

中國科學院主辦

1954

液體燃料研究工作報告會刊

內部資料 妥為保存

中國科學院

前 言

爲了討論並交流液體燃料研究工作的成果與經驗，加強研究機關，高等學校與產業部門的科學工作者間的聯系，中國科學院舉辦了五四年液體燃料研究工作報告會。會議在中央燃料工業部、石油總局、北京石油學院等單位的大力支持下於七月廿日至七月廿五日在首都北京召開。

出席這次報告會的共五十三個單位，參加人數共二百人。在會上共提出研究報告十九篇，分別在合成石油、高壓加氫與催化裂化、潤滑油與頁岩油等三個分組會上進行報告與討論。

中央燃料工業部李人俊副部長，北京石油學院波波夫教授與石油總局捷亞其科夫專家分別在大會上做了「我國石油工業現狀與石油科學工作者的任務」，「石油化學加工的途徑」及「關於中華人民共和國人造液體燃料工業方面發展科學研究工作問題的報告」等專題報告。報告對於我國石油工業現狀與可能迅速發展的條件進行了全面的分析，對於石油工業與石油科學研究方向提供了寶貴的意見。

分組討論在熱烈的氣氛中進行，會議認真討論了提出的研究報告，肯定了大部分研究成果符合於國家建設需要，並且是通過了踏實的勞動所獲得的，因之都具有一定的實踐意義及學術價值。同時會議也初步展開了批評與自我批評，指出小部分研究工作聯系實際不夠，結論不夠全面，經過討論明確了改進途徑。

在分組討論會上，蘇聯波波夫教授及捷亞其科夫專家蒞會指導和參加討論，是會議獲得滿意成績的重要原因。

爲使科學研究成果能更廣泛的交流，我們乃將在報告會上提出的十九篇報告與蘇聯專家的專題報告及大會總結收集編印成這本會刊出版。報告中的問題討論是根據報告會記錄整理出來的，一併附於報告本文末。但有的報告由於作者因事未能參加討論，有的作者已將會上意見於會後整理時納入本文內，因此這些報告的問題討論部分從略。

由於我們對於編輯工作毫無經驗，因此錯誤在所難免，尙希讀者與作者不吝提出意見，來改進我們的工作。

編 者
中國科學院石油研究所

一九五四年十二月

目 錄

合 成 石 油

1. 常壓鈷催化劑水煤氣合成反應中合成條件的影響及關於副反應的研究
.....曾奕昌... 1
2. 鈷催化劑製造過程中矽酸鈷的生成及其影響.....劉豐烈...20
3. 在合成石油用熔鐵催化劑上二氧化碳生成之研究.....王善鑒...25
4. 熔鐵催化劑流動床合成石油的研究(化學反應和流動床層性質)
.....張存浩、汪 驥...42

高 壓 加 氫

5. 硫化氫對 1:9 硫化鉬-白土催化劑裂化加氫能力影響之初步研究...董人鴻...65
6. 撫順頁岩殘油高壓加氫之研究(液相加氫部分)...何學倫、陳國權、姜炳南...78
7. 撫順頁岩殘油高壓加氫之研究(預備加氫部分)...何學倫、陳國權、姜炳南...92

裂 化

8. 催速裂化用白土之評價.....蕭光琰... 107
9. 人造矽酸鋁之製造及其裂化活性試驗.....袁乃駒、湯渭龍... 158
10. 頁岩油高溫氣相裂化試驗.....郭和夫... 172

潤 滑 油

11. 玉門原油提製潤滑油之研究.....于永忠... 183
12. 合成低凝固點潤滑油之研究(用無水三氯化鋁法合成錠子油AY)王世芳... 203

產 品 處 理

13. 撫順頁岩輕油的溶劑(糠醛)精製
.....錢鴻業、張懷樸、孟訊詰、王進善、吳永毅... 219
14. 石油七廠裂化汽油稀酸分段洗滌精製之初步研究
.....張芳馨、張汝存、溫天時... 260

15. 安定熱裂化燃料油初步試驗.....張芳馨、溫天時、張汝存... 268

原油評價、乾餾、化工

16. 撫順頁岩原油的評價鑑定 (I. 原油的性質及其蒸餾曲線)
.....楊廉平、王汝霖、傅道韞... 277
17. 煤低溫乾餾試驗.....李 道、王崇德... 290
18. 多重套管固定床接觸反應器熱之傳導.....朱葆琳、金京鐘... 299
- I 填充多重套管熱交換器與多重套管接觸反應器平均溫度差的求法..... 301
- I 空心管反應器熱之傳導..... 325

專題報告、大會總結

19. 石油化學加工的途徑.....C. H. 波波夫... 327
20. 關於中華人民共和國人造液體燃料工業方面發展科學研究工作問題的報告
..... M. A. 捷亞其科夫...351
21. 液體燃料研究工作報告會總結報告..... 357

常壓鈷催化劑水煤氣合成反應中 合成條件的影響及關於副反應的研究*

曾 奕 昌

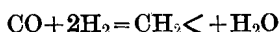
(東北石油六廠)

提 要

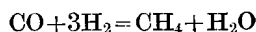
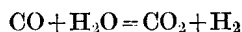
對於應用鈷催化劑在常壓以水煤氣合成石油時，原料水煤氣的溫度、水量、 H_2/CO 比值，鈷催化劑的組成及使用期限，以及合成時的反應溫度、直線速度和空間速度的變化對於基本反應的影響，進行了一系列的研究工作。並得出在上述的因素變動時，氣體收縮率、液體油收率、消耗比值，以及轉化的 CO 在各種產物分佈上的變化規律。實驗中並研究了 CO_2 生成的反應機構與在合成過程中催化劑床層內氣體組成的變化及溫度分配的情況。進行了判明合成產物在催化劑表面上進行分子增長的可能性的實驗。並根據不同空速的實驗結果，提出高空速固定床合成的可能途徑。

一、引 論

以水煤氣合成石油的基本反應為 CO 的氫化以生成烴類：



而 C_3 以上的烴類，則係我們的目的產物。除此主要反應而外，不可避免地還有一些副反應發生；其中較主要的則為水煤氣的轉化反應及 CH_4 的生成反應：



這兩個副反應的進行，都會使水煤氣中的 CO 部分地轉化為非目的產物—— CO_2 和 CH_4 ，因而降低合成液體產品的收率。

影響副反應進行的因素很多，例如催化劑組成及其比重、催化劑使用期限、水煤氣組成（有效成分及 H_2/CO 比值）、反應器尺度及傳熱條件、合成溫度和壓力、空間速度、合成方式（合成段數及是否採取迴流）等都是。為了提高合成液體產品的收率，就有必要來了解這些因素的變化和副反應進行程度間的相互關係，從而找出控制副反應進行的辦法。

根據文獻記載^[1]，隨着 CO 轉化率的增高， CH_4 和 CO_2 的生成率將隨着液體油和氣體油的收率而上升。因之，單純地企圖壓制 CH_4 和 CO_2 的生成，就可能會使得 CO 的轉化率降低，這樣雖然液化比是提高了，而對單位體積水煤氣的液體油收率而言，却不能提高。於是在合成技術上，就考慮到增加合成段數，以期在高的 CO 轉化率的基礎上，提高液化比。

作者認為，在多段合成時，適當的控制 CO_2 和 CH_4 的生成，是有重要意義的。因為它們的生成量影響着合成反應的消耗比。而水煤氣的最有效的利用，則是在消耗於合成反應的 H_2/CO 和原料氣體中的 H_2/CO 具有相同的比值時方可能取得。這就是說，如果用 H_2/CO 為 2 的原料氣體進行合成，只有在 H_2 和 CO 的消耗比也恰好等於 2 時，才能得到原料氣體的最有效的利用。

假定合成反應是按照下式進行：

* 參加工作尚有東北石油六廠研究室催化劑合成組全體同志



根據碳平衡和氫平衡，不難求出：

$$c = m/3$$

因之，只有在 CO 轉化為 CH₄ 之量為其轉化為 CO₂ 之量的三倍時，H₂ 和 CO 的消耗比才可能為 2，因而合成後殘氣中的比值亦為 2。反之，如果 CO₂ 的生成較上述關係為多，則反應後氣體中 H₂ 必然過剩；如果 CH₄ 的生成較多，則反應後氣體中 CO 必然過剩。這樣比值或大或小的反應後的氣體，如果用於下一段的合成，必然是不利於液體烴的合成反應。

實驗中對合成溫度、煤氣流速、煤氣組成的變動對於 CH₄、CO₂ 的生成以及液體產品收率等方面的關係作了一些初步的比較系統的研究工作。由於這些實驗是在實驗室中玻管反應器內進行的，和生產上的合成爐還有一定程度的差別，因之這些工作的性質，僅係一些基本反應情況的初步了解；至於如何結合到生產方面，具體應用這些工作的結果以提高合成效率，尚有待於深入一步的研究。

二、實驗部分

實驗中所用的催化劑，除指明者外，均係低鈦鈷催化劑，其組成爲 Co : ThO : MgO : 砂藻土 = 100 : 2.5 : 8 : 200。催化劑的製造及還原，均與一般文獻的記述相同。實驗中使用的水煤氣，除經指明者外，均係工廠生產的煤氣，其有效成分約為 80%，比值 H₂/CO ≅ 2。液體油收率及水收率的計算，均係以原料氣為基數，未經換算為無惰性氣體煤氣的油收率。合成試驗係在玻管或鐵管反應器中進行。合成後產物，先經室溫冷卻，以收集冷凝油及水，然後經活性炭在常溫吸着，再經脫着後，在常溫收集吸着油。經吸着後之氣體，進行氣體分析，以一般的 Orsat 氣體分析裝置測定其 CO₂、CnHm、O₂、CO、H₂、CnH_{2n+2} 等之含量。

實驗中，關於 CO₂ 和 CH₄ 的生成量，是根據氣體分析的數據進行計算的，而所採用的氣體分析的方法，却嫌不够精密。因為在一般情況下，CO₂ 的生成量相當小，故即便是微小的絕對誤差，也會造成相當大的相對誤差。實驗中，曾根據 CO₂ 是合成的二次產物的假定，利用水收率部分地進行檢驗了 CO₂ 的生成量。CH₄ 的分析是將反應後氣體在熾熱的鉑絲上進行催化燃燒，以 KOH 吸收生成的 CO₂ 而計算出來的。因為活性炭的吸附不很完全，所以實驗上有一部分氣體烴類混入反應後氣體中，因而數據中所列舉的 CH₄ 生成量，不能代表真正的 CH₄ 生成量，只能作為相對值來比較。

下面分段來說明實驗的結果。

(一) 原料水煤氣含水量的影響

從氣罐中出來的原料水煤氣，含有一定量的飽和水分。為了了解飽和水分是否會和水煤氣中的 CO 相互反應生成 CO₂，故進行此項試驗。

實驗中以 CO 和 N₂ 的混合氣體代替水煤氣——CO 的濃度和原料水煤氣相近，約在 30% 左右。氣體先在不同溫度通以水蒸汽飽和，然後導入裝有催化劑的反應器內，在不同的溫度及流速觀察反應後氣體的組成變化。所用催化劑與合成用的還原鈷催化劑相同。由於催化劑曾在 CO₂ 的氣流中保存，故在試驗進行前，先於 180°C 以真空泵抽空一小時，排盡吸附的 CO₂ 以後，以 N₂ 氣保壓，再行通入 CO 和 N₂ 的混合氣體。

關於水分添加量的影響見表 1：

表 1

水分添加量的影響
混合氣體空間速度：85時⁻¹

飽和水蒸汽溫度 (°C)	蒸 汽 壓 (毫米水銀柱)	混 合 氣 中 CO%	水分添加量 (CO:H ₂ O)	反 應 溫 度 (°C)	反應後氣體組成 (%)		
					CO ₂	CO	H ₂
-60 (乾冰冷卻)	0.038	24	1:0.0002	195	5.6	16.6	—
22	20	29.4	1:0.09	180	3.7	24.2	—
50	93	29.8	1:0.46	180	3.8	24.2	0.6
90	526	29.8	1:7.0	180	3.6	24.6	0.5

關於與反應溫度、空間速度、合成時間的關係，各見圖 1、圖 2、圖 3。

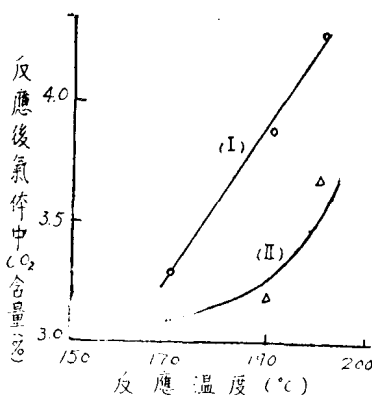


圖 1. 反應溫度的影響

空間速度 87時⁻¹ 飽和蒸汽溫度 22°C
CO%: (I) 27 (II) 25.6
反應後氣體中H₂濃度 0.0—0.6%

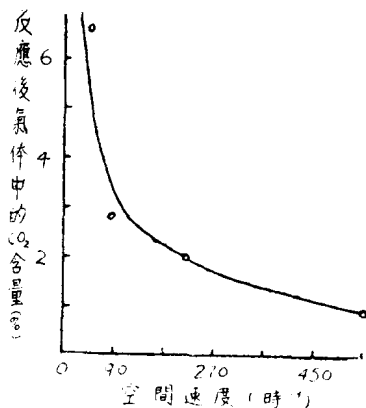


圖 2 空間速度的影響

反應溫度: 180°C 混合氣中 CO%=27—30
反應氣 H₂%=0.0—0.88

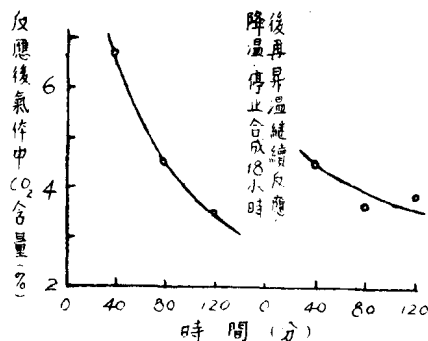


圖 3 反應時間的影響

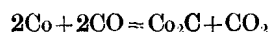
反應溫度: 180°C, 空間速度 85時⁻¹
混合氣 CO%=29—31 反應氣H₂%=0.0—1.0

根據以上的實驗結果，可以看出：

1. 混合氣體帶入的水分，不參與 CO 轉化為 CO₂ 的反應。這可由實驗中的兩個結果證明：

a. 反應氣中 CO₂ 的生成量和混合氣中帶入的水量無關；
b. 反應氣中沒有相適應的 H₂ 的生成。由此結果則可推論原料煤氣中帶入的飽和水分也不會影響 CO₂ 的生成。А. Н. Башкиров 在進行鐵銅系催化劑研究時，亦曾得到相似的結論^[2]。

2. 單獨以 CO 通過鈷催化劑時，CO₂ 的生成，可能是由於碳化鈷的生成。其反應式如下：



而 CO₂ 的生成量，則因反應溫度之升高而增大；

因空間速度的增大而降低。

3. 如圖 3 所示 CO₂% 隨着反應時間的增長而逐漸降低；但在停止反應以後，再通入混合氣體時，則 CO₂% 又有增加的現象，這是值得注意的。這種現象類似文獻^[3]中介紹的“休憩現象”

(изменение отдыха)。亦即在CO被鉑催化劑吸附的過程中，由氣相到催化劑顆粒表面的擴散速度，應當大於由催化劑表面到活性中心的擴散速度。

(二) 原料水煤氣預熱的影響

生產車間所用水煤氣經脫除有機硫化物後，進入反應器，溫度可達 $150\sim 180^{\circ}\text{C}$ ，爲了判明經過預熱和未經預熱的煤氣對於合成反應是否有所區別，故進行比較試驗。

試驗是在同一試驗爐內，插入兩支反應管，一支用作預熱水煤氣的合成，另一支用作常溫水煤氣的合成。作預熱試驗用的反應管較長，這支管的前一段充填碎玻璃置入預熱爐內；後一段裝催化劑，置入合成試驗爐內；兩爐緊密相聯，並用石棉在聯結處保溫。預熱水煤氣的溫度，用置於管內的溫度計測定之。

試驗結果列表 2。

表 2 水煤氣預熱及不預熱的比較

實 驗 號	4194	4195		
水煤氣溫度 ($^{\circ}\text{C}$)	20	180	合成溫度	180°C
氣體收縮率 (%)	65	66	空間速度	90時^{-1}
液體油收率 (毫升/立米)	123	128	合成時間	19 日
水收率 (毫升/立米)	161	161	原料煤氣組成:	
反應氣組成 (%)	CO	9.5	CO	25.5%
	H ₂	19	H ₂	52.5%
	CO ₂	30.4	CO ₂	9.4%
	CH ₄	19.7	CH ₄	2.7%
CO 轉化率 (%)	86	87		
轉化了的 CO $\rightarrow$ CO ₂ (%)	3.6	4.1		
轉化了的CO $\rightarrow$ CH ₄ (%)	18.2	18.2		

根據以上的實驗結果，可以看出不論原料煤氣是否經過預熱，對其基本反應情況並無顯著的差別。

(三) 急遽升高反應溫度的影響

合成溫度是影響合成反應的重要因素。實驗中採取兩種方式來觀察溫度的影響：

1. 先在 175°C 合成，4日後升溫至 180°C ，又4日後升至 190°C ，再過二日升至 200°C ，然後降溫至 180°C ，以觀察其活性變化的情況，其結果如圖 4。在合成過程中，CH₄ 和 CO₂ 生成量變化的情況如表 3。

表 3

合 成 時 間 (日)	反 應 溫 度 ($^{\circ}\text{C}$)	轉 化 的 CO $\rightarrow$ CO ₂ (%)	轉 化 的 CO $\rightarrow$ CH ₄ (%)
2—4	175	4.4	14
5—8	180	3.5	11.8
9—10	190	5.1	17.4
11	200	13.0	21
12—15	180	6.2	16.5
16—17	190	10.7	20.2

2. 先在 175°C 合成，記錄其反應情況。在第二日的合成試驗中，驟然將反應溫度升高至 190°C，維持 1 小時後，然後再降回原反應溫度，記錄其反應情況，以觀察短暫的升高反應溫度對於催化劑活性的影響。其結果如表 4。

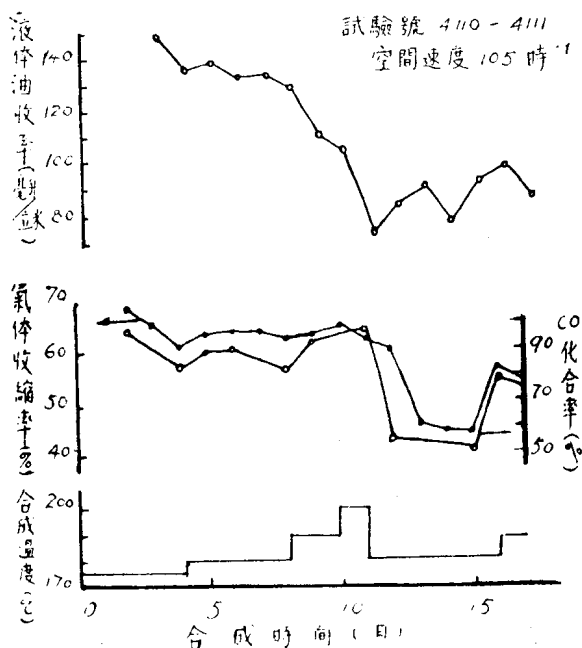


圖 4

表 3 中在 175°C 生成的 CO_2 和 CH_4 反較 180°C 為高，可能係由於開始合成時，催化劑床層局部超溫現象所致。又表 3 和圖 5 的數據亦有參差之處，恐亦係由於雖在同一反應爐溫進行試驗而床層溫度仍有不同所致。但總的變化趨向仍相當明顯。

在升溫試驗中，曾比較低鈷鉍催化劑與鉍鎳系催化劑(組成爲 $\text{Co} : \text{MgO} : \text{礬土} = 100:8:200$) 的反應情況。在副反應的進行方面，未看出有規律的、顯著的差異；從活性方面觀察，則急遽升高溫度後，對於活性均有傷害，惟對鉍鎳系催化劑而言，傷損尤甚。茲舉一例列表 5。

表 4
實驗號 3983，溫度 174°C，空速 90 時⁻¹

溫度變化	油收率 毫升/立米	水收率 毫升/立米
無	141	162
升至 190°C，維持 1 小時後又降回原來溫度	141	161

根據多次升溫實驗的平均結果(試驗號 3966—4029)，可以看出一個顯明的趨向，即 CH_4 的生成隨着溫度的升高而不斷增長，而 CO_2 的生成量則在達到一最高值後，即不再顯著上升，見圖 5。

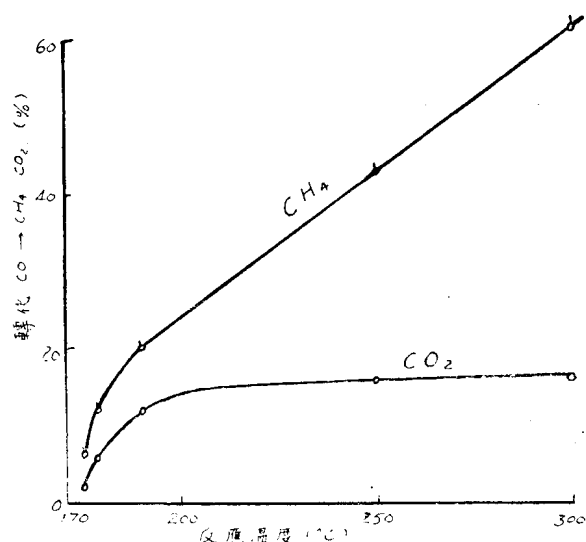


圖 5

表 5

實 驗 號		3722		3720		註	
		低鈳劑 CoTL-451		鉍鎳劑 CoMgL-153			
催 化 劑	液 體 油 收 率	氣 體 收 縮 率	液 體 油 收 率	氣 體 收 縮 率			
	(毫 升 / 立 米)	(%)	(毫 升 / 立 米)	(%)			
	反應溫度	180	132	68	129	69	1—3 日
	(°C)	185	119	67	122	68	4—7 日
		190	91	63	93	63	8—10日
	180	112	57	97	51	11—18日	

從以上實驗結果中，可得以下結論：

1. 溫度急遽升高時，收縮率和化合率雖可維持不變，而出油率則急遽下降，反應趨向於有利 CO_2 特別是 CH_4 的生成。其後再降回至低的溫度合成時，出油率復見上升，說明劇反應的進行因溫度降低而受到抑制，但出油率却不能恢復至原有的水平，說明催化劑已因過熱而降低活性。此種情況特別表現在收縮率和化合率方面，亦即反應溫度降至原來的標準，但化合率和收縮率均降低很多，不能恢復原來水平。這種現象在用不含鈦的鈷催化劑合成時似更顯著。但短暫的溫度升高，則對催化劑的活性不發生顯著的影響。

2. 在一般鈷劑合成的溫度範圍內，隨着溫度的升高， CO_2 和 CH_4 的生成都將隨着增加。但在溫度超過 200°C 後， CO_2 的生成量即不見顯著的增長，而 CH_4 的生成量却隨着溫度的增高呈直線的上升。

(四) 原料水煤氣比值的影響

根據文獻記載， CH_4 和 CO_2 在催化劑床層的形成，一部分是由於初級反應所產生的，因此高的 H_2 分壓或烴類產物分壓，或是高的烴及氫分壓對 CO 分壓的比值都有利於 CH_4 的生成 (CH_4 亦可由氫裂化反應產生)。也有一部分 CO_2 是從二次的水煤氣反應產生的，因而高的水蒸汽和 CO 的分壓，或高的水蒸汽及 CO 分壓對 H_2 分壓的比值，則有利於 CO_2 的生成。

在實驗中，配製不同比值的水煤氣（比值範圍變動於 $\text{H}_2/\text{CO}=1.5$ 到 2.5 之間），以 $175\sim 185^\circ\text{C}$ 空速為 90時^{-1} 進行合成，比較其反應情況及產物分佈，所得結果見表 6。表 6 中 6、8、9 各項及 10、12、15 各項分別表示於圖 6 與圖 7。

表 6 不同水煤氣比值的影響

項目	合成編號	4269 —c	4443	4471	4269 —c	4473	4399	4271	4271	4445	4329	4397	4271 —c	4329 —b	4269 —a	4269	4329 —a
1	原料氣 (H_2/CO)	1.503	1.87	1.873	1.925	2.0	2.01	2.03	2.035	2.05	2.05	2.1	2.13	2.2	2.33	2.46	2.52
2	原料氣 $\text{H}_2+\text{CO}(\%)$	75.9	79.9	80.5	80.4	79.9	79.3	76.4	78.7	80.1	77.9	77.6	78.7	81.7	77.7	80.1	78.6
3	氣體收縮率 (%)	47.7	70.4	69.3	62.8	69	69.5	70	68.2	70.3	69.2	67.1	66.7	64.7	65.1	64.2	65.8
4	CO 轉化率 (%)	53	93	89.7	80.5	96.5	94	96	90	95	91	96.5	94	90	95	99	97.5
5	液體油收率 (毫升/立米)	90	137	137.9	126.6	142.5	142.1	134	132	133.3	137	131.5	128.8	134.7	120	106.7	116
6	油收率 (毫升/立米) [換算為 80% ($\text{CO}+\text{H}_2$)]	95	137	137.8	126.5	143	143	140	134	133	140	135	131	132	123	106	118
7	合成日數	4	8	8	4	8	8	4	4	8	6	4	4	6	4	4	6
8	消耗比 (H_2/CO)	1.86	1.75	1.89	1.98	1.89	1.93	1.89	1.96	1.94	2.02	1.96	2.06	1.99	1.97	2.06	2.14
9	殘氣比值 (H_2/CO)	1.05	2.56	1.83	1.72	5.36	3.5	5.8	4.2	4.0	2.54	6.0	4.26	5.6	23.3	20.3	23.3
10	液體油 (%)	64.5	61.7	62.1	65.7	64	66	62	58.6	61.4	66.3	63.1	63	66	59.8	51.4	60
11	轉化 $\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2$ (%)	4.46	5.52	2.95	4.61	6.32	0.4	5.46	4.11	4.4	3.68	7.0	8.09	8.24	6.44	7.55	2.87
12	CH_4 (%)	3.36	7.6	11.97	8.93	14	7.84	10.8	13.77	10.47	8.4	11.7	14.01	12.3	15.23	21	24.2
13	冷凝油/吸着油	1.24	2.51	2.19	1.67	1.94	1.94	2.5	2.08	2.1	1.63	1.79	1.52	1.34	2.0	2.45	1.21
14	水收率 (毫升/立米)	122	182	176	161	175	181	178	168	176	171	174	159	161	156	164	167
15	轉化 $\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2$ (%) (根據水收率驗算)	2.5	5.6	6.2	4.6	7.0	4.3	4.0	4.3	6.2	3.9	5.4	5.1	4.7	5.6	5.5	2.2
16	反應溫度 ($^\circ\text{C}$)	185	180	180	180	180	180	175	175	180	175	180	180	175	175	175	175

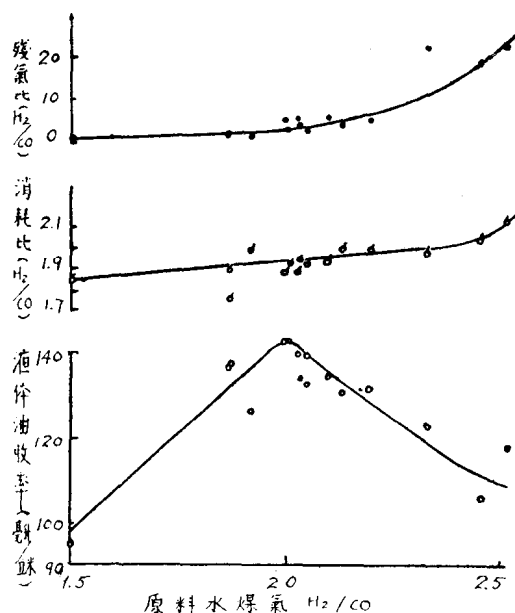


圖 6

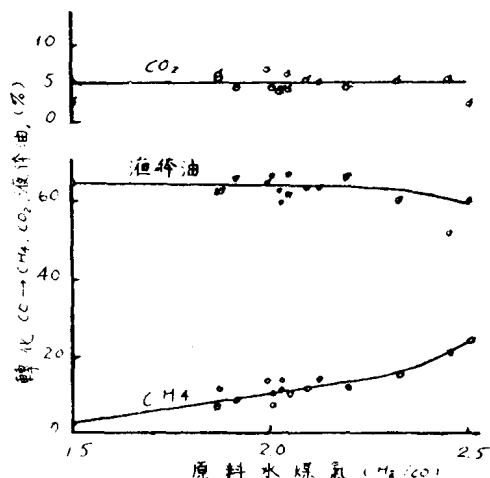


圖 7

根據上列結果可進行如下討論：

1. 實驗所得結果和文獻上^[6]記載的 $\text{Ni-Mn-Al}_2\text{O}_3$ —矽藻土的結果是相似的。可以看出不論從液體油收率，水收率或收縮率來觀察，均以原料煤氣比值 (H_2/CO) 為 2 時為最高；大於或小於此比值時均呈下降。

2. 實驗 4269-e 的合成溫度為 185°C ，因 CO 含量高的煤氣，宜於在較高溫度合成^[6]，故其 CO 轉化率特低。表 6 中 CO 轉化率的變化情況，可以認為是由於選擇了較小範圍的合成溫度的結果。

3. 從轉化 CO 的分配方面觀察，可以看出： CH_4 的生成隨着比值的增大而不斷增長， CO_2 的生成則沒有顯著的變化；轉化為液體油的 CO （即液化率）在頗大的範圍內停留在 65% 左右，沒有顯著的變化；只在比值大於 2.3 時，由於 CH_4 的增長較為急遽，因此液化率始呈明顯的下降趨勢。

4. 反應中消耗的 H_2/CO 亦隨着水煤氣比值的增大而增大，但變化的範圍主要在 1.9~2.1 內，如果與反應後氣體中 H_2/CO 的比值相比較，後者的增長是極為迅急的。如果以原料煤氣的比值為 $\text{H}_2/\text{CO}=2+x$ ，反應中消耗比值為 $\text{H}_2/\text{CO}=2+y$ ，並以 C 代表 CO 轉化率，則根據定義，反應氣體中 H_2/CO 的比值 R 為：

$$R=2+\frac{x-yC}{1-C}$$

為簡便起見，設反應中消耗比值為 2.0，則 $y=0$ ，上式變為 $R=2+\frac{x}{1-C}$

由此可知反應後氣體之比值，只有在 $x=0$ ，方與原料氣比值相等，否則化合率愈高反應後氣體之比值愈大。

（五）直線速度的影響

根據文獻^[6]記述之工業用合成爐的尺寸計算，以每爐每小時通入 1000 立米水煤氣計，則直線速度達 170 米/時。但在實驗室中，反應管断面為 2 厘米²，一般流速為 4 立升/時，故其直線速度為 20 米/時，約為工業條件合成時直線速度的 $\frac{1}{8}$ 。

由於在實驗室內和車間進行合成時，直線速度相差懸殊，故進行比較試驗，以觀察直線速度的影響。

試驗時，取管徑相同的反應管，分別裝入不同數量的催化劑，每個反應管內插入一支溫度計，其水銀球在催化劑表面下1厘米處，以觀察合成反應進行時溫度變化的情況。合成時煤氣流速各不相同，以保持各管相同的空間速度。根據收縮率、CO 轉化率、液體油收率與氣體分析數據，以判斷反應進行情況。

實驗計進行五次（實驗號 4090—4093, 4200—4203, 4312—4315, 4332—4334, 4271—4274），結果大致符合，茲舉出 4090—4093 實驗結果如後：

表 7

實 驗 號	4090	4093	4091		
催化劑層長 (厘米)	20	30	40	反應溫度	180°C
煤氣流速 (立升/時)	4	6	8	空間速度	100 時 ⁻¹
直線速度 (米/時)	20	30	40	反應管斷面	2厘米 ²
氣體收縮率 (%)	67.5	68	69	原料氣組成: %	
冷凝油收率 (毫升/立米)	89	85	86	CO ₂	9.14
吸着油收率 (毫升/立米)	50	46	52	CO	25.4
總液體油收率 (毫升/立米)	139	131	138	CH ₄	2.9
水收率 (毫升/立米)	161	166	169	H ₂	53.4
反應氣組成 CO ₂ (%)	31.4	31.4	31.4	合成時間: 11日	
CO (%)	7.15	5.75	4.57	數據取第3日至第11日平均。	
H ₂ (%)	21.3	19	17.4		
CH ₄ (%)	15.6	20	19.9		
CO 化合率 (%)	90.5	92.5	94		
消耗比 (H ₂ /CO)	2.02	2.0	2.0		
轉化 CO→液體油 (%)	70	64.2	69		
CO→CH ₄ (%)	9.4	14.8	13.7		
CO→CO ₂ (%)	4.6	3.7	2.6		
CO→CO ₂ (%)	6.3	6.1	5.8		
(按水收率核算)					
催化劑層最高溫度 (°C)	201	205	240		

從上表中可以得出如下結論：

1. 催化劑床層中局部溫度過高的情形，在不變的傳熱條件下比較，直線速度愈大，超溫也愈甚。

2. 合成時如果空間速度不變，則即使直線速度不同，反應進行的情況，基本上是一致的，似不直接受不同直線速度的影響。但直線速度的變化既與催化劑床層的過熱有關，而溫度又是合成反應的重要因素之一，故在不變的傳熱條件下比較，直線速度和基本反應之間仍應有一定的間接關係。

表 7 中所記催化劑床層最高溫度是在開始合成後兩小時內出現的。關於催化劑床層的溫度問題，在後面還將涉及。

Fischer 等曾進行催化劑層厚為 5 米的實驗，對於合成反應也未發現有顯著的影響^[7]，而在空間速度相等的條件下，直線速度是和催化劑層厚成正比的，（與斷面積大小無關）。文獻^[8]記載，在常壓反應器內，氣體的直線速度可因反應器構造之不同，變動於 0.04—0.22 米/秒 之間。因之可以認為只要適當的考慮到傳熱問題，是可以在較高的直線速度下進行合成的。

(六) 空間速度的影響

文獻記載空間速度增大時，CO 的轉化率及液體油收率將趨低落^{〔9〕}，但同時又有接觸時間不得超過40秒（根據接觸時間為空間速度的倒數值的定義，亦即空間速度不得低於90時⁻¹）的規定^{〔10〕}。空間速度是合成條件中的一個重要因素。它不只影響着液體油的收率與 CO₂、CH₄ 的生成量^{〔11〕}，而且也影響催化劑隨反應時間加長而逐漸改變着的活性下降情況^{〔12〕}。

為了明瞭單獨的空間速度的影響，我們進行了維持直線速度不變而改變空間速度的比較實驗。實驗進行係在四支管徑相等的反應管內，裝入不同量的催化劑，然後以同樣的流速通入煤氣，在同一反應爐內進行合成試驗。其結果見表8：

表 8 不同空間流速對合成反應的影響

實 驗 號	4196	4197	4198	4199		
催化劑層長 (厘米)	10	14	20	40	反應溫度	180°C
催化劑裝入量 (毫升)	20	28	40	80	反應管斷面	~2厘米 ²
空間速度 (時 ⁻¹)	200	142	100	50	水煤氣流量	4立升/時
氣體收縮率 (%)	50.1	58.8	65.6	68.7	直線速度	20米/時
冷凝油收率 (毫升/立米)	48.4	54.7	74.6	86	原料氣組成 (%) :	
吸着油收率 (毫升/立米)	43.1	49.8	47.5	47.1	CO ₂	9.29
總液體油收率 (毫升/立米)	91.5	104.5	122.1	133	CO	25.59
水 收 率 (毫升/立米)	121.5	144.2	164	166	CH ₄	2.61
反應氣體組成 CO ₂ (%)	20.1	24.7	30	36.5	H ₂	52.88
CO (%)	16.8	12.2	7.4	0.8	合成時間	12日
H ₂ (%)	34	27.5	19.7	15.3	數據取第3日至第12日平均	
CH ₄ (%)	10.7	15	18.5	19.8		
CO 轉化率 (%)	67.4	80	90.4	99		
消耗比 H ₂ /CO	2.08	2.02	2.0	1.86		
轉化 CO→液體油 (%)	61.4	59.2	61	60.8		
CO→CH ₄ (%)	15.9	17.5	16.2	14.2		
CO→CO ₂ (%)	4.1	4.25	5.7	8.5		
CO→CO ₂ (%)	5.7	5.9	5.7	8.9		
(從水收率核算)						

從上面結果可以看出，隨着空間速度的增大，則

1. 氣體收縮率、重烴類收率、CO 轉化率與轉化為 CO₂ 的 CO% 均循序降低；
2. H₂/CO 的消耗比循序增大。

以上的趨勢，在另一次的試驗中，也得到同樣的結果（見表9）。至於總的液體油收率及轉化為 CH₄ 與液體油的 CO% 等各項，則尚未得出一致的顯明的變化趨向，將在下節中加以討論。

表 9 不同空間流速對於合成反應的影響

實 驗 號	4240	4239	4242	4241		
催化劑裝入量 (毫升)	15	22.5	45	60	反應溫度	175°C
空間速度 (時 ⁻¹)	267	178	89	67	反應管斷面	2厘米 ²
氣體收縮率 (%)	45	58.4	68.6	70.5	水煤氣流量	4立升/時
冷凝油收率 (毫升/立米)	47.4	72	73.2	77	直線速度	20米/時
吸着油收率 (毫升/立米)	37.3	48.5	48	43	原料氣組成 %	
總液體油收率 (毫升/立米)	84.7	120.5	121	120	CO ₂	9.56
CO 轉化率 (毫升/立米)	62.4	72.3	96.6	97.6	CO	26.8
消耗比 (H ₂ /CO)	1.94	1.94	1.85	1.84	CH ₄	1.85
轉化 CO→CO ₂ (%)	2.15	2.78	4.25	6.3	H ₂	52.3
轉化 CO→液體油 (%)	58.4	71.5	54	53	合成時間	8日
					數據取第3日至第7日的平均值。	

(七) 改變水煤氣流量的影響

在(五)、(六)兩節中，曾分別的研究了單獨變更空間速度或直線速度對合成反應的影響。本節實驗的目的，則在於了解同時變動空間速度和直線速度的影響。事實上，工業用合成爐的催化劑裝入量是固定的，故在實驗室內進行催化劑用量不變而改變煤氣流量的對比實驗，以觀察流量變動後的影響。

實驗中各反應管均裝入等量的催化劑，然後裝入同一合成試驗爐內，以不同的水煤氣流量進行合成，因而空間速度和直線速度都隨着水煤氣流量的加大而增加。實驗共進行4次，結果相當接近。茲將兩次結果列表10，以資比較。

表 10 不同水煤氣流量對合成反應的影響

實 驗 號	4178	4058	4179	4059	4180	4060	4181	4061
煤氣流量 (立升/時)	8	8	6	6	4	4	2	2
空間速度 (時 ⁻¹)	178	178	133	133	89	89	45	45
直線速度 (米/時)	32	32	24	24	16	16	8	8
氣體收縮率 (%)	59	57	62	62	65	66	68	67
CO 轉化率 (%)	83	77	89	88	92	94	100	98
吸着油收率 (毫升/小時)	58	35.8	59	40.4	46	48.2	38	43
冷凝油收率 (毫升/小時)	46	49.6	49	59.4	84	79.2	71	79
總液體油收率 (毫升/小時)	104	85.4	108	99.8	130	127	109	122
爐蠟 (克/立米)	0.98	—	1.46	—	4.57	—	9.9	—
消耗比 (H ₂ /CO)	2.14	2.08	1.98	1.99	1.97	1.92	1.86	1.85
轉化 CO→液體油 (%)	57	51	56.5	53.1	66.4	63.3	50.4	57.7
CO→爐蠟 (%)	0.75	—	1.07	—	3.2	—	6.4	—
CO→CO ₂ (%)	8.6	7.03	8.1	8.53	9.15	8.28	9.9	9.0
CO→CH ₄ (%)	23.1	23.6	23.7	22.6	13.7	13.2	14.7	15.5

註：1. 催化劑用量均為 45 毫升，但 4178—4181 及 4058—4061 非同一催化劑。

2. 合成溫度 4178—4181 為 180—185°C，4058—4061 為 185°C。

3. 所列數據 4178—4181 為 21 日平均結果，4058—4061 為 26 日平均結果。

4. 爐蠟量係根據合成終了後附着於催化劑表面上的蠟量計算而得。合成中間未經再生，下做此。

關於空間速度和液體油收率、氣體收縮率、CO 轉化率、消耗比的關係，表示於圖 8。轉化的 CO 在產品上的分配百分比和空間速度的關係，則表示於圖 9。

此外，為了比較在較高及較低空間速度合成時產物分佈的情況，進行了一次碳平衡測定。實驗進行係將合成後的氣體先在室溫冷卻以收集冷凝油，然後經過 CaCl₂ 以脫除水分後，再以乾冰—酒精混合物冷卻之，以收集氣體油和吸着油。殘氣進行氣體分析。冷凍所得輕油，先經衡記其重量，然後在室溫使氣體油逸出，直至容器中觀察沒有氣泡放出為止（時間約需 10 分），再行秤量。其差作為氣體油量。因為冷卻不夠完全，故氣體油量當較實際為低，又因氣體油揮發時，未經迴流分離，故吸着油量亦必較實際為低。實驗結果如表 11。計算數據係取第 9 日至 11 日的平均結果，當時合成溫度為 185°C。

根據表 10 和表 11 的實驗結果，除了可以得到和(六)節相同的結論以外，並且可以看出：

1. 當空間流速增大時，有利於輕質烴類的生成。由圖 9 中 CO 轉化為吸着油、CH₄ 和表 11 中轉化為氣體油的百分的增加可以說明。

2. 液體油收率以空間速度在 90 時⁻¹ 附近時為最高；在較大或較小空間速度合成時，液體油收率均將降低。

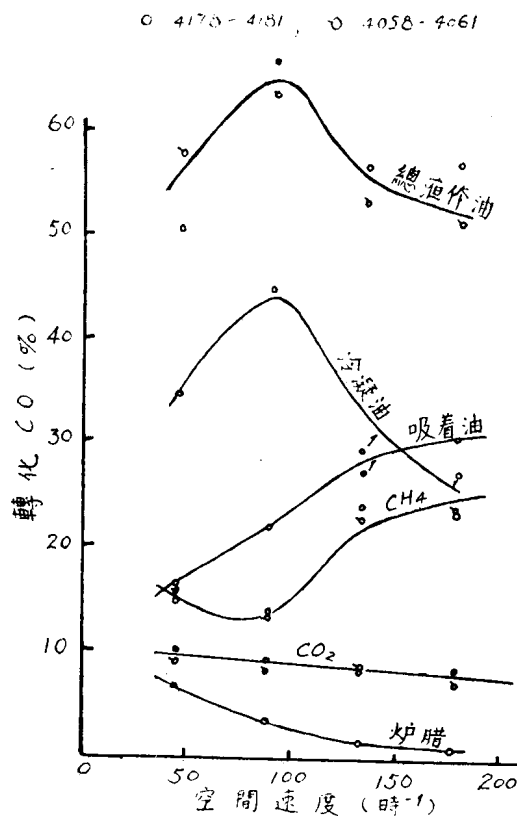


圖 8

表 11

空間流速與產物分佈的關係

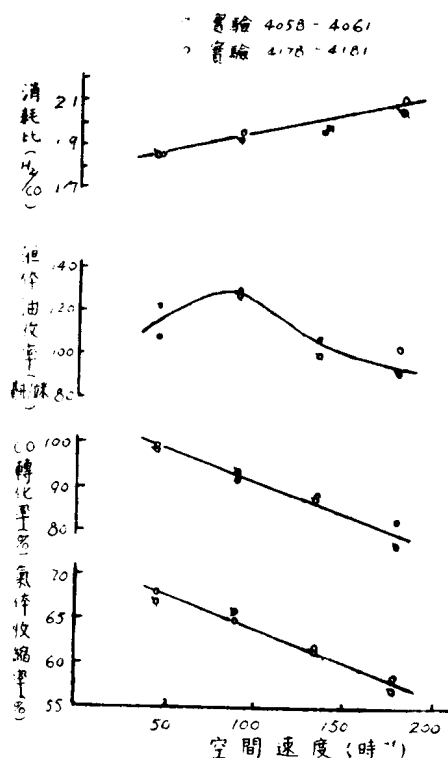


圖 9

實 驗 號	4370	4371
空間速度	45	133
轉化 CO 的分配 %		
CO→冷凝油	35.9	32.4
CO→吸着油	11.7	22.2
CO→總液體油	49.6	54.6
CO→氣體油	0.57	2.5
CO→爐 蜡	3.3	1.1
CO→CH ₄	22.8	22.2
CO→CO ₂	11.5	7.6
CO→CO ₂ (由水收率計算)	12.4	6.5

3. 在CH₄生成量方面,似在空速為90時⁻¹左右時有一最低值存在,這和文獻的記載相符合^[18],在後面的支管爐實驗中,也得到類似的推論。

(八) 支 管 爐 實 驗

在(五)、(六)、(七)各節中,已分別研究了在合成反應中直線速度和空間速度的影響;而本節實驗的目的,則在於了解水煤氣在催化劑各層中的轉化情況及溫度分佈情形,以及隨着合成時間

的加長，反應前氣體組成和催化劑床層中溫度改變的情況。

實驗中所用反應器為一內徑為2厘米的鐵管，長150厘米。沿着反應器的長度，每隔10厘米，鉗接一個內徑為1厘米的支管；以便在催化劑各層中，插入水銀溫度計以測量床層溫度，支管並兼作反應氣體採樣口之用。

反應器嵌入於鋁塊內，鋁塊外部纏以電熱線並加以保溫置入外套中。鋁塊上下部各有測溫孔，以測量鋁塊本身溫度。合成前將反應器豎立，裝入還原後的鈷催化劑，然後由反應器上端通入水煤氣。

實驗首先觀察催化劑床層中溫度分佈的情況。

在第一次實驗時，（實驗號 4295），鋁塊溫度不均，上部溫度為 185°C，而下部溫度則高達 193°C。煤氣空速為 90時⁻¹，直線速度為80米/時，在合成反應進行後不久，即發生催化劑床層過熱現象，茲將溫度變化情況，記錄如表12：

表 12 反應床層溫度分佈

支 管 號	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
催化劑層厚 (厘米)	3	13	23	33	43	53	63	73	83	93
最低溫度 (°C)	161	164	141	157	150	160	178	183	181	185
最高溫度 (°C)	166	358	158	182	181	179	197	201	190	191
ΔT (°C)	5	194	17	25	31	19	19	18	9	6
最高溫度發生於通氣後的小時數	1	4	8	15	16	19	22	23	25	26
第4日停止合成時溫度 (°C)	164	185	152	152	173	174	193	194	188	188

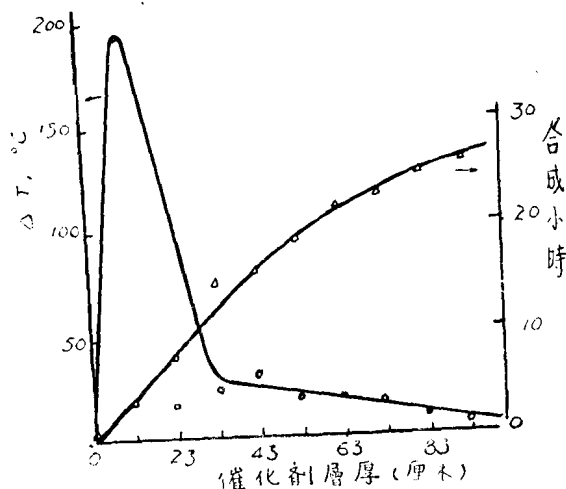


圖 10

床層厚度和 ΔT、最高溫度出現的時間的相互關係，可表示如圖10。

在第二次實驗時（實驗號4335），由於在第一次實驗中反應器溫度不均，故將鋁塊的電熱線重行纏繞，並於通氣前先行測定爐體各部溫度。合成時所用的空間速度及直線速度與4295相同，所得結果如表13。

第三次實驗（實驗號4336）所用之裝置，全與第二次實驗相同，只是將煤氣流量減低½，故在這次試驗中，空間速度為45時⁻¹、直線速度為40米/時，實驗中未發現有局部溫度過高的現象。

表 13 反應床層溫度分佈

支 管 號	鋁塊上部	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	鋁塊下部
催化劑層厚 (厘米)	—	3	13	23	33	43	53	63	73	83	93	—
未反應時測記溫度 (°C)	185	160	—	175	—	165	—	170	—	160	—	177
反應時最高溫度 (°C)	185	188	184	224	226	185	183	184	171	175	—	177
ΔT (°C)	—	28	—	49	—	20	—	14	—	15	—	—
最高溫度發生於反應後小時數	—	1	41	47	50	54	66	69	69	80	—	—

從上面關於催化劑床層溫度觀察的結果，可以得出如下的結論：

1. 由表 12 與表 13 可以看出，反應器本身的溫度分佈不均和溫度過高均促使在催化劑床層中造成超溫的現象。

2. 比較實驗 4335 和 4336 的結果，可以看出在較大的直線速度下合成能促使在催化劑床層中超溫現象的發生。

3. 從表 12 及 13 可以看出隨着合成時間的加長，超溫層逐漸下移，而且超溫的程度（在圖表中以 ΔT 表示），也隨着合成時間的加長和超溫層的下移而逐漸減弱。這些變化的趨勢，和文獻上的記載相符合^[14]。

K. И. Макаров 在他的實驗報告中指出：在開始反應後 29 小時，工業用合成反應器的催化劑層最高溫度可達 463°C ^[15]。

在層厚為 10~30 厘米的催化劑床層，在合成開始後不久，常發生超溫最劇烈的熱點，這是因為新的催化劑具有極高的活性，當其與濃度最高的水煤氣接觸時，發生劇烈的化學吸附和物理吸附，放出大量的吸附熱給傳熱甚差的催化劑所致（新催化劑的導熱係數約在 $0.07 \text{ 卡} \cdot \text{M}^{-1} \cdot \text{時}^{-1} \cdot ^{\circ}\text{C}^{-1}$ ，近於砂土的導熱係數^[16]）。在這段時間內，留給下層催化劑的水煤氣有效成分極低，（參看後面的表 14），所以在下層催化劑上，事實上只有很微弱的吸附或反應在進行。隨着合成時間的延長，上層的催化劑，或者是由於過熱，或是由於“休憩現象”（參看第（一）節），或是由於一部分烴類附着於催化劑表面，因而活性減弱，傳向下層催化劑的煤氣有效成分慢慢增高，所以超溫層下移。但下層催化劑所遇到的煤氣，有效成分因為在上層已經有部分的轉化，必然較原來為低，又催化劑的活性亦由於上述的一些理由而有所減弱，且含蠟的催化劑的導熱係數亦較新催化劑為大^[17]，故在下層的超溫程度，比較上層為低。

下面我們研究一下在反應過程中催化劑各層的氣體組成變化情況。

三次試驗所得的結果很相似。一般說來，在反應開始時 CO_2 和 CH_4 的生成較多，液體油收率很低，是一種反應的類型。經過相當期間後，氣體產物逐漸減少，液體油和水的收率增高，又是一種反應的類型。茲將試驗 4336 第 2 日及第 5 日的反應情況作為一例以說明之，見表 14。

表 14 合成反應在不同階段的反應情況

日	支 管 號	0	2	3	4	5	6	7	8	9	10
第 二 日	催化劑層厚 (厘米)	0	13	23	33	43	53	63	73	83	93
	氣體收縮率 (%)	—	51	51.6	—	52.1	53.6	54	53	52.1	54
	氣體組成										
	CO (%)	25	0.5	0.7	—	—	0.6	0.4	0.5	0.6	0.4
	H ₂ (%)	52.4	10.9	9.0	—	—	8.2	8.0	6.7	7.5	5.8
	CO ₂ (%)	9.6	31	31.1	—	—	32	31.5	31.5	31.6	31.3
	CH ₄ (%)	3.2	31.5	30.3	—	—	30.5	29.9	—	29.8	30.8
	CO 轉化率 (%)	—	99	99	—	—	99	99	99	99	99
	消耗比 (H ₂ /CO)	—	1.90	1.94	—	—	1.96	1.98	1.98	1.98	2.0
	CO ₂ 生成 (體積%)	—	5.6	5.5	—	—	5.2	4.9	5.2	5.5	4.8
	轉化 CO→CO ₂ (%)	—	22.4	22.2	—	—	21	20	21	22.2	19.4
	CH ₄ 生成 (體積%)	—	12.2	11.5	—	—	10.9	10.5	—	11.1	11.0
	轉化 CO→CH ₄ (%)	—	49.3	46.5	—	—	44	42.5	—	45	44.5
第 五 日	氣體收縮率 (%)	—	27.5	37.4	52.1	63.1	68.3	70	70	70.2	70.4
	氣體組成										
	CO (%)	25.2	23.8	19.4	16.2	8.6	4.4	2.0	0.8	0.6	0.8
	H ₂ (%)	52.3	47	40.4	35.2	23.8	19.6	17.8	17.6	20.2	19.4
	CO ₂ (%)	9.1	12.2	17.2	21.2	29	33.2	36.2	36.4	34.8	35.6
	CH ₄ (%)	1.6	4.8	7.6	10.8	16.4	19.6	22.4	24.2	23.8	23.6
	CO 轉化率 (%)	—	31.3	52	68.5	87.5	94.3	97.5	99	100	99
	消耗比 (H ₂ /CO)	—	2.31	2.03	2.03	1.97	1.93	1.92	1.89	1.86	1.87
	CO ₂ 生成 (體積%)	—	0	1.7	1.0	1.6	1.4	1.75	1.8	1.3	1.4
	轉化 CO→CO ₂ (%)	—	0	13	5.8	7.3	5.9	7.1	7.2	5.2	5.6
	CH ₄ 生成 (體積%)	—	1.88	3.16	3.56	4.45	4.61	5.12	5.66	5.48	5.4
	轉化 CO→CH ₄ (%)	—	23.8	24.1	20.7	20.2	19.4	20.8	22.7	21.8	21.7