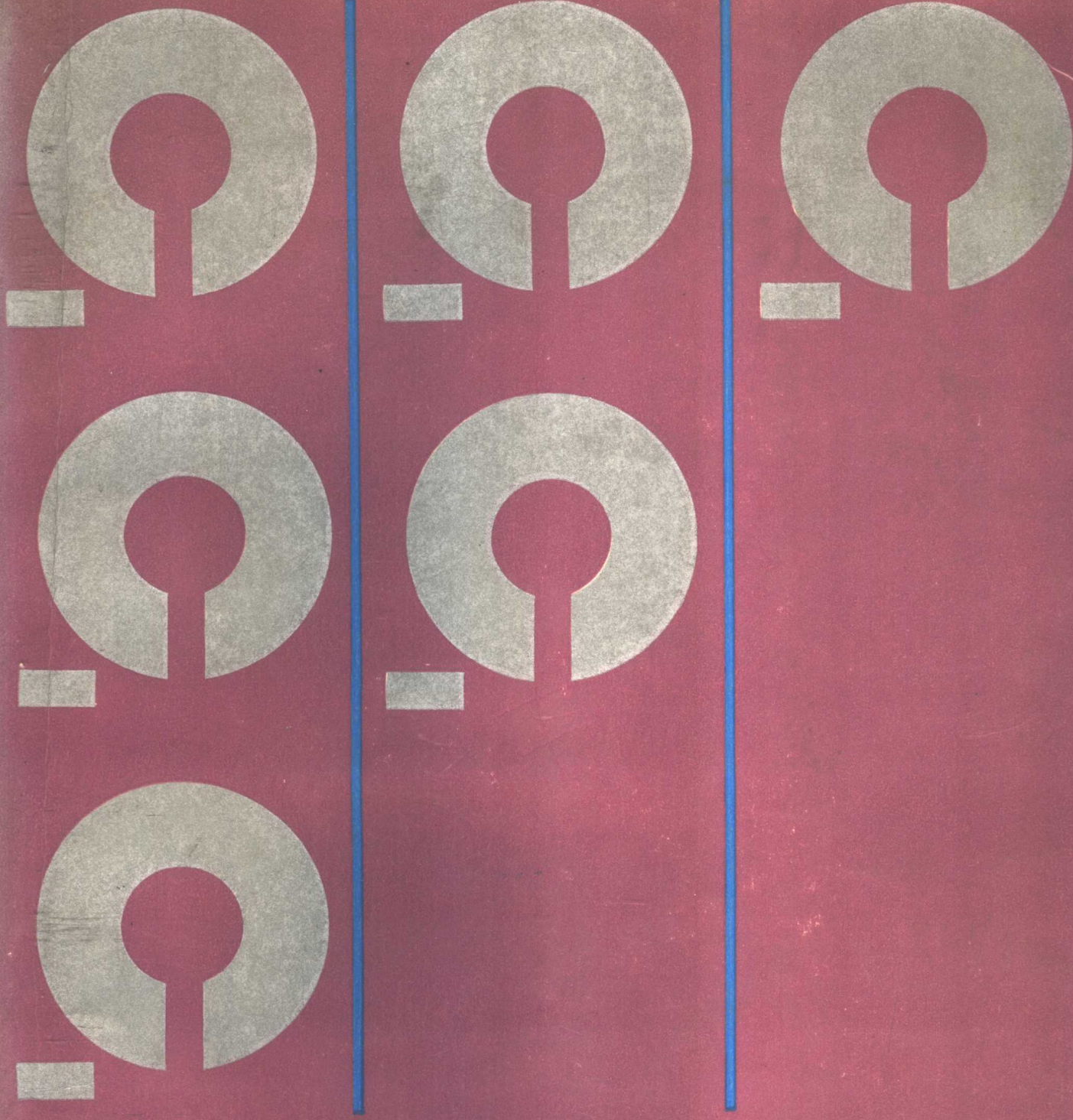




〔日〕加藤 顺 小林博行 村田义夫 编著

碳—化学工业生产技术

化学工业出版社

碳一化学工业生产技术

加藤 顺
〔日〕 小林博行 编著
村田义夫

金 革 王 骥 译
张俊甫 张在明

化学工业出版社

内 容 提 要

本书系以一碳化合物为基础的工业生产技术的专业书。该书对碳一化学的原料制造、含氧和含氮化合物、烃类、燃料等的合成技术以及作为工艺技术的催化反应装置等有关问题,进行了详细的论述。内容丰富,资料实用,反映了碳一化学领域的发展水平和趋势。本书由日本科技界有关专家撰写。

本书可供从事石油化工、天然气化工、煤化工的科研、生产、设计人员阅读,也可供大专院校师生参考。

加藤 順

小林博行

村田义夫

C₁化学工業技術集成

1981

株式会社 サイエンスフォーラム

碳一化学工业生产技术

金 革 王 骥 译
张俊甫 张在明

责任编辑 谭俊杰 裴桂芬

封面设计 任 辉

化学工业出版社出版发行

(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经销

开本787×1092¹/₁₆印张42¹/₂字数1,074千字

1990年11月第1版 1990年11月北京第1次印刷

印 数 1—1,200

ISBN 7-5025-0733-7/TQ·416

定 价29.35元

译 者 的 话

70年代以来的两次“石油危机”的冲击,使人们认识到能源危机的实质是能源贮量构成与消费构成失调的结果,因而必须考虑能源和化工原料来源的多样化。从资源战略的角度考虑,以煤逐步地取代石油是今后发展的必然趋势,因而世界各发达国家都相继由政府出面统一制订了庞大的有关开发新能源的发展规划。美国曾经提出一个高达880亿美元预算的合成燃料规划。联邦德国于1980年正式制订了“促进德意志联邦共和国碳一化学发展纲领”,政府资助10亿马克。同年,日本通商省工业技术院组织制订了“碳一化学规划”,规定在7年间投资150亿日元。这些规划的研究重点都集中在煤的气化和化工原料及燃料的合成上。随着煤气化新技术的开发,大型甲醇厂的建设 and 高效定向催化技术的发展,逐步形成了以煤制合成气和甲醇为主要原料生产有机化工产品和合成燃料的新一代煤化工——碳一化学。

经过多年的研究开发,已经有多种化工产品实现了工业化生产。70年代初孟山都公司开发的甲醇羰基化制醋酸就是一个卓越的代表。目前用此法生产醋酸的能力已占世界醋酸总生产能力的一半以上。

美国伊斯曼——柯达公司以煤为原料制合成气,采用甲醇和一氧化碳反应生产醋酐工艺的年产22.5万吨醋酸装置已经投产。联邦德国的巴斯夫公司和美国伦纳德公司开发了甲醇羰基化制甲酸甲酯再制成甲酸的工艺,已分别在联邦德国和芬兰建设了年产10万吨和2万吨的工厂。1980年英国帝国化学工业公司开发了以甲醇为原料,通过生物工程生产单细胞蛋白——甲醇蛋白的生物工程装置,年产能力为5万吨。此外,意大利已经建成了由合成气合成低碳混合醇的工厂,其产品可直接掺入汽油中作燃料使用,为解决汽油加铅造成的污染提供了一个途径。

由合成气经费-托合成法制造液体燃料,早在30年代就已在德国和日本等国实现了工业化。最近新西兰利用美国莫比尔公司开发的技术,即用甲醇为原料,以ZSM-5沸石为催化剂生产高辛烷值汽油,建设了日产汽油12500桶的生产装置。

以上可以看出,合成含氧化合物是碳一化学的优势,而合成烃类在技术上是成熟的。

本书取材广泛、新颖,能够反映近代碳一化学工业的实际水平。本书从原料气的制备、精制入手,并举出很多的实际课题,专门叙述了含氧、含氮化合物,烃类以及燃料等的合成技术。为理解碳一化学工业的现状和展望是一本较好的图书。

为了便于读者了解作者的工作单位和职务,我们将原书的撰写人名单,刊载在前言的后面,供查阅使用。

由于译者水平所限,书中难免有错误和不妥之处,望读者批评指正。

译 者

1988年7月

前 言

以最容易利用且经济性好的石脑油为中心的石油化学工业得到了高度的发展。鉴于石油价格上涨和难于预测的国际形势而引起的供应不稳定，迫切需要寻求原料多样化所必需的技术。就是说，当以重渣油，煤或炼铁厂副产气等还未被利用的资源作为原料时，由这些物质所得到的一氧化碳以及它的衍生物碳一化合物，例如一氧化碳、甲醇、甲醛、以及二氧化碳等作为原料。

由这类碳一化合物合成化学品或燃料的化学称做“碳一化学”，这个名称是日本提出来的，亦即日本式英语，后来，美国也仿此采用碳一化学（C₁-chemistry）这一术语。

在日本，作为工业技术院的大型研究计划，动员企业、学校、政府的力量，正在进行取代石脑油而从碳一化合物制造石油化学制品的技术开发工作。在这样的背景下，日本国内各方面的研究人员对“碳一化学”都十分关注。

本书对于“碳一化学”的原料制造，含氧与含氮化合物的精制技术，烃类和燃料等的合成技术，以及关于作为工艺技术的催化反应装置有关的问题等的技术现状，尽量选出更多的课题，委托各方面的专家执笔撰写。

我热切希望本书能作为大家了解“碳一化学”现状的极为有益的资料。

工业技术院化学技术研究所所长

加藤 顺

撰写人名单

加藤 顺	工业技术院化学技术研究所所长
间宫林荣	三菱重工业(株) 化学プラント事业本部化学プラント业务部 主査
中条恒男	宇部兴产(株) プラント事业部营业技术部长
安原敬明	宇部兴产(株) プラント事业部营业技术部课长
平户瑞穂	(株)日立制作所 日立研究所主管研究员
平谷达雄	川崎制铁(株) 技术开发部技术开发室主査
安积光男	三菱瓦斯化学(株) 化学品第一本部长副主管
村田逞詮	(财)石炭技术研究所 第二研究部研究员
白田利胜	工业技术院化学技术研究所プロセス开发部第二课长
村田义夫	日挥化学(株) 顾问
松木隆郎	川铁化学(株) 技术部技术开发室主査
仓园长博	日本酸素(株) 海外部部长付
池田贤治	日本酸素(株) 机械第一部技术グループ
木村平吉	丸谷化工机(株) 装置部企画室次长
小林博行	工业技术院大型プロジェクト研究开发官
荒川裕则	工业技术院化学技术研究所工业触媒部第四课主任研究官
矶贝宣雄	三菱瓦斯化学(株) 新泻研究所第一研究部主任研究员
市川 胜	(财)相模中央化学研究所主任研究员
松田昭男	工业技术院化学研究所工业触媒部第四课长
紫垣明典	ダイセル化学工业(株) 常务取缔役
前川哲也	ダイセル化学工业(株) 研究开发企画部主任部员
横山拓志	ダイセル化学工业(株) 总合研究所主任研究员
小野田武	三菱化成(株) 总合研究所理化研究所所长
板谷 博	宇部兴产(株) 高分子研究所主任研究员
竹平胜臣	工业技术院化学研究所工业触媒部第三课主任研究官
渡边壮太郎	日石化学(株) 化成品本部业务二课主事补
藤山 进	三菱瓦斯化学(株) 水岛工场研究技术部主査
石田慎一	旭化成工业(株) 化成品树脂企画开发管理室技术部长

相马芳枝	工业技术院大阪工业技术试验所第五部主任研究官
斋藤雅夫	三菱瓦斯化学(株) 新泻工业所研究技术部主査
五十岚武夫	三菱瓦斯化学(株) 新泻研究所第一研究部主任研究员
津村柳一郎	三井东压化学(株) 中央研究所应用研究部主席研究员
汤川利秀	味の素(株)东海工场技术室课长
阪东宪一郎	工业技术院化学研究所合成部长
高谷晴生	工业技术院化学研究所工业触媒部第一课长
荒木道郎	工业技术院化学技术研究所工业触媒部第一课主任研究官
冈部清美	工业技术院化学技术研究所工业触媒部第一课研究员
藤元 薰	东京大学工学部合成化学学科助教授
和田启辅	三菱化成工业(株) 总合研究所理化研究所主任研究员
山本为亲	丸谷化工机(株) 顾问
新 重光	工业技术院化学技术研究所工业触媒部第一课主任研究员
小野嘉夫	东京工业大学工学部化学工学科助教授
蓑田泰治	东京大学农学部农芸化学学科教授
大岛裕之助	日本原子力研究所高崎研究所开发试验场长
畑田元义	日本原子力研究所大阪研究所主任研究员
永井士郎	日本原子力研究所大阪研究所副主任研究员
井上祥平	东京大学工学部合成化学学科教授
鲤沼秀臣	东京大学工学部工业化学学科讲师

目 录

第一篇 碳—化学用原料气制造与分离精制技术

概论	1	合企业的地理位置	29
1. 原料气制造	1	8.4 液化天然气基地为中心的联合企业的优点	29
1.1 天然气(甲烷)制合成气	1	第2节 重质油	30
1.2 重渣油的气化	2	1. 概述	30
1.3 煤的气化	2	2. 部分氧化法的各种技术	31
1.4 炼铁厂副产气	3	2.1 气化技术	31
2. 分离精制技术	4	2.2 炭回收技术	33
第1章 原料气制造	6	2.3 一氧化碳变换技术	34
第1节 天然气	6	2.4 脱除酸性气体技术	35
1. 天然气的埋藏量	6	2.5 一氧化碳分离技术	38
2. 天然气的种类、组成及精制	7	3. 制取合成气的基本流程	40
2.1 天然气的种类、组成	7	3.1 基本流程说明	40
2.2 天然气的净化	8	4. 经济评价的技术数据	42
3. 天然气的液化	9	4.1 羰基合成气制造	42
3.1 膨胀机循环	9	4.2 甲醇制造	43
3.2 串级循环	9	4.3 氢气制造	44
3.3 混合冷冻剂循环	10	4.4 一氧化碳制造	44
4. 液化天然气的海上运输	10	5. 结束语	46
4.1 液化天然气船的特征	11	第3节 用煤制取原料气	46
4.2 液化天然气贮槽的种类与概况	12	1. 煤的气化与碳—化学用气化工工艺	46
5. 液化天然气的接受、再气化基地	13	1.1 煤的气化	46
5.1 液化天然气的接受、再气化基地的概况	13	1.2 燃料气与合成气	47
5.2 液化天然气接受基地的设备	13	1.3 合成气的组成	48
6. 液化天然气贸易现状与日本的液化天然气计划	19	2. 煤气化工厂	51
7. 液化天然气制一氧化碳、氢	22	2.1 煤气化工厂的构成	51
7.1 部分氧化法	22	2.2 煤气化工厂的主要技术	54
7.2 蒸汽转化法	23	3. 煤气化炉的开发	59
8. 液化天然气基地为中心的联合企业与冷潜热的利用	24	3.1 固定床气化炉	59
8.1 液化天然气基地为中心的联合企业	24	3.2 沸腾床气化炉	60
8.2 液化天然气的冷潜热利用	25	3.3 气流床气化炉	62
8.3 液化天然气基地与石油化学联		3.4 熔融床气化炉	64
		第4节 副产气	66
		1. 概述	66
		2. 炼铁厂的输入能源	66

3. 副产气的回收方法及其性质	68	4.2 甲醇的合成	129
4. 未来炼铁厂的气体平衡	70	4.3 氨的合成	129
5. 试图与化学联合的炼铁综合体	70	4.4 羰基合成和加氢反应	129
第5节 甲醇	74	4.5 硝基化合物和腈类的还原	130
1. 碳一化学用原料——甲醇的地位	74	4.6 有机化合物的氢解作用	130
2. 甲醇分解为 $\text{CO} + 2\text{H}_2$ 的分解反应	75	第3节 各种分离技术	134
3. 甲醇制氢	77	3.1 化学吸收法	134
4. 甲酸甲酯制高纯一氧化碳的方法	80	1. 概述	134
5. 结束语	81	2. 脱碳酸法	134
附录 煤田气	82	2.1 概况	134
1. 概述	82	2.2 热碳酸钾法	135
2. 煤田气的组成	82	2.3 胺法	136
3. 煤种、煤质和煤层甲烷气的关系	82	3. 一氧化碳吸收法概况	137
4. 煤层吸附甲烷气的脱附	83	4. COSORB法	137
5. 煤化反应与煤层甲烷气的生成	85	4.1 概述	137
6. 煤田气的生产状况与消费动向	90	4.2 工艺说明	137
第2章 分离精制技术	92	4.3 COSORB溶剂	138
第1节 精制气和组成	92	4.4 原料、成品气体的精制	141
1. 概述	92	4.5 COSORB法的特点	143
2. 气化方法和粗制气的组成	92	4.6 COSORB法制取一氧化碳的 费用	144
3. 酸性气处理	96	5. 铜液法(亚铜水溶液法)	144
3.1 干式处理法	99	6. 结束语	146
3.2 湿式处理法	100	3.2 深冷法	147
4. 精制气的组成	109	1. 概述	147
5. 气体精制装置的选择	112	2. 原料气	147
第2节 一氧化碳变换	114	3. 气体的精制	149
概述	114	4. 气体分离	152
1. 反应特性	115	5. 设备	156
1.1 反应热和反应平衡	115	6. 结束语	157
1.2 反应速度	116	3.3 吸附分离法	157
1.3 反应机理	117	1. 碳一化学吸附分离法的展望	157
1.4 反应条件的影响	120	2. 用吸附法精制重油裂解的烯烃	159
1.5 杂质的影响	121	3. 甲醇制高纯氢的方法	164
2. 催化剂	122	4. 用PSA分离空气中氮和氧	165
2.1 高温变换催化剂(HTS)	122	5. 节约资源、能源的吸附工艺	167
2.2 低温变换催化剂(LTS)	124	5.1 环己烷回收工艺	167
2.3 耐硫催化剂	125	5.2 用特殊树脂进行溶剂脱水工 艺	169
2.4 络合物催化剂	125	5.3 润滑油的干燥方法	169
3. 工业方法	126	6. 结束语	170
3.1 反应装置	126	3.4 膜分离法	171
3.2 操作	127	1. 概述	171
4. 反应的应用	129	2. 气膜分离的原理	171
4.1 烃化合物的合成	129	2.1 多孔质膜	172

2.2 非多孔质膜	174	3.2 非多孔质膜	180
3. 气膜分离的应用举例	178	4. 气体膜分离法在碳一化学中的位 置	196
3.1 多孔质膜	178		

第二篇 碳一化学合成 I——含氧及含氮化合物

概论	199	1. 合成气直接合成乙二醇	266
1. 前言	199	1.1 羰基钴催化剂法	266
2. 一氧化碳合成含氧化合物及含氮化 合物	201	1.2 钨催化剂法	261
2.1 一氧化碳技术的可能性	201	1.3 铈催化剂法	261
2.2 现已工业化的一氧化碳合成含 氧化合物及含氮化合物的工 艺	201	1.4 铈催化剂法	261
2.3 合成气制含氧基本化学制品的 意义及经济性	201	2. 以甲醛为中间体的乙二醇的间接合 成法	264
2.4 研究开发情况	202	2.1 甲醛的羰基化	264
2.5 关于大型计划“碳一化学 技术”	204	2.2 甲醛二级烷基乙缩醛与合成气 的反应	264
3. 结束语	207	2.3 经由乙二醇酸的方法	265
第3章 含氧化合物	208	2.4 甲醛的二聚化	266
第1节 甲醇、甲醛、甲酸	208	2.5 甲醇脱氢二聚化	266
1. 甲醇	208	第4节 醋酸	267
1.1 历史与现状	208	1. 概述	267
1.2 制造技术	208	2. 醋酸制造工艺	267
1.3 未来展望	213	3. 甲醇法制造醋酸工艺	269
2. 甲醛	215	4. 直接法制造醋酸工艺	274
2.1 历史与现状	215	5. 结束语	277
2.2 制造技术	216	第5节 醋酸酐	278
2.3 未来展望	218	1. 概述	278
3. 甲酸	219	2. 生产方法	278
3.1 历史与现状	219	2.1 乙烯酮法	279
3.2 制造技术	219	2.2 乙醛氧化法	279
3.3 未来展望	222	3. 用碳一化学的制造方法	281
第2节 乙醇、乙醛	225	3.1 专利	281
1. 乙醇合成工艺与经济评价	225	3.2 工业化技术及建厂信息	283
1.1 合成气制乙醇	226	4. 结束语	285
2. 合成乙醇催化剂的探讨及其有关问 题	228	第6节 高级醛、高级醇	286
3. 合成气直接合成乙醇的技术现状	231	1. 概述	286
3.1 铈催化剂直接法合成乙醇(或乙 醛)	231	2. 钴催化剂及铈催化剂的羰基合成	287
3.2 非铈系催化剂直接合成乙醇	246	2.1 副反应	287
4. 甲醇间接法合成乙醇(及乙醛)	253	2.2 原料烯烃	287
第3节 乙二醇	260	2.3 反应速度方程式	288
		2.4 反应机理	288
		2.5 钴催化剂与铈催化剂的比较	288
		3. 改性钴催化剂与铈催化剂的羰基化反 应	289

3.1 配位体效果	289	状	333
3.2 改性钴与铈催化剂的特性	289	1. 概述	333
3.3 高分子金属络合物催化剂	290	2. 甲基叔丁基醚的物性与实用性	334
4. 除钴铈以外的催化剂的羰基化反应	290	3. 欧美工业化的动向	338
4.1 铁催化剂的羰基化反应	290	4. MTBE的生产与C ₄ 烯烃的分离	341
4.2 铁催化剂合成醇类的雷帕法	290	4.1 MTBE的合成反应	341
4.3 钌催化剂与铈催化剂的羰基化反应	291	4.2 MTBE的制法	342
4.4 铂催化剂的羰基化反应	292	4.3 利用MTBE反应进行C ₄ 烯烃的分离	343
5. 工业化技术	292	5. MTBE的经济性	347
5.1 概要	292	第11节 对甲苯甲醛	349
5.2 工业化技术	293	1. 概述	349
6. 羰基化(OXO)反应技术的发展趋势	297	2. 基础研究	349
6.1 新型反应路线或原料的应用	297	2.1 HF-BF ₃ 催化剂的特性	349
6.2 铂催化剂	297	2.2 络合	350
6.3 催化剂的非均一化	297	2.3 甲酰化	350
第7节 酯	299	2.4 催化剂的分离	351
1. 丙烯反应	300	2.5 PTAL的精制	352
2. 丙烯腈及丙烯酸甲酯反应	300	3. MGC的PTAL工艺概述	353
3. 烯丙醇及烯丙醚反应	301	3.1 工艺流程	353
4. 烯丙基氰化反应	302	3.2 合成工艺	353
5. 丁二烯反应	303	3.3 分离工艺	353
6. 高级烯烃的低压临氢酯化反应	304	3.4 精制工艺	354
第8节 草酸合成法	305	3.5 附属工艺	354
1. 传统方法	305	3.6 工艺特点及经济评价	354
2. 一氧化碳合成草酸法	307	4. PTAL工艺的应用	354
2.1 甲酸钠法	307	5. 结束语	355
2.2 一氧化碳与醇合成草酸酯	307	第12节 聚缩醛树脂	356
2.3 其它法	310	1. 聚缩醛树脂	356
3. 亚硝酸酯法(宇部法)	311	2. 由甲醛制聚缩醛	357
第9节 丁二醇	315	2.1 制取无水甲醛	357
1. 概述	315	2.2 无水甲醛的聚合	358
2. 丁二烯氧化法	317	2.3 聚合物端基稳定化	359
2.1 卤化物中间体法	318	2.4 甲醛的共聚反应	359
2.2 氧乙酰氧化法	318	2.5 水系甲醛高聚物	360
2.3 其它	321	3. 三氧杂环己烷合成聚缩醛树脂	360
3. 以丙烯为原料的羰基合成法	323	3.1 三氧杂环己烷的合成	361
3.1 醋酸烯丙酯法	323	3.2 三氧杂环己烷的聚合、共聚	361
3.2 烯丙醇法	324	3.3 共聚物的端基稳定化	363
3.3 丙烯醛法	328	4. 结束语	363
3.4 其它	329	第13节 氧氯化法合成脂肪酸与内酯	365
4. 结束语	330	1. 氧氯化反应	365
第10节 高辛烷值掺合剂-MTBE的现		1.1 芳香族化合物的一氧化碳插入反应	365
		1.2 卤代烷烃的羰基化反应	366
		1.3 相转移催化法	367
		2. 合成丙二酸	367

3. 合成内酯	370	2. 二甲基甲酰胺的新的制法	395
3.1 不饱和醇合成内酯	370	2.1 改良二甲胺法	395
3.2 乙炔衍生物合成内酯	370	2.2 以混合甲胺为原料新的制法	396
3.3 环状醚合成内酯	371	2.3 三甲胺的氧化法	396
3.4 二氧化碳合成内酯	371	2.4 氢氰酸和甲醇的合成法	398
第14节 利用强酸进行的羰基合成法—— 利用羰基铜(I)、银的常压羰 基合成	373	2.5 由一氧化碳出发的新的制法	398
1. 概述	373	3. 结束语	399
2. 羰基铜(I)、银催化剂的性质	375	第3节 异氰酸酯	399
3. 改良杜邦法合成乙二醇	376	1. 异氰酸酯工业的现状	400
3.1 甲醛常压羰基化反应	376	2. 现行异氰酸酯制法	401
3.2 乙二醇酸甲酯的分离与催化剂 溶液的再利用	378	2.1 TDI	401
3.3 乙二醇酸酯还原为乙二醇	378	2.2 MDI	403
4. 各种化合物的常压羰基化反应	379	3. 羰基合成法直接制造异氰酸酯	403
4.1 乙醛	379	4. TDI的直接制造法	404
4.2 烯烃、醇	379	4.1 一步制造法	404
4.3 二烯及二醇	381	4.2 二步制造法	413
4.4 饱和烃	382	5. 羰基化MDI新的制法	416
5. 结束语	382	6. 结束语	417
第4章 含氮化合物	384	第4节 氨基酸类	419
第1节 氢氰酸	384	概述	419
1. 概述	384	1. 用一氧化碳合成氨基酸	419
2. 生成氰化氢的反应	384	1.1 合成乙酰丙氨酸	420
3. 氰化氢的性质及保管方法	385	1.2 各种N-乙酰氨基酸的合成	420
4. 氢氰酸的工业合成法	385	1.3 烯烃合成N-乙酰基氨基酸	422
4.1 安德鲁索(Andrussow)法	385	1.4 以醇为原料合成酰基氨基酸	424
4.2 迪高沙(Degussa)法	387	1.5 苯乙烯化氧合成苯基丙氨酸	425
4.3 什瓦尼岗(Schwanigan)法	388	1.6 以卤化物为原料合成酰基氨 基酸	425
4.4 甲酰胺法	388	1.7 用各种酰胺的反应	426
4.5 副产氢氰酸	389	1.8 合成肽	426
5. 氢氰酸的新的制法	390	1.9 反应机理	428
6. 氢氰酸的用途	391	1.10 合成吡内酯	431
第2节 二甲基甲酰胺	392	1.11 合成酰基醛	433
1. 二甲基甲酰胺制造业的现状	392	2. 由胺、卤化物、一氧化碳合成酰胺	433
1.1 制造技术	392	3. 一氧化碳合成环状含氮化合物	436
1.2 产量、需要量及用途	394	3.1 不饱和胺合成内酰胺	436
		3.2 不饱和酰胺合成环状酰亚胺	436
		3.3 合成杂环化合物	436

第三篇 碳一化学合成Ⅱ——烃、燃料的合成

概论	439	天然气(SNG)	442
第5章 由合成气合成烃	442	1. 概述	442
第1节 甲烷合成(代用)		1.1 甲烷的生产与消费现状	442

1.2 甲烷合成反应的意义	443	2.5 费-托反应生成物分布的控制··	514
2. 反应和平衡	447	3. 采用甲醇合成催化剂—分子筛催化	
3. 反应机理	449	剂烃的合成	518
3.1 反应经由表面碳种的机理	449	4. 结束语	521
3.2 含氧化合物作为反应中间体的反应机理	450	第4节 聚甲烯·····	523
4. 催化剂	452	1. 概述	523
4.1 甲烷合成催化剂概况	452	2. 制造聚甲烯的催化剂	524
4.2 耐热性合成甲烷催化剂	454	2.1 钨系催化剂	524
4.3 耐硫性甲烷化催化剂	457	2.2 其它催化剂	528
5. 甲烷合成的工艺过程	457	3. 聚甲烯的物性	528
5.1 美国节能匹兹堡能源技术中心 (原矿山局的匹兹堡能源研究中心)的甲烷合成工艺·····	457	4. 生成聚甲烯的反应机理	529
5.2 流动床甲烷合成工艺	460	5. 聚甲烯合成技术的工业化展望	531
5.3 液相流动床法甲烷合成工艺	461	6. 结束语	531
5.4 冷气体再循环式的甲烷合成工艺	462	第6章 由甲醇合成烃·····	533
5.5 其他的甲烷合成工艺	462	第1节 由甲醇制城市煤气·····	533
第2节 气态烯烃·····	467	1. 由甲醇制城市煤气的意义	533
1. 概述	467	2. 反应	533
2. 反应与热力学	468	3. 实验	534
3. 氢和一氧化碳的吸附	469	3.1 实验装置	534
4. 反应机理与生成物的碳数分布	473	3.2 催化剂	535
4.1 关于反应机理的几种解释	473	3.3 分析	535
4.2 生成物的碳数分布	475	3.4 实验结果	535
5. 催化剂和反应方式	477	4. 发热量的调节	536
5.1 由合成气制取烯烃的方法分类	477	5. 二氧化碳的除去	537
5.2 催化活性金属与反应条件	477	第2节 气态烯烃·····	538
6. 催化剂	479	1. 概述	538
6.1 多元金属催化剂	479	2. 反应热力学	539
6.2 负载贵金属催化剂	484	3. 催化剂与反应	540
6.3 金属簇	486	3.1 沸石系列催化剂分论	542
6.4 石墨层间化合物	487	3.2 杂多酸类催化剂的反应	566
6.5 含沸石的双功能催化剂	488	4. 反应机理	567
6.6 费-托反应生成物的热分解·····	489	5. 结束语	570
7. 结束语	490	第3节 汽油·····	573
第3节 燃料油-烃的合成	494	1. 概述	573
1. 概述	494	2. MTG工艺的概述	573
2. 费-托合成法·····	494	3. 生成物分布与催化剂寿命	576
2.1 费-托法的一般特点·····	494	3.1 固定床反应装置的生成物分布 和催化剂性状·····	576
2.2 费-托合成催化剂·····	496	3.2 活动床反应装置的生成物分布 和催化剂寿命·····	580
2.3 费-托法燃料合成工艺过程·····	500	4. ZSM-5分子筛	581
2.4 费-托合成油的化学结构·····	514	4.1 ZSM-5分子筛的特征	581
		4.2 ZSM-5分子筛的合成	583

5. 由甲醇合成烃的反应机理	584
----------------------	-----

6. 结束语	588
--------------	-----

第四篇 各种碳一工艺

第7章 微生物的碳一化学	592
第1节 碳一微生物	592
第2节 碳一微生物的培养	593
第3节 甲烷、甲醇的微生物代谢	594
3.1 甲烷、甲醇的氧化	594
3.2 由甲烷、甲醇的生物合成途径	595
第4节 由甲烷、甲醇生产菌体	596
第5节 由甲烷、甲醇的其他微生物产物	599
第8章 碳一的放射线化学研究	603
第1节 研究的过程	603
第2节 CO和H ₂ 混合气的反应	603
第3节 在固体催化剂存在下CO/H ₂ 混合气的反应	606
第4节 甲烷的反应	609
第5节 结束语	615
第9章 二氧化碳为原料的碳一化学	618
第1节 概述	618

第2节 二氧化碳的特性	618
第3节 化学计量反应	620
3.1 同典型金属化合物的反应	620
3.2 同过渡金属化合物的反应	621
第4节 还原反应	624
4.1 催化加氢	625
4.2 电解还原	625
4.3 光化学还原	627
4.4 其他的还原反应	629
第5节 用CO ₂ 的有机合成	629
5.1 羧酸的合成	629
5.2 尿素及氨基甲酸酯的合成	630
5.3 碳酸酯的合成	631
5.4 过渡金属络合物的催化反应	632
第6节 二氧化碳的共聚	637
6.1 链聚合的高分子合成	637
6.2 连续反应合成高分子	641
第7节 结束语	642

第五篇 专利动向

有关碳一化学主要产品的日本技术专利明细表

(1965~1979年)	648
1. 甲醇和一氧化碳生产醋酸	648
2. 甲醇和合成气生产乙醇	651
3. 甲醛和合成气生产乙二醇	651
4. 合成气生产甲醇、乙醇、乙醛、	

乙酸	652
5. 合成气生产乙二醇	652
6. 甲醇生产烯烃、烃化合物	653
7. 合成气生产烯烃、烃化合物	654
附录 常用单位换算表	657

第一篇

碳一化学用原料气制造与分离精制技术

概 论

日本的石油化学工业系以石脑油为原料,制造乙烯、丙烯、芳烃并以其为中间原料生产各种产品。然而,近年来原油有逐渐重质化趋向,虽然世界石油供求现阶段稍有缓和,但在中长期内由于产油国家强化了资源控制政策,而在石油供需上出现紧缺的趋势是不可避免的。其中石脑油价格持续飞涨,进口石脑油1978年为2万日元/桶,1979年为4万日元/桶,1980年最高达6万日元/桶。虽然,1981年稍为平稳,保持在5万日元/桶,但是,预计其价格不久还要上涨。

在这种情况下,谋求代替石脑油使原料多样化,自然就成为迫切的课题。利用石油特别是利用轻质油以外的资源重渣油、天然气(甲烷)、煤、焦油、沥青、油母页岩或炼铁厂副产气进行技术开发也成为迫切的愿望。但是,直接用上述原料制取石油化学工业的中间原料乙烯、丙烯等是困难的。首先,应该把上述原料变为合成目的物所必需组成的CO与H₂的混合物即合成气,再以此合成气为中间原料制成乙烯、丙烯或者直接合成石油化学产品。

我们把一个碳的化合物,例如:CO、CC₂或者与之等价的CH₃OH、HCHO等作为起始原料,合成石油化学中间原料或产品的化学,叫作“碳一化学”,这是现在全世界都在使用的术语。又由于这个课题十分重要,它被列为日本工业技术院的大型开发计划。全国范围内正在推进关于由合成气或甲醇等出发合成乙二醇、乙醇、醋酸等的含氧化合物、乙烯、丙烯等以及有关气体分离等的研究。自1930年起预计要7年。另一方面,CO利用的研究早已开始进行,在合成甲醇之外羰基合成,雷珀(Reppe)合成,石油合成,甲醇法醋酸等正取得大量成果,而这些也广义地包含在“碳一化学”之中。

自合成气出发制造石油化学产品的技术开发的重要性毫无争论。然而,为了与石脑油作原料的情况比较,而具有价格竞争能力,降低包括气化工程和分离精制工程在内的原料气制造价格,是一个重要的因素。

1. 原料气制造

1.1 天然气(甲烷)制合成气

由天然气制造合成氨及甲醇原料气,在世界各地(包括日本在内)正在生产运行中,技术上是成熟的。关于天然气分解有两种方法:一种是采用镍催化剂与水蒸汽反应的水蒸汽转化法,另一种是与氧反应的部分氧化法。

水蒸汽转化法,需要从管子的外侧,向装有催化剂的反应管加热,采用制甲醇合成原料气为目的的格兰徒帕劳瓦斯法。将氧和水蒸汽混于甲烷后,通过装有镍催化剂的分解炉使之同时进行转化反应与部分氧化反应,这样,不需另外加热也能使反应温度维持在850~900℃。

1.2 重渣油的气化

石脑油蒸汽转化法出现以前,合成气是由重质油的部分氧化法制得的,其代表性的是德士古(Texaco)法与壳牌(Shell)法。将原料油与氧和水蒸汽同时自气化炉上部吹入,进行气化反应,但副产的游离碳难以处理。

德士古法系使生成气体在炉的下部用高压水冷却,在冷却的同时可以把生成的炭除去一半左右。而发生气中的炭,通过洗涤塔,过滤机,可全部除去。气化压力为 30kgf/cm^2 ,气化温度为 1400°C 。回收的炭重新送回气化炉,或者作为燃料。与石脑油的气化相比较,工序复杂,如果在原料价格上无大差距,则无竞争能力。如提高气化压力,则对后工序有利,所以把压力从 30kgf/cm^2 提高到 $80\sim 100\text{kgf/cm}^2$ 。

重油气化以往是不使用催化剂的,但用钙、氧化铝催化剂的固定床水蒸汽转化过程(THR流程)及部分氧化过程(三井东压一TEC流程)是很有吸引力的方法。

1.3 煤的气化

日本由煤生产合成用原料气时,要求气化炉具备下述条件:

(1) 原料煤的品种不受限制

由于日本的原料煤来自世界各地,其性质差异很大,因而,对气化炉要求无论用哪种煤,即使是低品位煤、副产焦炭、沥青等都可以顺利地进行气化。

(2) 碳利用率高

使煤中的碳完全气化,在经济上是有利的。

(3) 生成气体的品位高。

作为合成原料气, CO 、 H_2 的含量要高,且不含 CH_4 ,其它杂质以少为宜。

(4) 有效气体产量高,氧消耗量少。

(5) 气化炉的单位体积产气量大,可以大型化。

(6) 热回收完全,总热效率高。

(7) 可以高压气化。

由于利用生成气的合成反应多数在高压下进行,为了减少气体压缩动力的消耗,希望在高压下操作。

(8) 成为污染源的排放物少,环保措施容易实施。

焦油、酚及其它有机物的副产物少,气体精制过程简单,不需要复杂的废水处理。

(9) 工艺简单,操作稳定。

必须具备安全,而且能稳定操作,也能承受负荷变动,装置开停容易等条件。

煤的气化法,依其气化方式可分为固定床,流化床,喷动床,熔融床。

固定床

鲁奇(Lurgi)气化炉(图1)在工业上使用的最多。即使现在,南非合成石油公司共有(SASOL I型)36台(炉直径4m, $50000\text{m}^3/\text{h}$ (标准状态));还有SASOL II型36台(炉直径5m, $100000\text{m}^3/\text{h}$ (标准状态)),也正在建设中。操作压力 $20\sim 30\text{kgf/cm}^2$,温度 $600\sim 900^\circ\text{C}$ 使用粒度为数毫米至数十毫米的非粘结性煤,而压力高至 100kgf/cm^2 ,把能力提至更高的开发工作正在着手进行。英国BGC鲁奇熔渣气化炉(直径6ft,产量 $300\sim 350$ 吨/天)正在试验中。

流化床

温克勒(Winkler)气化炉(图2)也是独创的工业炉,目前共有38台。它使用粒度8mm

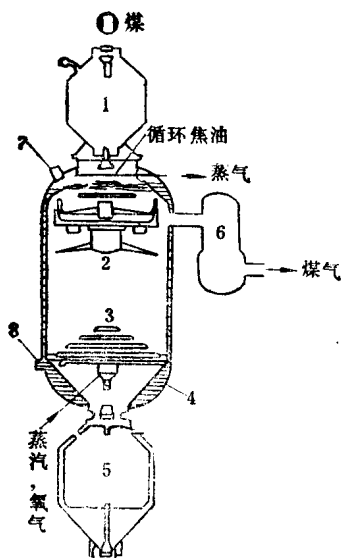


图1 鲁奇煤气化炉

- 1—煤箱；2—分布板；3—炉条；4—水夹套；
5—灰箱；6—洗涤塔；7—传动机构；8—炉条传动机构

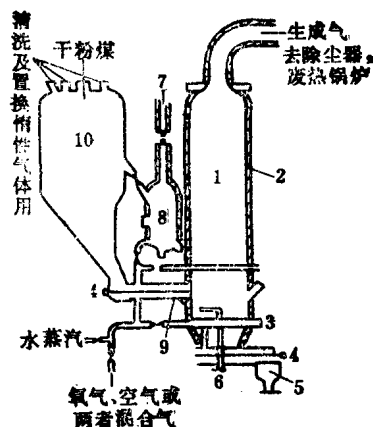


图2 温克勒煤气化炉

- 1—气化炉；2—内衬耐火砖；3—炉条；4—水冷轴；
5—灰箱；6—排灰机；7—烟囱；8—启动炉；
9—水冷螺旋送料器；10—贮槽

以下的不粘结或弱粘结性的煤，在灰的软化点以下，温度 $900\sim 1000^{\circ}\text{C}$ ，常压下操作。高温温克勒（HTW）莱因布来公司（Rheinbraun AG）是在高温 高压（ 1100°C 、 10kgf/cm^2 ）下操作。为提高气化能力和碳的利用率，正在试验工厂进行生产30吨/天的试验。

喷动床

柯柏斯-托齐克（Koppers-Totzek）气化炉（图3）为独创的工业用炉，目前已有53台。采用200目以下的粉煤，在即 $1100\sim 1500^{\circ}\text{C}$ （灰的流动点以上），常压下操作。壳牌-柯柏斯（Shell-Koppers）气化炉正在150吨/天的中试，装置上试验，以实现高压（ 30kgf/cm^2 ）操作。

德士古气化炉可以在 $30\sim 80\text{kgf/cm}^2$ 的高压下操作，生产150吨/天的实验装置正在试验中。在奥伯鲍森（Oberhausen）兴建的气化炉（图4）采用了废热锅炉系统，在蒙泰贝洛（Montebello）则采用了水喷射冷却系统。以泥浆状供应煤粉，气化温度为 $1300\sim 1500^{\circ}\text{C}$ ，碳熔化成炉渣落于水中。

熔融床

奥托-鲁梅尔（Otto-Rummel）气化炉，是在高温（ 1800°C ）的熔融灰中吹入煤粉、氧、水蒸汽的方法。一种改良的加压型（萨尔伯尔-奥托（Saarberg-Otto））气化炉，在生产260吨/天的试验装置上正在试验中。

煤气化炉的开发要求高压化和高性能化，并趋向于大型化。我们认为采用不受煤的品种限制的粉煤喷动床气化炉是比较好的。

1.4 炼铁厂副产气

所谓炼铁厂副产气，是焦炉气（COG），高炉气（BFG）以及转炉气（LDG）。

气体组成如表1所示。据说1000万吨/年粗钢规模的典型炼铁厂中，副产焦炉气 $16\text{万m}^3/$