

中国科学院化学物理研究所 研究报告集刊

第 2 集

科学出版社

中国科学院化学物理研究所

研究报告集刊

第 2 集

編輯者	中国科学院化学物理研究所 研究报告集刊編輯委员会
出版者	科 学 出 版 社 北京朝阳門大街 117 号 北京市书刊出版业营业許可証出字第 061 号
印刷者	中 国 科 学 院 印 刷 厂
发行者	新华书店北京发行所发行 各地新华书店經售

1964 年 7 月第 一 版
1964 年 7 月第一次印刷
印数：0001—3,300

开本：787×1092 1/16
印张：9 7/8
字数：222,000

統一书号：13031·1929

定 价：[科七] 1.40 元

本社书号：2790·13-3

編 者 前 言

在用熔鐵催化劑從一氧化碳加氫合成烴類及含氧化合物方面，中國科學院化學物理研究所(前稱中國科學院石油研究所)過去在石油工業部有關單位的支持和合作下進行了比較廣泛和深入的研究工作，並取得了一些較好的成果。有一部分研究結果曾經公開發表，也有一部分還從未發表過。為了能夠比較系統地介紹和推廣這些研究成果，並和兄弟單位交流經驗，我們將 1951 年至 1962 年期間有關這方面的主要的研究論文和報告進行了整理，編成這本集刊出版。同時，為了使這本集刊的內容有一定的完整性和系統性，我們在已經發表過的有關論文中，選出“水煤氣合成反應的元素平衡”、“自 CO 和 H_2 合成液體燃料的產品分析系統”、“合成水相產品中醇類等中性含氧化合物的分離”及“合成的油相產品的加工”等四篇，把它們的詳細摘要納入本集內，還補充了鹼洗汽油的評價結果。

特別要提到的是，本集刊還編入了石油工業部石油科學研究院合成研究室提供的“362-2 催化劑在中型流體化床反應器中的合成行為”的報告，使本集刊的內容更臻完善。

本集刊由汪驥同志負責編輯。張存浩、樓南泉、陶榆生、盧佩章、汪驥、臧瓊玲、王善鋆等同志分別對有關稿件進行了審閱。楊瑞玉、孫明基、田安德等同志協助了稿件的抄寫和繪圖工作。

54.2083
1.44
2:2

中国科学院化学物理研究所研究报告集刊

第 2 集

——一氧化碳加氢合成烃类和含氧化合物专集——

目 录

編者前言	(iii)
------	---------

第一部分 綜 述

从一氧化碳和氢合成液体燃料和化学产品的研究	张大煜 樓南泉 张存浩 (1)
用于水煤气合成反应的流体化床反应器的物理和化学性质	张存浩 汪 驥 季金水 樓南泉 (8)

第二部分 催化剂与催化过程的研究

362-2 催化剂在适当的操作条件下的化学反应结果与物理性态	汪 驥 张 力 李子鈞 王善鋆 陈惠玉 孙荣弟 (20)
流程条件对 362-2 催化剂合成行为的影响	汪 驥 张 力 李子鈞 孙荣弟 (30)
362-2 催化剂在中型流体化床反应器中的合成行为	石油工业部石油科学研究院合成研究室合成组 (39)
362-4 催化剂的化学特性	汪 驥 关玉德 李子鈞 楊泽榆 张 力 (46)
熔铁催化剂水煤气合成反应中酸生成的规律	石映禎 樓南泉 (50)
在熔铁催化剂上助催化剂对酸生成的影响	关玉德 张 力 汪 驥 楊泽榆 (58)
熔铁催化剂用于一氧化碳加氢合成醇类的研究 助催化剂与操作条件的影响	李子鈞 汪 驥 陈惠玉 黄家生 (62)

第三部分 催化剂与催化作用的基本研究

氮化熔铁催化剂硫中毒性能的研究	石映禎 樓南泉 王善鋆 (72)
熔铁催化剂中碱的作用之研究 I. 气体吸附测定熔铁催化剂表面铁及表面碱分布方法的考察	吕永安 樓南泉 (79)
熔铁催化剂中碱的作用之研究 II. 碱含量对熔铁催化剂表面积和表面碱、表面铁分布的影响	吕永安 樓南泉 (84)
热磁分析用于熔铁催化剂结构的研究 及热磁分析 方法以及应用中的若干问题	方基敬 馮奎程 季 萍 (87)
热磁分析用于熔铁催化剂结构的研究 以及热磁分析 在得种氮化条件下所得的氮化熔铁催化剂的晶相结构	馮奎程 季 萍 (97)

在氮化熔铁催化剂上一氧化碳加氢合成烃类反应动力学的研究(固定循环流动法的应用).....	张荣耀 张存浩 (103)
--	---------------

第四部分 水煤气合成反应的元素平衡

水煤气合成反应的元素平衡(摘要).....	张存浩 (119)
-----------------------	-----------

第五部分 合成产品分析

自 CO 和 H ₂ 合成液体燃料的产品分析系统(摘要).....	张乐澧 卢佩章 (122)
合成尾气分析方法的改进.....	张荣耀 孙荣弟 刘蕙菁 张乐澧 (124)
合成水相含氧化合物的分析 I. 用分馏与化学分析法测定含氧化合物.....	张乐澧 (129)
合成水相含氧化合物的分析 II. 用气液色谱法测定中性含氧化合物.....	张乐澧 韩筱芬 濮存恬 (133)
合成油相含氧化合物的分析 I. 用分馏与化学方法测定含氧化合物.....	张乐澧 叶佑群 金文珠 (139)
合成油相含氧化合物的分析 II. 化学色谱法应用于非同系物的分离.....	吴采樱 王才珠 杨文龙 (142)

第六部分 合成产品的分离与加工

合成水相有机含氧化合物分离的研究 I. 合成水相产品中醇类等中性含氧化合物的分离(摘要).....	陈锡荣 朱振茂 章元琦 (147)
合成水相有机含氧化合物分离的研究 II. 合成水相产品中脂肪酸的分离.....	章元琦 (148)
合成的油相产品的加工(摘要).....	张乐澧 吴采樱 杨文龙 卢佩章 (152)

第一部分 綜 述

从一氧化碳和氢合成液体燃料和化学产品的研究*

张大煜 樓南泉 张存浩

提 要

本文叙述了中国科学院石油研究所三年来所进行的,用流体化床方法从 CO 与 H₂ 合成液体燃料与化学产品的研究。氮化熔鉄催化剂用于中型工場試驗的結果指出,它有良好的选择性,而且能正常操作。对催化剂的选择性曾进行了广泛的研究。除此,也进行了鈷催化剂的研究,发现由硅酸与鈷生成的表面复合物与催化剂的行为之間有密切的关系。

前 言

用流体化床催化方法从 CO 与 H₂ 合成液体烴类是否切实可行,是近几年来广泛爭論的問題。这个过程的特点是,它能很快将反应热从反应器內散除,可以使催化剂床的温度保持均匀,因此能达到高的时空产率。另外一方面,也有一些严重的缺点^[1],那就是,当过程在較低温度下进行,重质产品堆积在催化剂表面,会使流化性質很快遭到破坏。除此,反应温度高会引起炭沉积,最后导致催化剂粉碎与被带出。一般制备的熔融或半熔鉄催化剂的稳定性差,要选择一个滿意的操作条件有很大的困难。

Anderson 等^[2]利用氮化鉄作为合成烴类的催化剂的优点引起了人們的注意,其中最重要的优点是能抗炭沉积与机械强度高。同时,产品的平均分子量低,因此可以在流体化床中采用低温的条件。基于此,Anderson 推荐这个催化剂用于流体化床合成。

自 1950 年以来,中国科学院石油研究所对合成液体燃料的过程进行了研究。他們首先采用了沉淀鉄催化剂^[3,4]。最近三年內,則从事氮化熔鉄催化剂用于流体化床过程的研究。这些工作包括:(1)在容量为 7—30 毫升的固定床反应器內的催化剂試驗;(2)在 2 升小型流体化床合成装置中的研究;(3)30 升中型流体化床合成試驗装置中的研究;(4)产品的分析。目的是为了改进催化剂的选择性。为此,曾研究了操作变数、催化剂的組成以及它們制备的种类与方法的影响。本文报导了在試驗装置中所获得的数据摘要。还报导了鈷催化剂的研究結果。

* 本文曾于 1957 年以英文发表在 *Petroleum*, **20**, 336; *Chem. Proc. Engng.*, **38**, 403 上; 德文譯文在 *Brennstoff-Chemie*, Bd. 38, Nr. 23/24, S. 361 上。

鉄催化剂的研究

在常压下进行了氮化熔鉄催化剂的試驗，在三个星期的操作期間内，其活性没有下降。不过，它的轉化率虽然高，可是空速却超过不了 200 标升合成气/升催化剂/小时，而且选择性差。但在 7—20 大气压下試驗，空速可以超过 1000，在两个多月的時間内，CO 轉化率一直在 90% 以上；最終产品主要是汽油与灯油^[5]。

在高空速下，催化剂的粒度对它們的效率有显著的影响。例如，在高空速下，80—200 篩孔催化剂的活性稳定；而与此相反，5—6 篩孔顆粒催化剂的活性則随反应時間而下降。

为了抑制在合成过程中过量 CO₂ 的生成，对操作变数曾进行了广泛的研究^[6,7]，发现反应压力与尾气循迴比是主要的影响因素，而温度与空速較为次要。并且，在出口气体中各組分的分压之間存在有下列的关系：

$$\frac{p_{\text{CO}_2} \cdot p_{\text{H}_2}}{p_{\text{CO}}^n \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}} = c \quad (1)$$

在一定的流程条件下，公式中的 n 与 c 是常数。当反应压力 (P ——大气压) 与尾气循迴比 (R) 符合于下式时，

$$P^{0.74}(R + 0.5) = 34 \quad (2)$$

則当 H₂/CO 比值为 1.25 左右时，烴类的损失最高为 8 克/标米³(CO + H₂)。这指出，公式 (2) 是公式 (1) 的各参数代以适当数值的必然結果。

也曾研究催化剂組成对选择性的影响。当催化剂中 N/Fe 原子比降低时，在 $\phi 38.5$ 毫米小型流体化床反应器中观察到，CH₄ + C₂H₆ 的收率下降到 17 克/标米³(CO + H₂)，C₃ 以上收率則有相应的增加^[8]。对添加活化剂的各种方法进行比较时发现，用碳酸鉀溶液浸漬的方法得到了最好的結果^[9]。在固定床装置中，CH₄ 收率只有 10 克/标米³(CO + H₂)，而在小型流体化床反应器中是 15 克/标米³(CO + H₂)。加碱的与一般氮化的催化剂的活性的比較列于表 2。虽然采用的催化剂不同，产品分布却往往是随着 CH₄ 的下降而变化，但是，这二者之間并不存在单一的函数关系。

根据在小型装置中試驗所得到的数据也推論出，C₃₋₄，C₅₋₁₁ 与 C₁₂ 以上馏分的相对比例与 Manes 所发表的分配規則^[10]不符；

$$W_{r+}/W_{3+} = \alpha^{r-3} \left[\frac{r - 2(r-1)}{3 - 2\alpha} \right] \quad (3)$$

式中常数 α 被假定为鏈增长的几率， r = 产品的每个分子所含的 C 原子数， $W_{r+} = C_r$ 以上馏分的重量。与这个規則 (把 α 当作常数) 偏离的程度似乎取决于所用的催化剂的种类。最近，在一个有相当高选择性的合成反应中获得了滿意的操作，这似乎指出，选择性与过程的操作彼此之間无矛盾，而这是曾經有人怀疑的^[11]。

也考察了压力对催化剂还原的影响^[12]。用 H₂ 还原时采用了中压，这基于两个因素：(1) 达到完全还原的时间可縮短至常压的十分之一；(2) 还原在中压下进行时，H₂ 的純度是不重要的；CO 与 CO₂ 含量在 3% 以下对合成无害；并且相当于露点 30° 的水分含量也被証明是无害的。这些結果与別人的^[13]有显著不同。

分析与化学计算

对产品分布与催化剂选择性的研究需要一个新的分析流程^[14]。对原料气与尾气的分析,采用了气相色谱与一般 Orsat 分析相结合的方法,前者与 Janak^[15] 所推荐的用固体作固定相的流程相似;吸附剂为活性炭,冲洗剂为 CO₂。分析 CO₂, C₃ 以上烯烃, C₂H₄, O₂, CO, H₂, N₂, CH₄, C₂H₆, C₃H₈, C₄H₁₀ 与 C₅ 以上烷烃 12 个组分的时间不超过 1 小时;平行测定的平均误差小于 0.2%,如果方法经过改进,其误差将能降至 0.05% 以下。其结果与微量低温分馏柱中所获得的相符。用热处理过的硅胶代替活性炭作色谱柱的吸附剂时,可以直接分析含有 CH₄, C₂H₄, C₃H₆, C₃H₈, C₄H₈, 正 C₄H₈ 与正 C₄H₁₀ 的混合物。其典型结果列于表 1。采用一种简单而合适的方法,将能够算出甲烷、乙烷、乙烯以及 C₃ 以上的收率^[16,16a]。

表 1 分析出口气体的各种方法的比较

样 品	分析方法	组 成, 体积%								
		H ₂	N ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₂ H ₄	C ₃ H ₆	C ₄ H ₈
01	CA	21.7	20.2	18.6	20.1	9.7	9.3	—	—	—
01	L	21.4	20.3	18.5	20.3	9.3	9.6	—	—	—
02	L		82.2		6.8	3.0	1.9	1.2	3.6	1.3
02	CS		81.6		6.6	3.1	2.1	1.2	3.5	1.7

[注] CA = 气相色谱,活性炭为吸附剂; CS = 气相色谱,硅胶为吸附剂; L = 低温微量分馏。

对水相与油相中的含氧化合物,用化学分析法测定了它们的官能团。对水相还分析了它们的全碳含量。

化学计算的方法比 Башкиров^[17] 所用的有所改进;在计算理论产率时所采用的方程式,除了表示一般的碳平衡外,还表示氢、氧以及收缩平衡。按照与 Рапопорт^[18] 所推导的相似的公式计算体积收缩率,这个值用来代替常有很大误差的测量的收缩率。除此,还推导出一些有意义的化学计算式^[19],其中两个为

$$c = \frac{1}{3}(2 - u + m + e + \Delta) \quad (4)$$

$$c = \frac{1}{4}\left(3 + \Delta - \frac{K}{N_{CO}x}\right) \quad (5)$$

式中 c, m, e 为每转化一克分子 CO 所生成的 CO₂, CH₄, C₂H₆ 的克分子数; K 为体积收缩率,%; u 为 H₂/CO 消耗比; x 为 CO 转化率,%; N_{CO} 为进口气中 CO 的克分子数; Δ 为一个较次要的校正项,是由于 C₃ 以上烃的不饱和度,以及羰基、羟基的生成所引起的,一般可以忽略不计。

在中型合成装置中的试验

中型合成试验装置(流程如图)建于 1953 年,其规模为每日处理原料气量 500 米³。在流程中系将湿的尾气循环回来再利用;所谓湿尾气是在室温下被 C₃ 以上烃类所饱和的尾气。反应管是一根($\phi 150 \times 4000$ 毫米)无缝钢管,其顶部有一扩大的缓流器($\phi 300 \times$

× 2000 毫米);反应管外有冷却套,反应热通过套内的萘-二苯醚混合物的循环被传导走。反应管侧有总共 26 个等距离的开口,用来测温、测压、取催化剂样品以及反应气体样品。

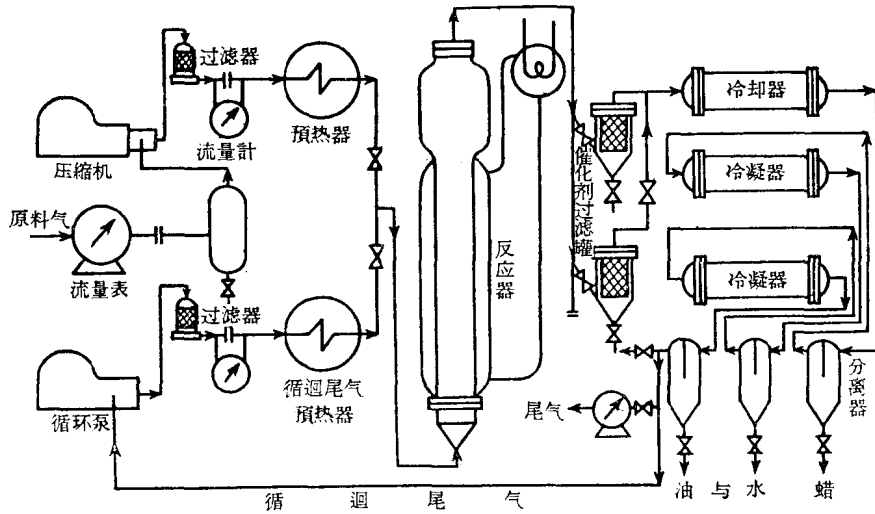
在中型试验装置中已经进行了 10 次试验。表 2 列出两次试验操作了 1000—1500 小时的合适的数。从这些数据看出,催化剂具有足够的稳定性,空速的变动对转化率影响不大。两次试验到终,操作结果未有任何变化。不过产品显著趋轻。然而,这种变化仅在合成初期较大;与此相应,在最初 500 小时内,CH₄ 收率有显著的增长,以后便保持不变。

表 2 两次试验的数据

反 应 器	30 升装置								2 升装置
试验编号	500 ^[20]				700 ^[21]				037
催化剂种类	氮 化				氮 化				氮化与加碱
合成时间,小时	120	530	780	1120	90	420	910	1530	600—928
温度,°C	260	260	260	260	260	275	260	260	260
压力,大气压	15	15	15	15	15	15	15	15	25
空速*	850	1060	1200	1000	800	800	800	1800	863
尾气循环比	4	4	4	4	4	6	6	2.5	4
收率, %	62.1	58.7	57.3	57.7	56.9	59.7	62.2	60.5	64.8
CO 转化率, %	92.2	92.2	90.1	89.2	87.7	88.1	90.7	92.4	94.0
原料气, H ₂ /CO	1.36	1.21	1.24	1.28	1.28	1.30	1.26	1.27	1.34
H ₂ /CO 消耗比	1.23	1.08	1.13	1.16	1.15	1.21	1.24	1.16	1.21
产品分布, 重量%									
C ₁	11.6	17.4	17.7	17.4	15.5	16.2	16.9	—	7.8
C ₂ + C ₂ [≡]	12.1	13.0	13.6	13.4	9.7	10.7	12.0	—	8.8
C ₃ [≡]	7.0	7.7	7.5	6.0	17.2	17.9	20.5	—	11.5
C ₃ ^o	7.8	7.2	7.5	9.0					
C ₄ [≡]	7.2	6.7	8.4	7.5	9.9	11.0	11.2	—	8.4
C ₄ ^o	4.9	4.4	3.0	3.5					
C ₅ — C ₁₁	35.1	31.0	32.3	33.5	34.9	31.4	29.5	—	35.2
C ₁₂ 以上	5.6	3.7	3.1	3.4	7.7	5.8	4.8	—	11.3
含氧化合物	8.7	8.9	6.9	6.3	7.4	6.4	4.3	—	15.9
损失	—	—	—	—	0.7	0.6	0.8	—	1.1

* 标升合成气/升催化剂/小时。

隔一定时间从反应器中取出催化剂样品进行分析,以了解其组成的变化。将所得到的结果与 Anderson 的^[2]进行比较,可以清楚地看到催化剂的氮被碳替代,这种替代反应在最初 200 小时内进行得很厉害,以后便保持平稳下来。



中型合成試驗裝置流程图

在試驗的过程中， $(C + N)/Fe$ 原子比保持为一常数；而 O/Fe 原子比逐渐增长。

Hall 与 Taylor^[22] 认为流体化床内的气体返混是很不利的，因此強調反应器放大的高度与直径的比例的重要性。我們的看法是，在有尾气循环的流程中，这一点是有些过分強調了。因为当有尾气循环时，流体化床进口与出口的气体組成相近，所以返混所带来的影响已減至最小程度。假定合成反应是一級反应，当尾气循环比为 4 时，由于全返混所造成的 CO 轉化率的下降值为 3.5%。我們在試驗中，从 $\phi 150$ 毫米与 $\phi 38.5$ 毫米反应器的不同高度部分取气体样进行分析的結果表明，在 $\phi 150$ 毫米反应器中，气体是接近全返混，而在 $\phi 38.5$ 毫米反应器中，气体差不多不返混。这两个反应器的平行試驗的 CO 轉化率仅仅相差約 3—4.6%，这与所計算的理論值良好相符^[23]。比較平行試驗的产品分布指出，重复性是良好的，如果有所不同，則以較大装置中的結果較好。根据上述事实，我們认为，反应器的进一步放大将不可能使活性与选择性再下降。

产 品 性 質

一个典型的初級产品的汽油餾分的性質列于表 3^[24]。这段餾分可直接用作发动机燃

表 3 直餾汽油 ($C_5, 200^\circ$) 性質

Engler 蒸餾, $^\circ C$	
初餾点	39
10%	53
50%	78
90%	152
終沸点	177
蒸汽压, 毫米汞柱	424
辛烷值	
未加鉛	62
加四乙鉛(1.3克/公斤油)	77
溴价, 克/100 克油	111
酸价, 克 KOH/100 毫升油	2.8
胶质, 毫克/100 毫升油	2
腐蝕試驗	通过

料。对它們进行了放置試驗，胶质的增加示于表 4。样品 1 是不加防胶剂的，而样品 2 加有 0.005% 双仲丁基对苯二胺。数据表明，添加防胶剂对稳定性有了改善。

表 4 直餾汽油餾分在放置期中胶质的含量

样品编号	胶质, 毫克/100 毫升油			
	0	3 月	10 月	12 月
1	2	2	3.6	13.8
2	2	2.6	5.0	4.4

合成产品组成与文献[2]所载的结果相差甚大,例如含氧化合物的收率低。在所研究的流程变数的广泛的范围内,水溶性有机碳的含量从未超过 C_3 以上收率的 10%, 并且在油相中的氧含量约为 1%。然而,当催化剂中加入碱后,含氧化合物收率则有了成倍的增加。

水相含氧化合物组成的分析数据载于表 5。油相含氧化合物尚在分析中。

表 5 水相含氧化合物的分析

组 成	冷凝水中的重量%		占冷凝水中总含氧化合物的重量%	
	氮化催化剂	氮化与加碱催化剂	氮化催化剂	氮化与加碱催化剂
甲醇	0.93	0.19	10.4	1.1
乙醇	4.39	7.26	49.0	40.0
丙醇	1.87	1.48	20.9	8.2
丁醇以上	0.65	0.41	7.2	2.3
丙酮	0.31	0.28	3.4	1.6
丁酮	0.19	0.14	2.1	0.8
戊酮	0.17	0.04	1.9	0.2
己酮以上	0.01	0.02	0.1	0.1
乙酸	0.29	5.17	3.3	28.6
丙酸	0.09	1.14	1.0	6.3
丁酸以上	0.06	1.96	0.7	10.8
总 计	8.96	18.09	100.0	100.0

钴催化剂的研究

此外,我们也曾对习用的固定床合成,特别是它的催化剂,进行了研究。曾奕昌^[25]曾发现,当制备 Co 催化剂时,一部分 $CoCO_3$ 与硅藻土表面发生作用,所生成的表面络合物中金属 Co 的含量应为 5—30%。

对还原与未还原的这种催化剂的表面结构的研究^[26]指出,表面积(BET 方法)及孔径约为 $20 \text{ \AA}$ 的孔隙度,随络合物含量的增多而增加。当 Co 络合物的含量超过 30% 时,催化剂的吸附等温线在 $P/P_0 = 0.5$ 时,脱附线有一刀形陡坡,催化剂的活性较低;当含量低于 30% 时,其吸附等温线有狭窄的滞后环,催化剂具有正常的活性。

也曾发现制备时的温度有影响,例如两个催化剂所含表面络合物的量相同,但制备的温度不同,因而它们的活性也相异;在较低温度下制备的催化剂表现了较好的活性,它含有少量的孔径为 $20 \text{ \AA}$ 的孔^[27]。

参 考 文 献

- [1] Ayres, E., Montgomery, C. W. and Hirsch, J. H., *Petroleum Refiner*, **27** (11), 103 (1948).
- [2] Anderson, R. B., "Advances in Catalysis", Vol. V, p. 355, Academic Press, Inc., N. Y., 1953.
- [3] 陶愉生、卢佩章,东北科学汇报, **4**(3), (1953).
- [4] 张兆兰、徐 晓,中国科学院石油研究所未发表报告 (1952).
- [5] 张存浩、王善璽,东北科学汇报, **4**(3), 201 (1953).
- [6] 王善璽,中国科学院液体燃料研究工作报告会会刊, 25 (1954).
- [7] 张存浩、汪 骥,同上, 42 (1954).

-
- [8] 张存浩、汪 骥,中国科学院石油研究所未发表报告(1955).
- [9] 王善翌、方基敏,燃料学报, **1**, 93 (1956).
- [10] Manes, M., *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 3148 (1952).
- [11] Storch, H. H., et al., "The Fischer-Tropsch and Related Syntheses", p. 272, John Wiley & Sons, N. Y., 1951.
- [12] 陶愉生、王善翌,中国科学院石油研究所未发表报告(1955).
- [13] Storch, H. H., et al., "The Fischer-Tropsch and Related Syntheses", p. 299, John Wiley & Sons, N. Y., 1951.
- [14] 张乐澧、卢佩章,燃料学报, **2**, 39 (1957).
- [15] Janak, J., *Stornik Czech. Chim. Work*, **18**, 783 (1953).
- [16] 卢佩章、康 坦,燃料学报, **1**, 47 (1956).
- [16a] 卢佩章、关玉德、康 坦,同上, **1**, 146 (1956).
- [17] Башкиров, А. Н. и др., *Труды ин-та нефти АН СССР*, **6**, 147 (1955).
- [18] Левкович, М. М. и Рапопорт, И. Б., Труды ВНИГИ, вып. 4, 284 (1952).
- [19] 张存浩,燃料学报, **2**, 27 (1957).
- [20] 楼南泉、季金水、徐 晓、杨泽榆,中国科学院石油研究所未发表报告(1955).
- [21] 楼南泉、季金水、徐 晓、杨泽榆,中国科学院石油研究所未发表报告(1955).
- [22] Hall, C. C. and Taylor, A. H., *J. Inst. Petroleum*, **41**, 101 (1955).
- [23] 楼南泉、张存浩、季金水、汪 骥,中国科学院石油研究所未发表报告(1955).
- [24] 卢佩章、张乐澧,中国科学院石油研究所未发表报告(1955).
- [25] 曾奕昌、刘丰烈,科学通报, **1955** (10), 58.
- [26] 张大煜、曾奕昌、臧璟玲、陈 荣,燃料学报, **2** (2), 128 (1957).
- [27] 张大煜、曾奕昌、臧璟玲、陈 荣,科学通报, **1957** (10), 301.

用于水煤气合成反应的流体化床反应器的 物理和化学性质

张存浩 汪 驥 季金水 樓南泉

提 要

采用 362-2 熔鉄催化剂, 在小型、中型流体化床反应器中进行水煤气合成試驗, 已取得很滿意的結果。在直径为 728 毫米的工业实验反应器中, 也初步取得了良好的結果。

本文总结了用于水煤气合成反应各种規模(小、中、大型)流体化床反应器的流化性质和化学反应結果, 提出了定量表示固体粒子在流体化床内返混度的方法。

确定催化剂粒子在直径为 38.5 毫米、床高/直径 = 34—58 床层中的流动基本是栓塞式的, 气体返混度很小; 在直径为 150 毫米、床高/直径 = 13 床层中, 催化剂粒子返混度约为 70%, 气体返混程度很高; 在直径为 542—728 毫米、床高/直径 = 4 的床层中, 已达到 90—95%。

流体化床传热系数极高, 其数值为 260—300 千卡/小时·米²·°C。随反应器直径的增大, 温度均匀性愈明显, 也愈易达到。此外, 温度均匀性受气体线速的影响也很大。

在各种規模反应器中的化学反应結果証实了理論推算的正确性。在有尾气循环的条件下, 气体全返混給 CO 轉化率带来的最大損失不超过 3—7%; 同时, 气体返混对产品生成的选择性未带来任何不利的影响。由此推論, 工业反应器再放大, 将不会产生任何更不利的結果。

最后还附录张存浩提出的气体返混对反应速率的影响及循环操作对其影响的抑制的理論推导。

前 言

最近十几年以来, 工业上采用流体化床工艺方法的愈来愈多, 这是因为它具有很重要的优点, 即传热效率高与床层温度易均匀, 因而具有較高的时空产率。然而, 一般认为它也有缺点, 即反应气体的返混会降低主反应的速度, 并且有利于副反应的进行。

第二次世界大战期間, 美国即开始进行了在放热效应很大的水煤气合成反应中采用流体化床工艺的研究, 以期代替反应器构造复杂、生产能力又很低的低流速固定床的旧工业型式。后来, 美国和南非建立了采用这种方法的合成厂。南非的合成厂是由疏相流体化床与高速固定床工艺所組成^[1], 据说于 1960 年才运转正常^[2]。而美国的密相流体化合成厂一直未能正式投入生产, 并已于 1957 年宣告倒閉^[3]。虽声称系由于经济上的原因, 但技术上是否真正过关, 尚值得怀疑。

流体化技术用于水煤气合成反应是否可行, 的确存在着許多不同的看法。英国 Hall 就认为反应器不能自中型規模直接放大^[4]。而我们根据在中小型反应器中試驗的結果及理論上的推算, 得出如下推論: 在有尾气循环的条件下进行合成反应时, 反应器直径的放大将不会給化学反应带来任何严重的不利。这一推論已在工业实验反应器中得到了証

实,即在直径为 728 毫米的反应器中,采用 362-2 催化剂,合效率(CO 轉化率)較小型反应器下降約 3—7%,而产品生成的选择性与小型一样.

流体化床的物理性質

(一) 流体化催化剂床层的传热系数

1. 在直径为 38.5 毫米,床高/直径比 (L/D) = 34—58 的小型反应器 (图 1) 中,根据計算的反应热和测量的床温与反应器外部冷却套中传热介质的温度之差,粗略地推算出床层至传热介质的总包传热系数 K , 在 250—300 千卡/小时·米²·°C 之間 (表 1)^[5].

表 1 根据反应热計算的床层传热系数 (引自文献 [5])

試驗編号	压力 大气压	溫度 °C	气体綫速 厘米/秒	(CO+H ₂) 轉化率, %	总包传热系数 K^* 千卡/小时·米 ² ·°C
P-01	7	280	23.6	61.0	307
P-04	20	270	21.1	75.2	297
P-07	20	275	21.4	67.3	243
P-08	15	270	22.7	92.0	254

* $K = q/F\Delta t$, 其中 q 为每小时反应生成热; F 为散热面积, 系根据膨胀床层算出; Δt 为床温与冷却套温度之平均温度差.

2. 較精确的传热实验系在直径为 98.4 毫米的反应器 (图 2) 中进行^[5]. 利用空气吹动 80—200 筛孔磁鉄矿砂床层, 床层自外部电热吸取热量, 再传给床內的冷却装置 (反 U 形冷水管). 表 2 列出了在不同試驗条件下所测得的总包传热系数, 結果也在 250—300 千卡/小时·米²·°C 之間.

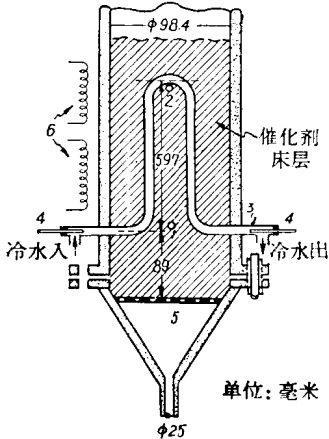


图 2 传热試驗反应器构造图
1, 2——插入床层上下部的热电偶位置及相应管壁热电偶位置; 3——冷却水管 ($\phi 14.3/19.8$ 在床內部分全长 1290 毫米); 4——水銀溫度計; 5——气体分布板; 6——外部电热.

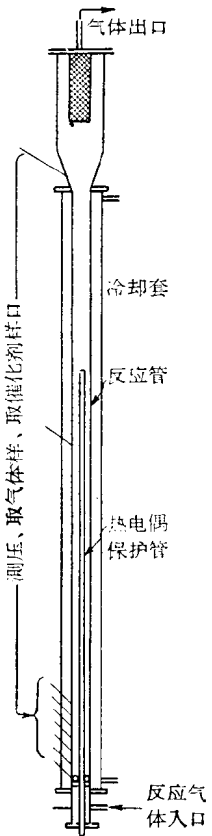


图 1 小型反应器构造图

3. 工业反应器中的床层传热系数系在直径为 1500 毫米的模型工业反应器中取得^[6]. 当 $L/D = 1—2$ 时, 在气体綫速为 20—40 厘米/秒的条件下, 床层与冷却管之間的总包传热系

表 2 床层传热系数的測定 (引自文献 [5])

編号	床高 (L) 米	床高/直径 (L/D)	气体綫速 厘米/秒	床温, °C				总包传热系数 K^* 千卡/小时·米 ² ·°C	反应器管壁溫度 °C		
				下	上	平均	上下差		下	上	差
2	1.05	10.7	8.5	136	123	129.5	13	307	295	208	87
5	0.75	7.63	29.8	123	126	125	-3	266	247	204	43
6	0.75	7.63	30.9	147	149	148	-2	285	315	218	97
7	1.25	12.3	30.8	141.5	141.5	141.5	0	280	277	208	69
8	0	—	38.8	143	352	—	-209	36	405	420	-15

* K 值計算公式同表 1, (Δt)_{平均} 采取水入口及出口处之对数平均值.

数为 260—270 千卡/小时·米²·℃。

这些試驗結果，証實了流体化床层传热系数极高这一事实。它比固定床的数值大好几倍，比空床（表 2 实验 8，包括辐射效应）約高 7—8 倍。

（二）流体化催化剂床层的温度分布

温度均匀性是流体化床最可贵的性质。在不同直径的流体化床内温度分布的情况分述如下：

1. 在較高和直径較小床层中，只有在适当的气体預热和均匀的冷却套温度两个条件下，才能达到温度的均匀性。图 3 說明在直径为 38.5 毫米、 $L/D = 34-58$ 床层中，管壁（冷却套）温度均匀时，气体未經預热所造成的影响。但从图中两条綫的比較，也可看出高綫速有显著的良好效应。图 4 說明床温对冷却套温度的依賴关系。

合成反应成功操作的一个例子如图 5 所示，沿 2.1 米床高的温度波动在 5℃ 以內。

2. 从表 2 可以看到在較低和直径較大床层中的温度分布性质。在所进行的試驗中，床层受热情况是不均匀的，因为外部管壁加热温度不匀，内部又有冷却作用在进行，而且进入床内的气体完全未經預热，但尽管条件如此恶劣，在实验 5—7 中，当气体綫速为 30 厘米/秒时，床中垂直距离 590 毫米的上下两点温度差小于 3℃，虽然此时管壁温度已經差到 97℃。然而，从实验 2 看到，当綫速減为 8.5 厘米/秒时，上下床温差已达 13℃。

图 6 是在直径为 150 毫米的中型反应器中进行合成反应时，在正常操作控制下床层

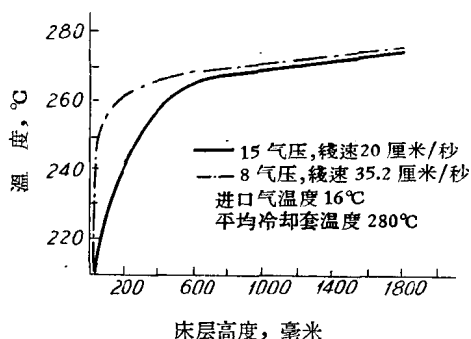


图 3 进口气体未經預热时床层温度分布情况（催化剂靜止床高 1.17 米）

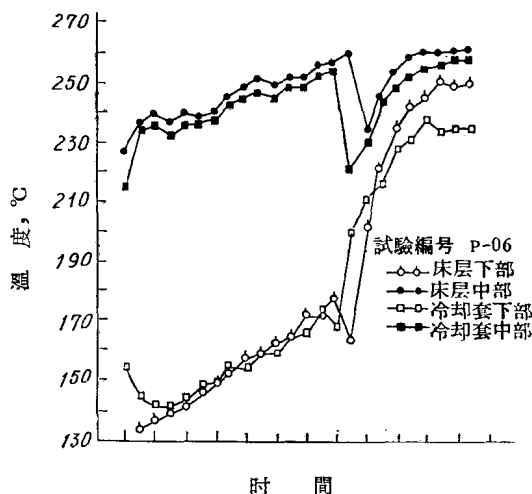


图 4 冷却套温度和床层温度的关系

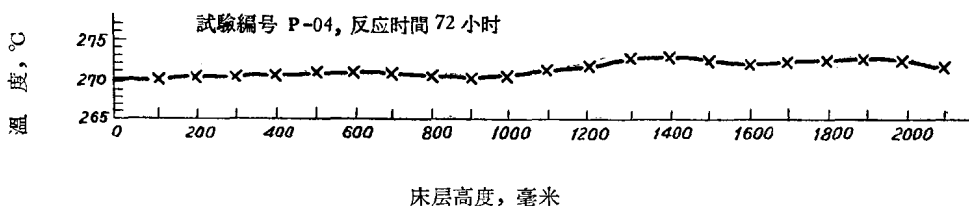


图 5 小型催化剂床层温度分布曲线（催化剂靜止床高 2.28 米）

温度分布曲线。2米高, $L/D = 13$ 的床层上下的温度除床底部外几乎完全一致。径向温度差也在 $1-2^{\circ}\text{C}$ 以内。

3. 在更大直径的床层中, 温度均匀性是较易得到的。图7与图8描绘出在728毫米直径的工业实验反应器中, 在正常操作下, 将近3米高、 $L/D = 4$ 的床层轴向与径向的温度分布情况, 全床温度最大差值是 $5-8^{\circ}\text{C}$ 。值得指出, 进口气体温度变动 40°C , 对催化剂床层内离气体分布板最近点(25毫米)(即床底)的温度无影响(图9)。

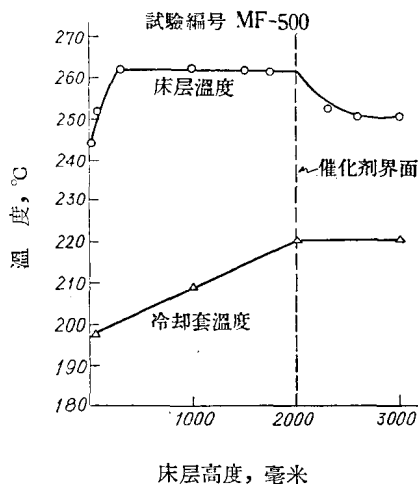


图6 中型床层温度分布曲线

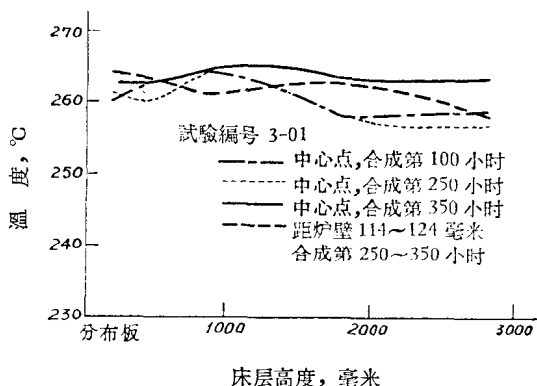


图7 大型床层轴向温度分布曲线

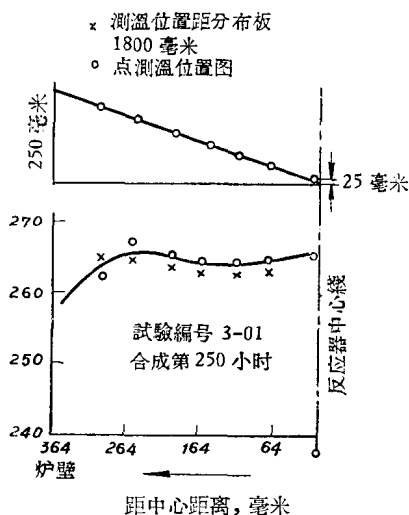


图8 大型床层径向温度分布曲线

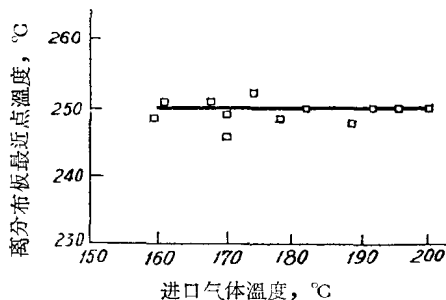


图9 进口气体温度对离分布板最近点(25毫米)床温的影响
(试验编号: 2-04, 反应温度: $260-265^{\circ}\text{C}$)

4. 根据上述情况, 流体化床层温度的均匀性本身主要决定于催化剂粒子的搅动与返混程度。可以认为, 温度的均匀程度, 在一定程度上, 能反映出固体粒子的返混情况。因此, 可用床温的均匀程度来作为比较粒子返混程度的相对标准。下式表示了这种关系:

返混度(%) = f (床温均匀程度)

$$\cong 1 - \frac{\text{床层最大温度差}}{\text{床层最高温度} - \text{进口气体温度}}$$

$$\cong 1 - \frac{\text{床层最高温度} - \text{床层最低温度}^*}{\text{床层最高温度} - \text{进口气体温度}}$$

* 一般以床层底部温度最低。

表3列出了根据上式所计算出来的,在工业与中型反应器中催化剂粒子的返混度。比较这些数字可看出,反应器直径愈大,返混程度也愈高,表现了更好的流体化品质(温度均匀性)。当反应器直径为728毫米时,粒子的返混程度几乎已达到最高,气体也几乎达到全返混的程度。

表3 在工业与中型反应器中催化剂粒子的返混度(气体线速基本相同)

反应器		试验编号	床温, °C			进口气体温度 °C	返混度 %
规模	直径, 毫米		最高 (1)	床底 (2)	(1)-(2)		
工业	728	3-01	265	260	5	162—167	95
工业	542	2-04	267	256	11	182	87
		2-06	270	260	10	178—181	89
中型	150	9007	263	240	23	181	72

流体化床的化学性质

(一) 在流体化催化剂床层中化学反应的变化

在小型($\phi 38.5$ 毫米)与中型($\phi 150$ 毫米)的反应器中,采用362-1催化剂进行合成反应时,曾自反应器侧不同高度的取样口(小型见图1,中型基本与小型同,见文献[7])采集反应气体,进行CO含量分析。其沿流体化催化剂床高的变化,分别绘成图10与11。

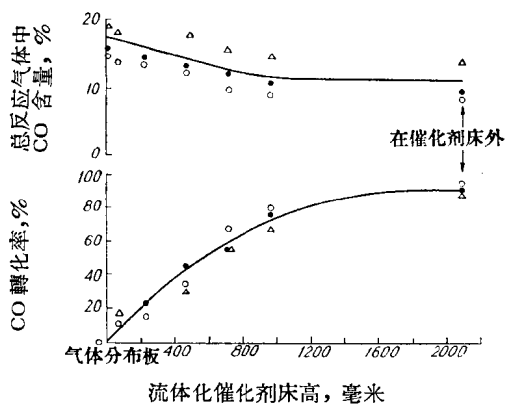


图10 在小型流体化床反应器中沿催化剂床高之化学反应变化

(催化剂编号: 362-1; 反应压力: 15 大气压)

○——反应第 60 小时, 反应温度为 260—266°C;

●——反应第 132 小时, 反应温度为 263—267°C;

△——反应第 275 小时, 反应温度为 266—272°C。

同图也绘出了根据CO分析值所计算出来的相应的CO转化率(对原料气)。可以看到,在小型反应器中,CO消耗的总量是随催化剂床高逐渐增加的,达到一定程度后即趋稳定(图10)。这基本上与固定床的情况类似。因此,可以认为,催化剂粒子在这个小反应器中的流动基本上是栓塞式的,气体的返混程度很小。而在中型反应器中,全床反应气体的CO含量几乎完全一样,因而使得CO转化率在进入催化剂床层后不久就达到最高(图11),这显然是反应气体返混的结果。而且,可以认为,催化剂粒子与气体流动均达到很高的返混程度。这与根据床温均匀程度所测知的情况(表3)基本符合。