

高等学校教学用书

人造石油工学

下册

北京石油学院人造石油教研室编



中国工业出版社

本下册包括四章，即：由水煤气合成石油；破坏加氢；人造石油之加工；人造石油厂含酚污水的处理。

每一章对相应的内容从理论起到生产流程，生产的产品止都作了详细的阐述，对每一种方法都指出了优缺点，书内除谈及国外的有关人造石油工业的情况外，特别叙述了我国的人造石油工业的情况，许多数据亦取自我国的工厂实际操作中。

本书是石油学院人造石油专业的教材，亦可供中等石油学校人造石油专业的师生作参考。本书也是各地从事人造石油工业的同志们的进修材料及工作中的参考资料。

人 造 石 油 工 学 下 册

北京石油学院人造石油教研室编

(按照石油工业出版社标准印)

中国工业出版社出版 (北京生编部内13号)

(北京市书刊出版业营业登记证出字第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85 $\frac{1}{2}$ ×1163 $\frac{1}{2}$ /32·印张122 $\frac{1}{2}$ /32·字数203,000

1959年1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0001—1530·定价(10)1.30元

统一书号: 15165·131(石油—40)

目 录

第六章 由水煤气合成石油

第一节 概說	1
第二节 合成反应的基本理論	2
第三节 合成所用的催化剂	14
第四节 合成石油的工艺过程	49
第五节 其他有关的合成方法	88

第七章 破坏加氢

第一节 概說	95
第二节 單体化合物的破坏加氢	98
第三节 破坏加氢的催化剂	117
第四节 煤炭的液相加氢	120
第五节 重質油料悬浮床液相加氢	163
第六节 汽相裂化加氢	177
第七节 高效率固定床破坏加氢	185
第八节 加氢精制	191
第九节 降低破坏加氢压力的途徑	213
第十节 破坏加氢的气体	220

第八章 人造石油的加工

第一节 人造石油及其馏分的化学組成和物理性質	221
第二节 焦油加工前的預处理	263
第三节 人造石油的蒸馏	271
第四节 热破坏加工	286
第五节 催化加工	308
第六节 人造石油产品的精制	311
第七节 人造石油的化学利用	330
第八节 人造石油的加工途徑	353

第九章 人造石油厂含酚污水的处理

第一节 含酚污水的来源、组成及危害性	366
第二节 含酚污水的加工和净化	369

第六章 由水煤气合成石油

第一节 概 說

随着催化剂研究的发展，一氧化碳加氢反应的应用得到了日益的增涨。1902年沙巴梯发现在镍催化剂上，可以使CO与H₂合成CH₄；1908年奥尔洛夫发现用沉淀于焦炭上的镍钨催化剂可以将CO与H₂合成为乙烯，这样就开始了由CO及H₂合成C-C键的可能性。1913年德国开始在钴钨剂上由CO与H₂合成了液体产品，大部分是含氧化合物，这就是合成甲醇的前奏。1923年费雪及托屋畢叙在铁系催化剂上由CO与H₂合成出含油較多的产品，这就是合成石油工业的起始；直到1933年才开始找到CO-ThO₂-MgO-硅藻土催化剂，合成石油工业才开始发展起来。

研究工作指出，改变H₂/CO、操作压力，反应温度以及催化剂组成，就可以得到不同的产物如表6-1所示，自CH₄至石蜡，

表6-1

合 成 产 物	催 化 剂	温 度, °C	压力, 大气压	气体成分 CO:H ₂	
碳氢化合物	甲 烷	Co 或 Ni	230-320	常 压	1:3
	合成液体燃料 (烷, 烯)	Co, Ni 或 Fe	170-360	0-30	1:2 或 1:1
	高熔点石蜡	Ru	180-200	100-150	1:2
	芳香烃与环烷烃	Cr ₂ O ₃ , MoO ₃ , ThO ₂	475-500	50	1:1
	異丁烷, 異戊烷	ThO ₂ , Al ₂ O ₃	420-450	300	1:1
碳氢化合物 (醇, 醛, 酮, 酸, 等 的复杂混合物)	甲 醇	ZnO, Cr ₂ O ₃	250-390°	100-300	1:2
	高 級 醇	ZnO, Cr ₂ O ₃ + KOH	250-425	>100	1:1
	合 成 醇	Fe (+KOH)	400-450°	100-150	1:1.5至1.2

以及各种含氧化合物。

合成石油工业发展的初期主要以得到汽油为主，而二次大战后则相当着重于合成蜡。对我国来说合成轻质油品仍然是一个重要的任务，当然附带得到蜡或化学产品也是很有利的。

合成石油既是以水煤气为合成的原料，因此合成厂总是包括合成气的制造，气体净化，合成以及产品加工等部分。从经济上来看，造气及其净化要佔生产成本的60—80%，而造气的价格主要决定于固体燃料的价格，因此，合成石油工业能否得到发展，是与油品价格与煤的价格的比例有很大关系，一般讲来，如果油价比煤价高十倍以上，合成石油是可能合算的，我国迫切需要大量石油，而且煤贱油贵，因此发展合成石油是大有可为的。在煤价较高的国家里，也可以以生产多种产品为主来提高产品价格而使合成工业在经济上也是有利的。

目前工业上采用的合成石油方法，主要是常压钴剂合成及中压钴剂合成。只有极个别的采用中压铁剂合成。无论从操作方便、成本低廉以及产品性质来看，铁剂合成都是比较先进的，但是由于铁剂合成尚未脱离研究发展的阶段，所以世界各国都竞相从事此项研究。我国自解放后即从事铁剂的研究，在党的领导和研究人员的努力下已得到了极为良好的结果，达到了191克/米³ (CO+H₂)，目前正在进行工业型的扩大试验。

我国的常压钴剂合成厂，在党的领导和全体职工的努力下，迅速的得到恢复和发展，出油率已达到世界水平，而在钴剂制造方面则作出了极重要的贡献（钴硅复合物的形成及影响），对于生产控制作用很大。在产品的冷凝回收以及催化剂的再生方面，也都创造了先进经验。

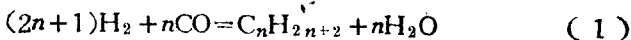
由水煤气合成石油的原料限制较小，而产品质量则较高并且规模可大可小，因此在天然石油与人造石油同时并举、大中小型相结合、燃料要综合利用等方针指导下，合成石油的发展是毫无疑问的。

还应指出合成石油常常是人造石油联合企业中的一个主要部分，烟煤干馏后的半焦用作制造水煤气的原料，水煤气则用于合成石油以及制造氢气供作焦油加氢之用。这种联合企业将是我国发展合成石油的主要方向。当然用无烟煤为合成石油的原料也会得到适当的发展。

第二节 合成反应的基本理论

(一) 合成反应的热力学基础

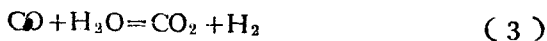
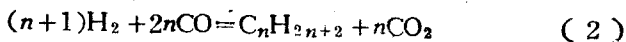
合成石油是指由两个简单的分子(H_2 及 CO)合成为烃类及部分含氧化合物的化学反应过程，究竟由 CO 及 H_2 在什么条件下，理论上可以合成那些产物，不能合成那些产物，以及合成某产物的热效应如何，这些问题都应自热力学分析得到解决。



反应(1)的 ΔF° 与温度之关系如图6—1所示。由图6—1可知

$\frac{\Delta F^\circ(1)}{n}$ 随温度之升高而加大，且 n 增大时， $\frac{\Delta F^\circ(1)}{n}$ 亦渐变大，

但 $n=20$ 时变化就较少了。这说明温度低对反应(1)的平衡是有利的。也说明合成低分子烃的可能性要比合成高分子烃的可能性大得多。由图更可看出生成 CH_4 之可能性是远比生成高烃中之 CH_2 的可能性为大。



反应(2)可看作为反应(1)与反应(3)之和，即 $(2) = (1) + n(3)$ ，故 $\Delta F^\circ(2) = \Delta F^\circ(1) + n\Delta F^\circ(3)$ ，而由图6-1可知在 $800^\circ C$ 以

下 $\Delta F_{(3)}^{\circ}$ 均为负值，故反应(2)之可能性要比反应(1)来得大。

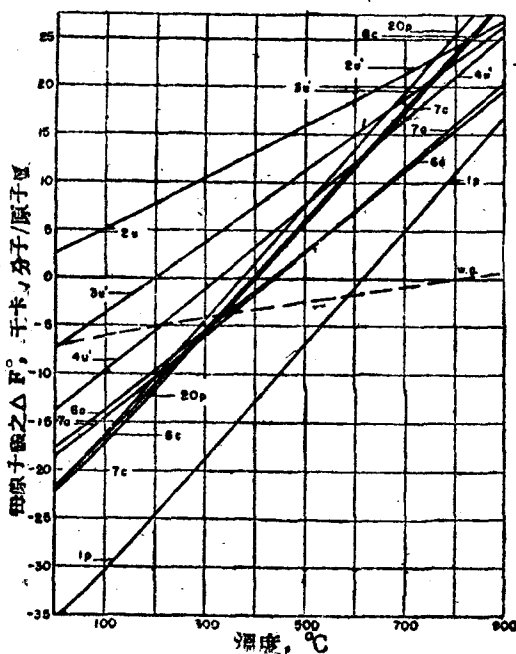
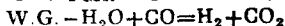


圖 6-1 $F_{(1)}^{\circ}$ 与温度之关系

c—自由碳；1p—甲烷；2p—乙烷；3p—丙烷；6p—正己烷；

10p—正癸烷；20p—正二十烷。



由 CO 与 H_2 生成烯及其他烃类的反应由圖 6-2 及圖 6-3 可以用与上述类似方法来讨论。其对温度的影响是一致的。

有了 ΔF° ，由 $-\Delta F^{\circ} = R T \ln K_p$ 可以求得平衡常数 K_p 。当 $K_p = 1$ 时，可认为是合成所允许之最高温度，但是应该注意到合成时反应物体积是缩小的，故压力升高对 K_N 是有利的，因为

$$K_{p(1)} = \frac{p_{C_nH_{2n+2}} \cdot p_{H_2O}^n}{p_{H_2}^{2n+1} \cdot p_{CO}^n} = \frac{N_{C_nH_{2n+2}} \cdot N_{H_2O}^n}{N_{H_2}^{2n+1} \cdot N_{CO}^n} p^{-2n} = K_{N(1)} \cdot p^{-2n}$$

亦即

$$K_{N(1)} = K_{p(1)} p^{2n}$$

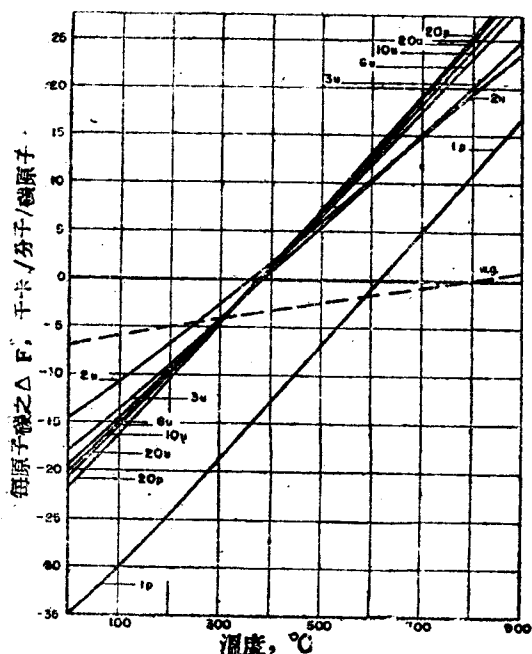
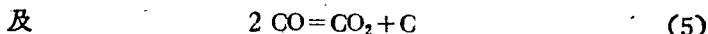


圖 6-2 由 $\text{CO} + \text{H}_2$ 生成烯及水的 ΔF° 与 温度之关系

1 p-甲烷; 2u-乙烯;
3u-丙烯; 6u-乙炔-1;
10u-癸烯-1; 20u-二十烯-1; 20p-正二十烷;
 $\text{W.G.} - \text{H}_2\text{O} + \text{CO} = \text{H}_2 + \text{CO}_2$

故压力升高, 有利于理论的平衡转化率。由此可见由一氧化碳与氢合成烃类的反应, 理论上讲, 应该采用较高的压力和不过高的温度; 而且对合成某一产物而言, 反应温度不应大于 $K_p=1$ 的温度。

合成过程中碳的生成是极不利的, 关于生碳的可能反应有:



但反应(5)可视为是反应(4)与反应(3)的总和, 即 $\Delta F_{(5)}^\circ = \Delta F_{(4)}^\circ + \Delta F_{(3)}^\circ$ 而 $\Delta F_{(3)}^\circ$ 在 800°C 以下均为负值, 因此 $\Delta F_{(5)}^\circ < \Delta F_{(4)}^\circ$, 所以按反应(5)生碳的可能性要比按反应(4)的可能性来得大; 这就指出了降低 CO 的浓度是有利于减少碳的生成的。

由热力学分析可知, 生成烷烃的可能性最大, 其次为单烯烃,

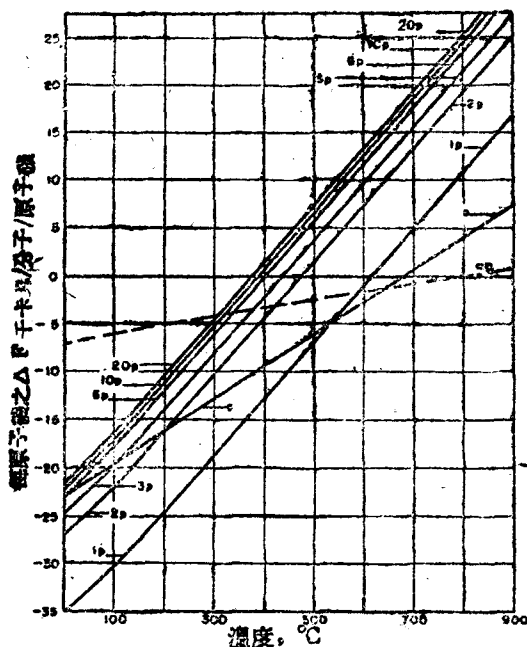


圖 6-3 由 CO 与 H_2 生成其他烴类及水的 ΔF° 与溫度之关系

1p-甲烷; 2u'-乙炔;
3u'-甲基乙炔; 4u'-1,
3-丁二烯; 6a-苯; 7a-
甲苯; 6c-环己烷; 7c-
甲基环己烷; 20p-正二
十烷;
 $W.G. - H_2O + CO = H_2 + CO_2$

环烷烴及芳香烴; 生成炔类是不可能的。單自反应本身而言反应的壓力是越高越好。而反应的溫度則应不超过 $500^\circ C$ 。

关于由 CO 与 H_2 合成烴类的反应热, 由圖 6-4 可以看出:

1. $\Delta H_{(2)} = \Delta H_{(1)} + n\Delta H_{(3)}$, $\Delta H_{(3)}$ 常为負值, 故 $\Delta H_{(2)} < \Delta H_{(1)}$, 即按反应 (2) 生烴的放出的热量要比按反应 (1) 生烴时放出的热量来得大。

2. $\frac{\Delta H}{n}$ 对生成烷烴时, n 越大, $\frac{\Delta H}{n}$ 越大, 即生成烷烴的分子越大时, 对每个碳原子言其放热是越小的。而当生成烯烴时, 其情况正好相反。但当烯及烷的分子量越大时, 其 $\frac{\Delta H}{n}$ 就愈接近一致。这实际上說明生成烷时所以放热較多主要是由于由烯加氢成烷时放热是較多的。应该注意的是合成 CH_4 的反应热

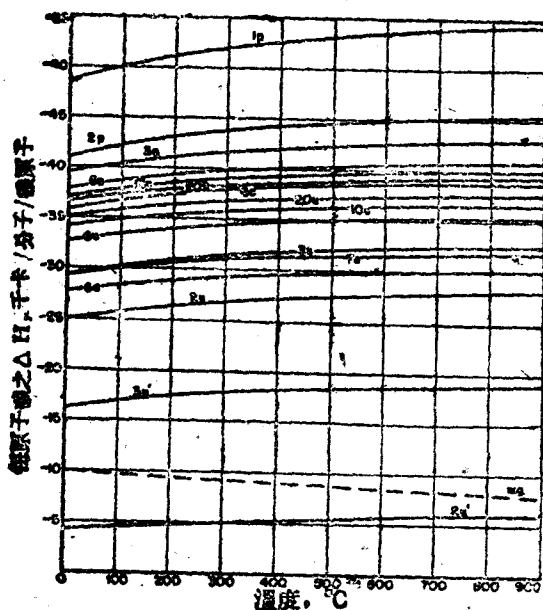
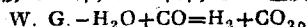


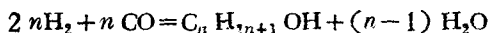
圖 6-4 由 CO 与 H₂ 合成烴的生成热

1p—甲烷; 2p—乙烷; 3p—丙烷; 6p—正己烷; 10p—正癸烷; 20p—正
二十烷; 2u—乙烯; 3u—丙烯; 6u—己烯-1; 10u—癸烯-1; 20u—二
十烯-1; 6c—环己烯; 6a—苯; 7a—甲苯; 2u'—乙炔; 3u'—甲基乙炔;



是最大的, 而 CH₄ 又不是我們的目的产物, 故控制 CH₄ 的生成是非常重要的。

关于由 CO 与 H₂ 合成醇的問題, 其 ΔF° 与 温度之关系如图 6-5 所示。圖 6-5 生成醇之反应是假设按



进行。由圖可以看出在合成条件下 (200—300°C 之間) $\Delta F^\circ_{CH_3OH}$ 是正值, $\Delta F^\circ_{C_2H_5OH}$ $\Delta F^\circ_{C_3H_7OH}$ 等都是負值, 說明合成条件下生成 CH₃OH 是不利的, 而生成 C₂H₅OH 及 C₃H₇OH 則是很可能的, 而

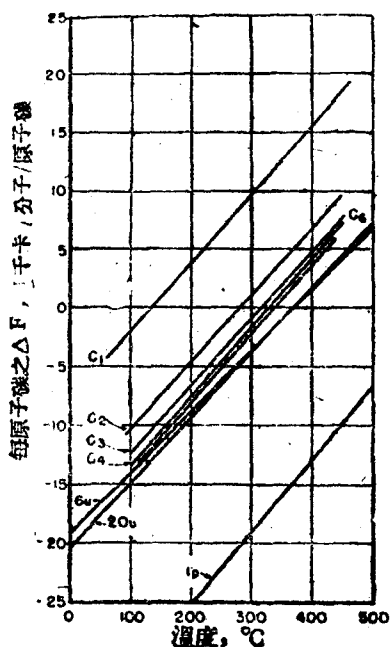


圖 6-5 由CO 与 H_2 生成醇类及水的 ΔF° 与温度之关系

1p-甲烷; 6u-己烯; -1;
20u-二十烯-1; C₁-甲醇;
C₂-乙醇; C₃-丙醇-1;
C₄-丁醇-1; C₆-己醇-1

且是生成大分子醇的可能性更大。当然在压力之下; 反应生成 CH_3OH 则是很可能的。至于醇去水为烯



按照热力学是有可能的。其平衡常数 K 如表6-2所示。

关于醇的生成及其去水问题, 一直是研究合成机理者很关心的問題。

关于由 $CO_2 + H_2$ 合成烷烃问题, 由热力学分析知在 $350^\circ C$ 以下是有可能的, 而合成为烯则须在 $250^\circ C$ 以下, 合成为醇则不能超过 $200^\circ C$ 。

关于由 $CO + H_2O$ 合成烷与烯的问题, 由热力学分析在 $500^\circ C$

醇去水 $C_n H_{2n+1} OH = H_2O + C_n H_{2n}$ 的平衡常数 表 6-2

醇	$\log_{10} K$		
	127°C	227°C	327°C
C_2H_5OH	0.66	1.89	2.72
C_3H_7OH	2.2	5.27	3.99
C_4H_9OH	1.76	2.96	3.79
$C_6H_{13}OH$	2.31	3.66	4.60

以前都是很可能的。合成为醇亦是可能的。

关于由 $C + H_2O$ 变成烃类的問題，是很有意义的問題，虽然自热力学分析若用 $C_{\text{石墨}}$ 为原料，其可能性不大。但对活性較大，構造复杂的煤而言，不是毫無可能性的。

(二)合成石油的反应机理

由 H_2 及 CO 二个簡單分子，可以在不同条件下合成不同的产物，其反应机理是很复杂的，一直到現在由于各人着重的重点不同，故尚存在很多爭論与分歧。但是为了研究其規律以推动生产的发展，故研究反应机理是很有必要的，事实上有很多研究成果已推动了合成的发展。

討論合成的反应机理，希望解决反应的起源以及鏈的增長与产物的得到問題。这些都是互相有关的。討論合成反应机理可以根据不均相催化反应的特点及总包合成反应的结果来綜合考虑。

合成反应是不均相催化反应，一般包括：1)反应物向催化剂表面傳送；2)反应物的吸附；3)反应物起化学反应；4)反应物的脫附；5)反应物离开催化剂或二次反应。我們关心的是催化剂和操作条件对产物性質的影响(也就是第三步)以及那个步驟是反应速度的控制步驟問題。由于整个反应过程对溫度的依賴性很大，所以主要着眼于第二、三、四等三个步驟的研究。

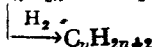
合成的总包反应如下.

在鈷或鎳剂上: $n\text{CO} + 2n\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n} + n\text{H}_2\text{O}$



即合成时同时得到油及水.

在常压下鉄剂合成时: $n\text{H}_2 + 2n\text{CO} \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n} + n\text{CO}_2$



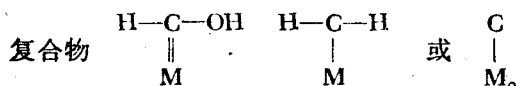
即同时得到油及 CO_2 .

在中压下鉄剂合成时, 則兼有上述两种反应. 即生成烃的时候, 也同时生成 CO_2 及水.

自这两个根据出發, 对于反应机理的意见略述如下.

1. 关于反应的起始問題.

当 CO 与 H_2 接近催化剂的时候很容易被催化剂表面或表面的金屬所吸附, 一般認為主要是 CO 的吸附, 因为 CO 比 H_2 容易吸附而且反应产物主要是有碳鏈的产物. 当 CO 吸附后碳氧鍵乃被削弱并与 H_2 或另一 CO 作用, 或者去氧而生成各人認為不同的



費雪尔及克来克斯福特等認為吸附了的 CO 与 H_2 或 CO 生成碳

化物 $\left(\begin{array}{c} \text{C} \\ | \\ \text{M} \end{array} \right)$ 及 H_2O 或 CO_2 ; $\left(\begin{array}{c} \text{C} \\ | \\ \text{M} \end{array} \right)$ 再与 H_2 作用生成 $\text{CH}_2<$, 从而叠合

成产物, 这种論点显然是仅就总包反应的结果簡單地得到的結論.

这里存在两个問題, 其一是鉄剂上合成时生成 CO_2 , 而鈷鎳上合成时生成 H_2O , 是否說明其反应机理不同; 其二是 $\text{CH}_2<$ 是否存在及 $\text{CH}_2<$ 是否由碳化物加氢而来以及含氧化合物的生成問題.

至于第一个問題, 鉄剂与鈷鎳剂的反应机理是否不同, 这主要是考虑在鉄剂上 CO_2 是否是二次生成物, 即是由 $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} =$

$\text{CO}_2 + \text{H}_2$ 而来，若是如此而来則其初次反应机理就没有什么不同了。柯柏尔及巴斯基洛夫等人证明了無論在 Fe、Co 或 Ni 剂上，都是先生成水，Fe 剂上 CO_2 的生成剂是 CO 与 H_2O 作用的結果。柯柏尔在 Fe 剂合成时加入不同層数的 CaCl_2 时發現層数越多，生水越多，生 CO_2 越少；并且証明了在鈷剂合成时其所以沒有 CO_2 的原因是由于合成的溫度較低的原故，若升高合成溫度則也就有 CO_2 的出現。巴斯基洛夫一方面証明了常压下在鉄剂上 CO 与水轉化的速度要比合成的速度快 6—7 倍，一方面在鉄剂上在 20 压力、 300°C 及空速为 15000时^{-1} 的情况下进行合成时發現只有水的生成而不生成 CO_2 ，更明确的說明了这个問題。弄清这个問題对解决实际問題有很大的意义，如为了防止在鉄剂上反应水对鉄剂的氧化，我們可以採用提高反应溫度的办法来加速 CO 与水汽的轉化。同时这个事实对于 $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ 及 $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ 的合成找到了理論根据，开辟了新的合成途徑。

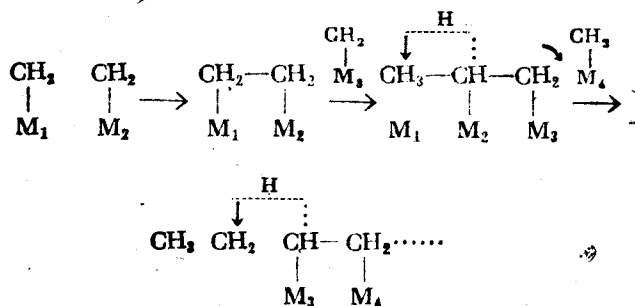
关于第二个問題，艾杜斯及澤林斯基在鈷剂上曾利用向合成气中加苯而在合成产物中發現了甲苯的方法，直接証明了鈷剂合成时是有 $\text{CH}_2<$ 的存在，并認為 $\text{CH}_2<$ 可能是反应的中間生成物。在鉄剂上用类似于艾杜斯的方法，也可以証明在鉄剂常压合成时也有 $\text{CH}_2<$ 的存在。但自产品組成来看，不能認為 $\text{CH}_2<$ 是唯一的中間物，否則無法解釋含氧物的生成。关于 $\text{CH}_2<$ 如何得来，自生成碳化物的反应速度較慢，催化剂結晶未生变化以及用 C^{14} 等研究的結果，都否定了 $\text{CH}_2<$ 是来自碳化物的說法。但是这并不排斥合成时具有碳化物的生成，以及碳化物对催化剂活性有良好作用等事实。同时这对催化剂的預处理是有啓示作用的。

究竟 $\text{CH}_2<$ 是如何得来以及是否还同时存在其他物質的問題，爭論仍多。艾杜斯，井濱專藏等認為主要經過吸附着 CO 与 H_2 生成 CHOH 的含氧复合物再加氫而得来。艾杜斯并認為 CHOH 也可以不經過 $\text{CH}_2<$ 而直接變成产物。斯托奇及埃密特

等則認為只要經過 CHOH 而不經過 $\text{CH}_2<$ 即可變成產物。這類想法實際與經過中間含氧物有共同之處，因為 CHOH 的加氫與縮合即得醇類等含氧物。近來對於經過中間含氧物的意見，同意者頗多，但究竟最初是何種含氧物尚論證不足。自非均相反應的特點看來， CO 先吸附於催化劑上再與吸附了的 H_2 或熱活化了的 H_2 作用而生成 CHOH 是有可能的，而 CHOH 則可以加氫至 $\text{CH}_2<$ ，亦可即以 CHOH 狀態參加鏈之增長反應。在不同條件下可能進行着不同程度的 $\text{CH}_2<$ 與 CH_2 ， $\text{CH}_2<$ 與 CHOH ， CHOH 與 CHOH 以及產物與 $\text{CH}_2<$ 或 CHOH 的作用。這樣的設想雖然合理，但是 CHOH 只是合理的臆想物，並沒有任何直接的證明。這些問題對於定向合成是有直接意義的。

2. 關於鏈的成長問題。

鏈的成長問題，可以把反應物與產物之間的關係聯繫起來。這主要根據產物組成及催化劑上的吸附與脫附特點而討論的。克萊克斯福特曾認為鏈的增長是由於 $\text{CH}_2<$ 疊合的結果，而產物的得到則是疊合的大分子臨氫裂化的結果。這種說法對產物分布及吸附情況都是不符事實的。至於聚合與解聚的平衡問題則尚待進一步研究。海倫通認為鏈是由 $\text{CH}_2<$ 逐步成長起來的，步驟如下：



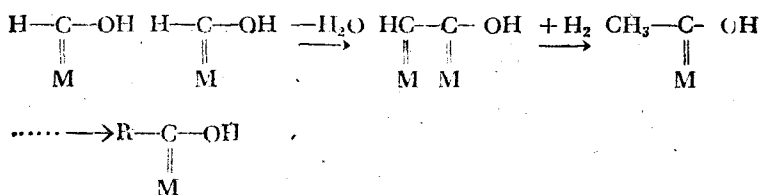
并自晶格與空間位置關係說明是合理的。其後他又提出關於鏈長

不同的吸附分子其脫吸机率都是相等的概念，即：

$$\beta_n = \frac{1 - \alpha_n}{\alpha_n} = \frac{\varphi_n}{\sum_{n+1}^{\infty} \varphi_i}$$

α_n 是 C_n 鏈增長的机率， $1 - \alpha_n$ 是 C_n 鏈終結的机率， φ_n 是 C_n 在产品中的分子数。他發現对鈷剂言 $\beta_n = 0.3$ ，但实际是随鏈之長度略有改变。这个假設是較符合事实的，可以用以估算某个产物的含量。关于異構物生成的問題，主要自只有吸附端的二个碳原子才能發生鏈的增長的根据来解釋。凡是只認為 $\text{CH}_2 <$ 是鏈的起始物的說法，都不能說明含氧物的生成問題。

斯托奇認為鏈是由 HCOH 逐步增長起來的，不經過 $\text{CH}_2 <$ 。步驟如下：



$\text{R}-\text{C}-\text{OH}$ 可直接變成正構烴，亦可被加氫成 $\text{R}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{M}}{\text{C}}}\text{OH}$ ，當再與

HCOH 作用時，可以生成正構烴或異構烴。他並認為 $\text{R}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{M}}{\text{C}}}-\text{OH}$

可以直接變成含氧物，而變成烴類時，則要放出一個 HCOH 才行，顯然這個說法是有些問題的。

艾杜斯對非氫化的難還原氧化物催化劑上進行異構合成及含氧物合成的反應機理解釋為是由於 CHOH 及 $\text{CH}_2 <$ 可以同时參加鏈增長的結果，他並認為 CHOH 的存在是由於 CO 的氫化是半接

|

M