



中等专业学校教学用书

合成石油工学

上册

抚顺石油学院人造石油教研室编

石油工业出版社

中等专业学校教学用书

合成石油工学

上册

撫順石油學院人造石油教研室編

石油工业出版社

内 容 提 要

本書分上下兩冊。在本書上冊中系統地介紹了合成原料煤气的制造。書中共分三章，首先簡單地叙述了气化的一般概念、气化原料的选择和一般造气过程。第二章詳細阐述了合成气的制造过程操作和设备。最后叙述了合成气的储存运输以及净化和脱硫等。

本書是为中等专业学校学生編写的教材，可供石油中等技术学校人造石油专业以及合成石油工作者参考。

统一書号：15037·793

合 成 石 油 工 学

上 册

撫順石油學院人造石油教研室編

石油工业出版社出版(地址：北京六鋪胡同石油工業部內)

北京市審刊出版業營業許可證出字第038號

石油工业出版社印刷厂印刷 新华书店发行

850×1168毫米开本 * 印張37/8 * 90千字 * 印1—2,500册

1959年11月北京第1版第1次印刷

定价(10) 0.62元

序

石油是現代主要动力来源之一，它直接与國民經濟各部門——工业、农业、交通运输业，以及国防和医藥卫生等部门都有密切的联系。因此在我国社会主义建設时期发展石油工业和提高石油的产量就具有特別重大的意义。为了使石油工业迅速地赶上國民經濟发展的需要，党和政府提出了天然石油和人造石油同时並舉的方針。

制取人造石油主要方法有：煤或頁岩的低温干馏（实际上还应包括煤的中温或高温干馏），煤的高压加氢，以及用一氧化碳和氢的合成。用一氧化碳和氢合成石油，是将固体燃料气化或直接将天然气轉化以得出有一定比例的 CO、H₂的气体（即所謂合成原料气体），並借催化剂的作用使之合成为汽油、柴油等液体燃料和若干其他有机化合物。目前石油的合成，按采用催化剂的不同，分为鈷剂合成和鐵剂合成两种方法。

本書着重介紹常压鈷剂合成石油的方法。書中共包括三編，第一編是合成原料气体的制造，第二編为常压鈷剂合成，第三編为中压鐵剂合成。

本書是为中等专业学校学生編写的教材，由于編写时间仓促，加以水平的限制，錯誤或遺漏之处在所难免，希讀者多多提出宝贵的意見。

目 录

概 論

第一編 合成原料气体的制取和淨化处理

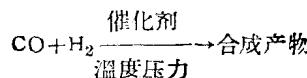
第一章 固体燃料气化的一般概念.....	5
第一节 气化的概念、气化方法的分类	5
第二节 气化原料的种类、性質和要求	6
第三节 气化反应	13
1.发生爐气反应（碳与氧的反应）	14
2.水煤气反应（碳与水蒸气的反应）	20
第四节 气化气体的組成和性質	24
第二章 合成气体的制造	25
第一节 对合成气体的基本要求	25
1.有效成份的要求	26
2.气体中 H_2/CO 的要求	27
3.煤气中的含硫量	27
第二节 間歇法水煤气制造工艺	29
1.水煤气气化装置結構	29
2.間歇法水煤气生产的基本原理	41
3.水煤气制造的设备和流程	47
4.間歇法水煤气制造工厂的实际操作	56
5.水煤气发生站的安全技术	62
6.水煤气发生爐的物料平衡和热平衡計算举例	65
第三节 其它制取合成气体方法的介紹	78
1.外部供热式制取合成气体	78
2.使用块状燃料的汽-氧流法	82
3.采用粉状与細粒燃料的騰騰床式气化方法	84
4.甲烷的轉化	85

第三章 合成气体的淨化处理和輸送	88
第一节 淨化的目的和要求	88
第二节 煤气的除尘	89
第三节 气体的冷却、輸送和貯存	94
第四节 合成煤气的脫硫	100
1. 气体中无机硫化物的脫除	100
2. 气体中有机硫化物的脫除	101

概論

約在半个世紀以前（1908年間）著名的苏联科学家奧尔洛夫第一个发现，当在一定的温度条件和采用一种由沉淀在焦炭上的鎳-鉻所組成的催化剂时，能夠通过一氧化碳和氫的相互作用而得到一种具有两个碳原子相联的碳氫化合物——乙烯（ $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$ ）。这一个試驗的成功，意义非常重要，它启示了人們在催化剂的作用之下，一氧化碳具有足夠的活性参与多种的化学反应（因为在这以前人們已发现了从一氧化碳和氫可合成得到甲烷），另方面也預示着要从一氧化碳和氫来制取比較更复杂的，具有多个碳原子（碳鏈长的）的化合物也不是沒有可能的。果然这一推論在十八年以后又經過實驗成功，进一步得到了証实。当时是在常压的条件下通过催化剂的作用，采用了一氧化碳和氫作为原料气体，这样分別地得到了各种不同的高級的烷烃和烯烃。这些試驗的成功正为烃类的合成工业奠定了基础。

所謂合成，通常系指从气体中某些較简单的組分中（例如烃类的合成用的是一氧化碳和氫，而氮的合成則是采用氮和氢），选择某一个温度条件和催化剂，通过一定的反应步骤来得到另外一种新的产品，这个过程就是合成。一氧化碳和氫的合成簡單地可用下式来表示：



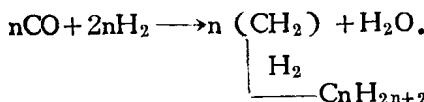
以一氧化碳和氫为原料，不仅能合成像甲烷、乙烯等比較简单的碳氫化合物，而且还能得到許多像汽油、柴油、石蜡、地蜡、甲醇或其它高級醇类等富有經濟价值的产物。以合成液体燃料为主的产物組成中主要的是烷烃和烯烃两大类，很少含有其它的烃类，当过程的条件有所改变，则变更了合成产品的方向而得到

像異构烷烃、芳香烃以及一些其它的含氧化合物，如醇、醚、酮和酸等高级化学产品。第3页附表是在合成过程中某些合成产物所必须具备的一些特定条件。

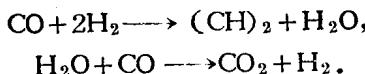
作为合成原料用的气体必须是富于含有一氧化碳和氢的成分的气体，它主要地是通过制造水煤气的方法来取得。

作为合成液体燃料用的催化剂，常用的仅有钴剂和铁剂等有限的几种。

钴剂的合成反应是按着原料气中 $\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 2$ 这一个比例关系来进行的，如下式所示：



铁剂的合成则是按 $\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 1$ 的比例进行的。反应的进行分成两步：



合成石油工业，早在1935年即已在一些资本主义国家中首先得到发展（如在当时的德国）。当时工业上主要是用常压钴剂合成方法。铁剂中压合成仅在最近几年，由于研究工作所取得的某些肯定成果才加速了它的发展，因而大大地加强了它在今天合成石油工业领域中的地位。

在国外合成油工业的发展中，除了在民主德国及西德有着最早建成的合成油厂如鲁尔化学公司，施弗茨海地等工厂外（这些厂除了比较大规模地进行了钴剂的合成生产外，同时也进行了有关铁剂的研究和试验），在美国、印度、南非和日本等国家中，也都建立起相应的合成油厂。在上述国家所研究的合成方法中，除了钴剂常压合成外，也还有中压的钴剂合成、熔铁剂用于悬浮床以及沉淀铁剂的固定床等方法，且从近几年来发展看，它的作为合成取得化学产品的化学加工方向已变得更为明显。

合 成 产 物	催 化 剂	温 度 °C	压 力 大气压	气 体 成 分 CO : H ₂
甲烷	Co或Ni	230—320	常压	1 : 3
合成液体燃料 高熔点石蜡	Co-ThO ₂ -Mg-硅藻土或Fe-Cu, Fe-Ru	170—360 180—200	常压或10—30 100—150	1 : 2或1 : 2或1 : 1
芳香烃	Cr ₂ O ₃ ·MoO ₃ ·ThO ₂	475—500	30	1 : 1
異丁烷, 异戊烷	ThO ₂ ·Al ₂ O ₃	420—450	300	1 : 1
甲醇	ZnO, Cr ₂ O ₃	250—390	100—300	1 : 2
碳、氢、氧化合物	ZnO·Cr ₂ O ₃ (+KOH)	250—425	大于100	1 : 1
合 成 醇、醚、酸等复杂混合物	Fe (+KOH)	400—450	100—150	1 : 15—1 : 2

在苏联，虽然蕴藏有极其丰富的天然石油资源，但在人造石油方面，尤其合成石油的研究方面，却一直给予了极大的重视，许多的苏联科学家包括我们所熟知的奥尔洛夫、泽林斯基、艾杜斯、巴什基洛夫等人，都作了巨大的贡献。比如在有关合成反应的机理，在选择合成所用催化剂等方面，都取得了显著的成绩。不久前，苏联还正把一座大型的能提供数十种以上产品的合成石油企业投入了生产。这也说明了这一工业发展的本身正受到普遍的重视。

在我国，解放十年来，在党的英明领导下，在党的天然石油和人造石油同时并举的方针指导下，无论天然石油或人造石油工业都有了飞速的发展。以1957年的原油产量来看，即已上升至1949年原油产量的12倍。

在解放以前，日本帝国主义为了掠夺我国的资源，曾在我国辽宁省锦州建立了合成石油厂。但在国民党反动派的劫收破坏下，合成油工业不但没有得到发展，而且陷于完全瘫痪的状态。解放以后，在党的正确领导下，合成石油工业很快的得到了恢复，才使得已经瘫痪的机器重新开始了运转，不但逐步地走向正轨，而且成功地摸索和掌握了一套有效的经验，每年给国家增产愈来愈多的石油产品，同时为支援目前我国各地方发展的合成石油工业，培养和输送了大批的技术力量。

解放十年来，我国的科学工作者对改进合成技术和寻求新的高效能催化剂作了大量的工作。经过短短几年的努力，终于使铁剂合成试验成功。这些都是在党的总路线光辉照耀下，党中央和毛主席的英明领导下所取得的辉煌成就。

第一編 合成原料气体的制取和淨化处理

第一章 固体燃料气化的一般概念

第一节 气化的概念，气化方法的分类

固体燃料气化的过程就是指將煤、焦炭、木材等固体燃料，在一定高温条件下和一定设备装置中，利用通进去氧或含氧化物（空气、氧气或水蒸汽）等气化剂的作用，使燃料中有机質受到氧化而轉变成为可燃性气体的一个过程。因此固体燃料气化的过程是一个热化学过程。

固体燃料的气化不但是制取气体燃料的根本方法，而且是为生产多种合成产品（包括氨、醇和液体燃料）进行固体燃料化学加工的首要步骤。作为燃料来使用，气体燃料，它与固体燃料相比較，有着許多优点，主要的有：

1. 易于与空气混合燃烧完全，燃烧温度高。
2. 温度調节方便，且分布均匀，点火和熄火容易。
3. 可利用次等的燃料作为原料。
4. 輸送方便。
5. 采用气体燃料較清洁，无烟无灰，大大改善环境卫生。

正由于上述优点，气化燃料被广泛地应用到工业以及民用上，作为取得热量的一个主要来源。在本書中使我們感到更有兴趣的，是把它作为生产高价值的合成产品的原料气体。

几乎任何天然的或人工的固体燃料，如木柴、泥炭、褐煤、烟煤、无烟煤、半焦以及焦炭等，都可以利用来作为气化原料。所以气化不仅能利用优質的固体燃料，同样也可以利用劣質的固体燃料，使之經過气化以后轉变而得到优質的气体燃料。

气化后得到的煤气都称为发生爐煤气，气化后残留的有未被分解的固体物和灰渣等。煤气的組成和性質决定于所采用的燃料的种类、性質，气化过程的条件和所采取的气化剂。一般工业上常用到的发生爐煤气大致根据所用的气化剂的不同而分成下述五种类型：

1. 空气煤气：以空气（实际上 是空气中的氧气）作为气化剂，利用燃料中碳与氧气間相互反应而生成的气体。

2. 水煤气：以水蒸气作为气化剂，利用燃料中的碳和通入的水蒸气之間进行反应生成的气体。

3. 发生爐气（空气-水蒸气混合煤气）：在作为 主要气化剂的空气中，添加进去一定量水蒸气，因此气化 过程进行的反应既有碳与氧的反应存在，也有碳和水蒸气在相互作用，而在生成气体中它的組成也正介乎（1）（2）两法所得煤气組成之間。

4. 氧-蒸汽煤气：以水蒸气和氧气作为气化剂所制成的气体，因为气化剂中不含氮气，所以氧-蒸汽煤气 具有比一般发生爐煤气为高的品質。

5. 二重水煤气：虽然也是利用水蒸气作为气化剂，但因所用原料並不是焦炭或无烟煤等含較少揮发分的燃料，而是采用含有大量揮发分的褐煤、烟煤等，因此在生成气体中夹杂有部分由于干馏作用而产生的碳氢化合物，具有較一般煤气为高的发热值。

表 1 是用不同气化剂而得到的发生爐煤气的分类，表中並表明了它們的热值范围和用途。

第二节 气化原料的种类、性質和要求

上面已講到，几乎所有的固体燃料都可被利用为制取发生爐煤气的原料，但是实际上应用最广泛和主要的还只有煤、焦炭和半焦等几种。

不同种类的原料由于性質的不同，因而对所生成气体的性質也有很大影响，所以在考虑要制造能滿足于一定要求的气体时，

发生炉煤气的分类

表 1

煤气名称	气化剂	煤气低热值 仟卡/标米 ³	气体中 $H_2 + CO$ 的 含量, %	主要用途
空气煤气	空气	900—1100	32—34	化学原料 燃料
混合发生爐气	空气加适量水蒸汽	1200—1580	40—43	燃料
水煤气	水蒸汽	2400—2700	80—85	化学原料, 民用煤气
二重水煤气	水蒸汽	2800—3200		
氧-蒸汽煤气	氧加水蒸汽	2400—2500	65—73	化学原料, 民用煤气

首先必須要考虑和选择一种合适的原料。为了达到这一目的，显然能先熟习和了解一下作为最基本的原料的煤和焦炭等的某些性质，以及气化过程时所提出的一些要求还是很有必要的。

煤*

作为气化原料用的煤，可分类如下表。

苏联关于制造发生炉气的燃料的分类

表 2

燃 料	C_nH_m %	CH_4 %	CO_2 %	N_2 %	气 体 真发热值 仟卡/标米 ³	对加工 燃料的 焦油产率 %	气 化 效 率 %
第一类无烟煤	0.0—0.2	0.5—0.8	4—6	50—54	1230—1320	0.0—0.5	72—77
第二类烟 煤	0.3—0.4	2.3—2.6	5—7	49—52	1370—1460	3.4—4.2	70—72
第三类褐 煤	0.2—0.3	2.0—2.2	5—7	50—51	1420—1460	3.0—4.2	66—72
第四类泥 煤	0.3—0.4	2.5—3.0	7—9	45—47	1500—1560	5—9	66—70

* 此处只討論有关气化方面的一些性质，关于煤的一般物理、化学性质，请参考其他专门書籍。

1. 工业分析 工业分析是直接衡定燃料的工艺指标。它包括挥发分、灰分、水分、固定碳的测定。

揮发分。煤的揮发分，視煤的种类而不同。由表2可知屬第一类无烟煤只含少量揮发分，其不飽和烴和甲烷以及焦油的生成都是极微的。由于燃料轉化成焦油部分之減少，相应地也就增加了气体的收率，因而气化效率較别的煤种高。

在二、三、四类中所用原料，就其性質講都是含揮发分較高的燃料，尤其是泥煤，其揮发分对可燃物可达70—85%。这些煤在气化时，不仅焦油收率高，而且生成气体中含多量不飽和烴和甲烷，所以气体热值也很高。

由于粘結性較大的煤更容易造成在爐子中气流的分布不均和阻力的增加，同时从第一类无烟煤，焦炭作为原料得到气体組成看，仅含极少量不飽和烴、甲烷等物，对水煤气生产來講不但在爐体构造上可得到簡化，而且在选用淨化所用流程也較简单，另方面由于相对地提高了一氧化碳和氢的有效含量，因而使得造气成本也能降低。

儘管在无烟煤和焦炭或半焦之間有着許多共同点，屬於同一类气化燃料，但两者之間仍有差別存在。过去直接采用无烟煤作为气化原料还是比较少的，主要是因为它在高温的条件下易于分裂破碎成碎块，也就是說它的热稳定性差，造成气流阻力增大，另方面因为无烟煤的灰分熔点都較低，不能滿足在高温下进行反应的条件，我們知道在較高的温度下，水煤气反应是很有利的。

水分。一般講，煤所含的水分比焦炭多。水分增多不但使煤的发热值降低，而且在使用时，由于水分的蒸发而耗費了大量的可利用热量，往往会引起燃料的不完全或者气化过程的恶化。因此含水分过多的煤，则不适用于工业气化。

灰分。煤和焦炭中含灰分愈多，则固定碳含量就会愈少，灰分的存在会使煤的发热值降低，而且含量多也会在气化操作中妨

碍空气与煤的接触，因而成为热效率降低的原因。同时灰分多，对排灰操作等方面都是不利的。

固定碳。煤中固定碳的含量与其挥发分的含量有关，即含挥发分多的煤含固定碳少，含挥发分少的煤则含固定碳就多。含固定碳较多的煤，其发热值较大。

2.元素分析 元素分析的目的是为了进行物料平衡的计算。元素分析主要是测定煤中所含碳、氢、硫、氮及氧等。

碳和氢。这是煤中最有用的部分。它是参与和空气或水蒸汽（在水煤气制造过程中是水蒸气）反应的主要部分。它的含量愈多，则其发热值及气化量也就越高。应该指出，并不是将所有氢的含量都算做煤的有用部分，而是氢的一部分含量与煤中的氧结合成水的形态存在，剩余的氢的含量才是有用氢含量。

硫。煤的组成中含有或多或少的硫。硫在煤中存在的形态有三种，即硫化物、硫酸盐以及有机硫。硫化物中主要是硫铁矿，在燃烧时生成二氧化硫或三氧化硫气体。有机硫燃烧时也有一部分生成二氧化硫而逸出。应该指出，煤在燃烧或加工过程，硫的存在都是有害的。焦炭中也含有硫。它的含量视炼焦原料煤中的含硫量而定。在制造水煤气时，如果气体中存在过多的硫化物就会使合成催化剂中毒，对过程不利，因此对原料中硫的含量要求愈少愈好。

3.粘结性 在固体燃料气化过程中，根据两个比较主要特点——煤的粘结性及是否生成焦油。一般地可把气化原料煤分成下面四种类型。

第一类 为不具粘结性， 气化时不生成焦油的。

第二类 为具粘结性， 气化时生成焦油。

第三类 为不具粘结性， 气化时可生成焦油。

第四类 为不具粘结性， 气化时生成焦油及脂肪酸。

这里需要先从煤的粘结性谈起，煤的粘结是出现在煤受热分解以后。煤在隔绝空气中和受热过程中大致可经历几个阶段，首

先在低温下放出吸附的气体、水分、热解水，然后在較高温度下放出揮发分与焦油，在再高的温度下將引起进一步的裂解。

当煤在加热过程中，被热至某一定温度，则开始发生熔結的現象，在揮发分放出后，煤本身逐漸形成多孔状結構硬块，这种相互粘結成硬块焦炭的特性叫做煤的粘結性。这样的煤叫做粘結性的煤。另一种煤在同样情况下，不发生或仅稍微发生熔結現象，而在放出揮发分后保留粉末状的残渣，这是一般不粘結性煤的共同特性。具备良好粘結能力的，一般只限于含揮发分較多的烟煤，而无烟煤或变質浅的褐煤、泥煤等一般都屬非粘結性的或弱粘結性的。

从煤的粘結性出发（参看表2），当采用不同原料时对所得气体組成以及不同类型煤种所得气体热值或气化效率等指标間亦有很大差異。

4. 灰分熔点 煤和焦炭中的灰分是无用物，但灰分熔点对气化却有很大的影响，一般灰分熔点的高低是根据下面标准来規定的：

熔点<1200°C以下为易熔的

熔点在1200—1350°C为可熔的

熔点在1350—1500°C为难熔的

由于气化的过程是在較高温度下进行，所以灰分熔点对过程有很大影响，在操作温度下往往因灰分熔点过低而致熔結，引起所謂“掛焦”（也可用灰分的耐火度这一概念来表示）乃是正常操作中的严重障碍。它随灰分中所含化学組成不同而变动，在一定的范围内，当灰分中含 Al_2O_3 和 SiO_2 等酸性物愈多，则耐火度

即愈低。一般介紹的耐火度是与 $\frac{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3}{\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{MgO}}$ 之值成正比关系。

焦炭

供作炼焦的烟煤，使之隔絕空气进行加热干馏至1000—1100℃所得，将气体分出后，残存的固体物质即为焦炭。

焦炭除用于冶金工业和民用燃料外，更广泛地被应用在造气工业上。由于炼焦煤组成和性质的不同，因而所得焦炭品质也有所不同。

1. 机械强度：燃料块度与发生炉操作有着密切关系。要使操作保持正常，除了使气流与燃料层能有足够充分的接触外，另外还要求经常保持在整个发生炉的横断面上气流得到均匀的分布。这就必须对燃料的块度（颗粒的大小）和机械强度上提出具体的要求。只有保持炉内截面上相同的阻力，气流才有可能得到均匀分布。在块度不均一而且相差较悬殊的情况下，不仅易造成较密的堆积，而且在加料过程中较大的颗粒容易落向发生炉的周壁，而颗粒小的则容易聚集炉中心，于是发生炉的周边气体的阻力较中心部分为小，气流通过量特别大。根据上述情况，引起了周边高温现象出现，不仅降低了气体的品质，而且也容易造成炉子操作的不正常产生了“挂焦”。所以工业生产上使用的燃料块度都有一定的范围，大致在25—100毫米之间，因为过小也会造成堆积太密影响透气性，使生产能力有所降低，但若块度过大则又容易因反应不完全引起了碳的过多的耗损。

某些类型的燃料如褐煤、无烟煤，即使具有较高或足够的机械强度，但在加热时，由于热稳定性较差，如用于气化操作时，因受热易破碎而产生过多的小块和粉末使得气流在床层中阻力增加，且易形成风洞，使操作进一步趋于恶化。因此某些无烟煤在进行气化前都必须经过预热处理以消除或减少这一因素的影响。

2. 活性：由于气化过程是在气化剂与固体焦炭的表面之间相接触的化学反应过程，因而焦炭的气孔率与其反应活性有关。通常工业上所用焦炭的气孔率在30—50%的范围内，而焦炭的反应活