

天然气加工利用 文献综述及文摘

中国科学院大连石油研究所编

石油工业出版社

内 容 提 要

这是一本有关天然气化学加工及利用文献综述的书。书中共分两部分：一、文献综述；二、文摘。在文献综述部分，编者参考了最近几年国内外发表的有关这方面的文献120多篇，综述了天然气高温裂解，氧化，蒸汽硝化等方法，以及目前各国利用这些方法制取各种产品的情况。

在文摘部分里，编者选译了苏联文摘化学部分和美国化学文摘中有关天然气化学加工利用等文献570多条。

本书供有关天然气化学加工利用的工程技术、科学研究人员，以及有关领导人员参考，也可供石油加工、一般化工的技术人员和有关院校专业师生阅读。

统一书号：15037·781

天然气加工利用文献综述及文摘

中国科学院大连石油研究所编

石油工业出版社出版（社址：北京六部口石油工业部内）

北京市书刊出版业营业登记证出字第008号

石油工业出版社印刷厂印刷 新华书店发行

787×1092 $\frac{1}{2}$ 开本·印张6·164千字·印1—2,000册

1959年5月北京第1版第1次印刷

定价(11)0.97元

編者的話

根据历史記載，我国早在公元前 250 年就已經發現了天然气，随后并利用它作为燃料来熬鹽。但是在反动政府的統治下，天然气事業一直没有得到任何發展。只有在人民掌握了自己的命运以后，在党的英明领导下，随着我国各項事業的蓬勃發展，天然气事業才得到了迅速的發展。

我国天然气的資源分布很广，最近几年我們已找到大量的天然气田，而且这些气田的儲量也是極其丰富的。这一巨大的动力燃料和化工原料資源，將是我国社会主义建設中不可忽視的物質基础。

为了配合和推动目前我国对天然气利用的科学研究和工業建設工作的开展，我們对天然气的化学加工利用进行了初步的文献总结，搜集了苏联文摘的化学部分(1953 年到 1959 年第 3 期)和美国化学文摘(1946 年到 1953 年)中有关天然气的文献文摘約 570 条，并把它譯成中文彙編出版，供从事天然气工作的同志們参考，并以这本书作为我們向国庆十周年的献礼。

書中綜述部分是由季全水、陈錫榮同志編写的，文摘部分是由業学融、华湘翰、陈錫榮、季全水、林均勇、胡有紀、胥詩熊、張臨陽等同志翻譯的。由于水平所限，錯誤在所难免，希望讀者批評指正。

中国科学院石油研究所

1959 年 4 月

目 录

編者的話

文献綜述部份

引言	1
一、甲烷的高溫裂解	3
I. 甲烷高溫裂解制乙炔	4
II. 甲烷高溫裂解制炭黑	7
III. 甲烷高溫裂解制苯	8
二、甲烷的部份氧化	9
I. 甲烷部份氧化制甲醛及甲醇	9
II. 甲烷轉化制合成气	11
三、甲烷直接氧化制氫氰酸	14
四、甲烷的氯化	16
五、甲烷的硝化	18
I. 概況	19
II. 試驗結果	19
III. 反应机理	21
参考文献	23

文献摘要部份

一、天然气一般	27
二、天然气的儲存和輸送	32
三、天然气的处理	36
四、天然气的干燥	38
五、天然气的分离	43
六、天然气的精制	46
七、天然气的性質与組成	53
八、天然气的燃燒性質	57
九、天然气的加工利用一般	59
十、天然气作为燃料	64
十一、从天然气得合成气	67
十二、从天然气得化学品	79
十三、从天然气得乙炔	82
十四、从天然气得炭黑	86
十五、天然气的溴化	89

文献综述部份

引言

我国是天然气储藏极为丰富的国家，也是开发和利用天然气最早的国家。

早在公元前 250 年，即秦孝王时，我国著名水利工程学家李冰父子在四川修建举世闻名的都江堰工程时，已教导当地农民开井取盐，那时已可能发现天然气。在东汉年间(公元 1-146 年)在邛崃已发现二口天然气井，先后延烧了一百多年。晋初，大诗人左思在“蜀都赋”中以“火井沉莹于幽泉，高焰飞煽于天垂”的美丽诗句来描绘当时天然气燃烧的情况。人们并用竹管将天然气导出，作为熬盐和家用燃料了。(见晋人张华所著“博物志”)。到宋元间，利用天然气熬盐已很普遍，并在当时条件下组织了规模很大的生产，在清朝中叶(1840 年左右)，人们创造了磨子井钻机，钻井深度达 1000 公尺以上，日产量达到 3 万立方米。可见我们勤劳勇敢的祖先，在天然气开发和利用方面有其极为光辉的历史。但由于历代封建王朝对人民的残酷剥削和愚昧的统治，人民的创造性受到了扼杀，得不到总结和推广；国外的先进技术也得不到应用，让大好资源废弃于地。和其他事业一样，只有在人民掌握了政权以后，天然气的勘探、开发和利用的工作才大量开展起来。而且不再限于作为一般气体燃料，它已成为动力、化工、合成液体燃料等部门的重要能源和主要原料。十年来，在党和政府的英明领导下，在天然气勘探开采以及加工利用等方面，建立了大量生产厂矿和科学研究机构。

我国天然气资源也是很丰富的，并且分布很广。解放后十年来的地质勘探的结果在川东、川北、湖北、贵州均有气苗发现，这是我国极有远景的天然气资源地区。目前在柴达木地区也发现储量很大和有工业开采价值的气田。在黑龙江、江浙一带也均先后发现气苗或地质构造。肯定地说，随着地质勘探工作的跃进，一定会在全国各地找出更多更大的气田，我们将成为世界上天然气储量最丰富的国家之一。这是一项用来建设我们伟大的社会主义祖国和过渡到共产主义社会的巨大财富。

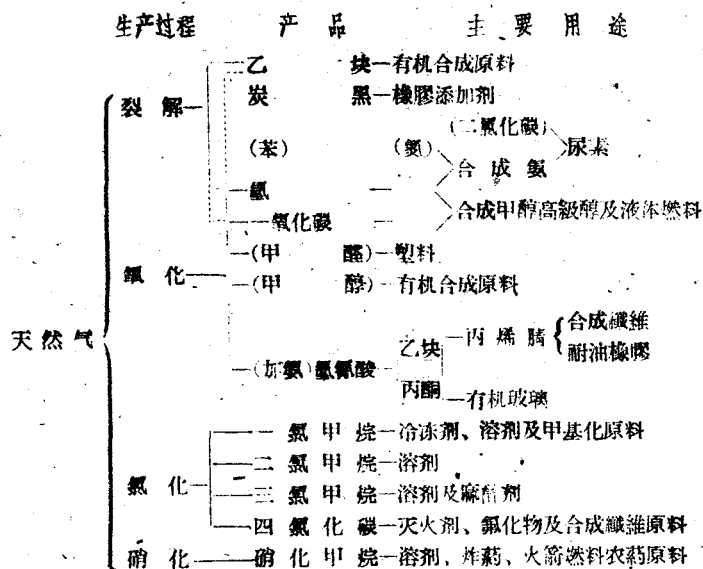
随着我国天然气的大量发现和开发；也向科学工作者提出许多课题。诸如开发运输，精制(脱硫，脱水)，分离回收(凝析油、氮气)和合理的加工利用。

天然气被加工为化学产品，是近二三十年来发展的主要方向。由于天然气资源丰富，原料成本低廉，以及近年来技术进步，可以预料，它的比重将一天天地增长，根据目前世界各国工业生产情况，大致可以划分如下(见表 1)：

此外，应特别说明的是用天然气转化成合成氨原料气和生产丙烯腈具有重大意义。从天然气转化制取合成氨原料气，根据苏联经济学家分析，无论投资或生产成本都只有以焦炭为气化原料的 85—90%，是目前合成氨最经济流程。在美国 75—80% 合成氨原料气均来自天然气，就足以说明它的地位了。同样它也是合成甲醇和液体燃料最经济的原料来源。由天然气加氢氧化成氢氰酸而后可与乙炔化合成丙烯腈或和丙酮聚合成有机玻璃。其中丙烯腈由于找到了合成纤维的新出路(如单体聚合成奥纶人造羊毛，与醋酸乙烯共聚合成阿克里纶人

从天然气生产的主要产品及其用途

表 1



注：括弧表示尚未工业生产，虚线表示副产。

造羊毛，以及与氯乙烯共聚成坦尼尔人造羊毛），来代替部分来源困难的苯，所以其发展前途是很大的。同时丙烯腈还可以和丁二烯共聚合成耐油橡胶，作飞机油箱和输油管以及制成有机溶剂。美国在 1953 年已建成由天然气制取乙炔和氢氰酸合成丙烯腈工厂。丙烯腈的生产也由 1952 年的 2 万吨增加到 1956 年的 9 万吨。

乙炔被称为重有机合成之母，由它可以进一步加工为各色各样的产品：合成纖維、塑料、合成橡胶、各种溶剂等等。因此乙炔本身已被发展为一专门学科——乙炔有机化学。虽然目前乙炔大部分来自电石，但可以预料由于天然气的丰富而廉价以及技术的不断进步，天然气很快会成为乙炔的主要原料。

炭黑 是橡胶工业中仅次于生胶的补强剂，70% 以上是由天然气制取。

甲烷的氯化物，尤其是四氯甲烷，它不仅是众所周知的灭火剂，同时是有机硅和氟化物的重要原料。它和乙烯合成人造纖維安尼特，又会给天然气化工利用增加新的具有巨大发展的内容。

硝化甲烷和它的衍生物是炸药，火箭燃料，农药等的组成部分。

甲醛 是塑料工业中主要原料，虽然目前自天然气制取甲醛由于收率太低，经济上不合理，但仍大有可为。

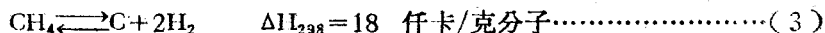
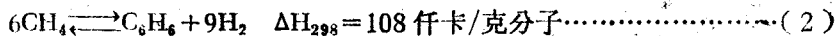
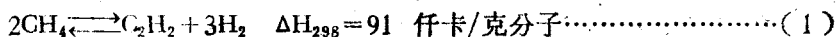
天然气中往往含有宝贵的稀有气体——氦，它是原子工业，电子管工业等许多尖端工业的原料。据说在美国一立升氦气约值 200 美元。我国某些气田分析证明具有含量颇高而具有工业回收价值的氦气。

.....

鉴于我国目前在这方面工作开始还不久，有许多技术尚待掌握，有许多领域尚待开拓，所以我们不揣浅陋，怀抱热情，进行了有关天然气化学加工方面文献的整理归纳工作，由于学识浅薄，又限于时间和能力，谬误之处，在所难免，尚希指正。

一、甲烷的高温裂解

甲烷在高温下可能发生下列反应:



此外, 甲烷裂解还将发生生成高级烷烃、稀烃、环烷烃、芳烃等反应。

我们根据文献^[1]的数据进行了热力学计算, 所得结果示于图1。

热力学的计算预示:

(1) 当温度高于 900°C, 甲烷可裂解为乙炔。但为获得较高产率, 反应温度均在 1200°C 以上。

(2) 当温度高于 900°C, 甲烷可裂解为苯。

(3) 在 550°C 以上, 甲烷就可能分解为碳与氢。

(4) 在甲烷裂解为乙炔和苯的温度下, 它们都是不稳定的, 都可能继续分解为碳与氢。

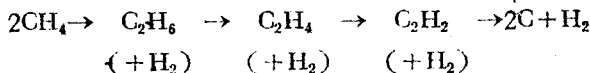
由此可知, 随反应条件不同, 我们可以从甲烷热裂解而制得乙炔、苯、碳黑为主的产品, 和副产品——氢。

由一般的化学反应知识得知由甲烷得上述产品为裂解反应, 所以在减压操作下较在压力下有利。

由(1)(2)及(3)反应式可知, 甲烷裂解是个强烈的吸热反应, 因此必须供应热量。

关于甲烷裂解的机理, Holliday^[2,3]首先提出分子直接形成的说法: $2\text{CH}_4 = \text{C}_2\text{H}_2 + 3\text{H}_2$ 。Kassel^[4]从动力学分析证明直接形成的说法是不正确的。

Storch^[5,6]则认为系经历如下过程而自甲烷裂解成乙炔及碳黑:



Hague 与 Wheeler^[7]考虑到在 1000°C 时裂解成芳烃, 故又提出丁二烯与乙烯的中间产物的说法, 但没有试验根据证实自己的想法。

Kassel^[4]提出次甲基理论来支持 Storch 的说法:

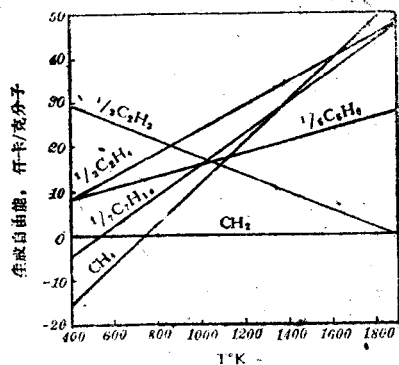
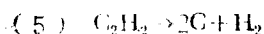
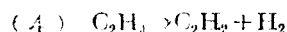
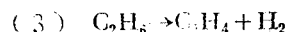
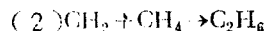
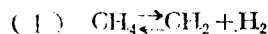


图1 温度与生成自由能关系图

Rice 与 Dooley^[8]則提出甲基的連鎖反应过程:

(1) $\text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{CH}_3 + \text{H} \cdot$ 鏈的开始

(2) $\text{CH}_3 + \text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_6 + \text{H} \cdot$ 鏈的發展

(3) $\text{H} \cdot + \text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{CH}_3 + \text{H}_2$ 鏈的發展

(4) $2\text{H} \cdot \rightleftharpoons \text{H}_2$ 鏈的中断

(5) $2\text{CH}_3 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_6$ 鏈的中断

(6) $\text{H} \cdot + \text{CH}_3 \rightleftharpoons \text{CH}_4$ 鏈的中断

关于甲烷裂解的历程, 虽然已进行了大量的工作, 但仍没有得到一致的結論。为了証实历程假設的正确性, 首先应通过低轉化找出动力学上的真正反应級数。

现将由甲烷制乙炔, 苯及碳黑的过程分述如下:

I. 甲烷高温裂解制乙炔

虽然目前乙炔絕大部分来自电石, 但由于天然气原料成本低廉, 副产宝贵的氫气, 以及近年来技术的进步, 自天然气制乙炔的比重將逐渐增加。根据文献估計^[9], 至1970年, 美国由天然气制乙炔將由現在的10%而赶上电石法所佔的比重。

目前世界上以天然气裂化制乙炔的方法, 按其热的来源不同可以分为三种, 即: 电弧法, 部分氧化法和热裂法, 其中电弧法和部分氧化法已进行工业生产, 热裂法則尚停留在中間試驗阶段。

1. 电弧法(即Hul's法)

1939年德国首先發展了Hul's法, 过程系將甲烷在高电弧中(約8000伏, 3000-5000°C)裂解而得乙炔。据J.P. Lawrie报导, 德国工業上以电弧法^[11]生产乙炔系在1.5气压下, 气体以旋渦式进入反应器, 反应器以銅管或鋼管制成。在8000伏1000安的高电压下, 电弧温度达3000—5000°C, 反应物温度达1600°C左右, 出来后迅速冷却至150—200°C。根据生产实践和科学研究, 認為电弧法影响乙炔生成因素为: (1) 气体在反应管内流动情况; (2) 产生电弧的形式和性質; (3) 反应管的形式。

电弧法对原料要求不高, 現在在德国、羅馬尼亞、苏联、美国、日本、意大利等国家均应用此法进行工业生产。

和Hul's法相对的为采用無声放电的Schoc法^[12]。1942年E. P. Schoch开始研究这一方法, 在反应室内温度低于550°F, 約有1/3甲烷發生裂解, 气体中約含乙炔10%, 目前尚停留在中間試驗阶段。

关于产品的組成以及分离精制和方法的技术經濟考察, 將在以后一併討論。

2. 部分氧化法(即Sachsse法)

氧化法的基本概念是利用氧化反应所放出能量来供裂解反应所需的能量^[13, 14, 15]。在过程中反应可能是很复杂的, 它包括如下一些反应:

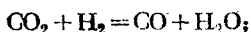
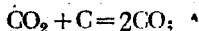
甲烷的不完全燃燒 $\text{CH}_4 + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{CO} + 2\text{H}_2 + 6\text{仟卡};$

甲烷的完全燃燒 $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 210\text{仟卡};$

甲烷的裂解反应 $2\text{CH}_4 = \text{C}_2\text{H}_2 + 3\text{H}_2 - 91\text{仟卡};$

$\text{C}_2\text{H}_2 = 2\text{C} + \text{H}_2 + 56\text{仟卡};$

而生成的游离碳， CO_2 与 H_2 等又可能發生，如



等等反应。但一般可以下式表示其总包反应情况：



反应中， O_2/CH_4 比值为一个重要因素，用量过低，可能导致反应中断或降低产率；用量过高则不但会引起爆炸危险，而且也由于进一步氧化而降低产率。一般采用 O_2/CH_4 比值为 0.55—0.74^[16]，超过 0.74 就进入爆炸极限。德国 Oppau 的工厂^[17]，使用 O_2/CH_4 为 400—450:800 (米³/时) 得到满意结果。

由于在高温反应中乙炔的生存期很短，因此必须设计一种特殊形式的火焰反应器^[18,19]，并将反应气体迅速导出进行急冷^[16,17]。这方面，E.巴薩洛米^[20]在第四届国际石油会议上曾作了比较详细的分析。B.勒威斯也对反应器结构，对于如何克服混合室内火焰回缩提出某些意见^[18,20]。

这个方法在 1952 年已在德国、美国、意大利等国家在工业规模上进行生产。1954 年美国在新奥尔良附近建立了较大规模的工业。我们的兄弟国家罗马尼亚和匈牙利也掌握了这方面的生产技术并发展了反应器的爐型，开始建厂生产。

上述的 Sachsse 氧化法是以高纯度的氧(95%以上)来作为氧化剂，所以必须有生产氧的附属工厂，美国 Danciger 石油炼制公司曾企图用空气来代替氧气。但由于产品中乙炔含量太低(3.5%左右)而且副产气无法利用而告失败。

3. 热裂法(即 Wulff 法)

由于电弧法消耗大量电能，而部分氧化法又要消耗大量的纯氧，因此很早就有人想直接利用天然气或反应废气的燃烧热量来进行甲烷的裂解。在德国 Ruhrchemie 公司曾研究了再生式爐子进行热分解，并建立了中间工厂^[21,22]。其操作压力为 0.4 大气压(绝对)，反应温度为 1300—1500°C，接触时间为一分钟。Wulff^[23]则在 Ruhrchemie 的基础上进行改进，因为前者在 0.1 气压下反应，在 1 气压下进行燃烧再生，设备材料的强度要求很高。Wulff 则改为 0.5 气压操作，并以蒸汽为稀释剂，操作温度约为 1400°C。这二个方法均以间歇式进行，操作困难，目前仍停留在中间试验阶段。

这些方法，从生产实践来说，均有其优缺点：

电弧法可以利用任何碳氢化合物而不受原料限制，同时副产碳黑及氢，但在技术上要求巨大的整流设备(美国曾用三相交流电，即 Schoch 法进行试验，但未工业化)，而且产品中含有乙炔同系物，致使分离纯化发生困难。在生产过程中由于碳黑及焦油状产物的生成，妨碍过程的顺利进行。此外，消耗大量电能在经济上也不合理。

部分氧化法的优点是产品得到充分利用，如副产氢及一氧化碳可作为合成氨、合成甲醇、及合成液体燃料的原料气。同时因乙炔同系物少，分离纯化较容易、耗电量也比较低，但需 95% 以上纯氧，氧消耗量大，目前世界上还没有大规模的制氧设备，使生产受到限制，应和合成氨建成联合企业，利用空气并将副产氢和氮充分利用。还是比较有前途的一个方法。但爐型要求严格，消耗原料气比较高，要求甲烷纯度也比较高(95%以上)。

热裂法目前尚未能应用于工业生产，其特点是耗电量很少，不用氧气，所以设备投资

表 2
自天然气裂解制乙炔的反应产品组成^[24]

组 成	原料气	热裂法	氧化法	电弧法
H ₂	—	61.4	51.3	55
N ₂	—	—	1.6	—
CO	—	3.5	26.3	—
CO ₂	4.3	1.5	5.9	—
CH ₄	84.3	22.6	5.8	23
C ₂ H ₂	—	9.0	8.5	13.0
其他烃类	11.4	2.0	0.6	9.0

低，由于设备操作间歇进行，使生产效率降低并使控制困难，消耗原料气高。

和电石法生产乙炔的方法比较，由电石可以直接制得高纯度乙炔而不需复杂昂贵的分离精制设备，而自天然气制乙炔的分离精制却是一件困难和不够安全的操作；同时，电石为一固体原料，便于运输、保存和使用。但是电石的缺点是耗电量大，电石渣（约占乙炔的五倍）不能利用，增加运输和处理量。

今将生产乙炔的各种方法的产品组成和技术经济比较，附录于下（见表 2、3）。

从天然气生产乙炔的技术经济分析^[26]

表 3

	电 弧 法	氧 化 法	热 裂 法	电 石 法
经济指标：①投资	70—75	30—35	25—40	100
成本	30—35	30—40	25—35	100
电能	60—70	45—55	45—50	100
生产率	300—400	200—300	200—300	100
消耗定额：甲烷(米 ³)	2800	5600	8400	—
电(仟瓦时)	11000—13000	1500—2000	1500—2000	10000—12000
蒸汽(吨)	20	25	—	—
水(吨)	5000	264	340	—
产品：乙炔(公斤)	1000	1000	1000	1000
炭黑(公斤)	200	17	—	—
废气(米 ³ /米 ³)	—	2.4	—	—

① 根据苏联经济分析。

从表 2 中数据可见，电弧法或热裂法中有较高级碳氢化合物产生，这就使产品分离操作发生困难。德国的热裂法是以多段水洗滌来吸收乙炔，但在经济上不利。乙炔的分离一般不使用低温分馏法，因为固体乙炔有爆炸危险。利用超吸附分离也很难避免乙炔在吸附过程中发生叠合现象。所以，工业上一般是采用溶剂抽提法，据文献^[25]报导，它能将 99% 乙炔回收。在罗马尼亚是用硫酸作溶剂^[18]。

从表 2 中数据也可看出，以上述纯加热法制取乙炔，其产率都是不高的。为了增加乙炔产率，人们曾企图找寻匀相或异相催化剂^[28-31]，如硫、氧、氮及其氢化物、氯化甲烷、蒸汽、二氧化碳、四氯化钛等，但均得不到正效果，而且还发现某些物质（如铁、镍、钴、铜、铂、钨等）会促使乙炔分解成碳与氢。所以现代仍采用上述各种纯加热法来制取乙炔。其中部分氧化法技术较成熟，经济上也较合理，是目前可循的一条技术途径，随着技术的发展，热裂法的优越性将日益显示出来，这是一个值得注意的方向。

II. 甲烷高温裂解制炭黑

炭黑为许多工业部门——如橡胶工业，颜料工业，印刷工业，电器生产及塑料生产——所应用，尤其由于因橡胶生产上对炭黑需要量（其重要性仅次于生胶）日益增长，因此各国在改善它的工艺生产和提高质量方面都进行巨大的工作。

在我国古代的历史上，就有过专门制造炭黑的最早记载，我国的墨汁到现在仍在世界上享有盛名，但进行大规模工厂生产以供应近代工业的需要，直到解放后才在我国丰富的天然气产地四川出现。

目前世界上炭黑年产量达 100 万吨以上，其中 70% 自天然气制得，虽然在原料方面各国开始注意石油液体馏分，但估计今后以天然气制炭黑还是有很大发展远景的。

炭黑是已知粉末工业中分散性最大的物质，在橡胶工业中应用的炭黑平均直径为 300—400 Å，其粒度范围属于胶体颗粒，故炭黑也被称为“胶体化碳”。它的晶体结构属于准石墨结构，这是晚近应用 X-射线分析才了解的。

炭黑最重要的物理-化学性质，就是分散度，即炭黑的粒子大小和比表面积。炭黑的分散度对许多特性有影响。首先它对生胶的补强作用，例如用槽法生产高分散度的炭黑是活性补强剂，炉法产品属半补强剂，热解法产品补强性能很小。在作为颜料及印刷时，色泽、着色力也决定于炭黑的分散度。分散度也影响生结构的程度，分散度愈高则生结构（原生粒子生成多少不定的分支小链叫生结构）愈发达。

生结构则影响导电性、橡胶强度、硬度、可塑性。由于炭黑的组成并非纯粹的元素碳，在分解过程中仍含有部分氢氧，或吸收微量矿物质，因此炭黑有不同的 pH 值。pH 值低的炭黑易吸收水分及其他物质，并能吸附橡胶硫促进剂而减缓硫化过程。表 4 中列出苏联生产炭黑的某些物理-化学特性。

炭黑的某些物理-化学特性 表 4

	粒子的平均直径 Å	比表面积 米 ² /克	pH 值
槽法炭黑	100—400	250—100	3.5—4.5
炉法炭黑	300—800	75—25	9—10
热解炭黑	1000—3000	20—10	7—8

与目前在炭黑制造方法的进展所达到巨大成就比较起来。至今对研究炭黑生成过程是非常不够的。

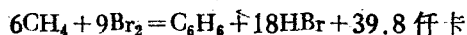
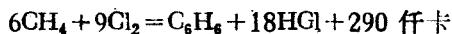
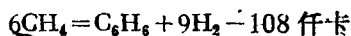
由于炭黑要求一系列的物理-化学特性，因此甲烷在热分解时生成炭的可能性并不说明炭黑生成的可能性。为了制得高分散度的炭黑，同一般制造分散性物质原理一样，必须在“过饱和”状态下进行。实验证明，当甲烷在 1050—1100°C 进行热分解，只有固体碳而无炭黑颗粒生成。

炭黑主要生产方法有三种，即热解法，槽法和炉法。热解法由于质量低已很少采用。过去多半采用槽法，近年来由于炉法产量提高，它比槽法产量大一倍，收率高五倍，故炉法有了很大发展。这些方法已在教科书中^[32,33]有了详细介绍。

从经济观点来看，由于目前应用天然气制造炭黑的方法产率很低，例如槽法只有 1—2%，因此应该找寻出更有效的方法来制造炭黑。

III. 甲烷高温裂解制苯

自天然气直接裂解制成苯，目前尚停留在探索性阶段。从热力学观点来看，在1000°C以下甲烷进行高温裂解生成苯是很微量的，而高的反应温度又促使甲烷与苯向乙炔反应方向进行。因此在进行简单热裂解时，例如在1050°C—1150°C接触时间为0.1秒左右，每立方米甲烷只能得到7—9克苯^[34]。因此人们企图找寻某些感应剂来提高苯的产率。目前的研究工作表明^{[34][35]}，采用氯或溴比较有效的促使苯的生成。它们之间的反应机理尚没有完全了解，从自由基理论观点出发，则氯或溴可能起引发剂的作用，同时由于卤化时产生热量，对甲烷反应成苯的吸热反应来说也是有利的：



在这个均相催化裂解反应过程中，影响苯产率的因素为温度，接触时间及氯(或溴)在原料气中含量。一般反应温度在900—1150°C。根据试验结果(见表5)，接触时间或氯(溴)在原料中含量为主要控制因素。

反应条件对苯产率的影响^[34,35]

表 5

温 度 (°C)	接触时间(秒)	卤素含量(原料气%)	苯 产 率 %	来 源
925	24	17% Br ₂	8.6%	[35]
800—900	0.1—0.37	5.7—32% Br ₂	微量①	[34]
825	23	31% Cl ₂	11.3	[35]

① 产品为 CH₂Br₂ 45%，CH₃Br 39.5%，C₂H₅Br 11.3%，其他 4.2%。

由表6结果可见接触时间是一个主要的控制因素，但并不是说延长接触时间一定对反应有利，这必须和温度连系起来，在较高的温度下，苯又促使分解反应的加速，这现象可以从表中看得很清楚：

接触时间对苯产率的影响^[34]

表 6

温 度 °C	接 触 时 间 秒	Br ₂ 含 量 %	苯产率克/米 ³ CH ₄	焦油产率克/米 ³ CH ₄
1150	100 × 10 ⁻³	18.1	35.6	72.0
1150	120 × 10 ⁻³	18.1	46.0	84.0
1150	167 × 10 ⁻³	18.1	55.1	99.0
1150	200 × 10 ⁻³	18.1	30.1	66.5

Erminio Giovannini^[34]将一次转化后气体除去其中苯、溴化氢及焦油，而将约含2%乙炔的尾气循环，在800°C接触时间为0.1秒条件下，苯产率达到35.6克/米³CH₄，而在同样条件下，含溴5.7—32%的甲烷-溴混合物，仅得微量苯。作者认为，产生这一现象原因可能由于

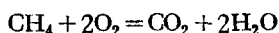
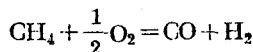
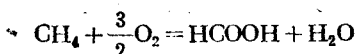
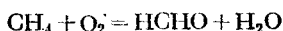
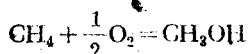
乙炔的存在。

由于过程的不够成熟，而且消耗大量的氯或溴，经济上不够合理，因此尚不能在工业规模进行生产。

二、甲烷的部分氧化

自低级碳氢化合物通过部分氧化以制取含氧物的研究工作差不多已进行了将近五十年，人们企图通过它自便宜的原料如天然气及石油废气获得宝贵的化工原料：醛，醇，酮和酸等。这些工作无论在生产上或理论上均取得了巨大成就，上面我们已谈到天然气部分氧化制取乙炔的过程，这里则着重讨论自甲烷氧化成醛，醇和合成气。

甲烷与氧可能发生的主要反应



.....

此外，因产物与反应物之间引起二次反应，所以反应实际进行情况是十分复杂的。

根据自由能与温度的关系（见图2），可以选择它们的生成条件。当然这并不代表它们的反应历程，这将在后面分别予以讨论。

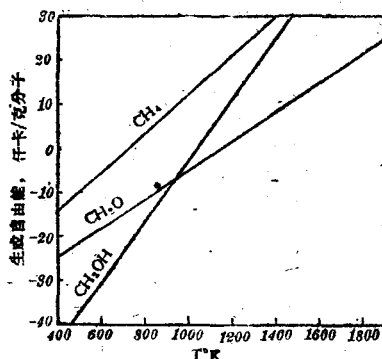
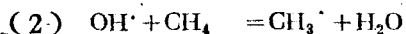
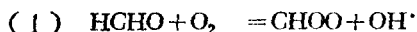


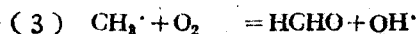
图2 温度与生成自由能关系图

I 甲烷部分氧化制甲醛及甲醇

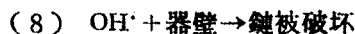
1. 甲醛的制取

1903年 Bone 与 Wheeler^[36] 在他们的甲烷氧化研究工作中已发现甲醛的存在。随后，Bone 又和 Gardner 合作进行甲烷氧化的研究^[37]，他们发现反应速率的增加和反应物中甲醛浓度增加的平行性，而且发现甲醛浓度开始时以方次形式增加，随后趋于缓和。这一现象可以用甜苗诺夫院士的链反应理论^[38]得到很好的解释。（1）微量的醛系由甲烷与氧生成；（2）甲醛随即与氧作用而成链载体；（3）链载体和甲烷生成甲醛；（4）甲醛与链载体进一步反应而引起链的破坏。这一观点已为许多学者所接受^[39,40]。Chamberlain & Walh^[41,42] 虽然承认了（3）（4）两点，但认为链载体直接由甲烷与氧形成，按照这种说法，甲醛应呈直线上升，这显然与实验的结果是不符合的。根据上面论点，甲烷氧化过程可以下列反应式表示之。

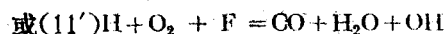
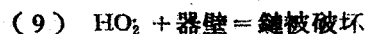
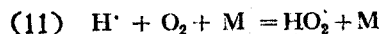




上述反应并不包括全部历程, Norrish & Foord^[48, 39]等则进行了较深入研究, 认为 $\text{OH}\cdot$ 由于与器壁作用而使链中断:

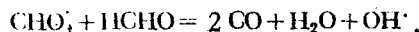


$\text{CHO}\cdot$ 则很快分解为 $\text{H}\cdot$ 与 CO , 原子 H 由于下列反应而使链中断或继续下去。

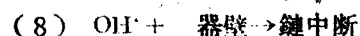
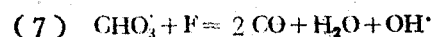
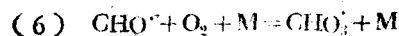
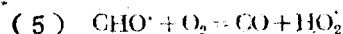
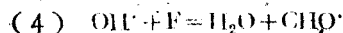
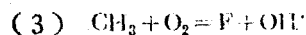


Norrish 的圖式虽然可以解释某些动力学现象, 但由于反应(11)几乎不需要活化能, 因此反应(11)是可能性最大的途径, 而实际上反而反应(9)占优势, Lewis^[44]认为反应

$\text{CHO}\cdot + \text{O}_2 = \text{CO} + \text{HO}_2\cdot$ 要较 $\text{CHO}\cdot + \text{O}_2 = \text{CHO}_2\cdot + \text{M}$ 为少, 而且 $\text{HO}_2\cdot$ 很快使链中断, 而 $\text{CHO}_2\cdot$ 则起如下的反应:



所以总的反应历程可以归纳如下:



这和 Bone 的化学分析的结果是符合的^[47], 产品中出現二氧化碳可以认为由于水和一氧化碳二次反应的结果。所以这个圖式比较满意地解释了甲烷氧化成甲醛的历程。

由于甲醛在反应温度下很容易和氧或自由基相遇而分解, 所以单纯用甲烷热氧化来制取甲醛, 其浓度总是很低的。如 Patry 等^[45, 46]详细研究了温度, 接触时间, CH_4/O_2 等在常压下对甲醛生成的影响, 结果甲醛仅占 0.2%。

Smith^[47]在原料气中加入 7.5% 二氧化氮, 结果在 700°C, 接触时间 0.1 秒, $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 1.5$ 时, 甲醛含量为 3.4%, Bibb 亦获得相似结果^[48]。但以后研究证明, 三氧化氮并非真正催化剂, 它在反应中被消耗掉, 因此就使得这个方法失去实际意义。

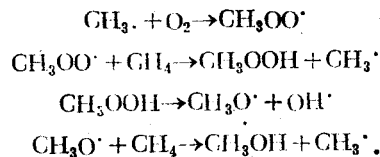
但最近研究指出^[49, 50, 51], 当采用某些固体催化剂并加入千分之几一氧化氮或二氧化氮, 甲醛收率有了显著增加, 可获得甲烷转化的 45% 的甲醛。臭氧亦被用来加速氧化反应及提高甲醛收率^[52, 53]。在第二次世界大战期间, 德国应用了所谓 Hibenia 法^[54], 以 0.5—2.0% 臭氧作为气相催化剂, 并以过氧化银处理过的过氧化银作为异相催化剂, 在 $\text{O}_2:\text{CH}_4 = 2:3$ 温度 110—120°C 条件下, 甲醛产率为 350 克/米³ 甲烷, 为理论产值的 26.4%。最近又以富 O_3 代

替異相催化劑。

雖然有許多國家已將甲烷氧化制甲醛應用於工業生產，但在工業上顯然有二個因素阻礙它的發展：第一是產品收率低；第二是甲烷單程轉化為2—10%，因而未轉化的甲烷利用是個非常重要的經濟問題。而未作用的甲烷要從殘余的一氧化碳，氫和氮分離出來是困難的。一般將殘氣運去作燃料。

2. 甲醇的制取

雖然在熱力學上在甲醛的生成條件下也可能生成甲醇，但上述反應及常壓試驗的產品中均沒有甲醇生成。研究工作表明^[55,56]在壓力下甲醇則成為主要產品，因此認為在壓力下，反應歷程發生了改變。過程中形成了過氧甲基，並沿如下反應而得到甲醇



Newitt 及其同事^[55]在一靜止反應器中以8:1 CH_4/O_2 比值在350—400°C 以不同壓力試驗可清楚看出甲醇/甲醛比值的增加情況（表7）：

壓力對甲烷氧化產品的影響

表 7

壓力(大氣壓)	10	25	40	48	106.4	149
溫度(°C)	400	385	372	373	341	341
接觸時間(分)	10	7	15	4	12	16
CH_3OH (%)①	1.1	4.8	6.1	13.7	22.3	19.0
HCHO (%)①	nil	0.66	1.20	0.80	0.75	0.60
$\text{CH}_3\text{OH}/\text{iHCHO}$	—	7.3	5.1	17.1	29.7	31.6

① 占消耗甲烷之百分率。

在流動系統^[56]中也得到同樣結果和結論。在50氣壓和430°C下，混合氣組成為 CH_4 90%， O_2 3%， N_2 7%時，這時甲醇收率可達50%，甲醛3—4%。而氧濃度增高時，例如 CH_4 90%， O_2 5%， N_2 5%則其他條件幾乎相同，但甲醇收率不超過30%，甲醛也低於1.5%。

Bromer 等^{[57][58]}試驗了在180氣壓下以不同形狀之鎳，銅，鋅或蒙鎳爾合金填充，含氧3—5%，結果將甲醇為甲烷消耗量之60%。也有採用金屬氧化物如 $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ ， CuO 或 MnO_2 ， BaO 作為催化劑，在很可疑的專利中^[59]提到，曾在127°C每立方米甲烷得到1.33公斤，但大部分文獻均指出^[60]，因為在金屬氧化物上甲烷易以完全燃燒狀態進行反應而得不到中間產品。

但是單程轉化一般僅3—5%，而上面提到的結果，有的氣體中除甲烷外尚含有乙烷、丙烷，Frolich^[61]的試驗表明，乙、丙烷的存在顯著的提高了收率，以致上面試驗結果的可靠性發生問題。一般認為純甲烷氧化為氧化物是希望不大的。目前甲醇的工業生產仍通過水煤氣高壓合成而得。

II. 甲烷轉化制合成氣

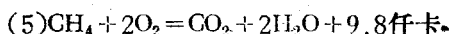
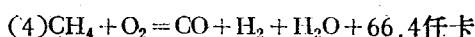
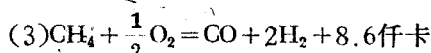
自廉價的天然氣制合成氣，越來越引人注意了。美國75—80%合成氨原料氣系來自天然

气轉化，成本比煤的气化低15—20%，苏联在天然气轉化研究方面也取得了許多卓越成就，并正积极將合成氨造气系統改造为天然气轉化。

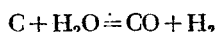
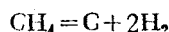
采用不同的操作条件和进行变换，可以得到不同轉化深度和 H_2/CO 比值的气体，例如 H_2/CO 为2:1的气体可以用来合成甲醇或液体燃料，进行一氧化碳变换后可以制得合成氨原料气，或在化学工業上用于还原或加氢的原料氢。因此在这方面的研究工作和發表文献也特別多，要作全面綜述是不可能的，我們將按照过程特点分为：

1. 催化轉化，又分内热式(需氧)，与外热式(不需氧)；
2. 高溫非催化轉化；
3. 压力下轉化；
4. 爆炸轉化，为动力——化学联合裝置；
5. 載氧体轉化来进行討論。

氧化的基本反应为：



亦可能进行如次之反应：



.....

所以，甲烷轉化为合成气的过程中，反应物是处在复杂的平衡状态下的。因此我們可以改变某一組份的分压来抑止或促进某一反应物的生成来达到我們所期待的反应結果。某些学者曾进行这方面的試驗，例如 G. Natta^[62] 曾把水蒸汽加进甲烷与氧的混合物以制得含氢多含一氧化碳少的气体。R. Mungen^[67] 曾在压力下研究了甲烷/氧比值对反应的影响。許多作者^[63, 64, 65, 66] 还提出了甲烷氧化过程中避免碳沉积的条件。这給这方面的工作帶來很有价值的啓示。

虽然甲烷轉化为一氧化碳和氢已在生产上应用，但关于 $CH_4 - O_2$, $CH_4 - H_2O$, $CH_4 - CO_2$ 間的反应动力学及机理却理解得很少。Mungen^[67] 認为轉化开始时可能为一火焰反应。Pichler^[68] 亦認为一部分甲烷与全部氧首先燒成二氧化碳与水，然后二氧化碳或水与甲烷反应，M. Prettre^[69] 和意大利学者 E. 巴多凡尼^[70] 均持同样見解。但甲烷与二氧化碳或水的反应屬吸热反应，在 $1000^\circ C$ 以下，反应速度很慢。Gordon^[72] 曾証明在 $1000^\circ C$ 甲烷与水并不起作用。德国学者 K. Peters^[71] 却不同意这种說法而認为系經過某些中間阶段的連續反应。自甲烷分解出来的碳質却与水或二氧化碳反应成一氧化碳与氢。

在催化轉化过程中，一般用 Ni-催化剂，在 $700-800^\circ C$ 进行反应^[73, 74]，但研究指出^[75]，在鎳催化剂上，在很低溫度下 ($< 300^\circ C$)，甲烷已开始脫解。因此可能由于热裂，炭素

吸附于催化剂上(呈碳化物或固溶体)而与过热的 H_2O 和 CO_2 起反应,使产物变成一氧化碳及氢。

根据反应式进行热力学计算表明,甚至在低温,甲烷几乎可以完全转化为一氧化碳及氢^[76],但正如謝苗諾夫院士在其著名的鏈反应理論^[38]中所指出,飽和价分子間的反应,虽然热力学上是可能的,但由于需要很高的活化能(一般50—100千卡/分子),而使反应在低温成为不可能。試驗表明,甲烷与氧在 600°C 以下不發生作用^[77],同时发现,降低温度有利于反应(5)进行,即生成二氧化碳与水,一般转化反应在 $800—1000^\circ\text{C}$ (催化转化)或 1200°C 以上(非催化转化)。

下面我们就转化的各个工艺过程作一簡單綜述:

1. 催化转化 一般采用镍催化剂,镍系以氧化物状态沉积于耐火材料上,如氧化铝、氧化镁,耐火土等,然后还原使用。反应温度在 $800—1000^\circ\text{C}$ 。温度过低,尤其在原料气中含有不飽和的高級烃会很快使高活性的镍催化剂丧失活性。無氧化物作载体的催化剂是不适宜的,它会很快由于碳沉积而导致粉碎或降低活性。为避免催化剂中毒,原料气須預先脫硫精制。根据供热方式又可分为内热式与外热式。内热式利用氧的部分氧化以供应甲烷与水蒸汽或二氧化碳转化所需热量,不需特殊鋼材,所以投資比較低,但需用氧气,因此生产費用較高。外热式則系用特殊耐熱鋼管組成反应爐,催化剂裝在管束內,外部以燃料加热,用水蒸汽或二氧化碳和甲烷直接转化。因此可以省去制氧的设备,但需用特殊鋼材。这二种型式在苏联均已研究成功,完成工業試驗,并正積極推广到工業生产。美国人^[78]曾企圖通过热载体的办法以移动床进行转化。由于他們采用压力转化和高温下固体輸送的困难,現在尚沒有成功。

2. 高温非催化转化 在沒有催化剂存在条件下,转化反应速度很慢,温度在 $700—1050^\circ\text{C}$ 間不易达到热力学平衡,为了制取适于合成氨原料气,即要求甲烷含量低于0.5%时,必須加热至 $1350—1400^\circ\text{C}$ 范圍內进行。一般用氧或富氧空气預热到 $450—550^\circ\text{C}$ 在一特殊設計的噴咀內密細混和,然后于鎢鎂磚襯里的爐膛內进行氧化而制得合成原料气。

3. 压力下转化 技术經濟比較指出,气体甲烷与氧的高温非催化转化,只有在提高压力下(25—35气压)进行才为适当。在这情况下,由于节省了压缩转化气的动力可以抵偿增加了的氧气消耗量的費用。由于在压力下不利于化学平衡,所以一般需要更为高的反应温度,如 $1500—1550^\circ\text{C}$ 。苏联国立氮肥設計研究院已研究成功压力转化,为某氮肥厂設計了35气压转化和变换的设备。美国也在工業規模实现了压力转化。

4. 爆炸转化 转化的实质是天然气在内燃机内用氧进行局部氧化,利用氧化反应热来直接发电或作功。苏联国立氮肥設計研究院曾在7馬力和300馬力的內燃机內試驗过,其最終状态相当于 $1400—1550^\circ\text{C}$ 时水煤气反应平衡,內燃机(作某些修改)运转也良好,所回收动力足以抵偿生产氧所需能量。

5. 载氧体转化 为了节省氧的消耗,人們企圖采用某些金屬氧化物作为氧化剂来氧化甲烷以制备合成气。这种方法目前尚沒有在工業上应用。T. Ogawa^[79]在固定床上以 Fe_2O_3 作载体进行試驗,認為用它把甲烷氧化为合成气是可以的;Lewis W. K. 和 Gilliland E. R.^[80]則認為以氧化銅更为合适,他們以15%氧化銅沉积于硅膠或鋁膠上。在1吋流化反应管中进行。Herbst W. A.^[81] Symonds^[82]等也都作了这方面工作。尚沒有看到放大的报导。

最后我們討論一下各工艺流程的特点和經濟比較,作为这一节的一个結尾。