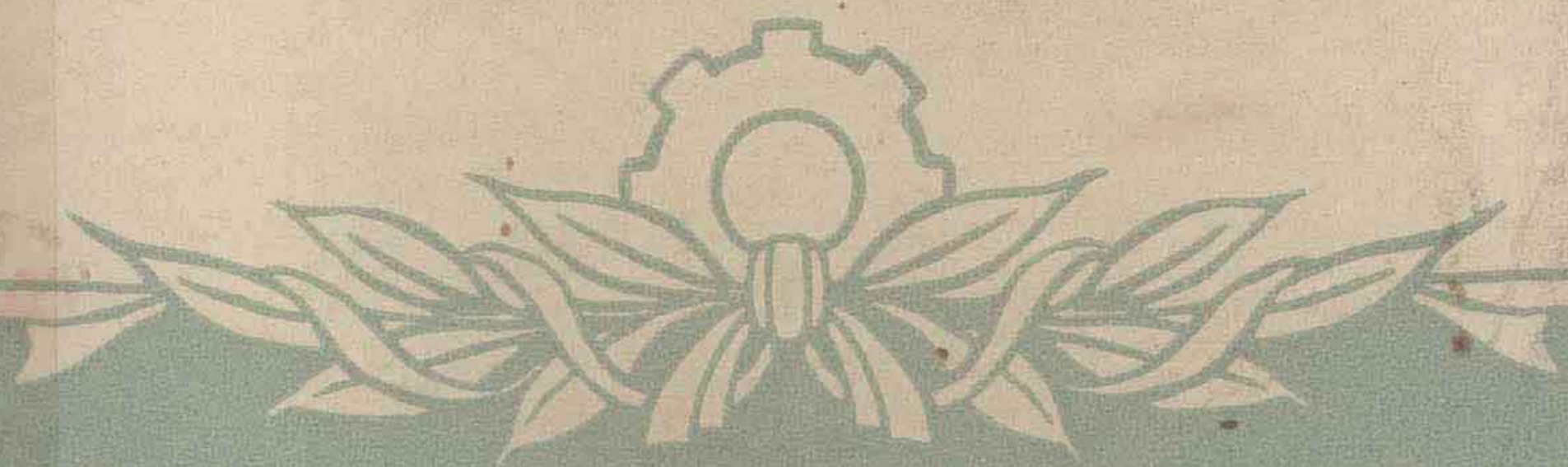


中等专业学校教学用书

合成石油工学

下册

撫順石油学院人造石油教研室編



中国工业出版社

中等专业学校教学用书



合成石油工学

册

江苏工业学院图书馆
藏书章

江苏工业学院石油教研室编

中国工业出版社

本下册包括第二篇钴剂合成工艺及第三篇中压铁剂合成工艺。第二篇共分四章。前两章叙述了水煤气的变换、合成工艺；第三章着重叙述了合成产品的回收及其加工；第四章详述了常压合成用的钴催化剂的性质、制造及钴催化剂的还原、废钴剂的回收。第三篇分三章。第一章详细介绍了铁剂合成的特点；第二、三章介绍了铁剂固定床合成，中压铁剂流体化合成以及采用铁剂的其它合成方法。

本书是为中等专业学校编写的教材，也可供石油技术培训班人造石油专业学生以及合成石油工作者参考。

合成石油工学

下册

(根据石油工业出版社纸型重印)

*

中国工业出版社出版(北京修武路丙10号)

(北京市书刊出版事业许可证出字第110号)

石油工业出版社印刷厂印刷

新华书店科技发行所发行·各地新华书店经售

*

开本 $850 \times 1168^{1/32}$ ·印张 $47^{1/16}$ 字数101,000

1959年12月北京第一版

1961年6月北京新一版·1961年6月北京第一次印刷

印数001—1030·定价(10)0.67元

统一书号: 15165·70(石油—28)

目 录

第二篇 钴剂合成工艺

概 論	1
第一章 水煤气的变换	5
第一节 变换的目的和要求、变换基本原理	5
第二节 变换用的催化剂	8
第三节 变换的流程和设备	10
第四节 水煤气变换的操作	14
第五节 变换后气体的压缩和洗涤	17
第二章 常压及中压合成工艺	21
第一节 常压合成操作的影响因素	21
第二节 常压合成工厂的设备和流程	25
第三节 常压合成正常操作	32
第四节 常压合成再生操作	40
第五节 中压合成	44
第三章 合成产品的回收及其加工	49
第一节 合成产物的冷凝	50
第二节 汽油及轻质烃类的吸附	51
第三节 合成油品的加工和蜡的处理	56
第四章 常压合成用的钴催化剂	68
第一节 合成用催化剂的基本要求	68
第二节 合成催化剂的基本组成及其性质	69
第三节 合成催化剂的制造	72
第四节 钴催化剂的还原	77
第五节 废钴剂的回收	79

第三篇 中压铁剂合成工艺

概 論	85
-----------	----

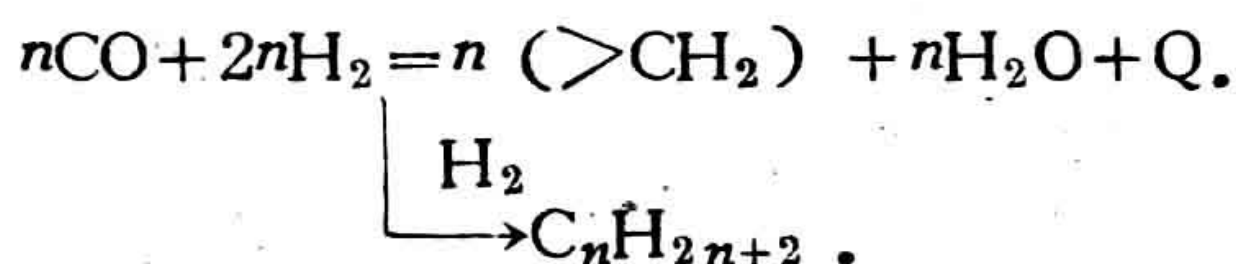
第一章	铁剂固定床合成	91
第二章	熔铁剂中压流体化合成	102
第一节	流体化的概念、流化技术在工业上的应用	102
第二节	流化操作的影响因素	106
第三节	中压铁剂流化合成的条件及各种因素对正常合成的影响	110
第四节	合成产品的回收系统	112
第三章	采用铁剂的其它合成工艺方法	114
第一节	高速固定床合成法	114
第二节	油悬浮法合成	115
第三节	采用富一氧化碳气体和水蒸汽的烃类合成方法	128

第二篇 鈷剂合成工艺

概 論

由一氧化碳和氢进行的烃类的合成，可得到碳原子数由 1 到 150 的碳氢化合物的混合物，其中則又以烷烃、烯烃等化合物为主。

关于水煤气合成，最早的研究是从鉄剂开始的，当时使用了一种組成为 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZnO}$ 的催化剂。在这以后由于发现了鈷剂具有更高的活性，能获取到更多的液体油，因此长时期以来都采用了鈷剂，並奠定了它在合成工业中的重要地位。在合成过程中，除了碳氢化合物作为主要生成物存在外，还附有一定量反应水生成，反应的进行可通过下式表示：

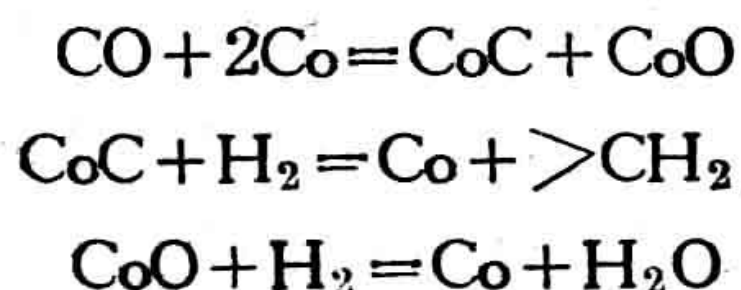


$>\text{CH}_2$ 被习惯地称为次甲基。一般認為烃类合成中所得到的具有各种不同鏈长的碳氢化合物，正是由許許多多这样的簡單的基本的单位（指 CH_2 ）所組成的。 CH_2 分別通过叠合或加氢可得出各种不同分子結構的物质。

合成的过程系一高放热过程，这一点將在以后詳細談到。

关于合成反应进行的方式有着各种不同的說法：

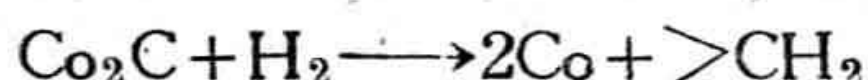
最早的一派学說是以費雪、克萊斯福特等人为首所提出的，他們假定了反应进行的历程是如下进行的：



他們的根据認為作为催化剂的 Fe ， Ni ， Co 等金屬都易于和

一氧化碳相作用，並从其中夺去碳而形成一种不稳定的碳化物，碳化物在与氢相作用的情况下遂生成了所谓次甲基的一种基本结构，这就是合成高分子烃类的最基本组成，通过叠合或加氢便可得到各种不同的烷烃类或烯烃类。但以后的实验结果说明碳化物学说是很难成立的，因为它无法解释下列一些事实：

(1) 从下述碳化物的生成和它的还原的反应看



发现后一反应速度远远大于前一反应的速度，而碳化物生成的反应速度却又较烃类合成反应的反应速度少许多倍（按艾杜斯的数据前者为 1 : 4 而后者则为 1 : 10）。

(2) 按碳化物学说所得生成物仅为二氧化碳，但实际在钴剂合成中却仅得到反应生成水。

针对前述两点，克萊斯福特又作了如下补充，提出反应应另沿下式进行：

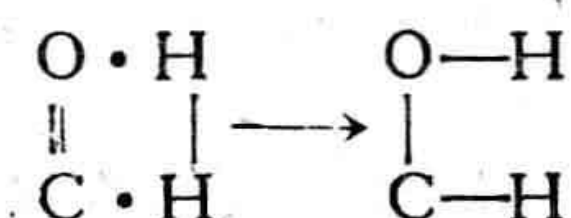


但不论经过如何的补充，仍无法使人获得圆满的解释，那就是在上式中只是解决了合成反应生成了水的问题，而并未从根本上解决反应速度的问题。另一方面当以碳的放射性同位素 C^{14} 测定，在 200°C 时约 10% 的烃类经历碳化物阶段生成，在 300°C 时则约有 16% 的合成产品经由碳化物生成，因此通过上述各点说明，企图以生成碳化物的中间物学说来解释 $>\text{CH}_2$ 的生成，理由是不够充分的。

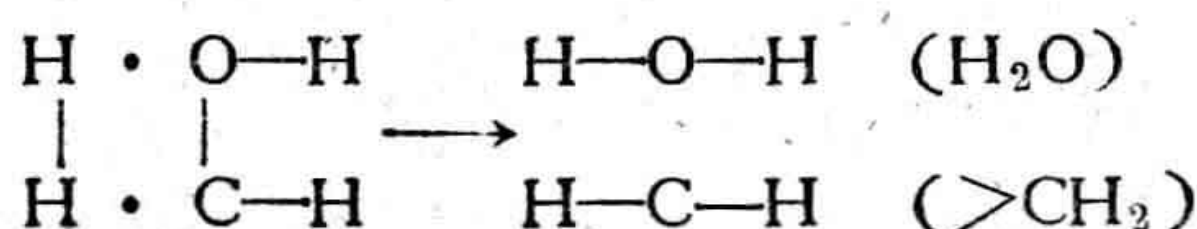
另一派如艾利温斯、菲尔姗洛娃等人提出的，认为碳氢化合物之生成是经过合成醇类或酸类的阶段，显然以这样的观点来理解合成过程中所生成的少量的醇或酸也是不够全面的。因为根据上述反应的热力学来考虑，进行醇类合成的反应，首要的条件即是需要比较高的温度，而且压力也往往须在高达 100 大气压以上，但实际上一般烃类合成所采用的条件却为常压，而且温度也

是比較低的，顯然這並未達到醇類合成所須具備的那些條件。

蘇聯學者艾杜斯、澤林斯基等一派提出了新的解釋，他們採用了現代關於催化作用的學說來解釋反應的歷程。基本的論點是認為當一反應物同時為兩個活化點所吸附時，其間所聯系的化學鍵很容易引起斷裂；反之，若當兩個原子同為一個活化點所吸附時，則却易促成在兩個原子之間生成一新的化學鍵。因此遂提出了如下的反應進行方式：



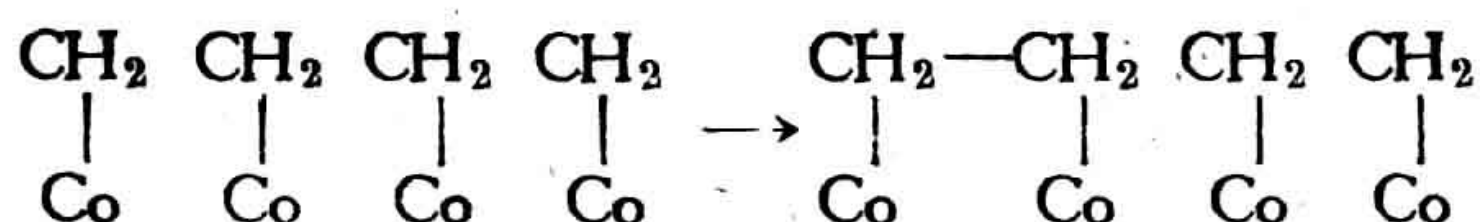
所生成的 $\begin{array}{c} \text{O}-\text{H} \\ | \\ \text{C}-\text{H} \end{array}$ 為一極不穩定的化合物，它在有氫存在的條件下容易促成鍵的進一步斷裂，即：



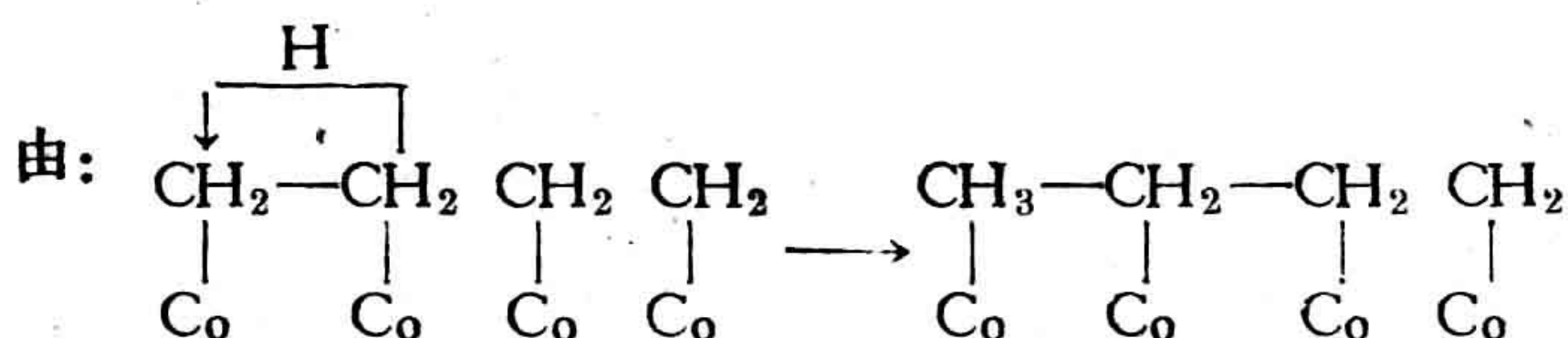
至於次甲基的存在實際上已被研究者們所証實，艾杜斯和澤林斯基等人也曾作過如下實驗，即以 CO 、 H_2 和 C_6H_6 （苯）的混合氣從催化劑上通過，發現在產物中得到了 $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_3$ （甲苯）的生成物，很显然這其中的次甲基之所以生成正是由於在反應物中存在着 CO 、 H_2 的緣故，甲苯的生成是它進一步地和苯相結合的結果。

對次甲基如何進一步地形成長鏈的和各種碳原子數的碳氫化合物，基本上也存在過兩種不同的觀點。

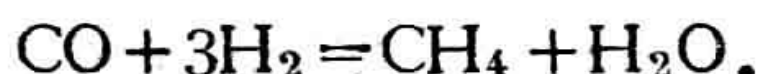
克萊斯福特的說法，認為生成的次甲基彼此連成一大分子而同時被吸附在催化劑的表面上，但若從催化吸附理論的觀點來看這是難以想像的。因此下述的解釋似較更接近於事實，這就是艾杜斯所提出的所謂首先形成兩點吸附的一種觀點。用簡單的式子可表示如下：



最先在相邻两个Co的活性点上形成了吸附，並在2个CH₂之間构成一鍵，形成一个乙烯分子，为了要进一步与相邻的一个CH₂相結合，遂引起原来已形成的乙烯分子中的一个氢原子的轉移，它的进行迁移过程是：



就是这样，按着一定的順序不断地引起氢原子的轉移，而分別得到了丙烯、丁烯……，到某一定的阶段，由于氢原子添加的影响，一方面引起了长鍵的断裂，另方面也促成了不飽和烴的加氢而得到了飽和的碳氢化合物。但在其它情况下却又容易产生下述这样一个副反应，那就是当次甲基的加氢作用进行得特別激烈时，以致使反应进行不能沿着上述方向发展和得出其它种种碳氢化合物，而却单独沿下式进行，並得我們所不希望的副反应产物——甲烷。甲烷的生成系沿下式进行：

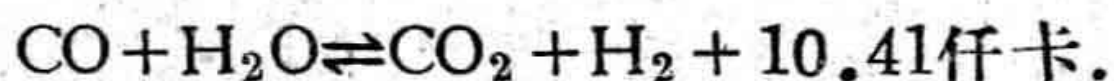


上述反应在烴类正常合成中，應該說是一个有害的副反应，是應該設法加以控制和避免的。它的产生是由于在原料气中氢的比例偏高了，同时反应温度也过高的情况下特別容易出現（一般温度在接近300°C时）。其結果不但使气体中有效成分的損耗部分增加，而且也因为甲烷生成反应的本身又是一放热反应，所放出的热却又反过来促成这一反应的更易于进行，这样反复地成恶性循环，而出現高温的結果却又大大地損害了催化剂的寿命。因而合成过程中严格地控制反应温度，防止爐內出現局部过热的現象即成为控制和防止甲烷生成的重要步驟。

第一章 水煤气的变换

第一节 变换的目的和要求、变换基本原理

水煤气的变换，其目的是为了增加其中氢的含量，这合成来讲是必要的。因为从发生炉所得水煤气，虽然制得气体中有效成分可达到85%或更高，但其中一氧化碳和氢的比例却只不过是1 : 1—1 : 1.3，而钴剂进行的合成对原料气的要求应该是 $\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 2$ ，因此有必要通过一定的方法来提高水煤气中氢的含量，这一方法就是水煤气变换。即将过多的一氧化碳使部分地沿下述方式转变为氢气：



在通常的情况下，将水煤气制造所得气体中抽出约1/4的气体使之参加变换反应，以增加其中所含氢量，然后与另外3/4的未转换气体相混合，并使配成 $\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 2$ （对Co剂的要求是 $1 : 2 \pm 0.05$ ）的合成原料气体，同时要求经混合后气体有效成分还不应低于80%。

因为过程系一可逆的过程，所以在进行一氧化碳转换反应的条件下，反应向右进行的速度应要较逆向进行的反应速度为大。但随着反应的进行，逆向进行的反应速度也逐渐变大，而正向的反应速度则变得愈小，因而实际上在工业的生产中不可能使一氧化碳得到比较彻底的转换。在变换后的残气中总多少含有一定量的一氧化碳，为了使在所得到的变换气中一氧化碳的含量能达到最小值，同时使反应顺利地向右进行，则必须具备某一些特定的条件。

变换反应进行的条件要求之一是较高的温度，这大约在400—550℃間。

虽然反应 $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$

的平衡常数 $K = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}} \cdot p_{\text{CO}}}{p_{\text{CO}_2} \cdot p_{\text{H}_2}}$ 是随着温度的增高而增大, 但从图62看, 当温度降低时, 似乎对生成氢有利, 表17列出为各种不同温度下计算出的平衡常数值。

表 17

t°C	400	500	600	700	800	1000	1200
K	0.082	0.197	0.378	0.625	0.930	1.67	2.49

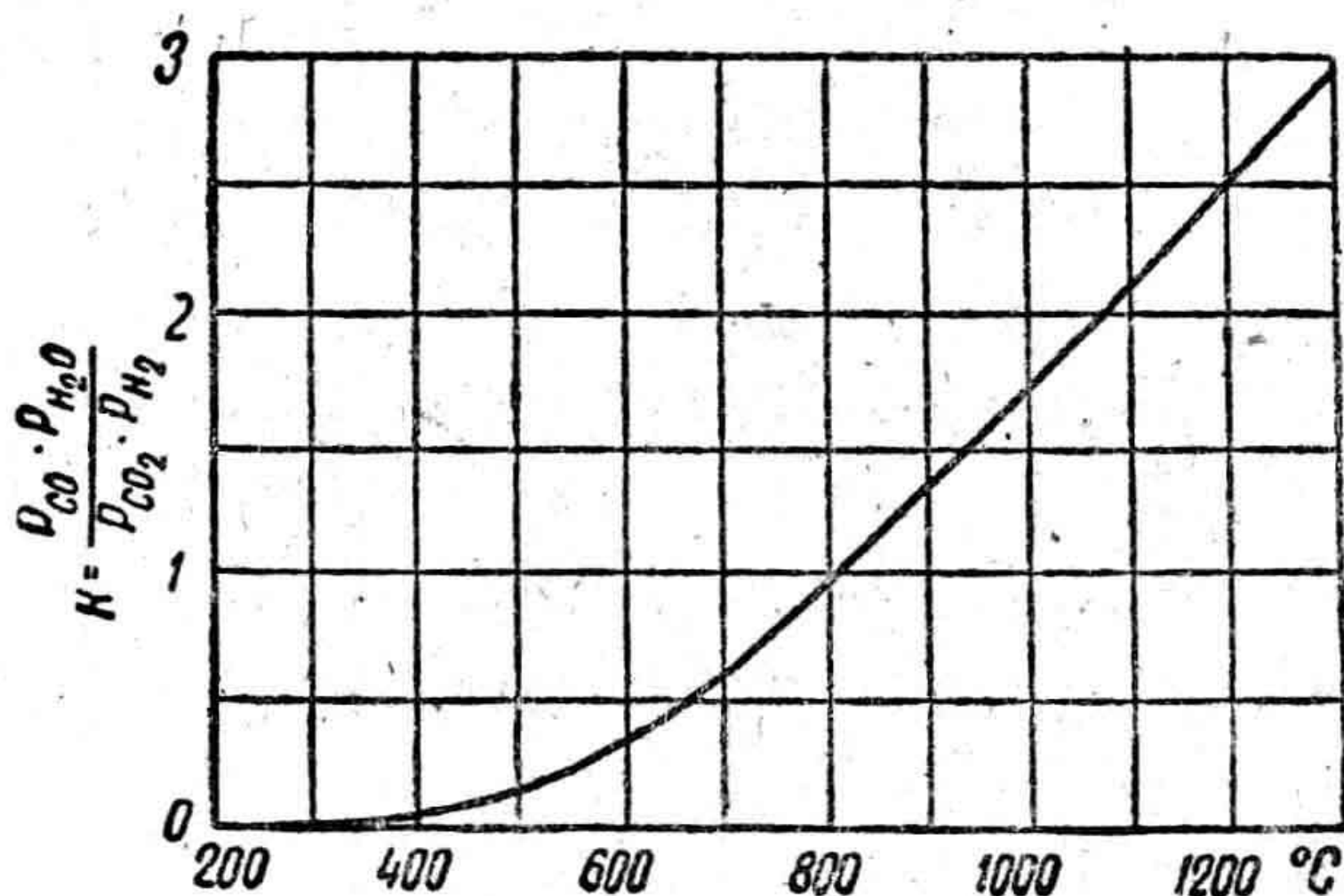


图 62 水煤气平衡常数与温度的关系

但在温度较低的条件反应速度偏低。

虽然温度降低对生成氢显得有利, 但由于反应速度慢的缘故, 所以工业上不选择这样的方法, 实际上是采用在400—550°C之间的温度进行。另外为了更有利于反应的进行, 还必须通过催化剂来加速这一反应。

从质量作用定律中知道, 当增加反应物的浓度时, 可使平衡移向生成物增加的方向进行, 若在混合气中适当增加水蒸汽量时可以得到好的效果。同样若降低生成物中 CO_2 的分压也有利于促成反应的向右进行, 某些变换工厂中所采取的分段转化和中间精制

的流程也正是为了这一目的。但一般講来，应用得較广泛的还是提高进入气中水汽的分压的方法，因此实际上水蒸汽的用量都是稍稍过量。

当其它条件相同时，水蒸汽的量愈大，則所得气体中一氧化碳的含量也愈少，亦即轉化程度也愈高。苏联学者卡尔扎文曾計算了原来組成 $\text{CO}_2 4\%$ 、 $\text{CO} 37\%$ 、 $\text{H}_2 36\%$ 、 $\text{N}_2 23\%$ 的水煤气，当在不同温度和水汽用量的条件下，轉化达到平衡时所得干气中一氧化碳的含量，計算結果繪制成图（见图63）。通过降低温度和加大水蒸汽用量的方法，可以使一氧化碳的轉化达到很高的程度。

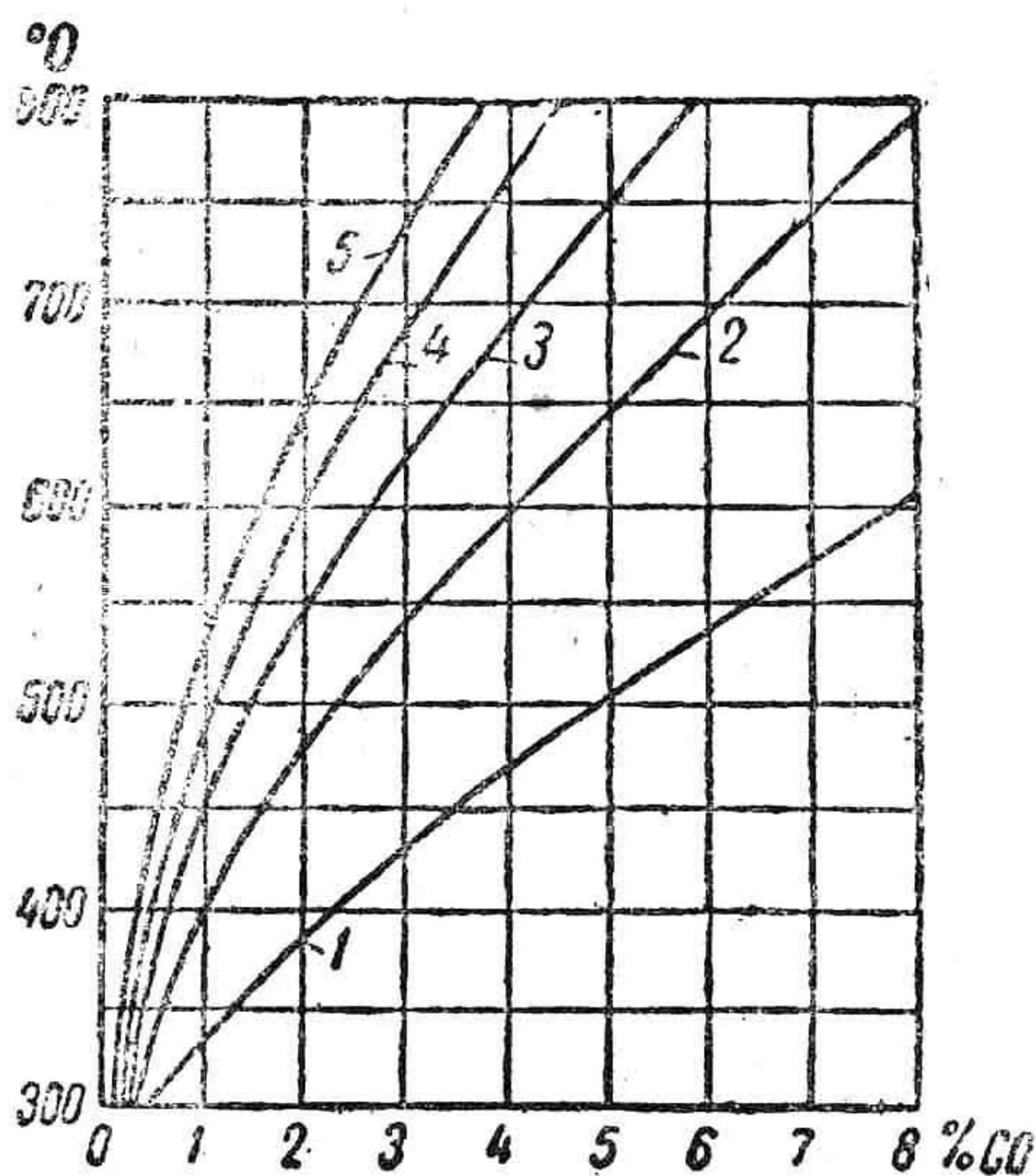


图 63 轉化后干气中CO的含量

1— $n=100$; 2— $n=200$; 3— $n=300$; 4— $n=400$;
5— $n=500$ 。

实际上所采用的条件是温度在 $400—550^{\circ}\text{C}$ 的范围，这个温度直接可依靠反应本身所放出的热来維持。水蒸汽和原料气体間体积比例为 $1.5—3:1$ ，在轉換后气体中，一氧化碳含量一般都能降低至 $2—4\%$ 范围。

变换所用空速，考虑到当空速愈大时，接触时间即变短，而对变换过程不利。但过长增加接触时间，取较低空速时，虽然能增高变换率，但由于放热小了影响变换温度的下降而不能维持，同时更主要的还是在于影响了生产能力降低。因此，一般的空速多采取了240—250小时⁻¹的数值。当气体中一氧化碳含量少时，为要维持反应温度，则空速值可选取稍为大些，但不应超出300小时以上。

归纳以上所述，对水煤气变换反应的适宜条件应该是：

- 1) 要使反应更有利于向右进行，故此需要使水蒸汽稍稍过量。
- 2) 反应虽为放热反应，但在低温下，反应进行速度很慢。因此，通常选择采取较高的温度约在400—550℃下进行。
- 3) 若仅依靠维持一定的温度条件，还不足以使变换反应达到最理想的结果，所以与此同时，还必须考虑采用适当的催化剂以加速反应的进行。

第二节 变换用的催化剂

催化剂的作用是在于它能增加反应过程的速度，而对其本身成分来讲却并没有改变。

一般选择催化剂都有特殊的要求，在变换的过程中要求是：

- 1) 能加速反应，并在保证反应能进行完全的前提下，使能在尽可能低的温度下来进行。
- 2) 能抵抗毒性物对催化剂的毒害。
- 3) 具备一定机械强度。

为了满足催化剂一定的要求，所取催化剂往往并不是单一的组分，而是采取了加进作为添加物的助催化剂。作为水煤气变换催化剂的主要成分是 Fe_2O_3 、 Cr_2O_3 的混合物，附添加入的是 Al_2O_3 、 K_2O 等，它们的加入，不但增加了催化剂的活性，并提高了对高温的抵抗能力。

評定催化劑性能的好壞是引用了活性這一概念。在某些場合下，活性是從反應生成物的收率方面來考慮，但更多的則是以通過反應進行時轉化的完善程度來表示。所謂活性高即指促成反應進行的效果最好。

對水煤氣變換來講，導致催化劑中毒，主要是煤氣中的硫化物，煤氣中的硫化物主要的是 H_2S 。



FeS 的生成會降低催化劑的活性。其中硫化氫含量若在200—300毫克/米³以下時，對催化劑的影響還不顯著，若含量進一步增加，則影響增大，這樣就使出口轉換氣中一氧化碳含量大量增加，妨礙了轉換反應的進行（如圖64所示）。從圖64中可看出，當煤氣中硫化物（其中以 H_2S 為主）含量為恆定，且其它條件不變時，則變換氣中一氧化碳含量也是一定的，也就是說，催化劑被 H_2S 所中毒，並不因接觸時間增長而加深，若通以淨煤氣（即指不含 H_2S ）則催化劑活性很快得到恢復。因此，上式所表示的這個反應是可逆進行的，這時硫化氫將隨轉換氣而排出。因此也可以看出，當向混合氣中增加水汽含量時，將有利於抑制催化劑中毒的現象。

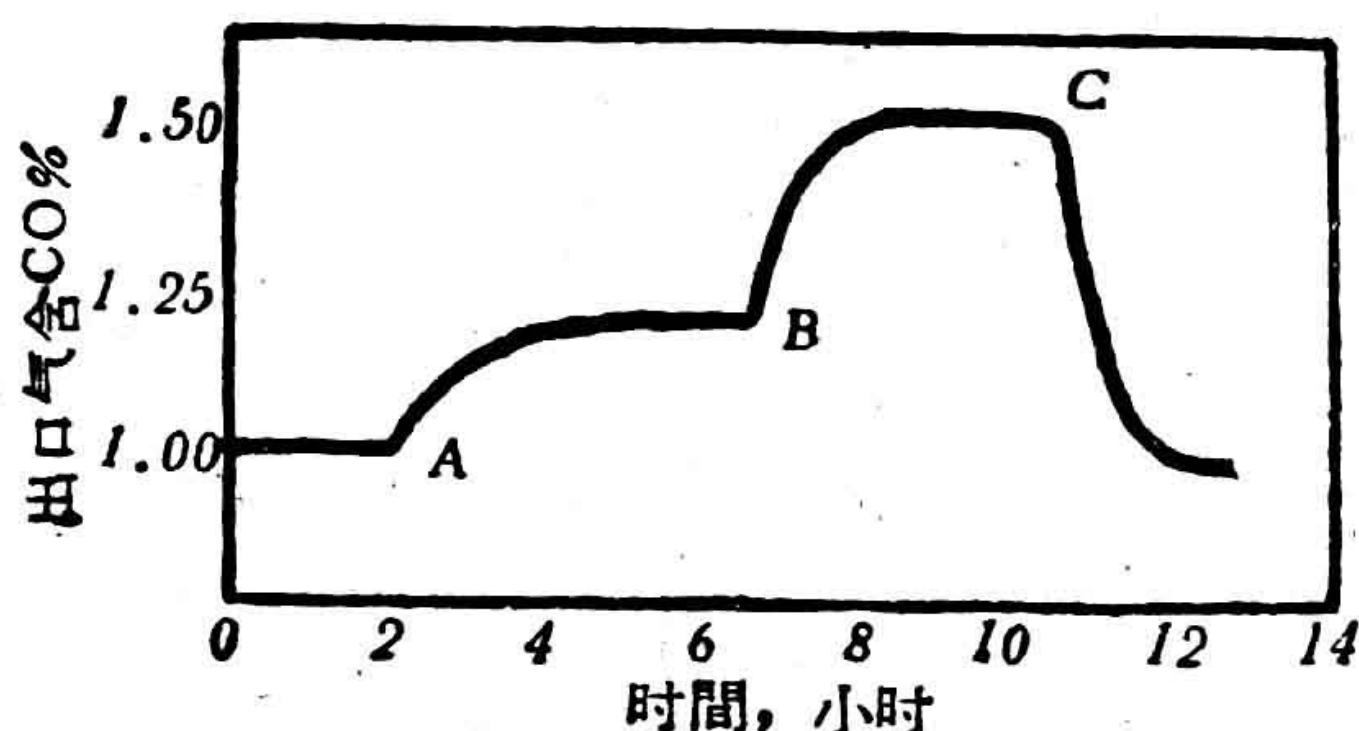


圖 64 硫化物對轉化的影響

A—加0.5% H_2S ；B—加至0.8% H_2S ；C—通淨氣。

通常採用的轉換催化劑有兩種：一種是鐵鎂催化劑，另一種則是鐵鉻催化劑。

鉄鎂催化剂的組成举例如下：

Fe_2O_3	28%	K_2O	1.0%
Cr_2O_3	2%	MgO	62%
Al_2O_3	2%	其它化合物	5%

MgO 的添加，其作用是提高了催化剂的机械强度，并在一定程度上增加了对硫化氢中毒的抵抗性。

另外 Al_2O_3 的加入，則是防止在高温下引起催化剂結晶格子的破坏，延长了它的寿命。

鉄-鎂催化剂的优点是适于硫化氢含量較高的煤气操作中。

另一常用催化剂为鉄-鉻催化剂，其組成为 Fe_2O_3 90%、 Cr_2O_3 5—8%。它只适用于煤气中含硫量少于200—300毫克/米³。由于处于高温下的操作，故此催化剂一般都加压成型，制成丸粒状，在轉化过程中，由于气流的不停通过而造成比較严重的磨損，使催化剂逐漸碎裂，一般經過6—10个月的使用后，即須取出，另換新催化剂。

第三节 变换的流程和设备

变换流程和設備的选择，主要是根据反应所提出要求而定。由于上节提到的一些原因，变换过程中所用到的水蒸汽是过量的水蒸汽。变换以后，則又必須通过冷凝的方法將之除去。因此在变换气中，如能設法將之回收加以有效利用，无疑地將能夠节省一部分水汽量。因此多数的流程考虑中，都把反应后所剩下的过量水汽的冷凝操作分成两步进行：首先在一个所謂热水塔中进行，然后第二步才是送往冷凝器中使水汽冷凝。

热水塔下来的热水，在飽和塔中与进入水煤气（变换前）相遇，当这部分气体在离开飽和塔时，煤气中即已挟带有几乎是等体积的蒸汽，而在以后的过程中，則仅須添加有限的、不足的水汽量，因而大大地节省了蒸汽的用量。

变换过程中，須要滿足一定的温度要求，所以变换气在进入变换反应器之前，总是先通过一热交换設備，在此与变换后气体进行热交换，以提高其入口温度。經過换热后，所得温度已接近于反应所需温度值。

同时对流程的考虑，还必須要滿足于使变换后气体中一氧化碳的含量不超出于3.5%，另方面也应考虑到能节省蒸汽用量，操作上安全以及投資省等原則。下面介紹的是其中的两种流程。

图65所示为其中的一种。这一流程的特点是采用了如图所示的变换爐，它分由两头进气，并且换热器与变换爐連成一整体。

水煤气从脫硫工段經過鼓风机送入飽和塔底部，与从溢流而下热水相接触，使飽和度达到80—85%，并使煤气温度提高到80℃以上。

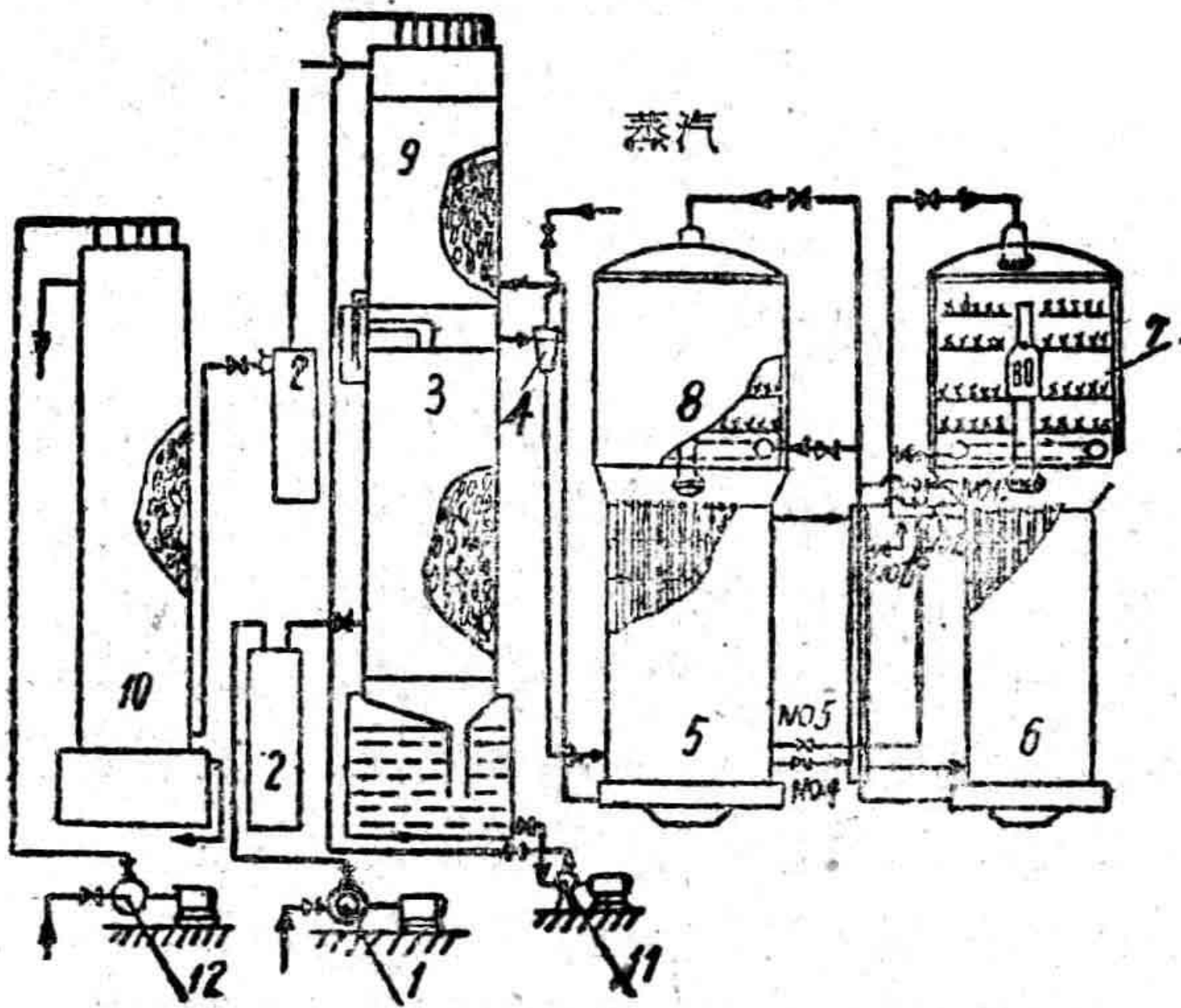


图 65 一氧化碳变换生产流程之一

1—鼓风机；2—水封；3—飽和塔；4—蒸汽噴射器；5—大型热交换器；6—小型热交换器；7—小型变换爐；8—大型变换爐；9—热水塔；10—海水冷却塔；11—离心水泵；12—海水泵。

煤气的进一步被飽和是通过蒸汽噴射器来进行。当煤气通过

蒸汽喷射器时，外来的4—7个表压的水蒸汽便与水煤气相混合。根据操作所规定，水蒸汽与一氧化碳之间体积比应达到接近6：1的比例。

煤气继续通过两个比较大的热交换设备和一个套管式换热设备后，煤气的温度基本上已接近于变换反应所要求的温度，达400℃以上。

由于变换过程放出热，使之在第一号变换炉（按煤气通过顺序先后区别）炉内平均温度在420—520℃范围内，但不宜超出此一范围，否则催化剂将被烧毁。为了使反应能在较低温度下进行，达到更完善的程度，因而多数设置第二变换塔，在进入至该塔之先已经过热交换，因而一般塔内反应层温度约仅达350—400℃范围。当然温度过低也是不允许的，因为这将影响活性减低。

经过大型热交换器出来的气体进入到热水塔中，这时气体的温度约在230—240℃，从下而上地通过与溢流而下热水接触，变换气在热水塔出口处的温度约为75℃，在冷却塔中进一步被冷却至35℃以下即行送入贮气罐。

热水塔及饱和塔中的热水，通过离心式循环水泵循环使用。热水从热水塔通过水封溢流到饱和塔时的温度为90°左右，饱和塔底部循环水槽中的热水的温度为60—75℃。

在变换生产流程中，蒸汽与一氧化碳的比例是利用蒸汽喷射器来调节的。一般讲若要降低变换炉温度，可通过加大蒸汽量来达到。其次两炉温度的调节，一般的流程中都设有多个阀门，通过气体走不同的近路以达到升温或降温的目的（见图65）。

图66介绍了一氧化碳变换的另一种生产流程。该流程与前述不同的是独个的变换炉中基本上分成两段，亦即在两层催化剂层间设有一冷凝水的蒸发层，借此以通过调节冷凝水的添加量来降低进入下层催化剂层的温度。

在煤气进入变换炉的管线上，除接通一水蒸汽加入管外，还另联接一空气加入管。联接空气加入管的目的是为了在变换炉