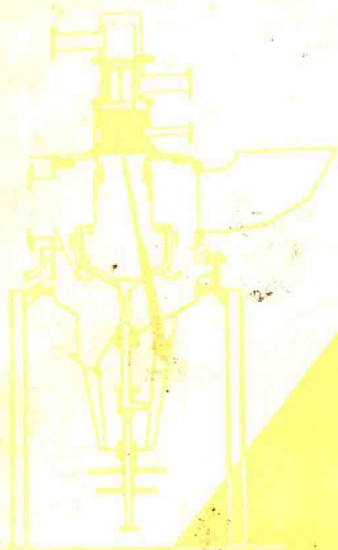




基本有机原料译文集

第二輯

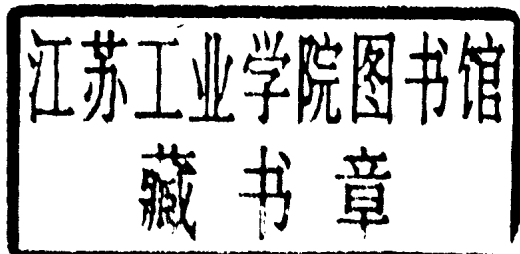
天然气制合成气和乙炔

中国工业出版社

基本有机原料译文集

第二輯

天然气制合成气和乙炔



中国工业出版社

本輯主要內容為介紹天然氣加工制合成氣及乙炔的文章，側重於各種加工方法和技术經濟方面的一般知識的介紹，既適合於科研設計生產等有關部門參考使用，也可作為增進高、中等專科學院校讀者在天然氣化工利用方面的科技知識。對有關天然氣利用方面的行政領導幹部也有參考價值。

本輯選題是由化工部西南化工設計研究院提供，他們並擔任了大部分譯校工作。

基本有机原料譯文集

第二輯

天然氣制合成氣和乙炔

化学工业部图书編輯室編輯（北京安定門外和平北路四號樓）

中国工业出版社出版（北京佟麟閣路丙10號）

北京市書刊出版業營業許可證出字第110號

中国工业出版社第四印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店經售

开本 $850 \times 1168^{1/32}$ ·印张 $10^{5/8}$ ·插頁3·字數273,000

1964年9月北京第一版·1964年9月北京第一次印刷

印數0001—2,020·定價(科六) 1.80元

統一書號：15165·2914(化工-260)

目 录

部分氧化法制合成气.....	Du Bois Eastman (1)
烃类与氧气部分氧化法制取乙炔.....	Hans Sachsse (15)
第一个用部分氧化法制合成氨的工厂.....	(38)
甲烷蒸汽轉化制氢.....	R. J. Kenard, Jr (40)
甲烷加压蒸汽轉化.....	N. P. Chohey (61)
甲烷蒸汽轉化炉的新进展Maurice R. Kitzen Jack Tielrooy (65)	
天然气加压蒸汽轉化制合成气.....	
.....	A. G. Eickmeyer W. H. Marshall, Jr (77)
蓄热式催化轉化法.....	C. G. Milbourne, C. B. Glover (87)
在奥托发动机中同时作功的合成气生产.....	Von Dr. Ing.
.....	L. Von Szeszich, Berat. Ing., Essen-Bredeney (100)
乙炔制造法一覽.....	日本“化学工业”杂志編輯部 (113)
国外天然气制取乙炔方法的改进.....	Л. И. Мороз (136)
对资本主义国家制取乙炔的各种方法的經濟评价.....	
.....	Ю. Я. Туров (147)
当前各种乙炔生产方法的經濟比較.....	Ю. Я. Туров (156)
当代的乙炔成本.....	Walter E. Lobo (176)
最新的乙炔生产方法——SBA-凱洛格法	
.....	James L. Patton, G. C. Grubb, K. F. Stephenson (193)
烃类气体高温氧化热解反应的設備結構中的一些問題.....	
Я. С. Казарновский Б. Л. Семенов Б. Г. Овчаренко	
А. Н. Цыпин Ц. П. Колодеев В. А. Литвинчук	(213)
甲烷在高速气流中的氧化热解.....	Б. С. Гриненко (224)
直流电弧法制乙炔.....	Heinz Gladisch (236)
用堤法制造石油乙炔的中間試驗.....	
.....	堤繁, 金山彦喜, 长尾史郎 (252)

- 在等离子流中制取乙炔的新方法
.....Hans W. Leutner and Charles S. Stokes (288)
- 在氢存在下由甲烷热解合成乙炔的研究.....
.....功刀泰碩、根岸直毅、伊藤亘、池田正 (293)
- 在蓄热炉内由甲烷制乙炔..... O. G. Direnga, P. J. Leaper (307)

部分氧化法制合成气

Du Bois Eastman^①

氢和一氧化碳的混合气通常称为合成气，可以直接用于各种催化过程，以生产碳氢化合物、甲醇和其它合成有机物。合成气中的一氧化碳通过变换反应几乎能全部与水蒸汽作用，产生氢和二氧化碳的混合物。除去二氧化碳后，获得的純氢可用于氢化或合成气。

合成气最初由煤制得。所用的制气方法是一种两段法，先在炼焦炉中将煤轉化为焦炭，接着在水煤气发生装置內使焦炭同水蒸汽起作用，产生合成气。此焦炭和水蒸汽的反应是高度吸热的。为供給反应所需的热量需使造气过程間断进行，并以空气吹入热焦炭层。此时，燃烧部分焦炭，所放出的热再热了焦炭层，以准备进行第二次造气。炼焦炉和水煤气发生装置都在接近常压的压力下操作，因此設備庞大，在将这部分合成气压縮至适用于合成过程所需的压力时費用也很大。

另外一种广泛用来制造合成气的方法是甲烷和水蒸汽的反应。此反应也是高度吸热的，但可作为一个連續过程来进行。这反应是在管式炉內完成的，炉內装有充填触煤的合金鋼管。甲烷和水蒸汽反应的平衡需要很高的溫度，因此即使使用最佳的合金作管材，压力还应保持在較低的水平上。但低压又会使設備笨重，并使压縮費用高昂。

早在1933年，巴多范尼 (Padovani) 氏^[1]就研究了甲烷和氧在常压下的放热反应，所用的触煤是鎳。德国奥堡 (Opau) 厂的席勒 (Schiller)、巴尔特洛姆 (Bartholome) 和柯赫 (Koch)

① 本文作者通信处，加利福尼亚，芒提貝洛，德士古公司，邮政信箱300号。

三氏将此反应应用于工业。在他们所用的方法中，甲烷与氧预先混和，再令混合气通过耐火砖烧嘴小孔进入反应器，同时保持进料速度超过火焰传播速度。所用的触媒与巴多范尼氏一样，也是用镍，压力接近常压。

第二次世界大战后，烃类研究所在加压下对该法作了研究。与席勒等三氏所作的一样，将天然气和氧预先混和并以大于火焰传播率的速度预热。反应器是从内部加以保温隔热的，并装有触媒。

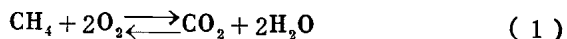
德士古公司 (Texas Co.) 研究了不用触媒的方法，过程是通过特殊设计的使混合过程在反应区内进行的燃烧器中来实现的。此法最初以天然气为原料，以后扩展至轻油和各种船用重柴油。

加利福尼亚州芒特贝洛 (Montebello) 的德士古公司实验室第一个应用该方法。1946至1954年，该法一直被用来生产合成气以供改良的费雪-托普斯奇法 (Fischer-Tropsch process) 中间试验装置使用。

卡塞支海德罗科公司 (Carthage Hydrocol) 的合成燃料和化学品厂也应用该法。嗣后一些合成氨厂建造了许多这样的装置，这个方法因可使用多种燃料而特别引人注意。用该法可以从重柴油制氨，于是在没有条件利用煤和天然气作原料的地区，就可能从易于运送的柴油制取氨。

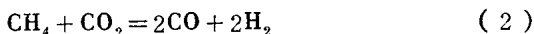
很明显，不用触媒的甲烷和氧的反应是以火焰形式进行的，而根据火焰的一般理论，还不能获得反应机理的详细情况。

然而，实验工作后来证明，游离氧并不是生成物的一个组分，部分氧化反应的特征是在生成物中同时有甲烷、二氧化碳和水蒸汽存在。虽然实际反应肯定要复杂得多，但上述情况符合于两段反应机理，其中包括完全燃烧的第一阶段高度放热反应。



在此反应的极右面达平衡后，不再有可量度的氧剩下。然而氧的加入量比方程式 1 中与全部甲烷起作用时所需的量少得多，所以

当此反应完成后，还留下大量的甲烷。剩余的甲烷就与第一阶段反应的任一生成物作用：



第一阶段的反应是高度放热的，但以后两个反应却都是高度吸热的。因此，把第一阶段反应放出的多余热量通过某种热传递方式供给吸热反应，是非常重要的。

这些放热和吸热反应间的热平衡是这样形成的：只要与第二阶段反应的平衡尚有距离，则会产生放热的效果。这样就提高了温度并有加速第二反应的趋势。就这方面而言，反应过程是自相调节的。

除了这些甲烷的反应外，生成物还可以进行微弱放热的水煤气变换反应：



一氧化碳可按下列式形成碳：



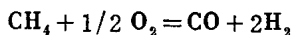
温度和生成物组成的平衡计算可以根据方程式 2、4 和 5 进行，这些反应产生下列主要生成物： CH_4 、 H_2 、 CO 、 H_2O 、 CO_2 和 C 。这些反应的平衡常数值已由威格曼 (Wagman) 氏^[3]求得。

已发现，通过温度（借助于热平衡）和组成（借助于平衡）的同时计算，就能以近似法相当正确地求得该系统的甲烷和氧需要量。计算时，方程式 5 仅用来检查生成混合物是否在碳的形成范围内。

实际上该系统的速率为缓慢的第二反应——方程式 2 和 3——所控制。然而，温度对于甲烷和氧的比例非常敏感，而平衡又对于温度非常敏感。于是，同时计算温度和平衡组成就相当正确的提供了系统所需的甲烷和氧的近似值。换句话说，生成物中甲烷的含量离平衡浓度有比较大的距离（例如，不是 0.05%，而是 1%），可能仍符合于为了生成一定数量的氢和一氧化碳所必须

送入的甲烷和氧的近似值。

由于要求的总反应



的进行会使体积增加一倍，很明显，在高压下操作能大大地减少压缩费用。如果这样做，所要压缩的气体量为低压操作时所需的一半左右。再者，甲烷往往可以在相当高的压力下获得，氧也可以在气化前以液体形式打入。

加压操作的缺点是不利于平衡和在高温下引起的严重机械问题。

平衡计算指出，在每平方吋200至1000磅左右的表压下，适当提高温度可以弥补压力对于平衡的影响，这种温度的提高可以花极少的费用通过增加氧量达到。

能量平衡可方便地以组份的热焓值为基础，热焓值以B.t.u./磅克分子（对 0°R 下的元素）表示。按热力学术语说则为：

$$(\text{H}_t^0 - \text{H}_0^0) + \Delta\text{H}_f^0$$

其中 H_t^0 = 温度 $t^\circ\text{F}$ 时的热焓；

H_0^0 = 0°R 时的热焓；

ΔH_f^0 = 生成热（自 0°R 时的元素）。

符号上角的0表示这些数值只有在无限稀释时才正确。在数百磅压力下使用时引起的误差一般并不重要。

如上含义的热焓值已由罗西尼（Rossini）氏〔2〕的结果算出。

使用柴油时，油的热焓也是根据 0°R 时的元素按普通方法从燃烧热计算出来的。

当燃料中碳对氢的比例增加到某一点时，在该点，与碳起作用所需的氧量足够将生成物的混合物提高至需要的温度还有余。此时可以加入水蒸汽作为总氧量的一部分，使反应温度保持在需要的水平。

上面讨论的热和物料平衡的计算能相当正确地得出所需燃料和氧的近似值。通过反应速率数据的使用，可以进一步修正近似值，反应速率数据表示缓慢的第二反应接近平衡的速率。然而实

驗証实，用下面討論的經驗关系就能更正确地進行預測。

設 备

前一节所述的这种类型的計算清楚地指出，如果要將生成物的甲烷含量降低至 1 % 的話，那末設備必須能承受 2000°F 以上的溫度。

数百磅的压力和 2000°F 以上的溫度所引起的严重問題，是用从内部隔热的反应器来解决的。反应器設計具有圓筒形碳鋼耐压外壳并衬有数层特殊的耐火材料。

在此方法中，由于控制失灵，反应器內壁可能受到接近 6000°F 的溫度。但在正常操作情況下，耐火材料仅受到耐火砖所能承受的溫度。

由于控制速率的反应对于溫度頗为敏感，故容許操作溫度和需要的停留時間有一定的关系。实际上，停留時間的选择以能使需要的溫度不超过耐火器壁的安全操作溫度范围为准。

选择适当的內径和长度，使放热的初反应和吸热的第二反应之間进行适当的热交换也是必要的。有一点非常重要，那就是要避免热的、未作用的氧和反应器壁接触，因为这有很强的破坏力。

此外，还应该为耐火材料和外部耐压外壳之間的不同的膨胀留有余地，同时防止热气体与金属表面接触。

反应物一导入反应器就必须立即加以迅速和彻底的混合，以防止热解和形成焦炭。在采用的溫度条件下，这些反应进行得十分迅速。混和过程在严格控制尺寸的合金烧嘴內进行。最好能使用不冷却的耐火材料制成烧嘴，以便减少热量損失和避免受冷却剂供应的限制，但是还没有能获得令人滿意的耐火材料。

如生成气需送入水煤气变换反应器时，一般直接用水来急冷气体，以便将气体的显热用来发生变换反应所需的水蒸汽。

当氢——氧化碳混合气不經過一氧化碳的变换而直接使用時，气体的热量就在汽鍋內传递給水蒸汽。应当注意这种汽鍋的設計，以避免由于更迭出現的氧化和还原作用而引起的侵蝕。同

时还应该采取措施，防止烟灰阻塞并除去可能淀积下来的烟灰。经过初步冷却，剩下的痕迹量烟灰通过洗涤清除之。

既然反应温度对于燃料和氧的比例很敏感，那末就应特别注意仪器的使用问题。事实上，若是对控制仪器没有独特的安排，就不可能应用此方法。普通的比率控制器在这方面不适用，因为它们不能同时记录两个流量和两个压力。在万一发生不正常的情况时，就立即需要这种记录，使操作者能正确地、很快地断定不正常情况的起因。因此，每股进料气流均分别使用压力和流量控制器，同时装置一个比率报警器，以便在需要的比率有偏差时发出警告。此外，还要备有自动切换装置，当比率超过某规定值过多时，能自动切断这两个气流。

所用的铂、铂-铑热电偶置于耐火材料防护管内。

温度报警器附着于耐压器壳的外部。报警器由装有两个导体的长的小孔径合金管组成，导体被对于温度敏感的绝缘材料分开。合金管按螺旋形式装在耐压气壳的外部。如果管的任一部分超过安全温度，则一个电阻桥电势计就发出警报。

干的生成气甲烷含量往往是该系统的控制点；以红外线分析器控制。

天然气操作

表1列有天然气——氧、燃料油——氧和煤焦油——氧诸系统的典型操作数据。天然气的数据从工业规模发生器内获得，燃料油和煤焦油的数据则在较小的中间试验规模发生器内求得。除了热量损失是发生器大小的函数外，许多实验证明，用不同尺寸的发生器在操作方面大体上没有什么区别。

用天然气作试验时获得的物料平衡和热平衡计算列于表Ⅱ。在此计算方法中，生成气的体积由碳平衡求得，反应器产物的水蒸汽含量是氢平衡所示的数值和氧平衡所示的数值的平均数。

在天然气操作中，以加入的碳的克分子数 (106.278) 除以生成物中碳的克分子数 $(0.38025 + 0.02193 + 0.00101 = 0.40319)$ ，

表 1 发生器操作

	天然气	燃料油	煤焦油
流速			
天然气, 千标准立方呎/小时	32.08	—	—
油, 磅/小时	—	428.7	416.7
水蒸汽, 磅/小时	—	162.7	218.0
氧, 千标准立方呎/小时	26.51	5.20	4.57
干生成气, 千标准立方呎/小时	100.03	21.59	18.73
操作条件			
压力, 磅/平方吋 (表压)	219	342	347
氧預热 °F	209	69	64
烴类預热 °F	827	712	750
生成物組成, 克分子%			
一氧化碳	38.02	47.97	54.36
二氧化碳	2.19	3.65	5.69
氢	59.54	47.45	38.87
氮	0.15	0.22	0.82
甲烷	0.10	0.26	0.07
硫化氢	—	0.44	0.18
硫化碳酰	—	0.02	0.01
工作数据			
氧消耗量, 立方呎/1000立方呎H ₂ +CO	271.7	252.3	259.0
冷气体效率 (H ₂ +CO的热值)%加入原料烴的热值	81.86	83.89	86.41

就获得干生成物的体积。得到的生成物体积 (263.593) 乘上生成物的克分子組成, 得到各个組分 (除水蒸汽外) 的数量。可以获得两个水蒸汽值。以加入的总氢原子数 (375.888) 中减去計算的总氢原子数 ($313.860 + 1.064 = 314.924$), 借助于氢平衡得 30.482。同样, 从加入的总氧原子数 (141.502) 中减去总氧原子数 ($100.231 + 11.562 = 111.793$), 利用氧平衡获得 29.709。采用的是平均值 $(30.482 + 29.709)/2$ 即 30.095。

热平衡由进料組分乘上預热溫度下各組分的总热焓之和获得。在表 2 所举的例中, 天然气流的总热焓在 800° F 时为 (69.243)

表 2 热量与物料平衡

进 料 气 流 天 然 气	克分子%	克分子/ 小时	元 素 平 衡			总 热 焓		千B.t.u./克分子
			C	H	O	800°F	900°F	
甲烷	81.91	69.243	69.243	276.972	—	— 16.40	— 14.98	—
乙烷	7.01	5.926	11.852	35.556	—	— 11.22	— 8.80	—
丙烷	6.20	5.246	15.738	41.968	—	— 9.53	— 6.03	—
丁烷	1.69	1.424	5.696	14.240	—	— 8.35	— 3.79	—
戊烷	0.71	0.596	2.980	7.152	—	— 7.64	— 2.03	—
二氯化碳	0.91	0.769	0.769	—	1.538	— 157.38	— 156.18	—
氮	0.14	0.123	—	—	0.246	+ 9.10	+ 9.89	—
氮	1.43	1.209	—	—	—	+ 8.86	+ 9.60	—
总 计	100.00	84.536	—	—	—	— 1377.70	— 1234.90	—
氧		69.859	—	—	139.718	200°F + 4.59	300°F + 5.31	= -1339.1(827°F时)
总输入量		154.395	106.278	375.888	141.502	2500°F	2600°F	= + 325.5(209°F时)
生成物								-1013.6
一氧化碳	38.02	100.231	100.231	—	100.231	— 26.30	— 25.45	—
二氧化碳	2.19	5.781	5.781	—	11.562	— 134.78	— 133.36	—
水蒸汽	—	30.095	—	60.190	30.095	— 74.78	— 73.63	—
氮	59.54	156.930	—	313.860	—	+ 21.27	+ 22.05	—
氮	0.15	0.385	—	—	—	+ 22.43	+ 23.27	—
甲烷	0.10	0.266	0.266	1.064	—	+ 14.63	+ 16.73	—
总 计(湿基)	100.00	293.688	106.278	375.114	141.888	— 2315.3	— 2064.0	—
(干基)		263.593						= -2184.6(2552°F)

$(-16.40) + (5.926)(-11.22) + (5.246)(-9.53)$ 等，总計为 -1377.7 。在 900°F 时的总热焓为 -1234.9 ，所以在实际預热溫度 827°F 时总热焓按內推法为 -1399.1 千 B.t.u./小时。同样， 209°F 时氧流的热焓为 325.5 千 B.t.u./小时，因此进料气流中輸入的总热量为 $-1399.1 + 325.5$ 或 -1073.6 千 B.t.u./小时。同理，生成物的热焓根据計算在 2500°F 时为 -2315.3 千 B.t.u./小时， 2600°F 时为 -2064.0 ，溫度为 2552°F 时則按內推法为 -2184.6 千 B.t.u./小时。輸入和輸出热量間的差 (-1073.6 和 -2184.6 即 -1111.0) 表示反应系統的热量損失。送入的天然气的热值为每小时 $38,444$ 千 B.t.u.，故損失达 3.08% ，热气体效率为 96.92% 。

因此，总的热平衡如下，

	千B.t.u./小时	百分比
天然气进料的热值	38,444	100.00
生成物中 H_2 和 CO 的热值	31,470	81.86
生成物中甲烷的热值	102	0.27
反应器的热量損失 (如上計算)	1,171	3.08
生产水蒸汽所能获得的热量	5,701	14.79
总 計	38,444	100.00

冷生成物中氢和一氧化碳的热值以送入的燃料的热值的百分比 (在此場合下为 81.86%) 表示，在表 1 中称之为“冷气体效率”。

轉化 (以生成物的甲烷含量为量度) 与操作溫度之間有一定的关系。在正常操作溫度范围內，溫度每变动 50°F ，干生成气的甲烷含量就按一个因数 2 变动。該关系对于停留時間甚为敏感，時間每增加或减少一倍，溫度約变动 50°F 。

图 1 所示甲烷含量及輸入淨热量同氧消耗量的关系，在应用方面非常广泛。輸入的淨热量为輸入的氧和气体的热焓以及热量損失的代数和，以天然气中每克分子碳若干千 B.t.u. 表示之。这个完全以实验为根据的相互关系已极广泛地应用于不同的操作溫

度、压力、反应器体积和甲烷含量下，它能预测氧消耗量，预测值与实验值的差额在1%以内。典型的比较载于表3。

图1所示的相互关系可以下式表示：

$$\begin{aligned} & \text{O}_2 \text{ (立方呎/1000立方呎H}_2 + \text{CO)} \\ &= 196.5 - (17) (\log \% \text{CH}_4) - (3.25) (\text{输入的净热量}) \end{aligned}$$

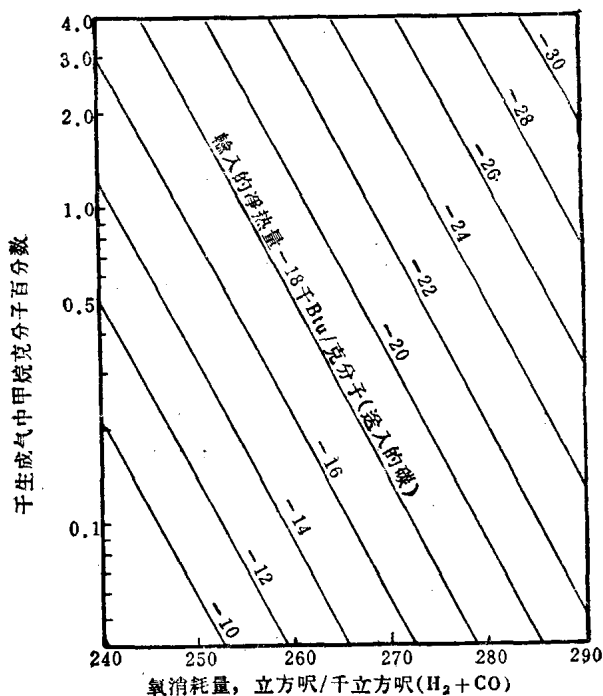


图1 天然气操作—氧消耗量的关系

此方法对于氧和天然气的比率也是敏感的。此比率每增加5%，温度即增加200°F左右，生成气的甲烷含量也减少五倍。正因为甲烷含量对于温度和进料比敏感，所以才需要装置红外线分光计来控制生成物流。虽然这种仪器可用来进行控制，但实际上当作多点记录器使用，间歇地记录几个气流。

通过设计，虽然能在一定程度上控制烧嘴，可是常常还有炭

黑生成。这是由烧嘴附近未完全混和的气体热裂形成的，当混合气通过反应器时，炭黑与二氧化碳和水蒸汽作用，大部分被破坏，根据热力学，当反应混合物冷却时，由于发生了一氧化碳生成碳和二氧化碳的逆反应，因此会有单体碳形成，但是如出气离开反应区域时，冷却的初速很快，则这种情况就能避免。

表 3 观察所得与预测所得的氧消耗量的比较

输入的净热量， 千B.t.u./克分 子(送入的碳)	干生成气的 甲烷含量 克分子%	观察所得的氧 消耗量立方呎/1000 立方呎($H_2 + CO$)	预测所得的氧消耗量 (图1)立方呎/1000 立方呎($H_2 + CO$)
-13.4	0.07	261	260
-13.4	0.10	253	257
-13.0	0.15	256	260
-13.8	0.28	252	251
-13.6	0.30	252	250
-17.5	0.06	275	275
-17.7	0.10	271	271
-18.0	0.16	269	269
-22.5	0.53	273	274
-17.1	0.98	253	253
-22.4	2.29	260	264
-22.4	2.47	261	263
-22.4	2.51	265	263
-22.4	2.57	265	263
-22.8	2.85	264	263

可以用水有效地从生成气中洗出残余的碳。测量洗涤后残留于气体中的碳是无用的，因为碳的数量极少，颗粒又很小。要知道碳是否被全部除去，最好是根据固定层转化器对洗涤气体长期连续操作的情况来判断。这种转化器经过一年的操作后，未见有显著量的炭黑沉积下来。气体发生操作中生成的碳在颗粒大小方面类似于商品炭黑，但具有极高的吸油指数。

用燃料油操作

这个方法在应用到燃料油上时，虽有很多方面与用天然气操

作相似，但是由于增添了一个操作变数(蒸汽量)加上燃料油的质量范围較寬，因而比用天然气操作要复杂一些。此外，硫和灰分是燃料油的正常成分，对它們的存在需要加以考虑。

表 1 中列有一組用燃料油操作的标准数据，該次操作中所采用的燃料油的規格如下：

比重°，API (美国石油学会)	13.1
在122°F 的糠醛粘度，秒	405
流动点，°F	50
残炭 (康拉孙)，%	10.2%
灰分含量，%	0.06%
总燃烧热，B.t.u./磅	18041
元素分析，%	
C	85.59%
H	11.38%
N	0.72%
S	1.96%
O	0.35%

从表 1 可見，氧耗量和冷气效率这两个用来衡量操作总水平的指标与用天然气为原料时极为相近。所不同者只是用燃料油操作时，产品中的一氧化碳对氢的比例較高而且且有硫存在。原料油中的硫化物主要是轉变成硫化氢，用任一种常用的脫硫方法都可以很容易地将硫化氢从产品气中除去。于是最后在产品气中存在的仅仅是很少量的氧硫化碳和痕跡的二硫化碳。

图 2 表示用燃料油进行典型操作时，氧耗量(以立方呎/1000 立方呎 $H_2 + CO$ 生成气計)对冷气效率($H_2 + CO$ 的热值对原料油热值百分数計)的曲綫。虽然这些数据都落在热效率为81—84% 的范围之内，但可以显然看出，当氧耗大約为260立方呎/1000立方呎时，热效率达到一最大值，該值在84% 邻近。曲綫的較下半部表示操作中氧量太低，轉化不良，因此效率受到影响，在这个操作范围产生大量未轉化的炭。相反，在曲綫的較上半部，碳就