

全国試用教材

# 燃料化学工艺学

第五分册

第七篇 破坏加氢

第八篇 氰化碳和氮的合成

1961年8月

263  
439  
5

## 目 录

### 第七篇 破坏加氢

|                          |    |
|--------------------------|----|
| 第一章 破坏加氢机理               | 2  |
| 第二章 氢气的制造                | 30 |
| 第一节 甲烷转化法制原料气            | 10 |
| 一 水气及CO转化法               | 10 |
| 二 以氢为转化剂的方法(部分氢化法)       | 12 |
| 三 以氯化铁作为氢载体的方法           | 12 |
| 四 甲烷直接分介法                | 13 |
| 第二节 水煤气转化法制氢             | 13 |
| 第三节 铁-汽法制氢               | 13 |
| 第三章 重质油品的加氢              | 17 |
| 第一节 悬浮床液相加氢              | 17 |
| 第二节 汽相加氢                 | 24 |
| 一 预饱和加氢和汽相裂介加氢           | 24 |
| 二 汽相加氢催化剂                | 28 |
| 第四章 油品的加氢精制              | 29 |
| 第一节 焦油全馏份加氢精制            | 29 |
| 第二节 石油馏分中压加氢精制           | 31 |
| 第三节 页岩油馏分加氢精制            | 32 |
| 第五章 煤的加氢问题               | 34 |
| 第一节 煤的液化过程               | 34 |
| 第二节 煤种的影响                | 34 |
| 第三节 煤的加氢过程               | 35 |
| 第四节 煤加氢制取化学产品问题          | 38 |
| 第六章 破坏加氢的发展及其在油品加工中的应用问题 | 40 |
| 第一节 降低破坏加氢压力的途径          | 40 |
| 第二节 加氢在油品加工中的应用问题        | 42 |

## 第八篇 一氧化碳和氢气合成

|                    |    |
|--------------------|----|
| 第一章 合成的反应机理        | 44 |
| 第二章 钴剂合成           | 47 |
| 第一节 钴剂合成原料气的制造     | 47 |
| 一 钴剂合成原料气的要求       | 47 |
| 二 合成气的制造           | 47 |
| 三 合成气的脱硫           | 49 |
| 第二节 钴剂制造           | 51 |
| 第三节 钴剂合成过程         | 52 |
| 一 常压钴剂合成           | 52 |
| 二 常压合成反应器          | 54 |
| 三 常压合成的操作与控制       | 55 |
| 四 中压钴剂合成           | 55 |
| 第四节 钴剂合成油的特性及加工    | 57 |
| 一 气体烃              | 57 |
| 二 液体与固体烃           | 58 |
| 三 合成产物的综合利用问题      | 58 |
| 第三章 铁剂合成           | 59 |
| 第一节 铁剂合成的特点        | 59 |
| 一 铁剂合成中活性检查问题      | 59 |
| 二 残气循环问题           | 59 |
| 第二节 流化床铁剂合成        | 61 |
| 第三节 高速固定床合成        | 63 |
| 第四节 油相合成           | 64 |
| 第四章 其他有关的合成方法      | 67 |
| 第一节 甲醇合成及高分子醇的合成   | 67 |
| 第二节 合成醇 (CNOЛ6) 法  | 68 |
| 第三节 醛醇合成 (OKCO-合成) | 68 |
| 第四节 一氧化碳与水蒸汽的合成    | 69 |
| 第五节 二氧化碳与氢的合成      | 70 |
| 第六节 其他有机化合物的合成     | 70 |

## 第七篇 破壞加氫

所謂破壞加氫作業就是使分子量較大的可燃性原料，在高溫的作用下以及在高压氫氣和催化劑的存在下進行分解及加氫等反應，以得到分子量較低的馬達燃料及化學產品的過程。通過加氫將油品中非烴化合物的S、N、O等變成 $H_2S$ 、 $NH_3$ 、 $H_2O$ ，从而使油品得到精制的過程，也屬於破壞加氫的範疇。

工業上採用的原料有烟煤、褐煤、煤焦油、柏油和石油的重質殘油等等。過程在200—700大氣壓及380—500°C下進行。

我們試從分子量及元素組成上來比較幾種典型的燃料。

不同燃料的分子量及其  $\frac{100H_{CB}}{C}$

表7—1

| 燃料種類     | 平均分子量   | $\frac{100H_{CB}}{C}$ |
|----------|---------|-----------------------|
| 甲烷       | 16      | 33.3                  |
| 汽油       | ~116    | 16.5—17.5             |
| 石油基重油    | 300—600 | 11—14                 |
| 年青烟煤低溫焦油 | 200—450 | 7.5—11                |
| 年青烟煤     | >2000   | 4.0—4.4               |

表中 $H_{CB}$ ——燃料中的自由氫①的重量百分含量

C——燃料中碳的百分含量。

從表里的數據中不難看出，如果我們能在適當的條件下，將煤或重油的分子量變小，並提高產物的自由氫含量，那麼，我們就有可能將經濟價值低的燃料轉變為經濟價值高的油品。

重油的裂化及煤的干餾過程中，發生氫的再分配作用，由於沒有外來的氫，所以在生成氫含量較高的輕質馬達燃料的同時，不可避免地將有氫含量更低的產物（焦）產生；亦即在分解反應的同時，不可避免地有重合反應發生。正因為這個原因，純熱過程不可能將重質原料全部轉化為輕質油料。

①所謂自由氫只指生成烴的那部份元素氫，設其中O、N、S均變成 $H_2O$ 、 $NH_3$ 、 $H_2S$ 以後所剩下的氫。例如某種頁岩油的元素百分組成為

| C    | H    | O   | N    | S    |
|------|------|-----|------|------|
| 85.3 | 12.0 | 0.9 | 1.31 | 0.49 |

則其自由氫的含量為  $\left( 12.0 - 0.9 \frac{1}{8} - 1.31 \frac{3}{14} - 0.49 \frac{1}{16} \right) \% = 11.6\%$

如果能从外界供给氢，那么就有可能避免重合反应，而将原料全部转化为轻质马达燃料和氢气，这就是破坏加氢的思想基础。

经过数十年来的研究，这个理想得到了实现，近三十年来，破坏加氢过程已由实验室研究阶段进入工业化阶段。

最初，破坏加氢工业在缺乏天然石油资源而煤储量丰富且冶金和机械工业颇为发达的德国获得了广泛的应用，主要以煤或煤焦油作原料。近来则以煤焦油及天然油加氢较为发达。

## 第一章 破坏加氢机理

煤和重质油料是复杂的有机化合物及其混合物，它们在破坏加氢过程中的化学反应是十分复杂的，目前还没有准确的方法来测定其组成，更没有准确的方法来研究它们在破坏加氢时的动态。这些原料在破坏加氢过程中所发生的作用，不能通过单体烃在这些条件下的行为准确地表现出来，因为在各种化合物共存时会相互影响，但在目前还只能以单体化合物的破坏加氢结果来帮助我们来探索和理解复杂原料在这些条件下的动态。随着科学技术的发展，我们对破坏加氢过程机理的认识必将愈来愈深刻。

### 一、烷烃

含有五个和五个以上碳原子的烷烃受热时，起初分解生成分子比较小的烷烃分子和一个烯烃分子。随着裂化深度的加深，有环烷烃、异构烷烃，甚至芳香烃产生，它们是在裂化生成的烯烃和烷烃之间或烷烃和烯烃之间的再次反应中生成的。

在氢气压力下，烯烃甚易被氢所饱和，因而差不多不发生再次反应，也不生成重合产物。所以，烷烃裂化和加氢时所生成的具有相同沸点范围的馏份的比重有很大差别，加氢时为0.820—0.830，在裂化时为1.050—1.060。

催化剂的使用能加速裂化和加氢反应，而且就烷烃的加氢反应而言，催化剂活性的影响要比氢压的影响为大，某些催化剂同时还有使烷烃环化生成环烷烃和进一步脱氢生成芳香烃的作用，烷烃在破坏加氢条件下也发生异构化反应。

### 二、不饱和烃

烯烃受热时可发生分解和叠合反应，低温有利于叠合而高温有利于分解。

烯烃被加氢成烷烃的速度、温度、压力等因素取决于所采用的催化剂和烯烃的分子量。在象Pt、Pd、Ni这样的活性催化剂上，烯烃在不高的温度下即氢化成烷烃。烯烃的加氢速度随烃分子中碳原子数的增加而降低。根据聶姆卓夫的数据，烯烃在常压上加氢，用Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>作催化剂，反应温度340°C，假设乙炔加氢之速度为1，则正辛烯为0.6，而分子量再增加时加氢速度之下降不显著。

烯烃叠合对烯烃在加氢过程中的行为有重要的影响，究竟叠合或氢化这两个反应之中哪一个领先要看这些反应的相对速度。聶姆卓夫的研究表明，烯烃分子量减少时叠合速度增加，分子中有侧链存在时叠合速度下降。例如若乙炔的均相热叠合速度为1，其他烯烃的叠合速度为：

| 烷烃名称   | 乙 烷 | 戊烷混合物 | 辛 烷—2 | 3—甲基戊烷—2 |
|--------|-----|-------|-------|----------|
| 相对迭合速度 | 1   | 0.11  | 0.08  | 0.05     |

上述数据的比较可以看出，在相应的温度条件下，有催化剂存在和在氢压下，大分子量的烷烃主要被加氢成烷烃，而进行叠合的可能性不很大。实际上，在破坏加氢的温度条件下，只需不高的氢气分压，烷烃的加氢已很完全。例如己烷在400°C下加氢，用 $\text{MoS}_2$ 作催化剂，氢初压为40大气压，反应5~10分钟后几乎全部变为己烷。工业上中压加氢精制产品中烷烃的含量不高，这也说明了烷烃容易加氢。

但是若无加氢催化剂存在，则即使在氢气压力下，烷烃仍可叠合。

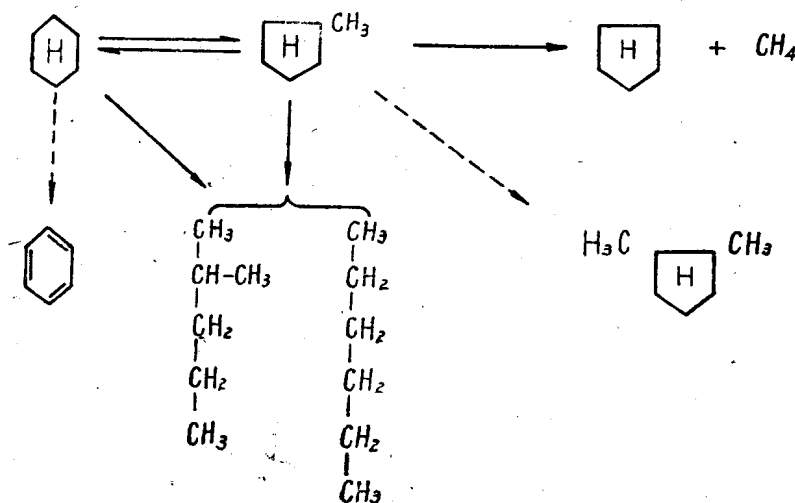
二烯烃的加氢速度比烷烃大，并且在低压下便能充分地加氢，因此在加氢精制时，这最不稳定的化合物首先被除去。

环烷烃加氢生成环烷烃，其加氢速度与化合物的结构有关。在破坏加氢条件下，环己烯除加氢外还有异构化和裂化反应。

大家知道，烷烃是引起重合生焦的组分之一，在破坏加氢条件下，由于烷烃的加氢，生焦的趋势即行下降。

### 三、环烷烃

环烷烃裂化时主要进行环的断裂和分解生成低分子烷烃和二烯烃，脱氢作用很少。在破坏加氢条件下，环烷烃的缩合作用是没有的，脱氢作用也受到抑制。主要进行的是异构化作用，断环而生成低沸点烷烃，以及环打开而生成烯烃的反应。至于带侧链的环烷烃则尚有断侧链的反应。反应的方向取决于环烷烃和催化剂的种类以及反应的操作条件。例如对于环己烷，这些反应可以下列形式表示：

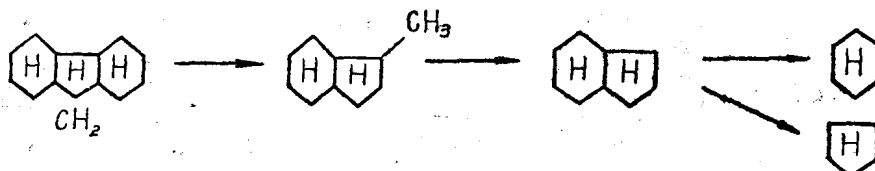


四氢苯在400°C以上破坏加氢主要生成苯的同系物。

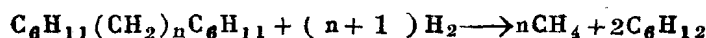
十氢苯的稳定性不如四氢苯。它在破坏加氢过程中生成环烷烃和极少量的烷烃，在气体

产物中有烷烃存在。

稠环环烷烃的反应可举氢化茚为例：



多环而非稠环的环烷烃则多在开链的碳链上进行分解：



#### 四、芳香烃

芳香烃对热甚为稳定。无侧链的芳香烃在裂化时主要起缩合反应，但也只有在500°C以上的高温下才开始进行，而且只有很少量的原料起反应。芳香烃的断环反应不是主要的。联苯裂化时除生成缩合产品外，还生成低分子芳香烃，主要是苯。烷基苯裂化时，只有当分子中有与苯基联在一起的叔碳原子存在时才断侧链生成苯，其它情况下都生成甲苯。烷基苯的缩合产物也是通过侧链而不是通过苯核之间的结合而生成的。

研究结果表明：芳香烃分子中含C<sub>芳</sub>—C<sub>芳</sub>键的烃的热稳定性最强，其次为C<sub>芳</sub>—C<sub>烷</sub>，分子中有C<sub>烷</sub>—C<sub>烷</sub>键的烃的热稳定性最差。

在破坏加氢条件下，芳香烃差不多不进行缩合反应。

在氢压下和有催化剂存在时，芳香烃被氢饱和，饱和后它们就和环烷烃一样继续进行异构化和分解反应。例如，在硫化钨催化剂上322°C和氢压200大气压时99%苯被加氢成环己烷。

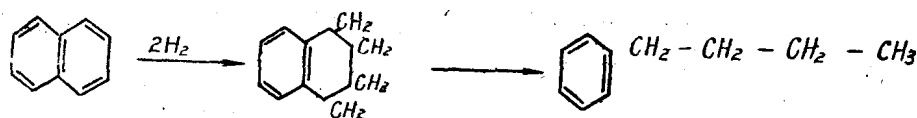
苯环上有烷基取代基存在时能影响芳香环的加氢速度。

研究结果表明，在450—500°C下，与烷烃不同，欲使芳香烃基本上加氢成相应的环烷烃，氢气分压必须高达200大气压以上；若温度降低，则所需的氢气分压也可降低。

从动力学的观点来看，芳香烃的加氢反应速度也远较烷烃的加氢反应速度为低。因此，必须采用很高的氢气压力及活泼的加氢催化剂。

研究稠环芳香烃的破坏加氢具有十分重要的意义，因为破坏加氢所用的高分子原料中往往含有大量稠环芳香烃。

在稠环芳香烃的加氢过程中，唯有苯的行为研究得比较充分，这与工业上制造四氢苯有关。稠环芳香烃的破坏加氢是分阶段进行的，起分解作用的主要是其加氢后的产物。例如萘加氢首先成四氢萘（在250°C以下及200大气压下用硫化钨作催化剂时），在400°C以上时，四氢萘中含四个次甲基的环发生裂环而变成正丁基苯，正丁基苯脱去甲基和乙基变成丙基苯和乙苯，乙苯在更高的温度下（480°C）变成甲苯和苯。



稠环芳香烃的加氢速度比苯要大好几倍，例如根据洛佐伏依的数据，稠环芳香烃被加氢到二、四和八氢化衍生物的速度要比苯大1.5~4.7倍；可是四氢和八氢衍生物进一步被加氢成十氢或过氢衍生物的速度就显著下降。由此也进一步证明了多环芳香烃的破坏加氢历程。

根据陆索伏伊氏的资料，以 $\text{Ni} + \text{Al}_2\text{O}_3$ 为催化剂，在 $140 \sim 230^\circ\text{C}$ 及 $35 \sim 70$ 大气压下，各族烃的相对加氢速度如下：

各族烃之相对加氢速度

表 7—2

| 烃类名称和反应方向                                                                                      | 相对加氢速度        |
|------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------|
| 1. 单环芳烃                                                                                        |               |
| 苯 → 环己烷                                                                                        | 1000          |
| 单烷基苯                                                                                           | 410~450       |
| 双烷基苯                                                                                           | 220~340       |
| 三烷基苯                                                                                           | 97~109        |
| 四烷基苯                                                                                           | 38~44         |
| 五烷基苯                                                                                           | 5             |
| 六烷基苯                                                                                           | 极小            |
| → 相应的环烷烃                                                                                       |               |
| 2. 无取代基之稠环芳烃                                                                                   |               |
| 生成双氢化物                                                                                         | 3260~4720     |
| 由双氢生成四氢化物                                                                                      | 3080~3610     |
| 由四氢生成八氢化物                                                                                      | 1470~1580     |
| 最后芳环之加氢生成全氢化物                                                                                  | 与相应之单环芳烃相似    |
| 3. 非稠环之多环芳烃                                                                                    |               |
| 联苯 → 二环己烷                                                                                      | 1020          |
| 二苯甲烷 → 二环己基甲烷                                                                                  | 480           |
| 三苯甲烷 → 三环己基甲烷                                                                                  | 51            |
| 4. 不饱和烃                                                                                        |               |
| 环己烯                                                                                            | 150000        |
| 甲基环己烯—3                                                                                        | 134000        |
| 甲基环己烯—1                                                                                        | 5100          |
| 环戊烯                                                                                            | 294000~470000 |
| $\alpha$ -己烯 $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2$ | 306000        |
| 苯乙烯 → 乙基苯                                                                                      | 900000        |

从以上数据可见：1) 不饱和烃之加氢速度在实验条件下远较芳香烃的加氢速度为高；2) 稠环加氢速度较单环芳香烃为高；3) 取代基的数目及其位置能影响加氢反应的速度。

以 $\text{MoS}_2$ 为催化剂，在 $380\sim 475^\circ\text{C}$ 下，分子中碳原子数相等或相近的烃的分解速度以其快慢次序排列如下：

正一烷烃 > 多环之烷烃 > 局部氧化了的稠环芳烃。

亦即分子中氢含量愈高的烃类的分解速度也愈大，在破坏加氢时芳香烃的分解约比相应的全氢化物慢10~20倍。

在上列条件下，环烃的分子量越大，分解速度也越大。芳香烃分子中增加一个环则反应加速5~10倍。环烷烃分子增加一个环时，分解速度提高16倍。

煤及高分子油料中往往含有大量稠环芳香烃，加速加氢反应对它们的分解是有利的，这就是在破坏加氢装置中要采用高氢压之原因之一。采用加氢及分解能力强的催化剂无疑地能降低温度和压力。

应强调指出，上述各族烃之分解速度的次序与催化剂的种类有很大关系，在改用其他催化剂时，分解难易的次序可以改变。

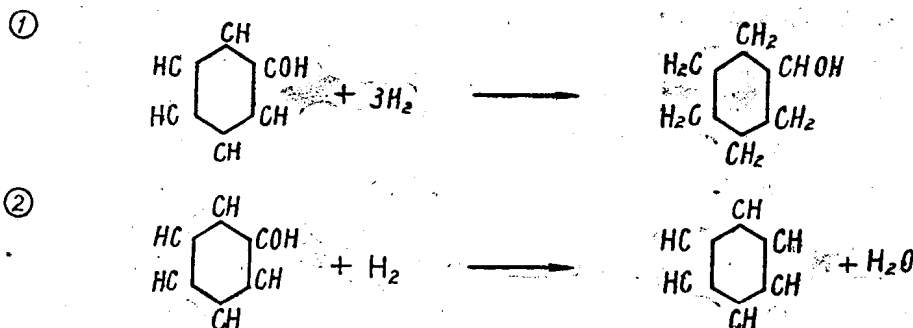
破坏加氢的原料是一个复杂的混合物，在反应系统中，它们彼此间可互有影响。同时，由于催化剂对不同类化合物的吸附能力不同，例如芳香烃较烷烃易被吸附，所以烷烃与芳香烃之混合物作原料时，先分解的不一定是烷烃而可能是芳香烃。

## 五、含氧化合物

加氢原料（如焦油）中含有大量含氧化合物，其中酚类含得最多，某些低温焦油中含酚达30%；此外，还含有其他含氧化合物（醛、酮、羧酸、酯、醇等），不过其数量少得多。

当没有催化剂时，甚至在氢压下，酚类加热到 $400\sim 450^\circ\text{C}$ 即有缩合反应而生成炭青质。在采用了活性催化剂后，缩合反应可以避免。酚类与氢发生的催化反应往两个方向进行：

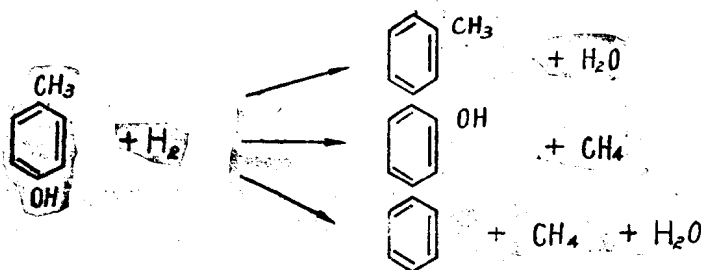
①芳香环的加氢（生成环己醇）；②接基还原（生成芳香烃）：



第一个反应很容易进行，例如在镍催化剂上，在 $150\sim 200^\circ\text{C}$ 时，酚即变成环己醇；而还原成苯则需要 $300^\circ\text{C}$ ，热力学计算表明还原成苯的反应在高温下是有利的。在硫化物催化剂（W、Mo、Co）上当 $400\sim 500^\circ\text{C}$ 时由酚、甲酚等可获得高产率的芳香烃，这反应是在低的氢压下进行的，提高氢压则进一步加氢成环己烷。

在  $\text{MoS}_2$  催化剂上进行破坏加氢时，萘酚变成四氢萘，后者进一步分解生成烷基苯。可以预料，在破坏加氢条件下，多环酚类之变化和稠环芳香烃一样，带有烷基的芳香环进行加氢，环随后断裂，再进一步加氢，以此类推。

带有侧链的高沸点酚类在氢的作用下，或者还原成相应的烃类或者断侧链而生成低沸点酚。以甲酚为例：



上述反应之方向取决于催化剂和过程的条件。在氯化钨及氯化铁和铅系催化剂存在下，低温焦油加氢时低级酚的产率可达30—40%。

在含氮化合物中，以酚类最难加氢，醇、酮、醛、酸类在氢压下和具有加氢能力的催化剂存在时，很容易生成相应的烃类。

某些含氮化物（如酚类）能使裂解加氢之催化剂中毒。

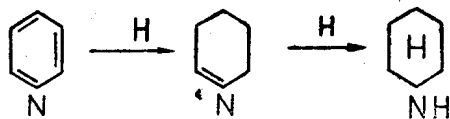
## 六、含氮化合物

某些页岩油中含有大量含氮化合物。许多学者认为含氮化合物是使含氮页岩油制品不稳定及易于着色的原因之一。

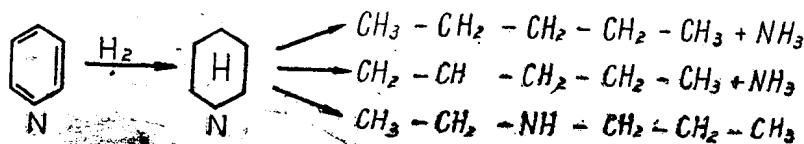
含氮化合物又是某些催化剂（如铂重整催化剂，裂解加氢催化剂，催化裂化催化剂等）的毒物。因此，对含氮化合物之研究具有重要意义。

含氮化合物有碱性、弱碱性及中性之分。页岩油中的碱性含氮化合物以叔胺类及吡啶碱为主，其他尚有喹啉族化合物，其弱碱性含氮化合物以吡咯族为主；中性含氮化合物则有氰化物等。

吡啶在被加热到高温时差不多保持不变，但在镍催化剂上， $150^\circ\text{C}$ 和50~100大气压氢压下，吡啶加氢生成氮化吡啶：



在较高的温度下吡啶进行破坏加氢而生成饱和烃，不饱和胺类和氨等。



含氮化合物分子中的芳香环对加氢作用的稳定性较高。例如在喹啉加氢时氢首先加到与氮原子的那个环(吡啶环)上,然后这个环再破裂。所以,在反应产物中含有芳香烃、氨和胺,却没有吡啶及其同系物。破坏加氢的温度愈高,中性烃之含量增加;但是有人在别的催化剂得出了相反的结果,即加氢的是苯环而非吡啶环。喹啉的同系物加氢时,因取代基位置的不同,加氢者可苯为环也可为吡啶环。

吡啶在常压及190°C下以镍剂加氢,氢化吡咯的产率只有25%,在高压下或以铂剂加氢,氢化吡咯的产率得以提高。

应该指出,氢化吡咯的碱性远较吡咯的碱性为强,例如四氢化吡咯的碱性与仲胺相似,能与与酸反应而生成相应的盐类。

呋唑甚为稳定,在破坏加氢条件下几乎不起作用,而对裂解加氢催化剂之中毒能力很大。因此一般工业上裂解加氢原料之干点不超过325°C,以保证原料中不含呋唑(呋唑之沸点351°C)。

呋唑之破坏加氢先通过加氢阶段;而后进行氢化衍生物的异构化和分解作用。

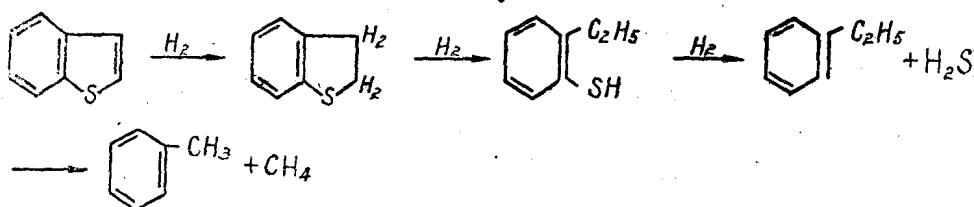
氰化物在镍催化剂上,在200~250°C下加氢,生成胺类化合物。由于胺类具有碱性,故可以用酸洗除去。

由上可知,页岩油中之碱性含氮化合物,在经加氢以后,或者转变为烃类和氨,或者转变成碱性较强的化合物,从而用酸洗除去之。

## 七、含硫化合物

含硫化合物在破坏加氢条件下之安定性最差,加氢时含硫化合物中之硫呈硫化氢的状态而脱出,这具有实际意义。在加氢精制时可以选择缓和的条件(低的氢压和温度)使硫化物除去而不影响其他烃类。例如根据那苗特金的数据,含硫10.6%的粗页岩汽油,在350°,80~90大气压的氢压下和10%的 $\text{MoS}_2$ 催化剂上经加氢精制后,精油中的硫含量降至零。

硫醇、硫醚、和二硫化物在230°C,30大气压和 $\text{MoS}_2$ 催化剂上能全部加氢转变成相应的烃和 $\text{H}_2\text{S}$ 。在温度较高时,环状含硫化合物也参加反应。和含氧及含氮化合物相似,也是含硫原子的环先加氢,然后氢化了的环再分解,如苯并噻吩之反应如下:



综上所述,可对各族烃类,和含氧、含氮以及含硫化合物的转化和加氢作如下的概括:

1. 凡有双键的化合物首先加氢,然后异构化和分解。
2.  $\text{C}-\text{S}$ ,  $\text{C}-\text{O}$ ,  $\text{C}-\text{N}$ 键比 $\text{C}-\text{C}$ 键为弱,因之容易发生氢解作用,生成 $\text{NH}_3$ 、 $\text{H}_2\text{S}$ 和水。
3. 六元环和杂环可进行异构化,生成五元环,并且也能分解去氢和异构化。

4. 对各种单体化合物的加氢、还原和分解反应速度的比较，有下列规律：

- (1) 各种双键的加氢速度有很大的不同，单环芳香烃的速度最慢，双环和稠环芳香烃的加氢速度比单环的要大好几倍，烯烃和环烯的双键比芳香烃的加氢速度大几十乃至几百倍。
- (2) 稠环芳香烃的加氢速度随加氢过程的加深而降低，芳香环的最后加氢是最慢的过程。
- (3) 屏蔽双键的加氢饱和要比不被屏蔽的双键慢很多。
- (4) 脂肪族键的分裂比其他族键要快，分子量愈大，异构化程度愈高，其速度也增大。
- (5) 芳香环烷烃的分解速度随分子的饱和程度的增加而增加。十四氢萘分裂最快，但仍比烷烃要慢。
- (6) 酚的同系物比苯酚的还原要慢些，而多环酚（如酚萘）比苯酚要快。



类型硫化物的加氢速度比苯酚快十多倍。一般来讲，硫化物比相应的氧化物还原得要快得多。

5. 各族单体化合物的反应方向及其反应速度取决于反应之条件及催化剂之性能。

混合物之加氢不能机械地搬用它们单独存在时之数据来断定反应方向及其相对反应速度。混合物之破坏加氢反应可视为一系列的平行——顺次反应。这些反应是高分子化合物的分解、加氢、异构化和破坏加氢。如氢压不足或催化剂活性不强或温度过高，则可发生脱氢、聚合和缩合等反应，甚至引起结焦。

## 第二章 氢气制造

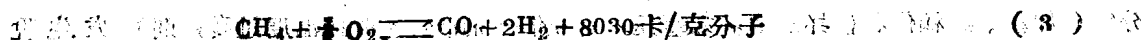
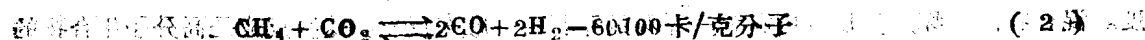
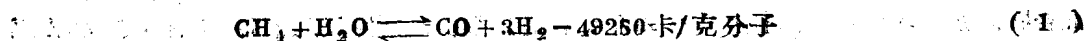
破坏加氢工厂中，氢气用量非常巨大，若以焦油为原料，每生产一吨汽油即需用氢1100—1600立方米，故在加氢工厂中，氢气的成本常高达50—80%。故制氢技术的好坏与否有很重要的意义。

工业上制造氢气的过程，常是先制取含CO及H<sub>2</sub>的气体，再将其中CO转化成氢；自固体燃料制取CO+H<sub>2</sub>气体的方法即水煤气制造方法，已在气化篇中讲过。现将自天然气制取CO+H<sub>2</sub>气（即CH<sub>4</sub>转化法）及水煤气转化法略述如下：

### 第一节 天然气转化法制原料气

甲烷转化时，CH<sub>4</sub>中的氢变成氢气，而碳则变成一氧化碳；因而首先得到含氢及一氧化碳的混合气体，由于所用转化剂不同可以获得各种H<sub>2</sub>/CO的气体。

燃气转化常用的转化剂有：水蒸汽、二氧化碳及氧三种。其转化反应如下：



#### 一、水汽及CO<sub>2</sub>转化法

以水汽为转化剂时，它是一个很强的吸热反应。所以进行这个转化反应时，应注意热的供应问题。反应(1)的平衡常数为：

$$K_1 = \frac{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2}^3}{P_{\text{CH}_4} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (7-1)$$

K<sub>1</sub>与温度的关系如下：

| 温度°C           | 500     | 600  | 700  | 800  | 900 | 1000 | 1100  | 1200  |
|----------------|---------|------|------|------|-----|------|-------|-------|
| K <sub>1</sub> | 0.00746 | 0.34 | 7.14 | 84.9 | 659 | 3650 | 16000 | 25300 |

由此可以看出，温度升高对CH<sub>4</sub>的转化是有利的；而且温度一定要大于700°C以上，转化反应才能进行得比较完全。事实上即使在使用催化剂时，反应温度仍然在700—900°C之间。

虽然在700—800°C时，自平衡上看来，CH<sub>4</sub>转化已可进行到很高的程度；但是反应速度太小，没有实际意义。如果要达到具有实用的反应速度，就必须在1200—1400°C。当然这样高温的操作，困难是十分多的。因此实际上常必须采用催化剂，以使得在700—900°C时（一般合金钢能耐受的溫度），即可达到有实际意义的反应速度。通常所用的催化剂主要是镍或钴，其中含有氧化镁或氧化铝，並以多孔耐火磚为载体。例如某一催化剂的组成为：25%Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，14%MgO，61%载体。催化剂使用前必须预先经过氢气还原。

由于镍剂或钴剂极易为含硫物所中毒，所以若原料气中含硫时，就必须要先予脱除。因

而一般 $\text{CH}_4$ 与水汽轉化的工艺流程图总是包括：气体的脫硫，热交换，供热等几个主要部分。茲举一工艺流程如下（图7—1）

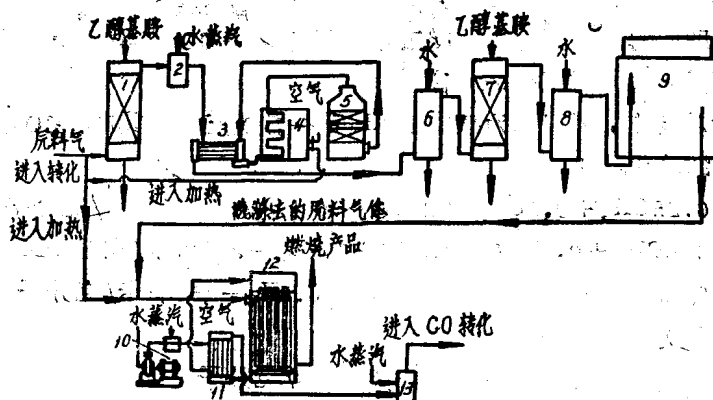


图7—1 燃气水汽轉化图

1, 7, 8—洗滌器；2, 13—混合器；3, 11—换热器；4—炉；5—鉄鉻氧石的有机硫淨化的反应器；6—冷却器；9—气罐；10—渦輪鼓风机；12—轉化炉。

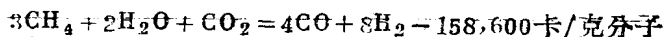
一般来讲，水蒸汽/天然气約为1.2/1，一般轉化后气体之組成大致为： $\text{CH}_4$ 1.8—2%， $\text{CO}_2$ 8—10%， $\text{CO}$ 12—16%， $\text{H}_2$ 74—76% $\text{N}_2$ 0.5%，每米<sup>3</sup>天然气約可得4.5—5米<sup>3</sup>的轉化气。

应用催化剂的水汽轉化法，是应用較广的一种工业方法，它可以得到較多的氫气。但是所用催化剂易为硫所中毒，並因轉化炉是間接高溫傳热，因而必須采用鉄鉻合金鋼管，同时傳热系数不大；这些都是本法的缺点。

另外一种采用水汽为轉化剂，仍用催化剂，但是不用昂貴的合金鋼管在高溫間接傳热，而是采用蓄热的方法間歇地生产。

本法的缺点在于操作是間歇的，而且燃烧用的气体也要經過脫硫。因而只适用于含硫很少的場合。

除了应用水汽为轉化剂外，还可以采用 $\text{CO}_2$ 为轉化剂，此法与以水汽为轉化剂的过程非常相似，一般也是采用高溫間接供热並应用催化剂。但是它的特点是所得气体中 $\text{H}_2/\text{CO} = 1/1$ （而以水汽轉化时，产得 $\text{H}_2/\text{CO} = 3/1$ ），因而可以直接制得 $\text{H}_2/\text{CO} = 1/1$ 的合成气，也可以同时应用 $\text{CO}_2$ 及 $\text{H}_2\text{O}$ 为气化剂，以制得 $\text{H}_2/\text{CO} = 2/1$ 的合成气，其反应如下：

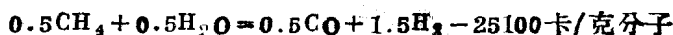
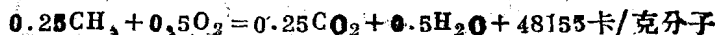


采用 $\text{CO}_2$ 为轉化剂的另外一个特点是 $\text{CO}_2$ 比水汽难得而且产物中含氫較少，虽然經過轉化后，也可得到同量的氫气，但是比本法所耗的水汽較多。这是因为 $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ 轉化时， $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ 常在1.2左右而 $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ 轉化时 $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}$ 之比常在7—8之間，所以理論上虽然把1分子 $\text{CH}_4$ 变成4分子 $\text{H}_2$ ，无论以 $\text{CO}_2$ 或 $\text{H}_2\text{O}$ 为轉化剂，都是應該消耗2分子的 $\text{H}_2\text{O}$ ，但实际上，以 $\text{CO}_2$ 为轉化剂时，若要制氫时，其耗水量几乎要多一倍。因此为了制氫，除非在原料中含有大量 $\text{CO}_2$ ，否則总是采用 $\text{H}_2\text{O}$ 为轉化剂。

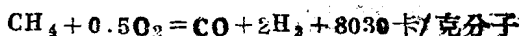
## 二、以氧为轉化剂的方法（即部分氧化法）

上述用 $\text{CO}_2$ 或 $\text{H}_2\text{O}$ 为轉化剂的方法，都是吸热較多的反应，因此在供热問題麻煩頗多。若以氧为轉化剂，則此轉化反应为放热反应  $\text{CH}_4 + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{CO} + 2\text{H}_2 + 8030 \text{卡/克分子}$ 。因而設備簡單，操作較易，也不需用合金鋼管。

部分氧化法的总反应，可以认为是由于 $\text{CH}_4$ 完全燃燒反应及其产物 $\text{CO}_2$ 及 $\text{H}_2\text{O}$ 与另外的 $\text{CH}_4$ 发生轉化反应的总和。即



比上三式之和即为



为了进行部分氧化反应，其轉化炉总是包括燃燒及轉化二部分。由轉化部分是否采用催化劑，因而又分催化轉化及热轉化二法。

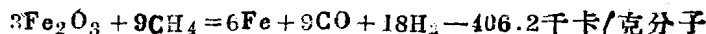
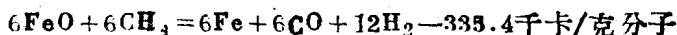
部分氧化热轉化时，当氧及 $\text{CH}_4$ 經部分燃燒至 $1200 \sim 1500^\circ\text{C}$ 时，即在此高溫下（ $1300^\circ\text{C}$ 左右）进行热轉化。此法由于在高溫轉化，因而耗氧較多，通常使用 $\text{O}_2/\text{CH}_4$ 約为 $0.7 \sim 0.85$ ，但是由于高溫反应，反应速度較快，故空速可达 $950 \sim 1900$ ，因此設備小而簡單。並且由于不用催化劑，因此可以不必严格的脫硫。此法並适于压力下操作，常在 $20 \sim 40$ 大气压下操作。但也指出，热轉化时，高溫火焰較难掌握，並且对設備、材料，及仪表等要求均較高。

部分氧化法，由于不用合金鋼管同时热轉化时可以減少脫硫設備，操作簡化，故有一定发展前途，但耗 $\text{O}_2$ 較多是应注意的关键問題之一。

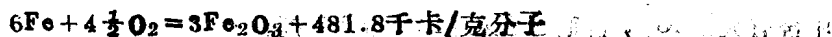
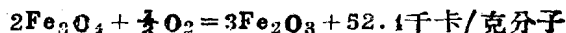
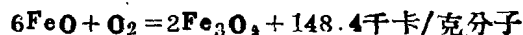
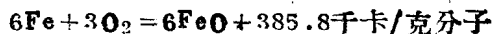
## 三、以氧化鉄作为氧載体的方法

上述 $\text{CO}_2$ 及 $\text{H}_2\text{O}$ 轉化法，都須采用合金鋼管及催化劑，而部分氧化法則又須消耗大量的氧氣。这两个缺点在本法都得到克服。本法的特点是以氧化鉄中之氧与 $\text{CH}_4$ 起轉化作用，生成 $\text{CO}$ 及 $\text{H}_2$ ，而氧化鉄則变成金属鉄。此后乃通入空气使金属鉄又变成氧化鉄。其反应可列式如下：

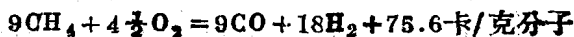
轉化反应时：



氧化反应时：



其总包反应为

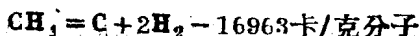


这个反应的总反应与 $\text{CH}_4$ 部分氧化相同，是个放热反应。因此没有供热的问题。也用空气代替了氧气，同时省却了合金钢管。这些都是本法的优点。但是这种方法唯一的缺点是操作间断和反应不易完全。通常即便在 $900^\circ\text{C}$ 的高温下操作，反应也不易完全，因此还需用一部催化剂层，以保证反应的完全。

这个方法，在氧气及合金钢管缺乏的时候，仍不失为一个切实可行的办法。

#### 四、甲烷直接分解法

$\text{CH}_4$ 在 $900^\circ\text{C}$ 以上，可以开始分解成 $\text{C}$ 及 $\text{H}_2$ 即



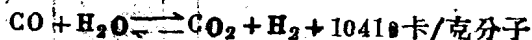
通常在蓄热室内，先将天然气与空气燃烧，使耐火填充达 $1200^\circ\text{C}$ 以上，然后通入天然气，则 $\text{CH}_4$ 即发生分解反应。此法主要是用于制造炭黑，当然也可同时得到副产氢气。

最后，应该指出，高分子烃类也可以进行上述各种类似 $\text{CH}_4$ 的转化反应，并且由于其稳定性较小，故反应更加容易。因为各种烃气中不可避免的都会含有或多或少的高分子烃类，所以他们也同时被转化。但是如果原料气中含有炔烃，就容易生成炭黑，因而缩短甲烷转化催化剂的寿命。这也是应该注意到的一点。

### 第二节 水煤气转化法制氢

一般水煤气中，主要成分为 $\text{H}_2$ 50%左右， $\text{CO}$ 40%左右。通常所谓水煤气转化制氢，系指将其中之 $\text{CO}$ 与水汽起转化作用生成 $\text{CO}_2$ 及 $\text{H}_2$ ；除去 $\text{CO}_2$ 后，即可得到较纯的氢气。所以凡是想从含 $\text{CO}$ 及 $\text{H}_2$ 的气体（如天然气转化后的气体）制取氢气，均可采用此法。

水煤气转化反应的方程式为



这是一个放热、可逆、体积不变的反应。通常是在固态催化剂存在下进行反应的。

此反应的平衡常为

$$K_p = \frac{P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{H}_2}}{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (7-2)$$

$K_p$ 与温度之关系如下：

| $t^\circ\text{C}$ | 400   | 450   | 500   | 550   | 600   | 700   | 800   | 1000 | 1200 |
|-------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|------|
| $1/K_p$           | 0.082 | 0.132 | 0.197 | 0.281 | 0.378 | 0.625 | 0.930 | 1.67 | 2.49 |

所以自热力学的平衡观点来看，欲使 $\text{CO}$ 转化完全，应该采用较低的反应温度。当然决定采用何种温度时，还应考虑到反应速度问题。工业上常采用催化剂，在 $500^\circ\text{C}$ 左右进行转化反应。

由上述热力学讨论中已知自平衡关系看来，应以采用较低的反应温度为宜。但自动力学的反应速度关系来看，反应速度常数 $k$ 与温度的关系如下：

$$k = A e^{-E/RT} = 27.5 \times 10^5 e^{-16500/RT} \text{ (对铁剂言)} \quad (7-5)$$

此时E为正数，因此温度升高，k是加大的。所以如何设法使得既对平衡有利又能保证一定的反应速度，就是一个非常重要的问题。这个问题通常是采用二段转化及使用催化剂这两个方法来解决的。

二段转化就是把转化反应分为两段来进行。第一段采用较高的反应温度，如550°C使大部分的CO都在较高的反应速度下进行转化反应。第一段转化后之混合物接着送往二段转化，第二段则采用较低的反应温度，如450°C，使自平衡关系上来使余下不多的CO，得到更完全的转化，虽然此时由于温度较低反应进行较慢，但是因为余下的CO已是极少一部分了（通常一段已转化80—90%）因此二段仍可在较高的处理能力下进行操作。

催化剂的采用，可以降低反应的活化能，因而可以在较低的反应温度下仍能得到相当高的反应速度，当然这就适当解决了上述的矛盾。水煤气转化反应常用铁系催化剂，其大致组成如下：

|     | $Fe_2O_3$ | $Cr_2O_3$ | $MgO$ |
|-----|-----------|-----------|-------|
| 第一种 | 92—95%    | — 8%      | 微量    |
| 第二种 | ≈50%      | ≈1%       | ≈40%  |

当使用铁剂，且反应温度为450—550°C时，空速可达300—400米<sup>3</sup>/米<sup>3</sup>·时。

转化反应的铁催化剂，对含硫化合物有可逆的中毒现象。即  $FeO + H_2S \rightleftharpoons FeS + H_2O$ 。虽然这种中毒是可逆的，并且也可以用加多水汽的方法来减少中毒，但是原料气中含  $H_2S < 250$ 毫克/米<sup>3</sup>时仍必须先脱除。正常操作时，催化剂寿命长达2年。

水煤气转化的工艺流程，主要是考虑如何充分利用热的问题，常包括反应器、换热器、热水塔、饱和塔、冷却塔等部分，水煤气转化流程图如图7—2所示。

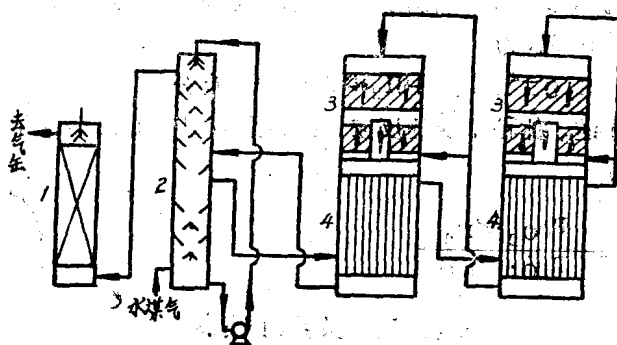


图7—2 水煤气转化流程图

1—冷却塔；2—热水饱和器；3—反应室；4—换热器。

转化后的气体  $CO_2$  增至40%以上，因此常将此气压缩至20大气压以上，以后用高压水洗去  $CO_2$ 。若此气系供高压加氢之用并嫌  $CO$  过高时，可在洗去  $CO_2$  后，继续压至125—325大气压，然后送入铜—氨洗塔洗去  $CO$ 。这样所得工业氢的大致组成为  $H_2 = 96.7\%$ ， $CO = 0.1\%$ ， $CO_2 = 0.1\%$ ， $CH_4 + N_2 = 3.1\%$ 。