

化学合成用工艺气体的生产

(石油化学专题科技文集)

[苏] С.И.采伊特林 主编

化学工业出版社

81.25
351

化学合成用工艺气体的生产

(石油化学专题科技文集)

〔苏〕 С. И. 采伊特林 主編

李 奕 良 譯

化学工业出版社

本文集中的文献系叙述自天然气等烃类原料制取化学合成及新冶金过程所需的工艺气体的各种方法。

本文集可供石油化学工业、石油加工工业和化学工业的工程技术人员阅读。

本文集由李奕良同志译出后，又经鍾胎烈等同志校订。

Редакторы С. Ф. Васильев, А. М. Мосин,
В. М. Попов.

Ведущий редактор С. И. Цейтлин

Тематический научно-технический сборник
ПРОИЗВОДСТВО ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ГАЗОВ
ДЛЯ ХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА
ГОСИНТИ Москва 1961

*

化学合成用工艺气体的生产

(石油化学专题科技文集)

李奕良 译

* * *

化学工业出版社出版(北京安定门外和平里七区八号)

北京市书刊出版业营业许可证出字第120号

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·各地新华书店经售

开本: 787 × 1092毫米 ^{1/32}	1966年3月北京第1版
印张: 2 ^{5/8}	1966年3月北京第1版第1次印刷
字数: 56,000	印数: 1—2,290
定价: (科六) 0.34元	书号: 15063·1053

目 录

天然气在化学工业中的利用 (Е. Я. Мельников)	1
用二氧化碳轉化天然气(В. С. Альтшулер和Г. С. Шафир)	15
論用二氧化碳轉化甲烷的反应机理 (И. Г. Петренко)	31
用二氧化碳加压轉化甲烷过程的經濟效果 (О. П. Кирсанова)	40
气体烃的高温轉化(Я. С. Казарновский, Н. В. Кархов, Ф. И. Кабанов, В. П. Семенов和К. В. Михайлов).....	47
烃原料氧化热解生产不飽和烃与芳香烃 (С. Ф. Васильев, А. М. Мосин和Н. А. Лapidес)	63
电弧裂化液体产物制取乙炔、乙烯和炭黑 (А. Д. Кокурин和 В. Д. Обрезков)	76

08606

天然气在化学工业中的利用

Е. Я. Мельников (ГИАП*)

苏联化学工业中正广泛地应用天然气和石油伴生气作为一种远景的高效原料。

1965年，化学工业中的天然气消费量将达总量的8%左右（不包括用天然气生产碳黑）。

天然气资源丰富，成本低廉，因而可以用它来制取合成氨、甲醇、乙炔、甲醛、氢氰酸、氯甲烷、硝基甲烷等产品。

天然气也愈来愈多地被用来生产氢、环己烷、合成气和其它产品。

在化学工业的某些行业中，采用天然气为原料与采用褐煤、焦炭（生产合成氨与甲醇）和电石（制取乙炔）等比较起来，不仅能降低投资和产品成本，而且还能提高劳动生产率。

利用各种原料生产合成氨的投资和产品成本示于表1内。

如果在加工焦炉气的过程中是采用现代化的大型分离装置和高速压缩机，则合成氨的成本和单位投资约与采用天然气加压转化法相等。

上述比较数据对合成甲醇来说也是适合的。

斯大林诺戈尔斯克（Сталиногорск）化学联合企业中的

* 苏联氮素工业及有机合成产品研究设计院的缩写，该院58年前称苏联氮素工业设计院，缩写相同（译者注）。

合成氨生产的经济指标①

表 1

生 产 方 法 和 原 料	单位投资, %	工厂成本, %
天然气加压(17绝对大气压)催化转化法	100	100
天然气常压催化转化法	110	122
焦炉气分离法(与冶金工厂联合生产)	116	125~130
焦炭与褐煤气化法	175~200	180~220

① 表 1 中以及文中以后述及的出售价格均按 1961 年以前的价格标准计; 天然气——11.7 戈比/标准米³; 焦炉气——5.8 戈比/标准米³; 富气——8.4 戈比/标准米³; 氮(分离空气时所得副产物)——1 戈比/标准米³。

合成氨与合成甲醇的生产, 自从不用焦炭而改用天然气作原料后, 产品的成本几乎减低 1/2。同时工厂改建所附加投资不到一年就能收回。

以天然气为原料制取乙炔与电石法制取乙炔比较起来, 前者的经济效果较高。

乙炔的工厂成本(有两种方案)与它的生产方法之间的关系, 可用下列数据(%)说明:

	第一方案	第二方案
电石法.....	141	160
天然气甲烷部分氧化法.....	100	100
天然气电弧裂解法.....	—	130
液体原料高温热解法.....	67.5	105

按照第一方案, 天然气的价格为 7 戈比/标准米³, 电能为 6 戈比/仟瓦小时, 蒸汽为 15 卢布/吨。按照第二方案, 则相应为 1.5 戈比(根据各气田地区的未来采气成本)、3 戈比及 10 卢布。

在上述两种方案情况下，汽油的未来价格估计为80卢布/吨。

天然气可用来合成氢氰酸（利用氢氰酸又可制取丙烯腈，而后者又可加工成合成纤维、塑料和合成橡胶），因而可大大扩大生产氢氰酸的原料来源并降低成本。目前正在进行用丙烯加氨制取氢氰酸这一更为有效方法的研究工作。

天然气对生产氯甲烷（一氯甲烷、二氯甲烷、三氯甲烷和四氯化碳）来说，也有着重大的意义。氯甲烷可作为溶剂和某些有机合成的中间体。

近年苏联的天然气将不仅用来生产炭黑，而且也将用以生产合成氨、甲醇、乙炔和氢。

由于在合成氨、甲醇和乙炔的生产中，采用天然气作原料有良好的经济效果，因此，近年上述产品的原料构成将有重大的改变（表2）。

生产合成氨、甲醇和乙炔的原料构成

表 2

原 料	合 成 氨		甲 醇		乙 炔	
	1960年	1965年	1959年	1965年	1959年	1965年
固体燃料	23.9	14.0	58	20.9	—	—
焦炉气	40.7	20.8	—	11.6	—	—
天然气与石油伴生气	25.6	42.6	42	25.2	—	86
生产乙炔时所得的合成气	—	22.6	—	42.3	—	—
电石	—	—	—	—	100	—
液体燃料	—	—	—	—	—	14
其它	9.8	—	—	—	—	—
总 计	100	100	100	100	100	100

下面我们将讨论由天然气的加工以生产合成气（可用以

制取合成氨、甲醇和乙炔)的概略工艺流程。

蒸汽-氧催化轉化法 由于氧气生产的改进使氧的成本大大降低。因而目前正在广泛地采用以蒸汽-氧催化轉化甲烷和以蒸汽-氧-空气催化轉化甲烷的方法。

早在1934~1936年, ГИАП 就对此过程进行了中間試驗規模研究。目前, 許多合成氨与合成甲醇工厂均按此法生产合成气(此过程是在接近于常压的压力下进行)。

此法采用富氧空气或氧气(送入反应区)进行甲烷或其同系物的催化氧化以制取一氧化碳和氢。过程的总反应($\text{CH}_4 + 0.5\text{O}_2 = \text{CO} + 2\text{H}_2 + 8.5$ 仟卡/克分子)后, 所得产品的体积增大。然而化学平衡条件允許反应过程在一定压力下进行。由于天然气是在20~30绝对大气压下送给用户, 而且轉化后的气体也是在压力下进行加工, 所以, 在压力下进行轉化就能縮減设备的尺寸, 且不需将轉化气压縮到16~28绝对大气压, 从而大大降低电能和水的单位耗量(见表1)。

在加压(17绝对大气压)下轉化时, 反应过程的温度(在催化剂层出口处的温度为900~1000℃)的确要比常压下轉化时的温度(800~850℃)为高, 所以, 在此情况下氧耗量就稍有增加。

在17绝对大气压下工作的中間試驗裝置的工艺流程图如图1所示。

天然气在17绝对大气压下, 通过飽和塔2以便用水蒸汽进行飽和, 然后再往天然气中补充加入水蒸汽直到比例为1:1.1(按体积計)为止。此后, 蒸汽-气体混合物进入热交换器3, 后者系用从增湿器6出来的轉化气加热。

蒸汽-气体混合物預热到400~550℃并在混合器4中与氧气充分混合, 然后进入装有催化剂的豎井式有衬里的设备

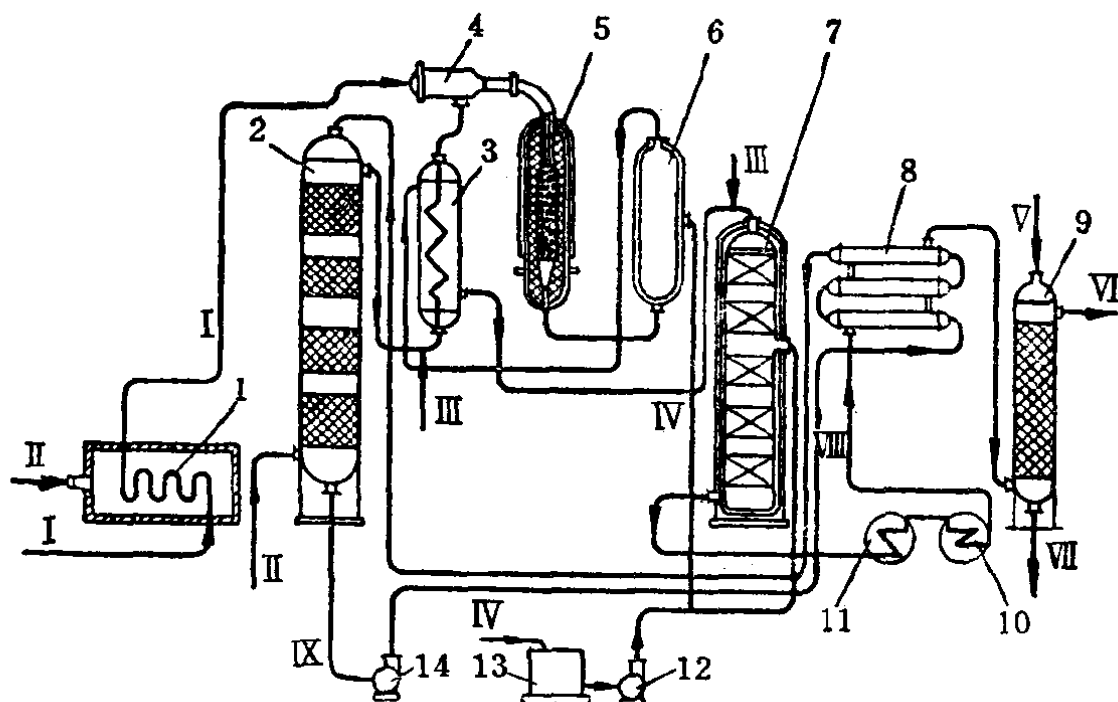


图 1 天然气甲烷加压 (10~30表压) 催化转化制取合成气的流程图

1—空气-氧混合物或氧气的预热器；2—饱和塔；3—热交换器；4—混合器；5—甲烷转化器；6—增湿器；7—一氧化碳变换器；8—水加热的热交换器；9—洗涤器-冷却器；10—低压锅炉；11—高压锅炉；12—冷凝液泵；13—冷凝液槽；14—热水循环泵

流体：I—空气-氧混合物或氧气；II—天然气；III—蒸汽；IV—冷凝液；V—冷却水；VI—转化气；VII—流往下水道的水；VIII—水；IX—循环水

——甲烷转化器 5 中。为了避免气体混合物在自由空间内着火（因而也为了防止 碳黑生成），气流在混合器 4 和甲烷转化器 5 的通道（在催化剂前）中的速度应大于火焰的扩散速度。

以天然气计算，反应过程是在空速 $700 \sim 800 \text{ 小时}^{-1}$ 下进行（温度 $1050 \sim 930^\circ\text{C}$ ，残余甲烷为 0.5% 或 2%）。

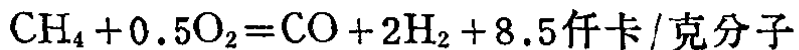
当反应过程正常进行时，没有碳黑生成。

转化气通过增湿器和热交换器后，冷却到 440°C ，然后

进入一氧化碳变换器 7。在进入一氧化碳变换器之前，应向气体混合物中添加水蒸汽，直到蒸汽与气体的体积比为过程所需的1:1时为止。此时，蒸汽-气体混合物的温度为400℃。在一氧化碳变换器 7 中，催化剂上层的温度保持在 400℃，中层的温度为 500℃，下层的温度为 420~440℃。

在上述条件下，当空速为 900 小时⁻¹时，变换反应一直进行到一氧化碳的最终含量为2.94%时为止。从变换器 7 出来的气体在高压废热锅炉11 中冷却到 240℃（与此同时，在该锅炉中可以制得 20 绝对大气压的水蒸汽），此后在低压废热锅炉10 中冷却到 132℃，最后送入水预热器 8 和最终冷却器 9 内冷却。此过程所得的气体含有88~89%CO + H₂，1.5~2%CH₄和残余的CO₂。

含甲烷气体的高温转化法 所谓高温转化法也就是甲烷或其同系物在高温下加氧进行非催化部分氧化的方法，其反应式如下：



反应的最終产物也含有少量的二氧化碳和水蒸汽。当在反应层中滞留时间较短和气体骤冷的条件下，反应产品中就出现乙炔和其它不饱和烃，这表明过程的机理是复杂的。

含甲烷的气体在17绝对大气压下进行转化，其流程如图 2 所示。

天然气在预热器 2 中用温度为 800℃ 的烟道气加热到 600℃，而氧气则加热到 300℃。这两股气流先进入烧嘴混合，然后在温度 500℃ 下进入转化器 3 的反应层。天然气与氧之比（按体积计）为1:0.65。为了防止生成碳黑，烧嘴的结构必须确保天然气和氧达到充分的混合。甲烷及其同系物的极其强烈的部分氧化反应是在转化器 3 的反应层内进行。

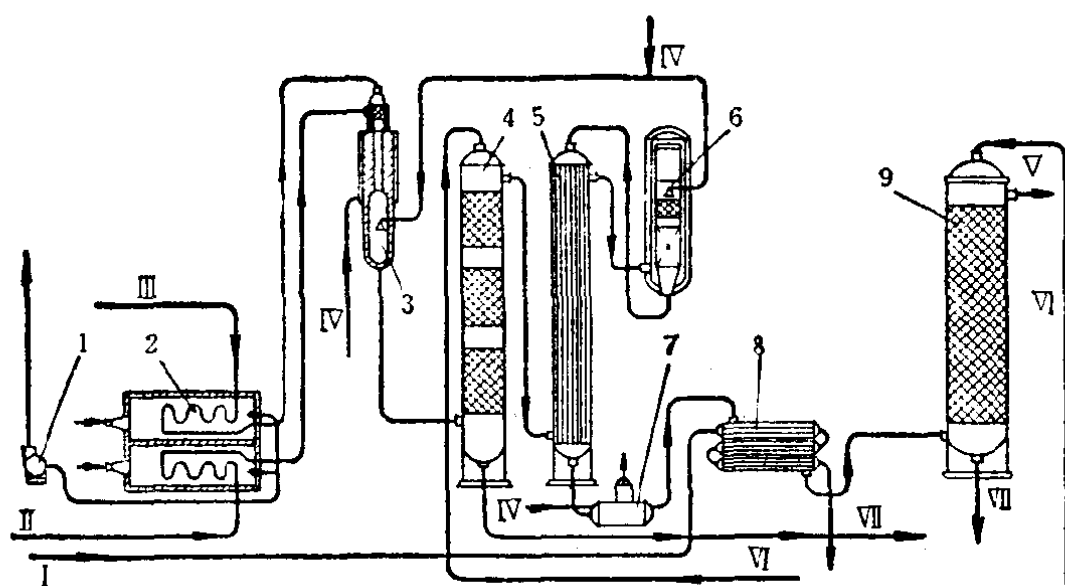


图 2 天然气加压 (17 绝对大气压) 转化流程图

1—排风机；2—天然气与氧的预热器；3—转化器和增湿器；4—碳黑
脱除塔；5—热交换器；6—一氧化碳变换器；7—废热锅炉；
8—预热器；9—冷却器

流体：I—给水；II—天然气；III—氧；IV—冷凝液；V—转化气；
VI—水；VII—废水

转化气在温度 1400°C 下进入与甲烷转化器连接在一起的增湿器 3 中。气体在增湿器中用冷凝液喷射而冷却到 400°C 。由于在转化温度 1400°C 下，随着反应过程的进行会产生碳黑 ($20\sim 30$ 毫克/标准米³)，因此，自增湿器出来的转化气再进入碳黑脱除塔 4。若降低转化温度 (例如降到 1275°C)，碳黑的含量就会增加，每标准米³ 转化气中可达数克之多。

在碳黑脱除塔中，转化气与大量的循环热水相接触而被水蒸汽饱和，然后再冷却到露点。蒸汽与气体之比为 $1.15:1$ 。此后，蒸汽-气体混合物在热交换器中借助于来自一氧化碳变换器 6 的气体加热到 390°C 后进入该变换器。在初温 390°C ，压力 15 绝对大气压和空速 $800\sim 850$ 小时⁻¹ 下，在变换器中用水蒸汽中的氧使一氧化碳氧化成二氧化碳，从而使变换气中一氧化碳的残余含量达到 3.2%。从一氧化碳变换器出来

的变换气进入热交换器 5，在其中冷却到 285°C 。

为了利用变换气的热量，将其送入废热锅炉 7 以制取压力为 2.4 绝对大气压的蒸汽。此外，变换气还可用来预热进入废热锅炉的给水和喷入一氧化碳变换器以导出反应热用的冷凝液。

高温转化所得气体含有 $96\% \text{H}_2 + \text{CO}$ 。

上述两种方法也可用来生产还原气和氢。这两种方法均能建立大型的，生产能力高的自动化装置。

在外部加热的管式炉中进行的天然气蒸汽催化转化法（不采用氧气的过程），工业中已有了应用，此法早在 1941 年就已进行了试验。

但必须指出，转化装置中配备的转化炉的生产能力低，而且这些转化炉需要用大量的高合金钢来制造。

因此，为了满足工业需要，应当设计和试制既精致，生产能力又高的管式炉，以供在 $12 \sim 15$ 绝对大气压转化之用。

石油伴生气中高级烃的低温氧化法 鉴于石油伴生气中有大量的甲烷同系物（乙烷和丙烷），故可采用低温氧化法将其加工成宝贵的化学产品——醇和醛，而且还能利用此过程的尾气来制取合成氨。

石油伴生气的剩余压力又可在其加工时加以利用，从而可使氧化反应的强度大大提高，并使过程能在温度较低和反应混合物中氧的浓度也较低条件下进行。此外，提取气体混合物中的少量反应产品也比较简单。石油伴生气低温氧化既能按循环流程进行，也能按分段流程进行。

在新建的氮肥联合企业中，有一个联合企业是在 ГИАП 的研究工作基础上设计的，所采用的是石油伴生气低温氧化（加氧）分段流程（图 3）。

自气体-汽油工厂出来的石油伴生气的組成如下(以体积%計): CH_4 —59.9, C_2H_6 —17.6, C_3H_8 —10.5, C_4H_{10} —0.2, N_2 —11.8。

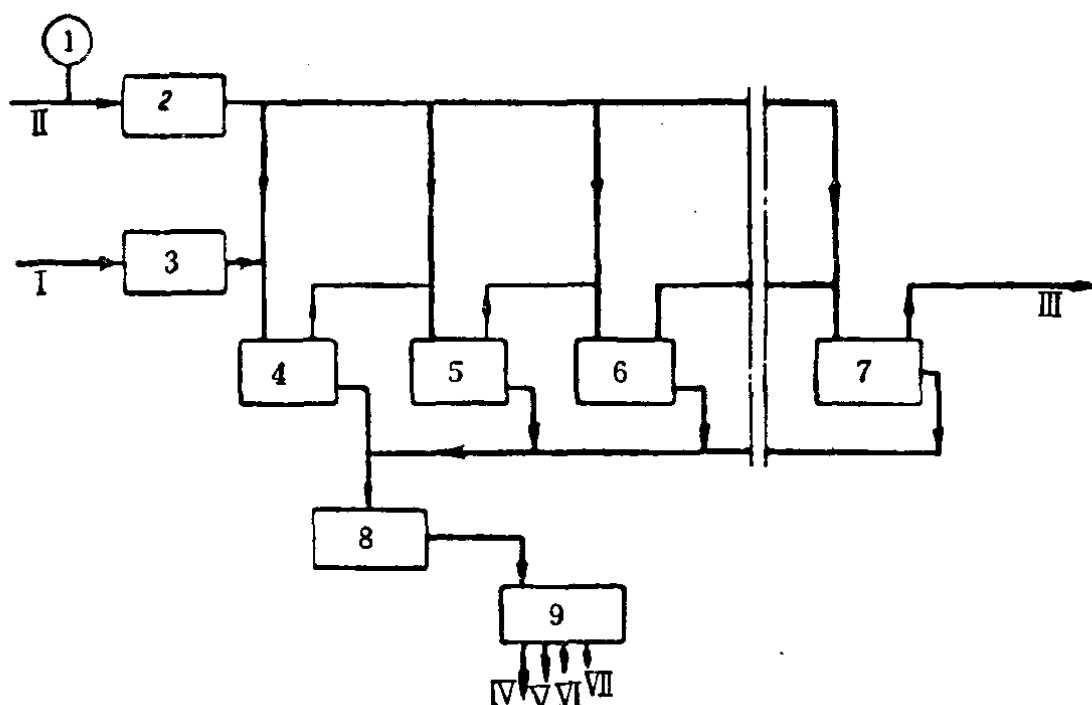


图 3 石油伴生气低温氧化流程图

1—貯气罐；2—氧气压縮机；3—气体压縮机；4, 5, 6, 7—气体部分氧化装置和氧化产物吸收装置；8—中間倉庫；9—精餾装置
流体：I—干石油伴生气；II—来自空气分离車間的氧；III—送去进一步加工的合成气；IV—甲醇；V—福尔馬林；VI—乙醛；VII—其它产品

經压縮机压縮到50绝对大气压的压縮气体与經压縮的氧气进行混合。在送往反应器的气体混合物中，氧的浓度为3%（体积計）。

反应器中的低温氧化反应是在溫度 $340\sim 360^{\circ}\text{C}$ 下进行。过程最适宜的反应時間为数秒鐘，在这种情况下，乙烷和丙烷基本上均参加反应。

由于此反应是放热反应，而且最适宜的溫度范围又相当小，因此必須有效地調节反应层中的溫度。

烴类氧化反应的产品为甲醇、乙醛、甲醛、乙醇和丙酮（后两者为数較少）等。此外，还会生成对过程有害的反应物，如一氧化碳、二氧化碳和水。烴类中的碳平均有65%是用来生成有机产品。在反应过程中，不希望有大量的一氧化碳聚集。因为，一氧化碳会与氧进行反应，从而降低氧气的有效利用率。因此，根据一氧化碳的浓度，可以测定氧化反应的段数。

来自反应器的气体混合物通过热量利用和冷却設備以及甲醛吸收塔后，进入分离設備，从气体中分离出残留的有用产品。这些有用产品經過精餾，以提取单一組份，而尾气进入下一个氧化段。由于产品中含有大量的不同的单一組份，因此其分离是十分复杂的。

从最后氧化段出来的气体送去进行烴类的高温轉化，以便在30绝对大气压下将其加工成合成氨。

气体的組成如下（体积%）： CH_4 —60.0； C_2H_6 —13.4； C_3H_8 —4.4； C_4H_{10} —0.16； N_2 —12.2； CO —7.86； CO_2 —1.98。

气体氧化后，每制得1吨无水有机产品（其組成以重量%計为：甲醇52；乙醛18；甲醛30），尚可制得4.5吨合成氨。

天然气部分氧化法生产乙炔 由于天然气資源丰富以及从乙炔出发生产乙醛、醋酸、醋酐、醋酸乙烯酯、氯乙烯、丙烯腈等的若干有机合成工业部門的蓬勃发展，而目前現有的用电石制乙炔的方法又需要大量的电能（每制取1公斤乙炔耗电10仟瓦小时）和較高的投資，因此，天然气部分氧化制乙炔的方法得到了广泛的应用。

此法的总反应式如下：

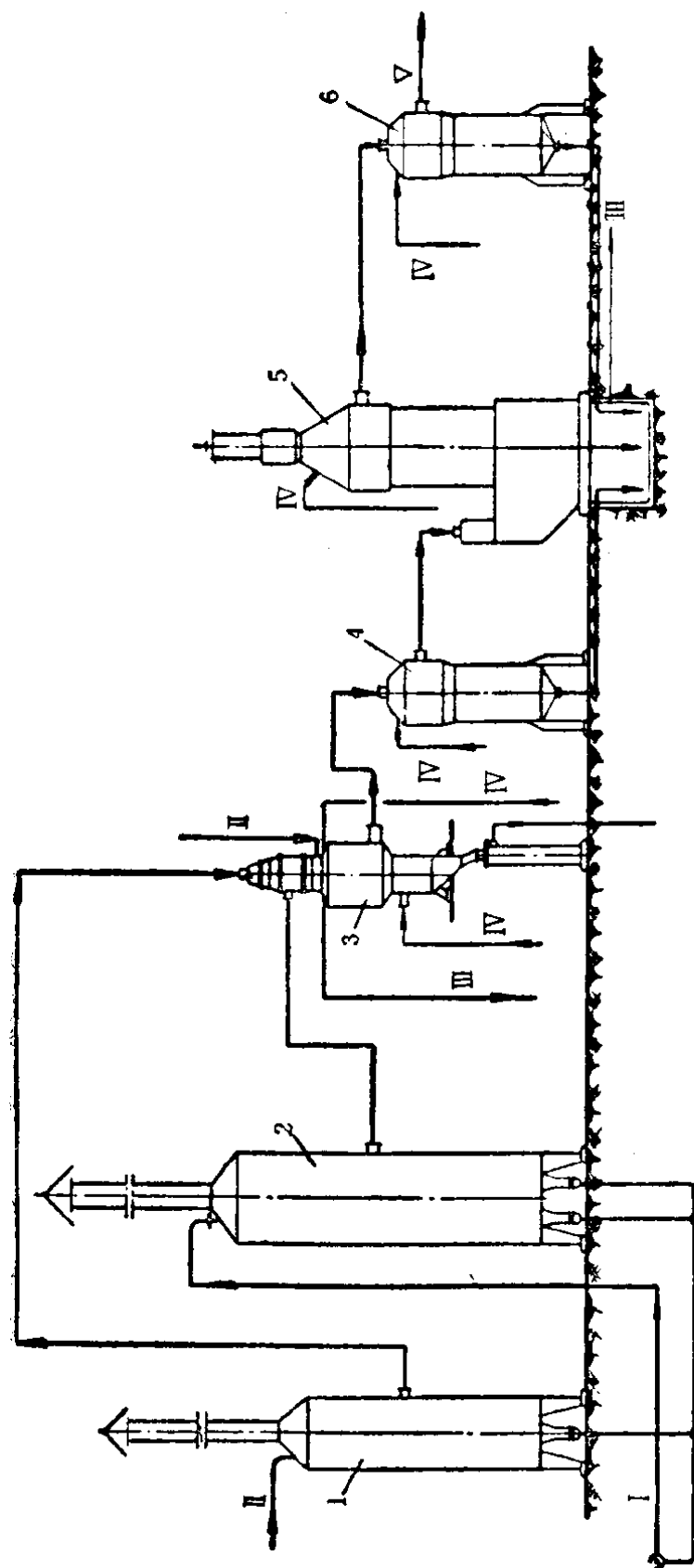
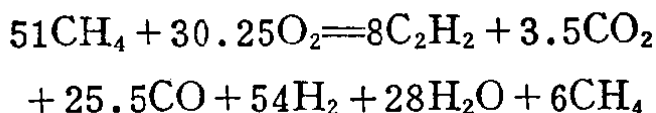


图 4 天然气部分氧化制乙炔流程图

1—氧气预热器；2—天然气预热器；3—反应器；4、6—洗涤塔；5—电过滤器
流体：I—天然气；II—氧；III—废气；IV—回水；V—部分氧化后的气体送去分离乙炔



部分氧化是在常压和火焰温度 $1450\sim 1500^\circ\text{C}$ 下进行的均相过程。气体在反应层中的滞留时间为 $0.005\sim 0.01$ 秒，这是为了防止已生成的乙炔进一步分解。因此，气体混合物在反应层出口处须加以淬冷——用细小的水柱喷射，使其骤冷到 $70\sim 80^\circ\text{C}$ 。

在部分氧化时也会生成碳黑。

此法的工艺流程如图4所示。

天然气和氧经过过滤器以除去粉状杂质，因为这些粉状物能进入烧嘴的混合层而引起回火现象。此后，天然气和氧分别在预热器中预热到 $600\sim 700^\circ\text{C}$ （以便降低价格昂贵的氧的耗量），再进入烧嘴，然后进入反应层和淬冷层。

冷却到 $70\sim 80^\circ\text{C}$ 的反应产物，通过洗涤塔和过滤器除去碳黑（在乙炔反应器后，反应产物中的碳黑含量为 $1\sim 3$ 克/标准米³），然后进入提浓装置，以便自部分氧化后的气体中分离出纯乙炔。提浓过程是很复杂的，因为，在反应产物中也含有丁二炔、甲基乙炔和其它高级同系物。对大多数的化学合成来说，乙炔中是不允许有上述高级炔烃存在的。通常采用选择性吸收剂，在10绝对大气压下来分离乙炔。

反应产物在提取乙炔以后，尚可从中得到适宜于加工成合成氨或甲醇的合成气。部分氧化后的气体与合成气的组成如下（体积%）：

部分氧化后的气体	分离乙炔后所得的合成气
C_2H_2 8	0.1
C_2H_4 0.5	0.5
H_2 54	58.5

CH ₄	4.5	4.8
CO	26	28
CO ₂	4	4.5
N ₂	3	3.3
O ₂	—	0.3

目前，此法正在进行中間試驗。

为使部分氧化法能有效地应用于工业中，必須建造一台高生产能力的装置（1~1.5万吨乙炔/年），而且須采用加压过程，因为，这样可以降低气体压縮上所耗的电能。

含有58.5%氢和28%一氧化碳的合成气是潜在的氢的来源，可以作为生产合成氨与合成甲醇的宝貴原料。同时它也能用作还原气*。

合成气加工成純氮-氢混合物的一般方法包括如下几个阶段：含于合成气中的甲烷的轉化；一氧化碳的变换；自合成气中除去二氧化碳和甲烷。

此外，与上述相类似的一种流程也在拟制中。此流程仅在第一段上与上述方法有差别，即这一段为乙炔及其同系物的加氢，而不是甲烷轉化。

由于在流程中包括了乙炔及其同系物的加氢过程，因此，在以液氮洗滌气体的过程中要注意安全技术，而且不允許有乙炔分解，因此，在一氧化碳变换时要防止碳黑生成。

* * *

因此，苏联化学工业的当前任务如下：

1. 掌握利用天然气及其本身压力制取合成气(供生产合

* 用生产1吨乙炔所得的合成气，可制得約4吨合成氨或3.4吨甲醇。