

天然气化学工业

〔日本〕佐佐木一雄 著

赵 汉 廖国成 译

中国工业出版社

天然气化学工业

〔日本〕佐佐木一雄 著

赵 汉 廖国成 译

徐 伯 璠 校

中国工业出版社

佐佐木一雄 著
工業化學全書 19
天然ガス化學工業
日刊工業新聞社

* * *

天然氣化學工業
趙 漢 廖國成 譯 徐伯鑒 校

*

化學工業部圖書編輯室編輯(北京安定門外和平里七區八號樓)

中國工業出版社出版(北京佳林閣路四10號)

北京市書刊出版業營業許可證出字第110號

中國工業出版社第四印刷廠印刷

新華書店北京發行所發行·各地新華書店經售

*

開本 $850 \times 1168^{1/32}$ ·印張5·字數118,000

1965年6月北京第一版·1965年6月北京第一次印刷

印數0001—3820·定價(科四)0.65元

*

統一書號: 15165·3943(化工-391)

本书共分五个部分：緒論、天然气的性质、天然气的工业用途、結語、日本天然气开发利用方面的有关文献简介，而以性质和工业用途为重点。性质部分主要介绍了天然气中各成分的分离方法、有关的气体定律和物性常数；工业用途部分在本书中占篇幅最大，着重介绍了天然气作为化工原料的种种利用情况。

在本书翻译过程中曾作了某些删节及章节次序的变动。

本书可供天然气开发利用方面以及其他有关化工行业技术人员参考。

目 录

1. 緒論	1
2. 性质	3
2.1 天然气.....	3
2.2 天然气成分的分离法.....	5
2.2.1 压缩冷却併用法	5
2.2.2 重油吸收法.....	5
2.2.3 活性炭固定床吸收法	6
2.2.4 超吸附法.....	7
2.3 气体水合物.....	10
2.4 气体定律.....	11
2.4.1 理想气体定律	12
2.4.2 真实气体.....	14
2.4.3 压缩系数.....	16
2.4.4 逸度、逸度系数、活度	20
2.5 天然气及有关物质的常数.....	25
3. 天然气的工业用途	32
3.1 工业燃料.....	32
3.2 化工原料.....	34
3.2.1 合成气.....	35
3.2.2 合成气的脱硫	44
3.2.3 氨合成法.....	49
3.2.4 甲醇合成法	64
3.2.5 费希尔-托洛布什法及其改良法	74
3.2.6 乙炔	95
3.2.7 氢氟酸.....	120
3.2.8 硝基烷烃.....	129
3.2.9 甲烷的氯化	133

IV

4. 結語	140
5. 文献	141
5.1 天然气通論	141
5.2 天然气的性质	142
5.3 天然气化学工业	144
5.3.1 氯化物	144
5.3.2 甲烷热裂解	144
5.3.3 水煤气、合成气	145
5.3.4 甲烷-二氧化碳反应	146
5.3.5 甲烷氧化反应	146
5.3.6 由甲烷制造液态油类[费希尔(Fischer)法]	147
5.3.7 由甲烷制乙炔	148
5.3.8 由甲烷制氢氰酸	149
5.3.9 其它	149
6. 引用文献	150

1. 緒 論

天然气被人类发现以后，最初把它当作燃料来利用，更确切地说，就是点灯用。据文献記載，在2,500年前或者更早一些，波斯的拜火教徒就把巴庫油田噴出来的不断燃烧着的天然气火焰当作永远不灭的“圣火”来礼拜；在东方，早在九世紀时，中国已經用竹管把天然气引导出来供点灯使用。总之，天然气是經過一个很长的时期直到最近才把它专作为燃料或內燃机的动力与煤、焦炭、电力、石油等同样供給人类作为热能来使用。可見天然气对人类的福利有着很大的貢獻。特别是近年来，天然气的用途又有了新的發展，以至它在工业上的重要性显得更大了。所謂新的發展就是用它作化学工业的原料和基本材料。

从天然气作化工原料和基本材料說来，以作合成氨工业的原料氢的来源是工业上利用的开端。即首先用制水煤气法及部分燃烧法等处理天然气，然后再經過水煤气轉化反应及各种分离提純等工序。經過这样操作制得的氢比以往应用煤、焦炭作原料或电解水制得的氢的价格低得多。因此，各国都改用以天然气为原料制氢气的方法。不仅合成氨是如此，連甲醇合成法也在积极改变过去使用煤或焦炭做原料的方法。以至对价廉的天然气(或精炼石油产生的废气)的利用与否被視为判断該企业有否发展前途的依据之一。而天然气的利用方向与如上所述的煤或天然气二者任一情况都不相同，必須使天然气向着直接利用的方向发展。例如乙炔的合成、氢氰酸的合成、氯化物的合成、硝基化合物的合成等都属于这方面的产物。其中引人特別注意的是乙炔的合成問題。以天然气或其他碳氢化物为原料制造乙炔，在不久的将来，它将迫使現在居首要地位的碳化鈣乙炔法退到次要地位。

由此可見，要使近代化学工业、近代合成化学工业（其中占

重要地位的氮肥、甲醇、甲醛、乙炔、氢氰酸、丙烯腈、奥纶 (Orlen) 类的各种合成纤维、尿素合成纤维、合成橡胶)、各种树脂工业、涂料工业、胶合板或木材加工利用等工业保持优越的经济地位, 那就必须提高技术水平、提高产品质量才行。不仅如此, 还要应用价廉的天然气或同质同系的碳氢化物作为基础原料和基本材料, 这是绝对必要的。

本书对天然气在今日化学工业中的重要性作了分析, 并参考了前人的研究成果, 提出了代表性的问题加以讨论和说明。

2. 性 质

2.1 天 然 气

“天然气”是从地下自然喷出来的或埋藏在地下被开采出来的气体的总称。因而广义地说来，二氧化碳、二氧化硫等都可以包括在内，而本书所讲的只限于甲烷等碳氢化合物含量多的可燃性气体。它虽然属于狭义的“天然气”，但是它的组分并不单纯，而是多成分的混合物。大致可以把它分为两种：一种是“干气”

(Dry Gas)，即所含的碳氢化合物只有甲烷；另一种是“湿气”(Wet Gas)，它除含大量的甲烷外，还含有少量的乙烷、丙烷、丁烷、戊烷、己烷等高级碳氢化合物。日本新潟县、千叶县所产的天然气大部分属于干气。但又因为它在地下时溶于水中和水共存，所以最近又称为“共水性天然气”。至于湿气，一般都和石油共存，所以在开采时它和石油同时被采掘出来。又因为它的成分之中含有比原油中的轻质油还低级的碳氢化合物，所以又称之为“石油系天然气”。这种天然气的产地在日本以秋田县为主，新潟县次之。

此外，沼气也含有大量的甲烷。它是植物在水中腐烂后经细菌发酵产生的，所以池沼地带容易产生沼气。煤层里也产生沼气，被称为煤矿气。另外，在人的肠子内也发生少量的沼气。

天然气只包含上述碳氢化合物者是极少的，而在共水性天然气中，除含碳氢化合物外，还含有二氧化碳、氮气等。在石油系天然气中同样含有二氧化碳和氮气，有的还含有硫化氢等成分。

开采共水性天然气时，往往把浓厚的卤水和天然气一起抽引出来，因此可以用来提制食盐等有用的物质。日本千叶县产的天然气中含有大量的碘。所以该县盛行提制碘。

某些个别地区产出的天然气中还含有氦，可以捕集起来利用。

氮比空气輕，但又不同于氢，因为它是不燃性，很适于作飞船、气球的充填气。因此提氮的工作以往很盛行。不过在噴气式飞机和火箭出現的时代里，氮的用途也有了不同。目前正在飞跃发展的新分析技术——气体色譜分析，用氮当作載气借以分析气体混合物。它的作用很大，甚至可以即时把混合物中含有的氮气鑑別出来，因而它在气体色譜定量分析方面也有重要的作用。

天然气中二氧化碳的含量有时是很多的，其成因大概和貯藏天然气的地下构造有关。二氧化碳是在石灰质岩存在的情况下，因受酸性物质化学作用而产生的，或者是因为海水中溶解的二氧化碳气（由空气中来的）經過几百万年以后被扩散或积蓄于石油或天然气的埋藏地带，最后才被人开采出来。二氧化碳呈酸性，当与水分共存时，对开采天然气的管道有强烈的腐蚀作用。这是值得注意的。至于除去二氧化碳的方法則与除去硫化氢的方法相同。即应用三乙醇胺、二乙醇胺，或一乙醇胺等烷基羧胺的吸收法（Girbotol 法）便可以除掉。关于除掉的方法留待后述。

天然气中也含有一氧化碳，但在温度比較低的地方是不能形成的。所以从地下浅层处采取出来的天然气一般都不含一氧化碳。唯有在火山地带地温高的地方，或者从古至今地温就特別高的地区的地层所形成的天然气才含有很浓厚的一氧化碳。

很多地方产出的天然气中含有相当量的氮气。美国对 2120 个以上的試样进行分析的结果指出：含氮量最低为 2.4%，最高为 16.3%，平均为 7.9%。日本的天然气氮的含量一般都很高。从第四紀层产出的天然气其含氮特別多，有时达到 30~40%，个别地区甚至达到 50%。氮气存在的原因，是由于空气的滲入，或由于地下的动植物尸体經過长时期分解而形成的。因此可以說凡是天然气中混有氮气，就会导致和它的含量多寡成正比地降低开采率和利用率。但是氮气没有二氧化碳气和硫化物那样腐蚀设备的作用，而且在应用上也很少发生重大障碍。至于除去氮气的方法，現在还没有适当的溶剂，这是个困难問題。如果采用特殊的物理分离方法（深冷分离法），則規模就要很大。

2.2 天然气成分的分离法

工业上，一般都把湿气中所含的丙烷、丁烷分离出来供其它用途使用，或者把压凝汽油（Casing head gasoline）加以捕集分离供各种动力使用。现将天然气成分的分离法简述如下。

2.2.1 压缩冷却併用法

压缩冷却併用法，是最初从天然气中提取压凝汽油所使用的方法。1903年，萨顿兄弟-爱德华公司（Sutton Brothers & Edwards）曾用这个方法对石油废坑中注入河水后压出的气体作过试验。起初这个方法只采用一段压缩装置将气体压缩到 60 磅/吋²，予以冷却，进行凝缩分离。可是不久以后便采用二段压缩装置，即第一段把气体压缩到 50 磅/吋²，第二段压缩到 250 磅/吋²。其工艺流程如图 2.1 所示。

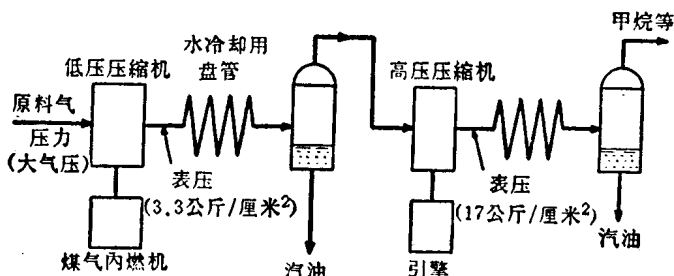


图 2.1 二段压缩法汽油回收工艺流程图

2.2.2 重油吸收法

美国菲利普石油公司（Phillips Petroleum Co.）曾经利用重油的吸收作用来捕集压凝汽油的实验。即把钢屑充填在直立的吸收塔内，使重油从塔顶向下流动，同时使天然气自塔底向上流动，使天然气中可溶性成分溶解于重油中，然后取出重油用水蒸汽加热使压凝汽油释出加以捕集。这个方法自 1920 年以来便迅速地普及了。而且把吸收塔的结构改为泡罩板式，以便液体和气体充分接

触。这个方法的优点是需要經費較少。

近年来把这个方法改为在加压下进行操作，因而提高了压凝汽油的吸收率，同时也提高了丙烷、丁烷等碳氢化物的吸收率。至于解吸过程不是采取直接解压的方式，而是采取在加压下連續进行分餾，把压凝汽油、丙烷、丁烷等分开。丁烷和丙烷的吸收率为压凝汽油的 10~30%。

图 2·2 即是加压下重油吸收法的工艺流程图。高压吸收法的日产压凝汽油 37,853 公升 (10,000 加仑) 的单元如表 2·1 所示。

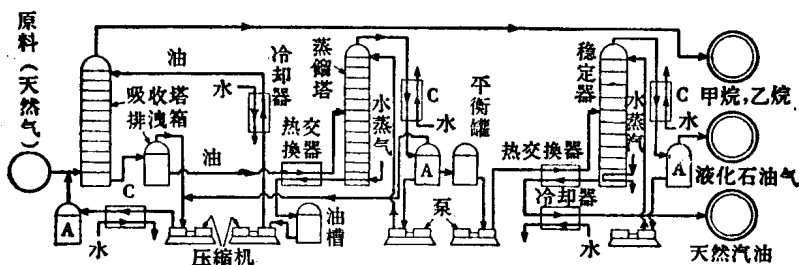


图 2·2 重油吸收法
注 A：貯槽 C：冷凝器

表 2·1 高压吸收法日产压凝汽油10,000加仑的单元

項	目	数	量
天然气压力	150磅/吋 ²	566,340	m ³
循环用重油	①	567,795	kl
水	蒸汽	30	短吨
冷	却	757.06	kl
电	力	20	kWh
直接	劳动力	42	人时

① 約有60加仑（即6.0加仑重油/1,000加仑汽油）的損耗。

2·2·3 活性炭固定床吸收法

这个方法是 1920 年 G·伯勒耳 (G. Burrell) 在使用椰子壳作原料制得的活性炭回收天然气中的汽油时提出的，后来在美国

西弗吉尼亚州建設了应用这个方法的工厂，但未能取得預期的效果。这是由于操作条件使活性炭的寿命縮短。但其根本原因还是流速过大，以致活性炭粒易于变成粉末，加之气体中含有的原油雾滴往往比其他成分更容易被吸附，这样就使整个活性炭的吸附能力迅速降低。又因为混于气体中的水分也同样助长这种故障的发生。后来，本法由操作簡便而安全的重油吸收法所代替。

2.2.4 超 吸 附 法

超吸附法是 1947 年首創。本法在利用活性炭进行吸附的各种方法中解决了以前間歇操作带来的缺点，它是一种能进行連續操

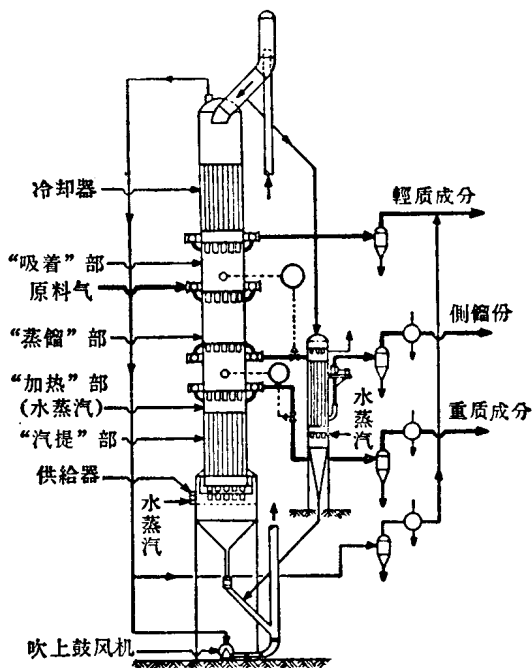


图 2.3 超吸附法装置

作并能同时进行分別蒸餾所吸附的各种成分的新方法。图 2.3 即是本法的概略图。

超吸附法的装置是一个分成数段的直立的圓筒形塔，可以从塔頂加料漏斗处連續向塔內添加具有适当粒度的活性炭，借着重力和机械的作用使它向下移动，和从塔中段适当部位导入的向上流动的新鮮天然气相接触。这样，吸附現象就会激烈起来，因而在塔上部发生的大量吸附热要进行冷却，而在塔下部进行解吸的地方就要加热，因而整个塔內便形成一定的溫差。在被活性炭吸附的成分中，重质成分随着活性炭向下移动而下降，在接近塔底处的加热部分（即高溫区）发生解吸作用。至于甲烷等輕质成分，由于不易被活性炭吸附而呈气态上升，从塔頂排出。解吸后的活性炭，根据需要可使它活化，冷却后用气升装置把它送至塔頂加料漏斗內，这样，就完成了—次循环。这个方法的出現，不仅克服了活性炭固定床吸附法的許多缺点，而且它不需要庞大的設備。这都显示了本法的优越性。因而能够很經濟地进行分离和捕集天

表 2·2 活性炭和重油对碳氢化物的捕集能力比較表

成 分	压 力 (磅/吋 ² , 絕压)	活性炭的吸附量 <i>A</i> (公斤/公斤)	重油的吸收量 <i>B</i> (公斤/公斤)	<i>A/B</i>	沸点 (°C)
甲烷	1	0.00199	0.000022	90.5	-184
	10	0.0075	0.00022	34.0	-167
	25	0.0139	0.00055	25.2	-156
	40	0.022	0.00088	25.0	-149
乙 烷	1	0.023	0.00027	85.0	-128
	10	0.065	0.0027	24.1	-95.5
	25	0.090	0.0068	13.2	-78.8
	40	0.122	0.0107	11.4	-66.6
丙 烷	1	0.113	0.0014	80.7	-93.3
	10	0.172	0.0140	12.3	-52.2
	25	0.186	0.0340	5.5	-28.9
	40	0.200	0.055	3.6	-18.9

注：（1）活性炭是用椰子壳作原料制得的，并使用氯化苦活化了1小时。

（2）重油分子量为200。

（3）吸附和吸收的溫度均为38°C。

（4）沸点是在第二栏压力下测得者。

然气中的有用成分（压凝汽油、有光成分及甲烷等轻质成分），所以本法能在工业上得到普及。至于本法应用到其他气体混合物的分离和分级方面的情况，留待后述。

由上述可知，活性炭的吸附量比重油的吸收量还大。兹将有关数据，据现有的资料示于表 2·2、

关于本法所用的活性炭因循环流动造成的磨耗损失量是很小的。其原因是过程中粒状的活性炭不是散乱的流动，而且结构很均匀。同时由于气升装置不是弯曲的，因而不会直接使浮游活性炭粒受到冲击。用泰勒标准筛 12~30 号筛孔选出的活性炭，在使用前它的视比重为 465 克/升，循环后，仅增加到 560 克/升。至于操作过程中活性炭的温度则如表 2·3 所示。兹将应用本法的实验结果示于表 2·4。

表 2·3 超吸附法装置中活性炭的温度

位 置	温 度 (°C)
塔顶加料漏斗处的活性炭	207
冷却段出口处的活性炭	49
解吸部分入口的活性炭	185
解吸部分出口的活性炭	265

表 2·4 超吸附法的实验结果

成 分	原 料 气 (%)	塔 顶 排 出 气 (%)	有 光 成 分 取 出 口 的 气 (%)	塔 底 部 汽 油 出 口 的 气 (%)
CH ₄	78.1	81.5	—	—
C ₂ H ₆	13.4	18.3	0.4	—
C ₃ H ₈	6.9	0.2	96.4	0.8
C ₄ H ₁₀	1.3	—	2.9	81.1
C ₅ 以上	0.3	—	0.3	18.1

2.3 气 体 水 合 物

天然气的出产地，往往距离消费地很远，因此，输送管道就铺得很长，以至输送压力必须提高。但提高了压力之后，又会在输送管道中产生一种固体，造成输送障碍。这种固体水合物是1810年戴维（Davy）发现的，后来到1888年才由维拉得（Villard）发表了关于甲烷、乙烯、乙炔等的气体水合物的研究报告。此后虽然又有很多人研究，但都未能查明其真象。主要的原因是由于水合物只有在低温和较高的压力下才稳定的缘故。所以哈默施密特（Hammerschmidt）〔1〕曾用下列实验式表示水合物的熔点、温度和压力间的关系。

$$y = 8.9x^{0.285} \quad (2.1)$$

式中的 y 表示温度 ($^{\circ}\text{F}$)， x 表示绝对压力 (磅/吋²绝对压)。此关系如图 2.4 所示。

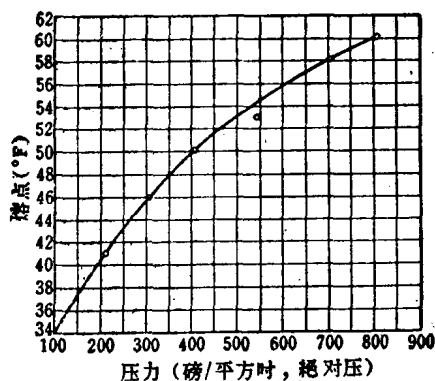


图 2.4 甲烷水合物的熔点、压力及温度的关系〔哈默施密特(Hammerschmidt)曲线〕

比奇托尔德 (Bechtold) 指出，天然气在输送过程中由于速度过高、混流以及压缩机等所引起的脉动，和急转弯的曲管等都会助长混合作用，而且管内已形成的固体物又促进水合物的生成。

反之，在减压下进行输送，水合物的生成量固然可以抑制到最低限度，但降低了输送能力，这也不好。

图 2.5 是罗伯茨(Roberts)、布朗斯庫姆(Brown-scombe)、豪維(Howe)[2]等所作的关于甲烷、甲烷水合物、水及冰之间的平衡图。图中的 OA 、 OB 及 OC 线是由实验得来的。此三线的交点 O 是气态甲烷、甲烷水合物、水及冰之间达到平衡时的共存点。由图可知，在足以形成气体水合物的压力下，如果再升高温度，又可以把

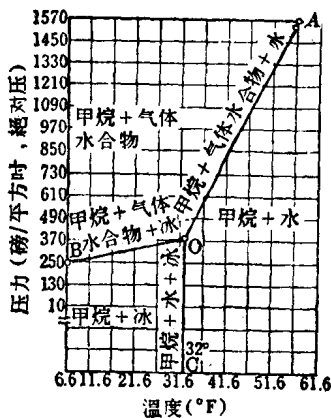


图 2.5 甲烷水合物与温度、压力的关系

它消失。但是，要对整个输送管道加热，在经济上是很难办得到的。

兹将水合物的生成热示于表 2.5。在摄氏零度时，甲烷水合物的组成为 $\text{CH}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ；乙烷的水合物的组成为 $\text{C}_2\text{H}_6 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 。

表 2.5 气体水合物的生成热

相的移动方向	温度(°F)	压力(磅/时 ²)	压缩率	生成热 ΔH (卡/克分子)
甲烷 + 冰 → 气体水合物	32	383	0.94	4,400
甲烷 + 水 → 气体水合物	32	383	0.94	14,500
	50	1,080	0.86	14,700
乙烷 + 冰 → 气体水合物	32	74	0.95	6,300
乙烷 + 水 → 气体水合物	32	74	0.95	16,300
	40	128	0.908	16,200
	50	253	0.812	17,300

2.4 气体定律

现在把有关天然气利用方面(包括物理和化学两方面的利用)