乙烯系统主要产品	295
表三 丙烯系统主要产品	296
表四 碳四系统主要产品	296
表五 三苯系统主要产品	297
表六 甲烷系统主要产品	298
表七 基本有机化工常用物质重要物性数据表	299
表八 氢和一些气态烃的标准生成自由能 ΔZ° (千卡/克分子)	304
表九 某些有机化合物的基本热力学数据	305
表十 在标准状况下一些有机化合物的燃烧热	308
表十一 基本有机化工常用物质标准焓差数据	309
表十二 固体筛分与粒径	311

绪 论

一、基本有机化学工业与有机化学工业

随着工业生产和科学技术的迅速发展,有机化学工业产品的种类和产量与日俱增。有机化学工业的范围很广,品种繁多,各种有机化工产品之间的关系又极其错综复杂,因而要对其进行严格分类是比较困难的。如果从产品在有机化学工业中所起的不同作用和相互关系来看,有机化学工业的产品大体上可以分为两大类。一类为基本有机原料,它是用以生产其它有机化工产品的基本原料。例如乙烯、丙烯、丁二烯、苯、甲苯、二甲苯、乙炔和萘以及醇、醛、酮、醋酸等都是本类中的重要品种。另一类为有机化工产品,除基本有机原料以外的有机化工产品都可以包括在内,它们是由基本有机原料进一步加工而制得的。例如合成树脂和塑料、合成橡胶、合成纤维、涂料、染料、农药、合成药物和各种助剂、溶剂、增塑剂、防老剂、促进剂等。这类产品再进一步加工后,即可作为人们日常的生活用品或其它生产部门的生产资料。

以有机合成的方法来生产上述第一类产品即基本有机原料为主的工业,称为基本有机化学工业(也称为基本有机合成工业)或重有机合成工业。这项工业的最原始原料是天然气、石油、煤、石灰石、生产废料、农林副产物等天然资源,它们的储存量都极为丰富,因而基本有机化学工业的发展具有雄厚的资源基础。

基本有机化学工业在整个有机化学工业中的地位,可用一个形象的比喻来说明。我们把有机化学工业比作一棵果树,天然资源是它赖以生长的土壤,而生产以基本有机原料为主的基本有机化学工业则是树根和主干,各类有机化工产品就是它的枝叶和果实。要使枝叶茂盛,果实丰硕,必须要根基巩固,主干茁壮。发展基本有机化学工业是发展各项有机化学工业的重要基础,所以世界各国都在大力发展基本有机化学工业。

二、基本有机化学工业产品在国民经济中的作用

基本有机化学工业产品种类多、数量大、用途广,它与国民经济各部门有密切关系。其中某些产品有其独立用途,例如:溶剂、萃取剂、冷冻剂等,都是大量地和直接地用于其它部门的有机产品。更大量的是为有机化学工业提供生产原料,其中主要的是为高分子合成材料——合成树脂与塑料、合成橡胶、合成纤维、成膜物质和离子交换树脂等工业生产提供原料。这些合成材料不仅可作为天然材料的代用品,而且在某些性能方面比天然材料更为优越。

基本有机化学工业对支援农业起着重要的作用。它不仅为农业提供了所需用的合成材料如橡胶和塑料制品,还为生产杀虫剂、杀菌剂、除草剂和植物生长调节剂等农药提供原料。同时又可以代替农业为国民经济各部门提供各种原料,从而节约了农产品,减少了食用物资的工业消耗。例如:以合成酒精代替粮食发酵法酒精,可以节省大量粮食(每生产一吨95%酒精约需消耗玉米4吨或红薯10吨左右)。发展合成纤维生产所需要的原料,可以使人类摆脱单纯地依赖农业来解决穿衣和工业用织物的问题。生产一万吨合成纤维相当于增产两亿一

千万尺棉布，而生产这些棉布用的棉花约需要 25 万亩耕地。另一方面，合成纤维还具有质轻、坚固耐用、耐腐蚀、易洗易干、不折皱等特点。某些合成纤维还适用于军用织物。塑料制品已经深入人民生活之中，而且已在某些有特殊要求的机械部件，如航空和宇宙飞船中得到了应用。合成橡胶则是汽车、飞机等运输和国防部门中必不可少的材料。特别是在一些尖端科学技术中，需要提供一些特种溶剂、高能燃料和具有特殊性能的合成材料及其原料等。因此可以说基本有机化学工业的发展，在实现我国社会主义农业现代化、工业现代化、国防现代化和科学技术现代化方面，都肩负着重要的使命。

三、基本有机化学工业的发展情况

一个工业部门要得到充分的发展，必须具备两个基本条件：(1) 要有丰富易得的原料资源；(2) 必须掌握由这些原料资源生产所需要产品的科学技术。实际上，上述两个条件的解决过程就是基本有机化学工业的整个发展过程。

远在几千年以前，人们就已开始用农、林产品生产某些基本有机原料，如粮食、薯类发酵酿酒就是一个例子。但是，用粮食生产有机化工产品要消耗大量粮食，从而限制了基本有机化学工业的发展。直至采用煤为原料，并解决了由煤制造基本有机化工产品的关键技术以后，基本有机化学工业才逐渐地发展成为一个独立的工业部门。这是发生在上世纪末和本世纪初的事情。

上世纪下半叶，随着钢铁工业的发展，炼焦工业已经具有相当大的规模，炼焦副产大量的煤焦油。当发现从煤焦油中可以提取丰富的芳烃，并掌握了由芳烃制取染料的技术以后，以煤焦油为基础的染料工业便很快地发展起来。直到电石用于制造基本有机原料以后，才真正有了基本有机化学工业。由焦炭或无烟煤与生石灰在电炉中熔融制造电石的第一个工厂于 1895 年建成，电石最初主要用作发生乙炔，以进行金属的切割和焊接。直到 1910 年以后，才开始用于生产基本有机原料。由电石乙炔可以生产乙醛、醋酸、丙酮、丁二烯、氯乙烯、醋酸乙烯、塑料、合成橡胶等产品，使基本有机化学工业成为一个巨大的新兴工业。

由于这一时期的化学工业是以煤为原料建立起来的，因此称之为煤化学工业，而基本有机原料差不多都是由电石乙炔制取的，因此又把当时的基本有机原料生产称之为乙炔化学工业。

就在煤化学工业蓬勃发展的时期，以石油、天然气为原料制取基本有机原料的工业也开始出现。从 1920 年起，美国开始采用石油为原料制取基本有机化工产品，不久就发现将石油产品经过 700~800℃ 的高温裂解，可生产大量的乙烯、丙烯、丁二烯、苯、甲苯等，从而开辟了比单独从乙炔出发制取基本有机化工产品多得多的新技术路线。由于石油、天然气资源丰富，用其制取烯烃、炔烃、芳烃的方法远比生产电石简单、成本较低，因而，到五十年代初，以石油、天然气为原料的化学工业——石油化学工业，已经引起了世界各国的普遍注意。甚至石油、天然气资源贫乏的日本和西欧各国，也都竞相发展石油化学工业。

采用石油、天然气为原料，是有机化学工业的一次技术革命。石油化学工业在整个化学工业中所占的地位日趋重要。化学工业原料迅速地由无机矿物、煤炭及农林副产品转向石油和天然气。到六十年代末，国外有机化工产品已有 80% 以上是由石油和天然气为原料生产的。而塑料、合成橡胶、合成纤维这三大合成材料几乎百分之百依赖于石油生产。虽然目前每年大约有一亿多吨石油用作化工原料，这仅占全世界石油总产量的 5% 左右；但是石油化工的

全部产值却为化学工业总产值的 60%，某些国家，如英国、日本、西德甚至达到 80% 以上。

通常，我们以各国的乙烯产量来表示由石油、天然气为原料的基本有机化学工业的发展规模。现将世界某些国家的乙烯产量列于下表。

七十年代国外乙烯产量的增长

单位：万吨

国 名	产 量				1960~1970年	1970~1976年	1970~1980年
	1960 年	1970 年	1976 年	1980 年	平 均 递 增	平 均 递 增	平 均 递 增
美 国	247	820	999	1400	57	30	58
日 本	8	310	380	489	30	12	19
西 德	23	202	279	370	18	13	17
英 国	30	100	123	200	7	4	10
法 国	8	93	165	240	9	12	15
意 大 利	9	90	125	215	8	6	13
苏 联	18	98	190	348	8	15	25
比、荷、卢	—	95	220	325	9	21	23
西 班 牙	—	9	42	100	1	6	9
国 外 总 计	350	1900	2700	4000	155	133	210

近二十年来，石油化学工业获得了极其迅速的发展，给化学工业的原料结构带来了根本变化，同时使化学工业的生产技术面貌发生了重大的改变。1976 年国外石油化工的代表产品——乙烯的总产量已达 2,700 万吨，产量最高的是美国为 999 万吨，其后依次为日本、西德和苏联，分别为 380 万吨，279 万吨和 190 万吨。预计到 1980 年，国外乙烯生产能力将达到 6,000 万吨，产量将超过 4,000 万吨。1975~1980 年国外计划新建的乙烯装置规模，30 万吨以上的数目不少，最大规模可达到 60 万吨。

国外对今后世界石油化学工业发展的预测认为，八十年代化工原料仍以油、气为主，新能源的开发有可能减少燃料部分的消耗，而油、气则可以更多地用作化工原料。美国 Flour 公司对世界乙烯生产预测认为，预计 1980 年世界乙烯产量将达 4354.6 万吨，1985 年将达 6169 万吨，1980~1985 年间平均年增长率约为 7%。

五十年代和六十年代，一些重大石油化工科学技术相继得到突破，是推动现代石油化工以高速度向前迅速发展的重要因素之一，而生产的继续发展又不断为科学技术的研究工作提出了更多的新课题。特别是最近几年，由于能源价格上涨、原料供应紧张、公害严重、装置投资费用迅速增加，国外石油化工已经开始从量的增长阶段进入了质的提高阶段。虽然继续研究和突破一些强化生产，提高产率，降低能耗的新工艺、新技术、新设备仍然是石油化学工业当前科学研究工作的一个重要方面，但探索新的原料来源、加强对各种资源的综合利用、改革现有工艺、寻求新型高效的催化剂、节约和降低能量消耗等也开始引起了愈来愈多的重视，成为国外石油化学工业当前科研工作的主要内容。

目前石油化学工业主要包括三大类产品：合成气及其衍生物、烯烃及其衍生物、芳烃及其衍生物。在这些领域里，最近一些年来获得了较大的技术进展。分离技术也进入了一个新阶段。

从节能的观点进行改革，采用新工艺、新技术、新设备来降低能量消耗，在最近一个时期内发展很快，并且在工业生产中得到愈来愈广泛的应用。现代石油化学工业的工艺设计不仅要有合理的工艺流程图，而且也要作出能量流程图的设计，只有当能量流程图可以满足

能的基本要求之后，才能进行工艺流程图的详细设计。

我国具有丰富的石油、天然气资源，为大力发展石油化学工业提供了优越条件。但是，也应因地制宜地发展煤化学工业和综合利用农林副产品。

基本有机化学工业是以近代科学技术装备起来的一门新兴工业部门。新产品层出不穷，工艺日新月异，产量迅速增加。生产中遇到高温高压、低温低压、易燃易爆、防毒、防止环境污染等多方面的问题，必须应用高精度的自动化控制、电子计算机控制等新技术，以适应生产日益发展的需要。

复 习 思 考 题

1. 基本有机化学工业的主要内容是什么？它与有机化学工业的关系怎样？试举例加以说明。
2. 基本有机化学工业在实现我国社会主义现代化方面起怎样的作用？试举例说明之。
3. 发展工业必须具备哪些基本条件？试以原料结构的改变来说明基本有机化学工业的发展。

第一章 基本有机化工的原料来源

第一节 天然气的化工利用

基本有机化学工业的主要原料是碳氢化合物。此外，还需用一些无机物工业产品作为原料或辅助材料。

碳氢化合物主要是从天然资源如天然气、石油和煤制取。有时也用农林副产物来制取小部分碳氢化合物。

天然气、石油和煤等天然资源经过各种方法加工，可以转化成脂肪烃、芳香烃和合成气等。通常，加工所得的脂肪烃原料中，我们的目的总是希望碳二(C₂)以上(碳二C₂、碳三C₃、碳四C₄等)的烃类含量多些，而且最好是含有较多的不饱和烃，以便经过简单的分离和适当的加工后可以直接使用。C₂以上的饱和烃则必须进一步加工成不饱和烃后才能应用。因此，天然资源加工的主要目的可以认为是生产乙烯、丙烯、丁烯、丁二烯、乙炔等不饱和烃；苯、甲苯、二甲苯等芳香烃以及合成气和某些烷烃。从这些基本有机原料可以生产许多重要的有机合成产品。因此，有人把天然气、石油和煤称为基本有机化学工业的三大原料资源。

一、天然气的组成及其应用

天然气是埋藏在地下的主要含有甲烷的可燃性气体。它的产地常常和石油产地在一起。在开采石油时析出含烷烃的气体叫作油田气(或称多油天然气)。天然气也有丰富的单独蕴藏的资源，从开采气田得到的以含甲烷为主的气体称为天然气。

天然气中除含有甲烷外，还含有其他各种烷烃，如乙烷、丙烷、丁烷等，此外，还含有硫化氢、氮、氨、二氧化碳等气体。

天然气的组成随产地而不同，根据天然气中甲烷和其它烷烃含量的不同，通常分为干天然气和湿天然气(多油天然气)两种^①。干天然气中甲烷含量很高，个别气田的甲烷含量高达99.8%。湿天然气中除含甲烷外，还含有相当数量的乙烷、丙烷、丁烷等。其中各种烃类的含量也不同，甚至因季节和气候条件的不同而发生变化。

表 1-1 天然气的代表性组成

天然气型号	组 分 (%)					热 值 (千卡/米 ³)	比 重
	CH ₄	C ₂ 以上烷烃	CO ₂	N ₂	H ₂ S		
1	96.7	9.5	1.7	2.1	—	9000	0.63
2	96.5	—	1.4	2.1	—	9252	0.58
3	67.6	31.3	—	1.1	—	11718	0.71
4	6.6	91.1	—	7.3	—	15885	0.99
5	16.2	—	30.4	7.4	—	15516	0.85
6	23.6	69.7	2.5	1.3	2.9	13932	0.91
7	51.3	10.4	0.1	38.2	—	6660	0.76

① 干天然气也称为贫气，湿天然气也称为富气。

世界所产的天然气，可细分为七种型号，如表 1-1 所示。1、2 号是干气，3~7 号是湿气。

从表中数据可知，含 C_2 以上烷烃愈多，天然气的比重就愈大。所以可从测定比重来推知它的性质。

天然气因含有硫化氢等杂质而有臭味。它能与空气或氧气形成爆炸性混合物，在空气中的爆炸极限约为 5~16% (体积)。高于或低于此范围时则无爆炸危险；但如超过爆炸上限时，遇火花或温度达到燃点时即能燃烧。这时，天然气因燃烧消耗而含量逐渐减少，当含量达到爆炸极限时仍有爆炸的危险。

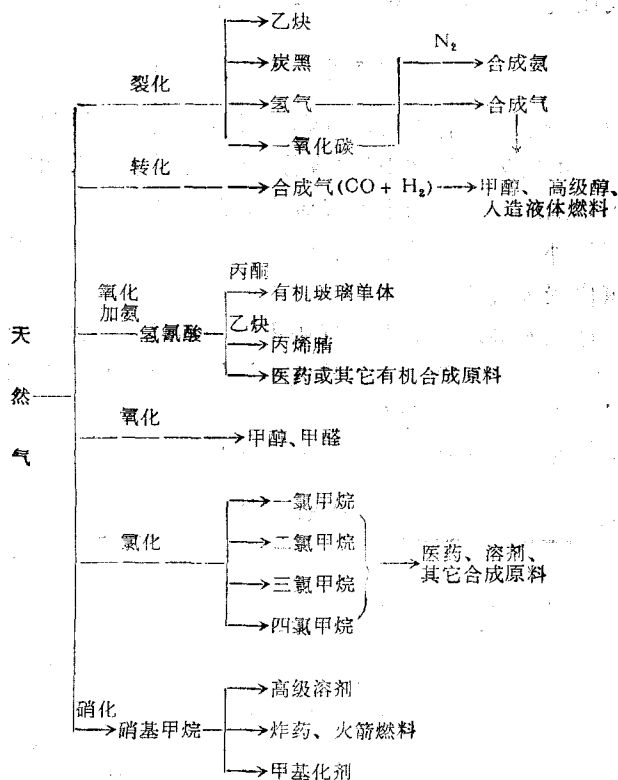
天然气的化学性质较为稳定，在高温时才能发生分解。

湿天然气可采用冷凝或吸收的方法，把丁烷以上的高级烃类分离出来，得到气体汽油馏分^①。剩余气体可进一步分离为丙烷和丁烷馏分(纯度可达 97~98%)以及含甲烷约 90%、乙烷和丙烷各为 5% 的馏分。

天然气不仅可用来生产合成气或含氢量很高的气体。然后再进一步合成甲醇、高级醇、人造石油、合成氨、尿素等。而且还可以直接制得许多重要化工产品，如乙炔、氢氰酸、甲烷卤代物、二硫化碳等。

天然气的化学加工方向如表 1-2 所示。

表 1-2 天然气(甲烷)的化学加工方向



我国有丰富的天然气资源，已探明的天然气储量很大，尤以四川为首。近年来在东北、天津、上海、贵州等地也找到了天然气资源。我国天然气具有贮气构造多、气层厚、气量大、

① 气体汽油主要是含丁烷、戊烷及己烷等烷烃的混合物。

钻探成功率高、气井压力大、气体质量好、含硫量低、绝大多数是干气等特点，便于化工综合利用。

我国很早就开发和利用天然气，解放后，建立了许多专门工厂和研究机构，并已在许多方面取得了较大的成就。

天然气由于原料成本低，它对有机化学工业已显示出了愈来愈大的作用，以天然气为原料的化学工业已称为“天然气化学工业”，就可见它的重要地位了。

天然气大部分用作工业燃料，只有少部分直接用作化工原料。

在世界能量消费构成中，天然气的比例日益增大。据统计，1970年天然气总消费量折算为原油竟高达九亿吨（按热值折算，每1000米³天然气相当于一吨原油），仅次于石油和煤炭而居第三位，估计1980年将达到十六亿吨，上升幅度仅次于石油。化工用气随各国油气资源的不同而情况各异。但比例逐渐增大的趋势则是非常明显的。

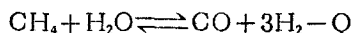
天然气由于开采、贮运、使用方便，价格便宜，在化工生产中易于实现自动化，提高劳动生产率，简化流程，降低成本，同时还具有占地面积小，便于综合利用等许多优点，因此，各国都在大力发展天然气化工，这就是天然气化工发展异常迅速的原因。

世界天然气化工利用在其发展过程中，逐步形成以下几个特点：(1)以天然气为原料的合成氨工业发展最快。许多国家的制氨原料已大部或全部由煤转为天然气，生产规模越来越大。(2)以天然气为原料制甲醇和乙炔在基本有机化学工业中占有重要地位。其中甲醇发展水平仅次于合成氨，成为天然气化工利用的第二大产品。(3)加强综合利用。从天然气中回收硫、提取氨以及利用工艺过程中产生的各种尾气生产所需产品。如以乙炔尾气制合成氨或甲醇；甲醇吹出气制合成氨；副产的一氧化碳和二氧化碳分别同甲醇和氨生产醋酸和尿素；由合成氨尾气提取纯氢及氮等稀有气体，从而更加经济有效地利用原料资源。(4)重视湿性天然气和油田伴生气的利用。以这些气体中富含的乙烷、丙烷为原料，制取乙烯和丙烯。正在发展中的乙烷一步氧氯化制氯乙烯就是以湿性天然气为原料。利用乙烯生产过程中的副产物——裂解汽油加氢处理进而抽提芳烃，是当前湿性天然气综合利用的一个重要方面。

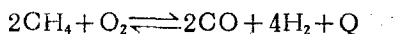
近年来有些国家还从天然气制取蛋白质，可以作为含低蛋白的粮食添加剂。

二、甲烷水蒸汽转化制合成气

由甲烷制合成气主要采用以下两种方法：第一种为蒸汽转化法。蒸汽转化法是将天然气和水蒸汽在镍触媒的作用下，在800~1000℃温度范围内进行反应，生成一氧化碳和氢。其主要反应为：



目前，工业上广泛采用的有加压二段蒸汽转化法和间歇催化转化法。此法要消耗部分天然气。第二种为部分氧化法：甲烷和氧在950℃左右，在镍触媒的作用下，进行不完全氧化，生成一氧化碳和氢气。其主要反应为：

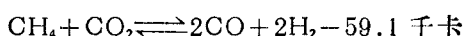
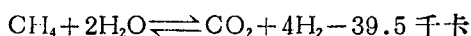
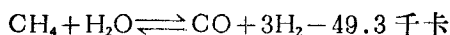


此法能充分地利用天然气，但需设置庞大的空分装置。

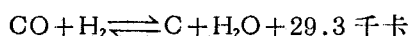
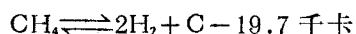
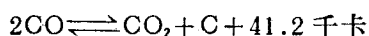
这里只介绍蒸汽转化法。

1. 水蒸汽二段催化转化法

(1)基本原理 天然气蒸汽转化主要进行如下反应：



在一定条件下, 转化过程可能进行成碳反应:



如果控制适当的水蒸汽用量, 也可以避免发生上述成碳反应。

甲烷水蒸汽转化反应, 在无催化剂存在时, 即使在相当高的温度下, 转化反应的速度也是很缓慢的。当有催化剂存在时, 在 $600 \sim 800^\circ\text{C}$ 就可以获得很高的反应速度, 达到较高的转化率。

研究证明, 转化反应开始时反应速度很快, 当生成氢气后, 反应速度就逐渐地缓慢下来。氢气对反应的这种阻碍作用, 温度越低表现得越显著。

(2) 工艺条件的确定 在选择适当的工艺条件时, 既要考虑得到尽可能高的甲烷转化率, 又要考虑生产经济合理和设备材料方面的实际可能性。在实际生产中所得到的甲烷转化率总是低于甲烷的平衡转化率。在选择工艺条件时, 要考虑各种因素对甲烷蒸汽转化平衡转化率的影响。

1) 温度 甲烷的蒸汽转化为可逆吸热反应, 温度对平衡转化率和转化速度都是一个主要的和直接的影响因素。转化温度不仅要考虑甲烷的转化率、原料的消耗量和蒸汽的消耗量, 而且还要考虑触媒的耐热程度和炉管材料等条件的限制。目前转化炉管一般都是采用 $25\text{Cr}-20\text{Ni}$ 不锈钢, 这种材料不允许超过 $850 \sim 900^\circ\text{C}$, 因此, 操作温度一般选在 $800 \sim 850^\circ\text{C}$, 此时甲烷转化率只能达到 $90 \sim 95\%$ 左右。在某些产品的合成中, 要求甲烷的残余含量要小于 0.5% , 因此, 单靠上述的外热式进行一次转化是不行的。工业上通常是采用两次转化。第二次转化用自热式, 即加入一部分空气进行部分氧化, 所产生的热量供给甲烷继续转化, 这样就不需要耐热合金钢管, 反应温度也可不受炉管材质的限制, 第二段转化的温度可以高达 1000°C 左右。在此温度下, 如果触媒活性很好, 出口气体组成可以接近该温度下的平衡组成。

2) 压力 有人在 $10 \sim 40$ 公斤/厘米²(表压)、 $830 \sim 1030^\circ\text{C}$ 范围内, 用镍触媒对甲烷的蒸汽转化进行了研究, 其结果见表 1-3、图 1-1 和图 1-2 所示。

由表 1-3、图 1-1、图 1-2 可以看到, 在 $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ 为 2, 温度保持在 830°C 时, 压力从 10 大气压增加到 40 大气压, 则甲烷的转化率由 85% 下降到 56% 。要使甲烷转化率在 40 大气压下保持在 85% 左右, 就必须相应的提高反应温度到 950°C 左右。由图和表中还可以看出, 在 10 大气压下操作时, 要使转化气中残余甲烷含量小于 0.5% , 温度应该维持在 950°C 以上, 如果在 30 大气压下操作, 仍保持残余甲烷含量小于 0.5% , 反应温度就应该提高到 1050°C 以上。由此可见, 在加压下操作对甲烷的蒸汽转化是不利的。那么为什么目前工业上都采用加压蒸汽转化法制合成气呢? 加压蒸汽转化有下列优点。a. 加压下转化可以大大地节省动力。甲烷转化反应后, 气体体积增加 $4 \sim 5$ 倍, 从节省动力的角度看是有利的。压缩一个分子的甲烷使其在加压下进行蒸汽转化, 却可以获得 $4 \sim 5$ 个加压下的 CO 和 H_2 分子, 这就大大地节

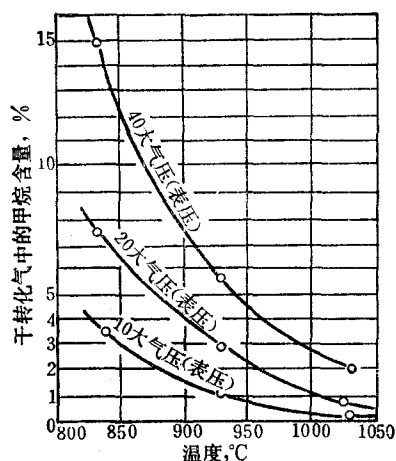


图 1-1 当空速为 1000 时^{-1} 和 $\text{CH}_4:\text{H}_2\text{O}=1:2$ 时, 在 10、20 和 40 大气压(表压)下, 干转化气中甲烷含量与温度的关系

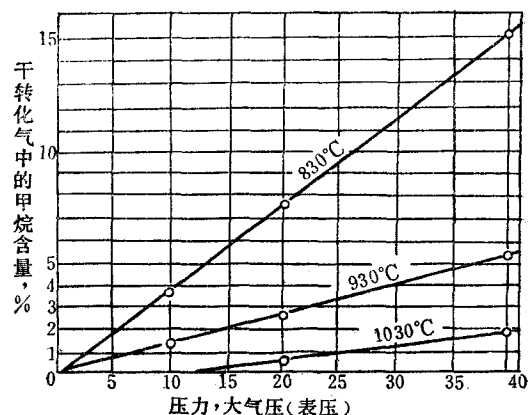


图 1-2 当空速为 1000 时^{-1} 和 $\text{CH}_4:\text{H}_2\text{O}=1:2$ 时, 干转化气中甲烷含量与压力的关系

表 1-3 在不同的温度压力下, 甲烷的转化率及组成

$\text{CH}_4:\text{H}_2\text{O}=1:1.9\sim 2.2$ 空速 1000 时^{-1}

温 度 (°C)	压 力 (大气压)	干 转 化 气 组 成 (体积%)					甲烷转化率 (%)
		CO_2	CO	H_2	CH_4	N_2	
830	10	7.8	14.5	73.5	3.7	0.5	85
	20	6.0	16.0	69.0	7.4	1.6	75
	40	7.6	12.0	63.5	15.0	1.9	56
930	10	5.1	19.0	73.6	0.8	1.5	97
	20	5.0	18.2	73.0	3.0	0.8	90
	40	5.5	16.6	71.3	5.5	1.1	80
1030	10	5.0	19.7	74.7	0.2	0.4	99
	20	6.0	17.0	75.5	0.7	0.8	97
	40	6.3	16.3	74.4	2.2	0.8	91

省了压缩气体所用的能量。与常压相比, 操作压力采用 10.5 大气压, 可节省动力约 38%, 若采用 20 大气压, 则可节省动力 60% 左右。此外, 在加压下操作还能提高后部工序的设备生产能力。应该指出, 这种变化也是有限度的。随着压力的增加, 能量消耗减少的程度也逐渐下降。b. 加压下蒸汽转化可以大大提高热效率。甲烷的蒸汽转化需要过量的过热蒸汽, 其量约为干转化气的 1.4 倍(重量)。当操作压力提高时, 蒸汽分压也高, 可有效地回收这一部分热量, 就能大大地提高热效率, 降低生产成本。但在加压下操作要相应地提高反应温度, 这样就要求改进触媒的性能和转化炉管的质量。工业上一般采用 30 公斤/厘米² 左右的压力。近年来也有采用更高的压力进行转化的趋势。c. 加压下转化可以提高设备能力, 降低投资费用; 加压下操作可以提高空速, 达到常压下的一倍左右。这样设备和触媒的利用率也能提高一倍左右。

3) 水碳比 水碳比对甲烷的平衡含量的影响是很大的。见表 1-4。