

# 二氧化碳腐蚀 与控制

张学元 邸超 雷良才 编著



3.71

化学工业出版社   
工业装备与信息工程出版中心

# 二氧化碳腐蚀与控制

张学元 邸 超 雷良才 编著

化学工业出版社  
工业装备与信息工程出版中心  
·北 京·

(京)新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

二氧化碳腐蚀与控制/张学元, 邸超, 雷良才编著.  
北京: 化学工业出版社, 2000.6  
ISBN 7-5025-2843-1

I. 二… II. ①张… ②邸… ③雷… III. ①二氧化碳-腐蚀机理 ②二氧化碳-防腐 IV. TQ050.9

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2000) 第 21616 号

---

二氧化碳腐蚀与控制

张学元 邸超 雷良才 编著

责任编辑: 段志兵

责任校对: 李丽 郑捷

封面设计: 郑小红

\*

化学工业出版社 出版发行

工业装备与信息工程出版中心  
(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

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

\*

新华书店北京发行所经销

北京市彩桥印刷厂印刷

三河市宇新装订厂装订

开本 850×1168 毫米 1/32 印张 4½ 插页 2 字数 112 千字

2000 年 5 月第 1 版 2000 年 5 月北京第 1 次印刷

印数: 1—2000

ISBN 7-5025-2843-1/TQ·1230

定价: 10.00 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

二氧化碳腐蚀是油气工业和石化工业中经常遇到的严重腐蚀之一。在国外，NACE（腐蚀工程协会）出版了 *CO<sub>2</sub> Corrosion in Oil and Gas Production*（1984 年）和 *Corrosion Control and Monitoring in Gas Pipelines and Well Systems*（1989 年）两本有关 CO<sub>2</sub> 腐蚀与控制的专著，汇编了近几十年来有关 CO<sub>2</sub> 腐蚀的论文；欧共体也出版了 *Predicting CO<sub>2</sub> Corrosion in the Oil and Gas Industry*（1994 年）和 *CO<sub>2</sub> Corrosion Control in Oil and Gas Production*（1997 年）两本有关 CO<sub>2</sub> 腐蚀的专著，偏重于腐蚀控制和腐蚀预测。而国内还没有 CO<sub>2</sub> 腐蚀与控制方面的专著。实际上，CO<sub>2</sub> 腐蚀一直是国内几大油田和某些石化工业，如大庆油田、胜利油田、塔里木油田、华北油田、江苏油田、中原油田及尿素、合成氨与饮料等工业要攻克的难关。本书充分阐述了 CO<sub>2</sub> 腐蚀的危害、各种环境因素对 CO<sub>2</sub> 腐蚀的影响以及应该采取的控制措施。本书的出版，将会填补国内在 CO<sub>2</sub> 腐蚀专著方面的空白，为国内含 CO<sub>2</sub> 油气田的长远开发提供参考。

希望本书能够在解决 CO<sub>2</sub> 腐蚀与控制问题方面达到抛砖引玉的效果。由于 CO<sub>2</sub> 腐蚀的影响因素错综交叉，在分析实际问题时切不可断章取义，盲目照搬书中的某些观点；应做到具体问题具体分析。同时，由于我们水平有限，缺点和错误在所难免，望读者指正。

本书是中国科学院金属所金属腐蚀与防护国家重点实验室和塔里木油田勘探开发指挥部合作完成的。第 1 章主要由李建平和张学元编写，第 2 章由常泽亮编写，第 3 章、第 4 章和第 6 章主要由张学元和邸超编写，第 5 章由雷良才和杨之照编写，第 7 章由王凤平和马秀清编写，附录部分由杨春艳和李处森编写。在本书的编写过程中，杜元龙教授提供了丰富的素材，柯伟教授、林海潮教授和陈旭俊教授在百忙中详细审阅了全书并提出很多宝贵意见，作者表示衷心的感谢。

本书得到了国家自然科学基金项目（批准号：59871051）和金属腐蚀与防护国家重点实验室的资助和支持，并在金属腐蚀与防护国家重点实验室完成写作。

编者  
2000年1月

## 内 容 提 要

本书专门讨论二氧化碳腐蚀与控制。书中描述了二氧化碳腐蚀的形态、机理，详细讨论了二氧化碳腐蚀的影响因素，介绍了二氧化碳腐蚀危险性预测模型以及二氧化碳腐蚀的检测方法和控制技术。附录列出了二氧化碳相关的物理、化学常数等。

本书可供各行业（尤其是油气田、石化及碳酸饮料）从事腐蚀研究和防腐蚀技术开发与应用的人员参考，也可供材料、腐蚀与防护、油气田等专业师生参考。

# 目 录

|                               |    |
|-------------------------------|----|
| <b>第 1 章 二氧化碳概述</b>           | 1  |
| 1.1 二氧化碳的性质                   | 1  |
| 1.1.1 物理性质                    | 1  |
| 1.1.2 化学性质                    | 6  |
| 1.2 二氧化碳的制备                   | 9  |
| 1.3 二氧化碳的贮存与运输                | 9  |
| 1.4 二氧化碳产品标准与分析方法             | 10 |
| 1.5 二氧化碳的工业用途                 | 11 |
| 1.6 二氧化碳的腐蚀性                  | 15 |
| 参考文献                          | 17 |
| <b>第 2 章 二氧化碳腐蚀破坏形态</b>       | 19 |
| 2.1 二氧化碳腐蚀现象                  | 19 |
| 2.2 二氧化碳局部腐蚀破坏                | 20 |
| 2.3 二氧化碳腐蚀程度的分级               | 22 |
| 参考文献                          | 22 |
| <b>第 3 章 二氧化碳腐蚀机理</b>         | 24 |
| 3.1 二氧化碳全面腐蚀机理                | 25 |
| 3.2 二氧化碳局部腐蚀机理                | 27 |
| 参考文献                          | 27 |
| <b>第 4 章 二氧化碳腐蚀的影响因素</b>      | 29 |
| 4.1 环境的影响                     | 29 |
| 4.1.1 介质含水量                   | 29 |
| 4.1.2 介质温度                    | 30 |
| 4.1.3 二氧化碳分压                  | 31 |
| 4.1.4 介质的 pH 值                | 32 |
| 4.1.5 介质中 $\text{Cl}^-$ 含量    | 37 |
| 4.1.6 介质中 $\text{HCO}_3^-$ 含量 | 38 |

|                                                        |           |
|--------------------------------------------------------|-----------|
| 4.1.7 介质中 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 含量 ..... | 38        |
| 4.1.8 介质中 $\text{H}_2\text{S}$ 含量 .....                | 38        |
| 4.1.9 介质中 $\text{O}_2$ 含量 .....                        | 39        |
| 4.1.10 细菌 .....                                        | 39        |
| 4.1.11 介质中蜡含量 .....                                    | 45        |
| 4.1.12 介质的载荷 .....                                     | 45        |
| 4.1.13 时间 .....                                        | 45        |
| 4.1.14 介质的流速 .....                                     | 45        |
| 4.1.15 垢 .....                                         | 47        |
| 4.2 材料的影响 .....                                        | 54        |
| 4.2.1 合金元素 .....                                       | 54        |
| 4.2.2 腐蚀产物膜 .....                                      | 57        |
| 参考文献 .....                                             | 58        |
| <b>第5章 二氧化碳腐蚀的危险性预测 .....</b>                          | <b>61</b> |
| 5.1 碳钢二氧化碳腐蚀预测模型介绍 .....                               | 64        |
| 5.2 Shell 95 半经验模型 .....                               | 66        |
| 5.2.1 理论基础 .....                                       | 66        |
| 5.2.2 数据拟合方法 .....                                     | 68        |
| 5.2.3 预测结果的相关性 .....                                   | 68        |
| 参考文献 .....                                             | 76        |
| <b>第6章 二氧化碳腐蚀的检测与监测 .....</b>                          | <b>77</b> |
| 6.1 挂片法 .....                                          | 77        |
| 6.2 瞬时腐蚀速率测量的电化学方法 .....                               | 80        |
| 6.3 氢探头法 .....                                         | 81        |
| 6.4 无损检测——腐蚀形貌和剩余厚度测量 .....                            | 85        |
| 6.5 介质成分分析和工况条件的监测 .....                               | 86        |
| 6.6 电阻探针法 .....                                        | 87        |
| 参考文献 .....                                             | 87        |
| <b>第7章 二氧化碳腐蚀的控制 .....</b>                             | <b>89</b> |
| 7.1 应用耐腐蚀合金钢 .....                                     | 89        |
| 7.1.1 耐腐蚀合金钢的应用 .....                                  | 89        |
| 7.1.2 油管和套管用钢的优选 .....                                 | 90        |
| 7.1.3 高压输送管线用钢的选择 .....                                | 91        |

|                                    |     |
|------------------------------------|-----|
| 7.2 改变金属的使用环境 .....                | 92  |
| 7.2.1 乙二醇和甲醇的作用 .....              | 92  |
| 7.2.2 pH值的控制 .....                 | 92  |
| 7.3 使用缓蚀剂 .....                    | 93  |
| 7.3.1 缓蚀剂的缓蚀机理 .....               | 94  |
| 7.3.2 缓蚀剂的选用 .....                 | 95  |
| 7.3.3 缓蚀效率和缓蚀性能 .....              | 96  |
| 7.3.4 缓蚀剂的分配 .....                 | 97  |
| 7.3.5 缓蚀剂的持久性 .....                | 99  |
| 7.3.6 缓蚀剂在多相体系中的分散 .....           | 100 |
| 7.3.7 商品缓蚀剂的成套性 .....              | 100 |
| 7.4 电化学保护 .....                    | 101 |
| 7.4.1 阴极保护 .....                   | 101 |
| 7.4.2 阳极保护 .....                   | 102 |
| 7.5 采用保护性覆盖层 .....                 | 103 |
| 7.5.1 金属涂层 .....                   | 104 |
| 7.5.2 非金属涂层 .....                  | 105 |
| 7.6 含二氧化碳的水介质中细菌腐蚀的预防 .....        | 112 |
| 参考文献 .....                         | 113 |
| 附录一 二氧化碳的相关物理常数 .....              | 115 |
| 附录二 二氧化碳腐蚀与控制常见术语英汉对照 .....        | 120 |
| 附录三 与石油工业中二氧化碳腐蚀及其防护有关的国内外标准 ..... | 125 |

## 第 1 章 二氧化碳概述

在自然界中，二氧化碳（ $\text{CO}_2$ ）是最丰富的化学物质之一，为大气的一部分，也包含在天然气或油田伴生气中或以碳酸盐形式存在的矿石中。大气里  $\text{CO}_2$  含量为 0.03% ~ 0.04%，主要是使用化石燃料等工业过程的副产品和毁林、生物物质（如柴草、秸秆等）燃烧及动物新陈代谢的产物。而且，全球大气中  $\text{CO}_2$  含量会随世界经济的增长而持续增加<sup>[1]</sup>。我国在油气勘探开发过程中，已在 16 个省市的 31 个地区先后发现了天然  $\text{CO}_2$  资源。这些地区包括江苏黄桥、广东三水、吉林万金塔、河北任丘、天津大港、胜利滨南、东海、南海、中原油田、新疆塔里木油田等。在国民经济各部门中， $\text{CO}_2$  有着非常广泛的用途<sup>[2,3]</sup>，主要用作化工原料、致冷剂、油田增产剂、惰性介质、溶剂和压力源等。

$\text{CO}_2$  在与水共存时具有极强的腐蚀性，随着  $\text{CO}_2$  资源的不断开发和应用，由  $\text{CO}_2$  引起的腐蚀也成为各行各业中一个日益严重的问题。为了更好地了解和控制  $\text{CO}_2$  腐蚀，有必要对  $\text{CO}_2$  的性质作一全面介绍，顺便对  $\text{CO}_2$  的制备、用途等进行简单说明。

### 1.1 二氧化碳的性质

#### 1.1.1 物理性质

二氧化碳（ $\text{CO}_2$ ）俗称碳酸气，又名碳酸酐。在标准状况下， $\text{CO}_2$  是无色无臭略有酸性的气体，相对分子质量为 44.01，不能燃烧，容易被液化；其密度约为空气密度的 1.53 倍。近年来大气中  $\text{CO}_2$  含量有所增加。

$\text{CO}_2$  分子是直线型的，属于非极性分子，但可溶于极性较强的溶剂，也可溶于原油和凝析油中。 $\text{CO}_2$  偶极距为零。在  $\text{CO}_2$  分子中 C 以

sp 杂化轨道与 O 形成  $\sigma$  键。C 和 O 剩下的  $2p_y$  和  $2p_z$  轨道以及其上的电子再形成两个互相垂直的三中心四电子离域  $\pi$  键。其碳氧键键长为 116pm，比羰基中的碳氧键（键长 122pm）短。

CO<sub>2</sub> 的物理状态有气态、液态和固态三种，和环境温度与压力密切相关，其相态分布如图 1-1 所示<sup>[4]</sup>。在常温下（31℃ 以下）CO<sub>2</sub> 能被压缩成液体，常压下能冷凝成固体，即干冰。干冰是由 CO<sub>2</sub> 分子组成的晶体，属立方晶系，晶胞参数为  $a = 557.5\text{pm}$  (83K)，晶胞中包含 4 个 CO<sub>2</sub> 分子。晶体由直线形 O=C=O 分子通过微弱的范德华（van der Waals）力相互结合而成。C 处在立方面心，晶体为简单立方点阵形式，空间群为  $T_h^6 - P_a^3$ ，三重轴通过直线分子，在空间三重轴并不相交。CO<sub>2</sub> 晶体结构<sup>[5]</sup>如图 1-2 所示。

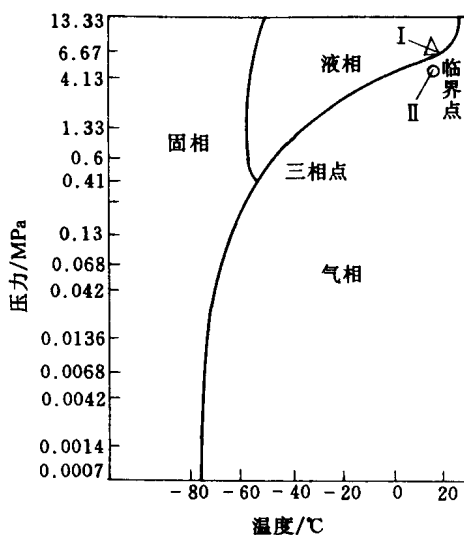


图 1-1 CO<sub>2</sub> 相态分布

I—静态实测点；II—动态实测点

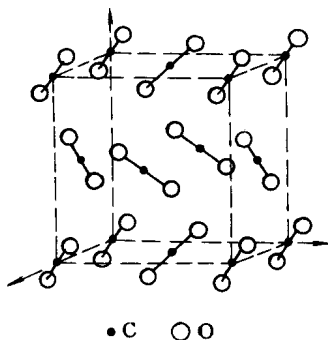


图 1-2 CO<sub>2</sub> 晶体结构

对于密闭容器中的 CO<sub>2</sub>，其液相密度 ( $\rho$ ) 值将随温度升高而降低，变化范围为  $463.9 \sim 1177.9 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ；而汽相 CO<sub>2</sub> 密度则随温度升高而增大，范围为  $13.8 \sim 463.9 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。固态 CO<sub>2</sub>（干冰）的密度值

范围为  $1512.4 \sim 1595.2 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ，随着温度的增加，密度将稍有下降。干冰常用来作致冷剂，干冰同乙醚、氯仿或丙酮等有机溶剂所组成的冻膏冷浴可保持温度最低到  $196\text{K}^{[6]}$  ( $-77.15^\circ\text{C}$ )。

在理想状况下  $\text{CO}_2$  的状态方程可用下式来表示

$$pV = nRT$$

式中  $p$  ——气体的绝对压力，Pa；  
 $V$  ——气体的体积， $\text{m}^3$ ；  
 $T$  ——气体的绝对温度，K；  
 $n$  ——在  $p$ ， $V$ ， $T$  条件下的物质的量，mol；  
 $R$  ——气体常数， $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

当温度低于  $31^\circ\text{C}$  时， $\text{CO}_2$  能被液化，流体密度变大，并有较低的偏差系数。偏差系数也称为压缩因子，系指相同压力与温度下的实际气体体积与理想气体体积的比值。图 1-3 为在不同  $\text{CO}_2$  分压下的压缩

度图<sup>[2]</sup>。图中纵坐标为  $A$ ， $A = \frac{pV}{p_0V_0}$ ，这里  $p$ 、 $p_0$ 、 $V$ 、 $V_0$  分别代表实际气体和理想气体的压力和体积，偏差系数  $Z$  可由  $A$  值求得， $Z = A \frac{T}{T_0}$ ， $T$ 、 $T_0$  分别代表气体的真实温度和标准态温度。偏差系数和对比压力  $p_r$  与对比温度  $T_r$  有关，相同的对比压力和对比温度下应具有相同的偏差系数。对比压力和对比温度表示如下

$$T_r = T/T_c$$

$$p_r = p/p_c$$

式中  $T_c$  ——气体的临界温度，K；  
 $p_c$  ——气体的临界压力，MPa；  
 $T$  ——真实气体的绝对温度，K；  
 $p$  ——真实气体的绝对压力，MPa。

在临界温度下，液体分子会逸出液面形成气体，即发生汽化过程。 $\text{CO}_2$  在某一稳定的气体压力和温度下，也会出现气体和液体共存的现象，气体与液体达到平衡状态，形成饱和蒸汽，其相应的压力为饱和蒸汽压。图 1-4 为  $\text{CO}_2$  气体的饱和蒸汽压曲线图<sup>[2]</sup>。饱和蒸汽压

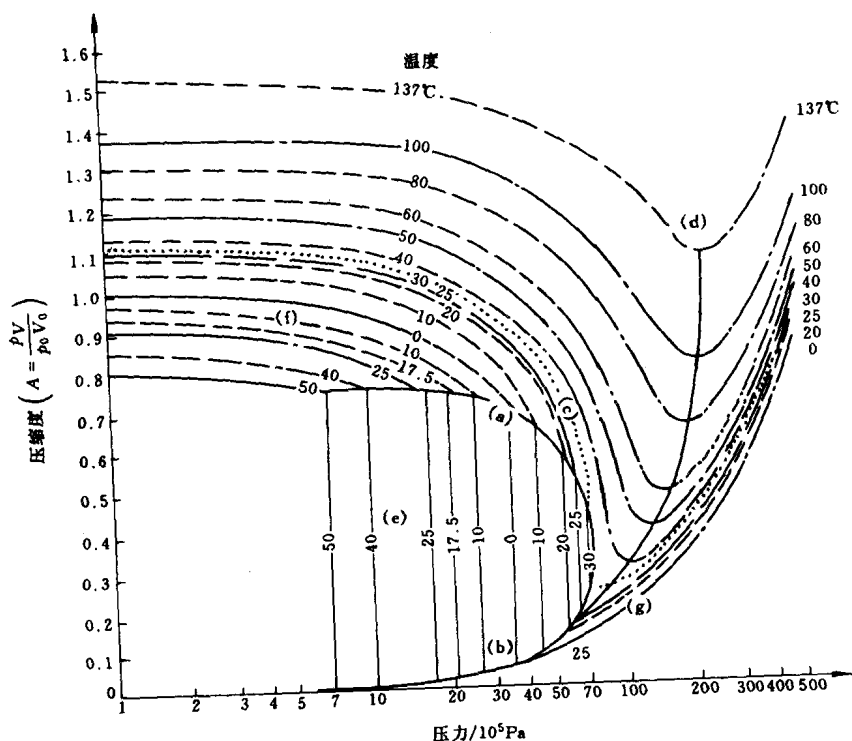


图 1-3 在不同  $\text{CO}_2$  分压下的压缩度图

- (a) —饱和蒸汽压线；(b) —饱和液体线；(c) —临界温度线 ( $T_c = 31^\circ\text{C}$ )；  
 (d) —波义尔轴线；(e) —汽液两相区；(f) —汽相区（过热蒸汽区，其液相  
 体积为 0）；(g) —液相区（其气相体积为 0）

曲线为温度高于三相点并低于临界点时  $\text{CO}_2$  汽液两相分隔的临界线，当温度小于临界温度时，饱和蒸汽压高于对应温度下的压力则流体为气相，饱和蒸汽压低于对应温度下的压力则流体为液相。

在  $\text{CO}_2$  的三相点和临界点之间，可以用下式准确地计算出其饱和蒸汽压<sup>[7]</sup>

$$\lg p_r = 4.2397 - 4.4229/T_r - 5.379 \lg T_r + 0.1832 p_r / T_r^2$$

其中临界压力  $p_c = 7.382 \text{ MPa}$ ；临界温度  $T_c = 304.2 \text{ K}$ 。

超临界  $\text{CO}_2$  气体，系指  $\text{CO}_2$  的温度和压力均超过临界点的压缩气体。它很稠密，密度较大且随压力增大而增大，具有液体的部分性质。但与液体  $\text{CO}_2$  有四个区别：液态  $\text{CO}_2$  具有表面张力，而超临界  $\text{CO}_2$  气体没有；液态  $\text{CO}_2$  温度低于临界温度时可以看到气液界面，而超临界状态的  $\text{CO}_2$  气体永远看不到气液界面；另外，二者的折射率和压缩率不同。

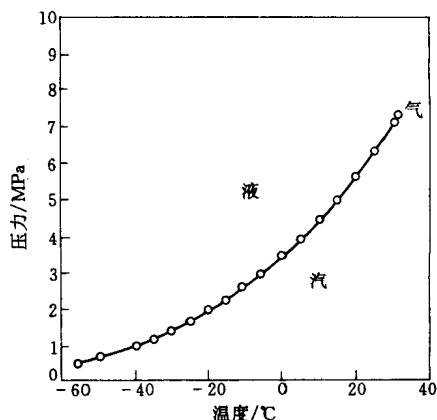


图 1-4  $\text{CO}_2$  气体饱和蒸汽压曲线

超临界  $\text{CO}_2$  气体具有粘度

低、流动性好、扩散性强、对溶质有较强的溶解能力等特点。因此，超临界  $\text{CO}_2$  气体是一种安全、高效、节能和无污染的萃取溶剂<sup>[8]</sup>，化工上应用较多。例如，当将超临界  $\text{CO}_2$  气体注入油层时，由于  $\text{CO}_2$  的扩散、溶解作用，与原油接触混合后，使原油富化萃取烃类组分而变成单相的液体，达到驱油目的，这就是  $\text{CO}_2$  混相驱油的机理<sup>[9]</sup>。

$\text{CO}_2$  易溶于水，0.1MPa 压力下它的饱和水溶液中所溶的  $\text{CO}_2$  体积与水的体积比随温度不同而不同，其具体数值如表 1-1 所示。

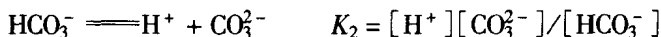
表 1-1 不同温度下饱和水溶液中所溶的  $\text{CO}_2$  体积与水体积之比 (0.1MPa)

| 温度/K | 体积比  | 温度/K | 体积比  | 温度/K | 体积比  |
|------|------|------|------|------|------|
| 273  | 1.71 | 293  | 0.88 | 333  | 0.36 |
| 283  | 1.19 | 298  | 0.76 |      |      |

溶解度和压力也有关，当压力低于 0.5MPa 时，溶解度与压力成正比。超过 0.5MPa 时，由于碳酸的形成，压力增大时，溶解度的增大的幅度增大。

常温常压下饱和水溶液中所溶解  $\text{CO}_2$  的气体体积与水的体积比近乎为 1， $\text{CO}_2$  的浓度为  $0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。大部分  $\text{CO}_2$  是以结合较弱的水合

物分子形式存在的，只有一小部分形成碳酸，电离出的  $\text{H}^+$  会降低水的 pH 值。 $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  作用生成  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ，在标准状况下  $\text{CO}_2$  溶于水后的 pH 值为 3.7，所以认为  $\text{CO}_2$  溶于水所形成的  $\text{H}_2\text{CO}_3$  是一种弱酸。 $\text{H}_2\text{CO}_3$  达到水解平衡的过程是很慢的



其中  $K_0$ 、 $K_1$ 、 $K_2$  分别为  $\text{CO}_2$  的溶解平衡常数和  $\text{H}_2\text{CO}_3$  的一级、二级电离常数，这些常数受到温度、溶液的离子强度、压力、溶剂和溶质性质等因素的影响。在标准状况下，在水溶液中的  $K_0$ 、 $K_1$ 、 $K_2$  分别为 600、 $4.2 \times 10^{-7}$ 、 $5.6 \times 10^{-11}$ 。其中  $K_1$  为表观电离常数，因为假定了所有溶于水的  $\text{CO}_2$  都以  $\text{H}_2\text{CO}_3$  的形式存在，实际上大部分溶解的  $\text{CO}_2$  是以弱的水合分子形式存在，如在 273K、4.5MPa 下， $\text{CO}_2$  与水形成化合物  $\text{CO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 。若采用真实的  $\text{H}_2\text{CO}_3$  浓度，第一有效电离常数大约为  $2 \times 10^{-4}$ 。在常温常压下，各种粒子的浓度可简化为

$$\lg[\text{CO}_2] = \lg K_0 + \lg p_{\text{CO}_2} = -1.5 + \lg p_{\text{CO}_2}$$

$$\lg[\text{HCO}_3^-] = \lg K_1 + \lg[\text{CO}_2] + \text{pH} = -7.8 + \lg p_{\text{CO}_2} + \text{pH}$$

$$\lg[\text{CO}_3^{2-}] = \lg K_1 + \lg K_2 + \lg[\text{CO}_2] + 2\text{pH} = -18.1 + \lg p_{\text{CO}_2} + 2\text{pH}$$

碳酸是一种二元弱酸，会形成两类盐，即碳酸盐和碳酸氢盐。铵和碱金属（Li 除外）的碳酸盐易溶解于水，其他金属的碳酸盐难溶于水。对于难溶的碳酸盐来说，相应的碳酸氢盐的溶解度较大。但易溶与水的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{CO}_3$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  的相应碳酸氢盐溶解度却相对较低。碳酸盐和碳酸氢盐的另一个重要性质是热不稳定性，一般来说，碳酸盐的热稳定性高于碳酸氢盐。

### 1.1.2 化学性质

通常情况下， $\text{CO}_2$  性质稳定，无毒性，不助燃，但在高温下也可发生一些化学反应<sup>[3]</sup>。

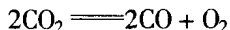
#### (1) 燃烧反应

已着火的镁条会继续在  $\text{CO}_2$  气氛中燃烧



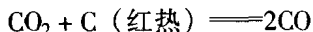
## (2) 还原反应

高温下,  $\text{CO}_2$  可发生下列反应

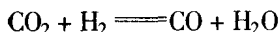
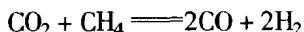


该分解反应速率随温度变化而异。

含碳化合物不完全燃烧时伴有下列可逆反应

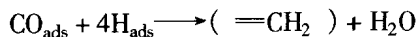
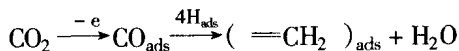
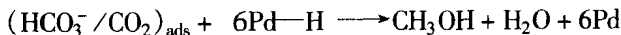
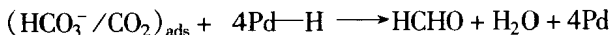
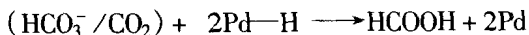


在加热和催化剂的作用下,  $\text{CO}_2$  还可被烃类、 $\text{H}_2$  等还原



## (3) 电化学还原反应

在电极上施加一定的电位, 会使电极上吸附的  $\text{CO}_2$  发生电化学还原反应, 生成一系列有机原料 (下标 ads 意为“吸附”)



## (4) 有机合成反应

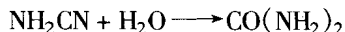
在高温 ( $170 \sim 200^\circ\text{C}$ ) 和高压 ( $13.8 \sim 24.6 \text{ MPa}$ ) 条件下,  $\text{CO}_2$  和  $\text{NH}_3$  发生反应生成尿素, 具体反应过程为



尿素生产的另一种方法是氰氨化钙法, 在氰氨化钙水溶液中通  $\text{CO}_2$ , 使之分解生成氰氨和碳酸钙

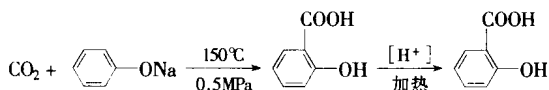


滤去  $\text{CaCO}_3$ , 加入硫酸作为催化剂, 加热使氰氨水解生成尿素



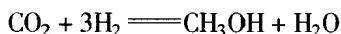
这种方法和用  $\text{NH}_3$  与  $\text{CO}_2$  直接合成法均为尿素工业化生产方法中的节能型新工艺。

$\text{CO}_2$  在有机合成工业中的另一个重要反应是 Kolbe-Schmitt 反应, 如苯酚钠的羧基化反应制备水杨酸

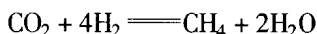


这一反应被广泛地应用于医药、农药和染料工业。

在升温加压和有铜-锌催化剂存在时, 用  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2$  可合成甲醇



在特定的条件下,  $\text{CO}_2$  也可以与  $\text{H}_2$  反应生成甲烷



### (5) 生化反应

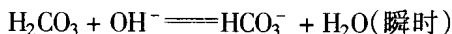
$\text{CO}_2$  在地球的生态环境中起着重要的作用。在植物新陈代谢过程中, 在光和叶绿素的催化作用下, 空气中的  $\text{CO}_2$  和水反应生成糖等有机物, 同时放出  $\text{O}_2$ , 即



在热带雨林中发生的上述反应占到约整个地球上这一反应的 60% 以上。在动物的呼吸循环中, 发生上述反应的逆过程, 即从大气中吸入氧气, 与体内的糖反应, 产生动物生命活动所需的能量, 同时排出  $\text{CO}_2$ 。

### (6) 中和反应

$\text{CO}_2$  和碱的作用以两种途径发生<sup>[2]</sup>。pH < 8 时, 主要发生下述反应



该反应为一级反应,  $-\text{d}[\text{CO}_2]/\text{d}t = k_{\text{CO}_2}[\text{CO}_2]$ ,  $k_{\text{CO}_2} = 0.03\text{s}^{-1}$ 。当 pH > 10 时, 主要是  $\text{CO}_2$  与  $\text{OH}^-$  直接反应

