

石油的合成

下 册

H·斯托奇等著



石油工业出版社

石 油 的 合 成

下 册

H. 斯托奇 N. 哥倫比克 R. 安特生著

刘馥英 葛培元等譯

曾奕昌 葛培元 刘馥英校訂

石 油 工 業 出 版 社

內 容 提 要

本下冊由三章組成，即：“用CO和H₂合成烴類的過程”“烴基合成和異構烴烴合成”和“用CO和H₂合成烴類的動力學和機理”。

下冊的內容是非常豐富的，參考資料也很多。如工藝過程一章詳細敘述了影響合成過程的各種因素；用固定床催化劑（經反應器壁散熱和以循環煤氣或循環油直接冷卻等方法）和流化催化劑合成的工藝過程及其比較；技術經濟指標的比較等。烴基合成和異構烴烴合成一章分別闡述了兩種合成的機理、催化劑、試驗方法、產品組成等。動力學與機理一章則由金屬碳化物的生成，氫化和熱分解諸問題談到CO與H₂合成烴類的動力學；作者還搜集了不少的研究反應機理的假設及試驗方法，並作了一些批判性的論證。

本書可供合成石油工作者及石油院校人造石油專業的師生參考。

參加翻譯的人員為：劉蓂英、劉丰烈、任道源、汪濟、沈壬癸、李樹楷、李承烈、吳至美、吳克濟、何世松、徐吉心、陳亞、葛培元。由劉蓂英、曾奕昌、葛培元校，因為沒有集體翻譯的經驗，缺點比較多，錯誤也所難免，請讀者指正。

H. STORCH

N GOLUMBIC R. ANDERSON

СИНТЕЗ УГЛЕВОДОРОДОВ ИЗ
ОКИСИ УГЛЕРОДА И ВОДОРОДА

根據蘇聯外文書籍出版社(ИНОИЗДАТ)

1954年莫斯科俄文版轉譯

統一書號：15037·662

石油的合成

下 冊

劉蓂英 葛培元等譯

曾奕昌 葛培元 劉蓂英校訂

石油工業出版社(地址：北京六鋪炕石油工業部內)

北京市書刊出版登記證出字第083號

石油工業出版社印刷廠印刷 新華書店發行

850×1168 $\frac{1}{2}$ 開本 * 印張8 $\frac{2}{3}$ * 209千字 * 印1—2,500冊

1959年3月北京第1版第1次印刷

定價：(10)1.40元

目 录

第四章 用一氧化碳和氢合成烃类的过程

第一节 合成的技术参数	1
第二节 固定床催化剂和经反应器壁散热的方法	16
第三节 在固定床催化剂上以循环煤气或 循环油直接冷却的方法	82
第四节 悬浮的粉状催化剂合成法	96
第五节 各种合成法的技术经济指标的比较	126
参考文献	130

第五章 烷基合成和异构烷烃合成

第一节 烷基合成	133
第二节 异构烷烃合成	146
参考文献	156

第六章 用一氧化碳和氢合成烃类的动力学和机理

第一节 碳化物和游离碳的生成和氢化	157
第二节 用 CO 和 H ₂ 合成烃类的产品组成	242
第三节 用 CO 和 H ₂ 合成碳氢化合物的反应机理	253
参考文献	280

第四章 用一氧化碳和氢合成烃类的过程

第一节、合成的技术参数

1. 温度和压力对合成的影响, 催化剂的寿命

以直链石蜡烃为主要产品的一氧化碳氢化反应是一个多相催化反应, 它需要特别制备的镍、钴、铁或钨催化剂和已净化到含硫量小于 0.2 克/100 米³ 的原料煤气。随着催化剂类型的不同和操作条件的变化, 在它们合成时还生成不同数量的带侧链的烷烃、芳香烃、链状醇类、醛类和酸类。

合成反应进行时, 要放出大量的热(每公斤液体产品为 4,000 仟卡), 最适宜的合成温度范围就镍或钴催化剂来说是 170~205°, 对铁催化剂而言为 200~325°, 而对钨催化剂则为 160~225°。

由于合成反应是高热效应的反应, 而适宜的反应温度范围又比较狭窄, 因此, 合成过程的工艺设计, 首先就是如何将反应热带走的问题。

镍催化剂不能在超过常压过多的压力下使用, 因为此时将因生成羰基镍而产生强烈的侵蚀作用。钴及铁催化剂可用于约 20 大气压下, 不致因生成羰基化合物而产生明显的侵蚀作用。钨催化剂在常压下活性很低, 只有在 100 大气压下, 才能达到其他催化剂在 1~20 大气压下的生产能力。上述这些催化剂在最适宜的反应温度和压力下都会生成相当数量的金属羰基化合物。皮契勒尔 [1] 认为这个事实对探讨反应的可能机理, 具有重要意义。

已经测得的在镍 [2] 和钴 [3] 催化剂上进行的合成反应速度的温度系数是每 10° 为 1.6—1.8。加压合成的反应速度用下列方程决定之:

$$\text{速度} = Ae^{-\Delta E/RT} p^n.$$

式中 A 及 R 为常数, e 为自然对数的底, ΔE 为活化能, T 为绝对温度, p 为合成气的分压。对钴剂来说, 如有相当浓度的反应产品存在时测定, n 接近于 0 [4], 而当采用高空速及低的一次转化率以保持反应产物浓度很低时, n 约为 0.5 [5]。用铁剂合成时, n 约为 1.0 [1]。钴剂及铁剂之活化能 ΔE 的数值, 约在 20~26 千卡之间。

钴 [6] 及铁 [7] 催化剂的寿命在 7~20 大气压下均较常压时为长。图 85 及图 86 提供了催化剂寿命随压力而改变的一些数据。图 85 指钴剂, 图 86 指铁剂。图 85 的压力为表压力, 而图 86 的压力则为绝对压力。

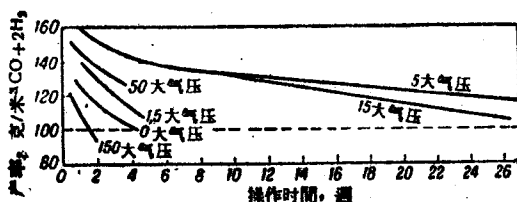


图 85 压力对产率与操作时间的影响

无论是钴剂或铁剂, 在常压下都可借週期性的溶剂抽提或一定間隔期中的氫处理而使它的寿命大大延長。使用这两种方法时, 由催化剂上可除去大量的 (佔催化剂重量的 20~100%) 石蜡及高沸点的含氧化合物。采用中压 (7~20 大气压) 时寿命的显著延長, 可能是由于在催化剂表面上形成了一層分子量較低的液体碳氫化合物膜。它們溶解了催化剂顆粒的孔隙間的石蜡和高沸点含氧化合物, 因此形成了連續的抽提作用, 从而恢复了催化剂的活性。在压力超过 30 大气压以上时, 催化剂的寿命就显著縮短了。这可能是由于羧絡合物的生成, 而产生了對催化剂表面的侵蝕。

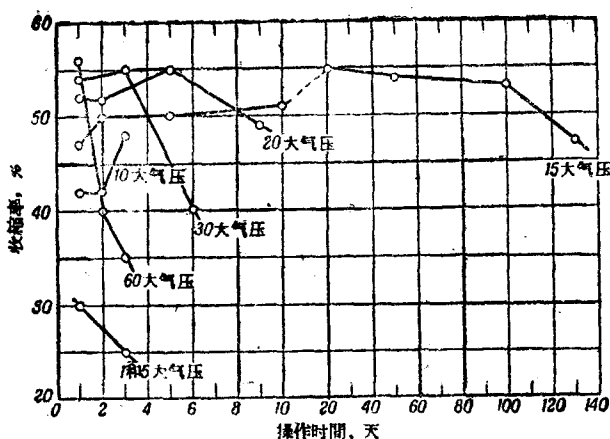
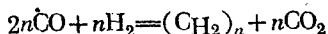


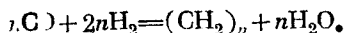
圖 86 压力对沉淀的鉄剂寿命的影响

原料气 $3\text{CO} + 2\text{H}_2$, 温度 235°

在圖 85 的曲線中反应温度不是固定不变的。在合成的过程中，催化剂的活性也逐渐下降。这样的下降可借昇高反应温度来挽回一部分。在 5~15 大气压的試驗中，虽經六个月的操作，反应温度从开始的 $175\sim 180^\circ$ 还未昇到 195° 。而在常压的試驗中，仅在操作 5 星期后，反应温度就从开始的 180° 上昇到 195° 。从圖 86 所示之鉄剂的收縮率，可估計 CO 的轉化率。已知 CO 及 H_2 的消耗比約为 1.5 到 1.0，則其中 88% 之 CO 按下式反应：



而其余的 12% 則按下式进行：



根据这些反应式可以算出，收縮率为 50% 时就相当于 CO 轉化率为 70%。

2. 各种压力下合成产品的組成

表 123 是費雪尔和皮契勒尔 [6] 得出的关于合成产品餾份組

成随压力而改变的数据。在压力超过常压后, 烃类总产量起初是随着增加的。后来, 从压力升高到约 15 大气压起, 开始下降。試驗中使用鈷-氧化鈷-硅藻土催化剂, 並經常保持原料气流速为每小时每克金屬鈷上通过 1 公升 (常压測定) 的 $2\text{H}_2 + 1\text{CO}$ 气体。表中数据是四星期操作的平均值。气体仅通过催化剂一次, 催化剂也未經再生。

各种压力下鈷剂合成产品的組成

表 123

压力, 大气压	产率, 克/米 ³ 原料气($2\text{H}_2 + 1\text{CO}$)				
	液态及固态烃类	石 蜡	重 油 沸点200°以上	汽 油 200°以下馏出	气态碳氢化合物 C_1-C_4
1.0	117	10	38	69	38
2.5	131	15	43	73	50
6.0	150	60	51	39	33
16.0	145	70	36	39	33
51.0	138	54	37	47	21
151.0	104	27	34	43	31

由于气体流速是固定的, 所以, 接触时间与压力成正比增加。碳氢化合物(表 123 的第二行加第六行)的总产率从 1 大气压的 155 克/米³, 增加到 2.5 大气压的 181 克/米³ 以及 6 大气压的 183 克/米³, 而当压力再行升高时, 产率又趋下降。按理論出油率为 208 克/米³, 故轉化为碳氢化合物的最高百分率约为 88%。在压力升到 16 大气压以上时, 产率急剧下降。这可能是由于羧絡化合物的生成, 使催化剂活性表面受侵蚀, 和强烈吸附含氧化化合物的原故。含氧化化合物的生成, 是随压力增長的。

圖 87 轉录的馬丁[8]的曲線, 也提供了类似的数据。該圖上指出在 10 大气压左右可得到一最高的 $\text{CO} + \text{H}_2$ 轉化率。表 123 的数据及圖 87 的曲線都不是恆温下的合成, 因为, 每一次試驗中, 温度都是調节在 175~200°間, 以获得最大的气体轉化为液体产

品的收率。

钴剂在 1 到 7 大气压下合成的产品的較詳細的性質已列在表 42 上（見上冊第三章），除了在表 123 已表明的石蜡产率随压力提高显著增加外，表 42 还指出在 7 大气压下合成的产品較 4 大气压者更为飽和。

表 124 和 125 提供了一些关于以钴-氧化鈦-氧化鎂-硅藻土 (100: 5: 7.5: 200) 的催化剂合成时液体产品的餾程随合成压力而改变的补充数据 [9, 10]。

表 124 的数据說明液体产品的分子量随操作压力的升高而增大。在表 125 中，对压力的影响有較詳細的数据。从这里可以看出：在压力为 3 大气压时，产品沸点在 320° 以

上的餾份的重量組成有显著增加，而且，CO 轉化为油的部份也增加了。这可能是由于在此压力下反应混合物的“露点”是在 190°。

用钴剂在不同压力下合成时，液体产品的餾份組成 表 124

操作压力 大气压	各温度下的餾出量，体积%				
	100°	150°	200°	250°	300°
5	22	33	51	62	73
7	15	28	41	53	64
10	14	26	38	49	61

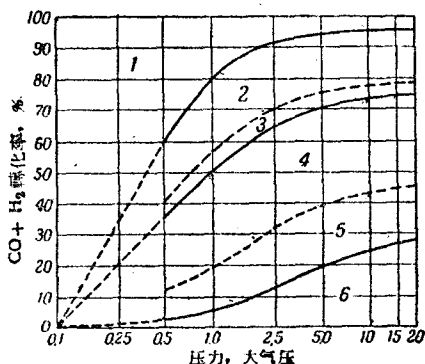


圖 87 压力对总产率及各
餾份产率的影响

1—未轉化的 $\text{CO} + 2\text{H}_2$ ； 2—气态产
品 $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$ ； 3— $\text{C}_3 + \text{C}_4$ ； 4—200°
以下餾份； 5—200—300°餾份； 6—
330°以上的石蜡。

压力对鈷-氧化鈷-氧化鎂-
(本表数据是以裝催化剂 5 公升的)

压力, 大气压	試驗 時間, 时	煤气的 空速, 时 ⁻¹	温度, °C	气体分析, 容积%								消耗比 H ₂ /CO	收 縮率, %
				气 体	CO	C _n H _m	CO ₂	H ₂	CH ₄	N ₂	n		
0.2	6	107	190.7	原 料	28.2	—	14.1	54.2	—	—	—	2.05	60
				尾 气	18.8	1.1	35.3	29.3	8.3	7.1	1.10		
1.0	3	111	190.7	原 料	27.9	—	13.8	54.4	—	—	—	2.12	55.5
				尾 气	20.3	1.1	31.0	32.2	8.5	6.8	1.07		
2.0	11	113	191.8	原 料	28.0	—	13.9	54.0	—	—	—	2.12	58.6
				尾 气	19.1	0.7	34.2	27.3	10.3	8.3	1.00		
3.0	11	111	187.3	原 料	28.2	—	13.7	54.2	—	—	—	2.13	58.5
				尾 气	20.5	0.2	34.2	29.8	7.8	7.3	1.00		
4.0	11	108	187.6	原 料	28.5	—	13.6	53.3	—	—	—	2.08	59.6
				尾 气	20.0	0.6	34.9	27.0	7.8	9.6	1.00		
5.0	18	189	187.5	原 料	28.3	—	13.9	53.5	—	—	—	2.09	58.8
				尾 气	20.4	0.4	34.3	38.9	7.3	8.6	1.00		
6.0	7	106	192	原 料	27.7	—	14.3	53.8	—	—	—	2.14	58.6
				尾 气	19.6	0.3	35.1	29.0	7.8	8.1	1.08		
7.0	8	110	196	原 料	27.7	—	14.3	53.9	—	—	—	2.11	58.7
				尾 气	18.9	0.2	35.4	28.6	8.7	8.1	1.11		

① 按不含惰性成份的 2 H₂+1 CO 煤气計。

硅藻土催化剂合成烃类的影响

表 125

套管反应器在中型試驗工場中取得)

CO 轉化							① 产 率, 克/米 ³	液体产品 在 15°C 时比重	各温度下馏出量重量%					
按全部 CO 計, %			按轉化的 CO 計, %						100°	200°	300°	320°	360°	320° 以上
总轉 化	成为 液体 油	成C ₁ —C ₄	成 CO ₂	成液 体油	成C ₁ —C ₄	成 CO ₂								
76.6	59.7	16.9	—	77.9	22.1	—	—	0.727	19.5	59.4	85.5	89.0	95.5	11.0
69.5	50.7	18.8	—	73.0	27.0	—	107	0.718	26.2	63.0	88.2	91.3	96.7	8.7
74.4	56.3	17.5	—	76.5	23.5	—	119	0.733	23.2	56.2	80.4	84.1	90.5	15.9
72.7	59.0	11.8	1.8	81.3	16.2	2.5	125	0.740	22.0	49.8	75.3	78.8	85.2	21.2
76.4	61.4	13.0	2.0	80.4	17.0	2.6	128	0.747	21.0	49.9	74.0	77.6	84.8	22.4
74.2	61.8	11.5	0.9	83.1	15.5	1.2	128	0.743	22.7	51.4	74.5	78.4	85.8	21.6
72.6	58.8	12.7	0.9	81.1	17.6	1.3	125	0.743	21.5	50.7	74.2	77.8	85.4	22.2
73.7	57.4	14.2	1.8	78.0	19.4	2.6	120	0.734	24.9	55.4	78.3	81.8	90.0	18.2

因此，在催化剂上就形成了一層由液态碳氢化合物構成的牢固的薄膜。这样的薄膜将会延長液体产物与催化剂的接触時間。从 3 大气压到 7 大气压間，CO 轉化率及产品馏份組成 都仅有 很少的改变。

在操作压力为 1 大气压温度为 230° 左右时，用鉄催化剂合成所得产品較用鈷剂者含有較多的石蜡，如产品中沸点在 320° 以上部份所佔重量組份就鈷剂而言是 11%，而就鉄剂而言，則为 20% [10, 11]。在操作压力为 10 大气压时，上述組份就鈷剂言是 30%，而就鉄剂言則为 60%（操作温度約为 230° ）[11, 12]。駱倫 [12] 曾發表操作压力对鉄剂合成产品馏份分佈的影响，但未註明催化剂組成及操作条件。据推测該催化剂可能系一种以銅、氧化鈣、碳酸鉀为助催化剂的沉淀催化剂。駱倫經常以 H_2 在 $300\sim 325^{\circ}$ 进行还原，並在 $230\sim 245^{\circ}$ 下合成。表 126 系轉录駱倫的数据。由于必須在轉化率相同时来比較，故上列数据中压力为 1 及 5 大气压者不应包括在內。仔細分析压力为 1、10、20 大气压时的数据，可以發現压力增加时，石蜡也隨之增加，而汽油及柴油产率則相应降低。汽油及柴油馏份中的烴經含量未随压力之昇高而有多少变动，不像鈷剂合成中随压力昇高而不飽和度下降。（参考上册表 42）。

用水煤气在沉淀鉄催化剂上合成时压力与
产品組成的关系

表 126

压 力 大气压	CO轉化率 %	C_6 以上烴类产率 克/米 ³ 原料煤气	液体产品組成，重量%			烴經含量，容量%	
			汽油	柴油	石蜡	汽油	柴油
1 .	95	90	57	24	19	68	41
3	75	98	32	30	38	64	48.
5	70	86	30	25	45	63	49
10	75	118	25	20	55	62	47
20	75	120	22	22	56	63	46

3. 原料气中含有氮、甲烷、二氧化碳及烯烃的影响

以氮气稀释的效应，最好用表 127 所示的哈尔和史密斯[13]的一些试验数据来说明。在 26~27 号试验中，原料气含有 35% 的 N_2 ，而 23~29 及 21~22 号试验所用煤气仅含 N_2 4%。从该表可看出，单独增加空间流速会使产率降低，例如试验 23~29 及 21~22 分别采用 935 及 131 的空速，它们的液体和固定烃类总产率各为 142 及 113 克/米³ $2H_2+1CO$ 。在相同的空速下，将原料气中 30% 的 $2H_2+1CO$ 换成 N_2 ，可使每米³ 的 $2H_2+1CO$ 得到较高的液、固体烃类产率（以试验 26~27 与 21~22 比较）。尽管 26~27 中以 N_2 稀释了，而产品的馏份组成在 26~27 与 21~22 中仍是很相似的，但在以低空速合成的 23~29 中，合成产品的馏份组成却与高空速合成者有显著的不同。

以氮稀释合成气的效应

表 127

试验编号	温度, °C	原料煤气组成容积%				煤气流速 公升 $2H_2+1CO$ / 克铂/时	原料煤气 空间流速, 时 ⁻¹	固体和液体 产品产率 克/米 ³ 煤气		产品馏份组成, 重量%			
		CO ₂	CO	H ₂	N ₂			原料 煤气	$2H_2+1CO$	150° 以下	150~ 200°	200~ 300°	300° 以上
23~29	192.5	2.5	31.5	62.0	4.0	1.0	93.5	138	142	24.6	12.8	22.6	40.0
26~27	193	3.1	20.0	41.8	35.1	1.0	138	112	120	36.7	14.8	21.2	27.3
21~22	192	2.5	31.5	62.0	4.0	1.40	131	106	113	33.3	14.8	28.8	23.1

(以 $100Co:6ThO_2:3MgO:250$ 硅藻土的催化剂 100 毫升, 含铂 9.35 克, 在 10 大气压下操作的实验室数据)。

斯托奇及其同事[14]也曾进行以 N_2 稀释合成气的研究，得到虽不甚精确但却相似的结果。表 128 内最后一行，是“校正后的”每米³ $2H_2+1CO$ 所生成的液体加固体产品的产率（克数）。

它是从相邻的一行换算得来的。换算的基础是假定空速在90~135之間时每米³的产率与空速成反比。煤气含 N₂ 1%时的平均“校正后的”产率为 88, 16.3%时为 109, 28.6%时为 163 克/米³。“校正后的”产率仅为—近似数值。在煤气含 N₂ 28.6%的試驗中, H₂ 与 CO 的比值較低, 因此就不可能得到上述試驗的精确比較。表 128 中, 無論是“校正”或“未校正”的数据都与表 127 所列有相同的傾向。在相同空速下, 將煤气中 16~30%的合成气用 N₂ 代替, 可使烃类的液体与固体产率显著地增加。但在相同的进口煤气空間流速下, 由于惰性气体含量的增加, 在單位体积催化剂上每小时轉化的一氧化碳体积減少了。

以氫稀釋合成煤气的效率

表 128

(以 100 Co: 6 ThO₂: 12 MgO: 200“Hyflo-Supel-Gel”硅藻土催化剂

在 1 大气压下操作的實驗室数据)

試驗 編号	溫度 °C	原料煤气組成容积%				空間流速 时 ⁻¹	液体及固体烃类产率克/米 ³		
		CH ₄	CO	H ₂	N ₂		原料气	2 H ₂ +1 CO	2 H ₂ +1 CO “校正值”①
69	193	0.3	30.0	68.7	1.0	102	89.2	90.4	92.3
70	188	0.3	30.0	68.7	1.0	80	108	109	87.2
71	185	0.3	30.0	68.7	1.0	83	93.3	95	78.8
71	193	0.3	30.0	68.7	1.0	84	109	110	92.4
69	186	1.3	24.2	58.2	16.3	94	89.6	107	100.6
69	193	1.3	24.2	58.2	16.3	91	106	127	115.6
69	193	0.2	27.8	57.2	16.3	94	98.8	118	111.0
70	187	0.1	26.7	44.4	28.8	129	112.8	158	204.0
70	188	0.1	26.7	44.4	28.8	129	75.8	105	135.4
70	193	0.1	26.7	44.4	28.8	133	87.8	123	163.5
70	196	0.1	26.7	44.4	28.8	130	84.9	119	154.6

① (克数/公尺³ 2 H₂+1 CO) · $\frac{\text{空間流速}}{100}$ 。

在相同的进口煤气空間流速下, 由于惰性气体含量增加而导

致的催化剂生产率下降，从表 129 最后两行的数据中也可看出。该表内的数据是 1941 年从鲁尔化学公司 [15] 的一个中型试验工厂操作得出的。

比较表 129 前三项的油产率，可以看出进口气中惰性气体含量为 21.2, 41.6 及 50.8% 时，每公尺³ $\text{CO} + \text{H}_2$ 的产率分别为 90.5, 107.5 及 115.4 克。这些数据指出，从表 127 及 128 得到的在相同空间流速下按不含惰性成份计算的每米³ $\text{CO} + \text{H}_2$ 的产率，不论以氮取代合成气或以惰性气体的混合物——氮，二氧化碳及甲烷取代合成气，都是昇高的。不过，这样提高每米³ $\text{CO} + \text{H}_2$ 的油产率尚不足以抵偿，这时单位时间内通过单位体积催化剂上减少的 $\text{CO} + \text{H}_2$ 的体积。比较表 129 前三项的最后两行就可以看出催化剂的生产率随合成气内惰性气体含量的增加而降低。表 129 其余五项的数据指出：在惰性气体含量为 40~50% 时。每米³ $\text{CO} + 2\text{H}_2$ 的油产率(克/米³ $\text{CO} + \text{H}_2$)一般均大于第三项所列惰性气体含量为 20% 者。与此相反，催化剂的生产率在惰性气含量多时就降低了。

用分馏使所得的数据指出 [15, 16] 在相同的入口气空间流速下，以 CO_2 或 CO_2 及 N_2 的混合物取代煤气中的 $1\text{CO} + 2\text{H}_2$ 时，产品的馏份组成仍然不变。(同样参考表 127)

原料气中每 100 体积的 $\text{CO} + 2\text{H}_2$ 生成的甲烷体积数，在操作时间为 13~51、52~67 及 71~80 日之间时，依为各为 2.35, 2.78 及 2.46 (表 129)。由于原料气中相应的甲烷浓度为 6.9、4.2 及 0.4%，随原料气中甲烷含量的增加，甲烷生成量略有增加。这个结论与最近克莱克斯福 [17] 以及帕雷脱和他的同事 [18] 所得出的结果相矛盾。克莱克斯福特 [17] 的数据指出，当原料气中含有 50% 以内的甲烷时，在钴催化剂上他们将参与 CO 与 H_2 的合成反应。帕雷脱 [18] 的数据指出甲烷含量高达合成气的 90% 和使用特殊催化剂，是使甲烷参与反应的必要条件。这两个试

惰性气体 (氦、CO₂和CH₄) 对合成的影响(用Co-ThO₂-MgO-硅藻土催化剂
表 129
(在使用206公升催化剂的中型工厂中大气压下操作)

精容 性成 份, 佔原料气	操 作 时 间, 天	空 間 流 速, 时 ⁻¹	温 度, °C	气 体 种 类	气体分析, 容积%						收 缩 率, %	消 耗 比, H ₂ :CO	转化率, %		液 体 产 品 率, 磅/米 ³	液 体 产 品 率, 磅/米 ³	空 間 流 速, 时 ⁻¹	空 間 流 速, 时 ⁻¹	生 产 率, 公升/公升催化剂/时		
					CO ₂	Cn H _m	CO	H ₂	CH ₄	N ₂			CO	CO + 2H ₂						CO + 2H ₂	CO + 2H ₂
50.8	13—51	99	174.5	原料气 出口气	28.0 42.5	0.3 0.2	17.0 8.5	32.2 9.2	6.9 2.3	15.5 6.3	2.0 6.6	6.5 7.3	2.7 1.0	79.6 51.6	115.4 448.7	34.6					
41.6	52—67	101	176.5	原料气 出口气	23.6 37.1	0.1 0.2	19.8 11.5	28.6 19.4	4.2 9.1	14.2 22.6	9.2 11.6	2.6 6.7	4.6 7.4	80.1 151.5	107.5 559.0	39.8					
21.2	71—80	99	176.5	原料气 出口气	13.6 24.2	0.2 0.2	26.1 20.7	32.7 16.9	0.4 4.3	7.2 13.5	4.5 7.2	1.6 2.0	0.6 0.6	47.5 84.7	5.9 78.0	47.1					
40.4	93—100	97	179	原料气 出口气	19.3 31.6	0.2 0.2	19.9 11.7	39.7 19.5	4.1 9.7	16.8 27.2	9.6 13.6	3.7 6.2	1.4 3.7	44.9 371.4	96.7 757.7	39.4					
40.0	101—125	78	179	原料气 出口气	18.1 30.8	0.2 0.2	20.6 10.6	39.4 17.5	5.1 11.9	16.9 28.9	4.1 9.4	2.2 3.7	0.8 2.4	69.3 101.0	45.6	33.6					
40.6	{ 128—143 } { 175—188 }	81	182	原料气 出口气	20.1 36.2	0.1 0.2	19.7 8.8	39.7 15.9	4.5 11.0	15.9 27.8	6.2 13.6	2.9 7.4	3.4 8.1	48.3 116.0	48.3	36.9					
50.3	144—174	97	182	原料气 出口气	26.3 39.5	0.2 0.1	16.6 14.4	33.1 14.0	5.5 12.7	18.2 34.0	7.7 13.4	0.2 0.2	1.4 6.5	77.1 275.4	147.9	33.2					
50.0	189—205	100	188.5	原料气 出口气	26.2 40.2	0.1 0.1	16.9 13.5	33.1 10.5	5.5 12.7	18.2 35.3	7.3 12.6	0.7 3.2	77.1 869.3	44.4 100.5	50.0	35.9					

驗都还需要重复与核对並应注意气体分析的准确度和物料平衡。

从“魯尔化学公司”工業生产条件的合成时所得到的关于甲烷生成量数据，分別列于表 130 及表 131 中。表 130 [19]是在 1 大气压下的操作数据；表 131 [20]是在 7 大气压下的操作数据。以佔各段轉化了的 CO 的百分数計算的甲烷生成量，随原料气中所含甲烷的增加而略有增加，这与表 129 所列者相符合。但以入口原料气中每米³ CO + 2H₂ 所生成甲烷的克数来看，在二段及三段就显著下降。在上述数据中，沒有看出甲烷参与反应的现象。

以Co-ThO₂-MgO-硅藻土催化剂在 1 大气压 表 130
进行工業規模的兩段合成中甲烷的生成
(魯尔化学公司1943年1年的平均数据)

	原料煤气中甲烷含量 容积%	原料煤气中 CO 轉 化为CH ₄ 之%,容积 %,	CH ₄ 产率, 克/米 ³ 原 料煤气中的CO+2H ₂
第一 段	4.9	15.1	15.1
第二 段	15.3	16.4	6.5

以Co-ThO₂-MgO-硅藻土催化剂在 1 大气压 表 131
进行工業規模的三段合成中的甲烷生成
(“魯尔化学公司”自 1943 年11月至1944年2月的平均值)

	段		
	I	II	III
温度, °C	198.9	196.4	196.4
进入該段的气体中CH ₄ 含量, 容积%	0.4	4.2	9.2
进入該段气体中CO轉化为CH ₄ 部份, 容积%	11.9	13.2	17.9
CH ₄ 产率, 克/米 ³ 总入口气体中所含CO+2H ₂	13.8	5.4	2.0