

合成石油技工讀本之五

鈷 催 化 剂 还 原

石油六厂培訓办公室編



石油工业出版社



統一書号: T15037·505

合成石油技工讀本之五

鈷催化劑还原

石油六厂培訓办公室編

*

石油工业出版社出版(社址:北京六鋪炕石油工業部內)

北京市書刊出版業營業許可證出字第083號

石油工业出版社印刷厂印刷 內部發行

*

787×1092 $\frac{1}{32}$ 開本 * 印張2 1/2 * 48千字 * 印1—3,000册

1958年9月北京第1版第1次印刷

定价(10)0.35元

編者的話

在党的鼓足干劲，力爭上游，多快好省地建設社会主义总路綫的光輝照耀下，和天然石油和人造石油并举，中央工業与地方工業并举，大中小企業并举，土洋并举，全民办石油，石油工業遍地开花的方針指导下，在全国各地揭开了石油工業发展史上新的一頁，年輕的石油工業象雨后春笋一样佈滿了全国各个角落。

为了滿足石油工業遍地开花的需要，我厂將在短時間內給新建兄弟厂矿培訓出一批技工，因此石油六厂培訓办公室全体同志在党的領導、支持与关怀下，編制了六本小冊子，作为培訓教材。这六本書包括：水煤气制造、常压鈷剂合成、中压鉄剂合成、鈷催化劑、鈷剂还原及合成油品加工。本書內容淺显，除介紹有关工業知識外，着重操作。凡具初中文化水平的工人都可閱讀本書。

由于我們水平限制和經驗不足，再加上時間的仓促錯誤与不全面的地方是难免的。因此，希望讀者提出宝貴意見，以便修改。

最后向幫助我們审查的全体同志致謝。

石油六厂培訓办公室

58年8月15日

目 录

編者的話	13
一、氫气制造概論	1
氫气的性質及其作用	1
二、工業中最广泛应用的制氫的方法	2
1. 水煤气轉化制氫法	3
2. 烴气轉化成氫气的方法	5
3. 气体高度冷却制氫法	8
4. 电解制氫法	8
5. 鉄-汽制造氫气的方法	10
三、二氧化碳制造概論	28
1. 二氧化碳生产过程簡述	29
2. 二氧化碳吸收理論	31
3. 礆液濃度对吸收的影响	33
4. 压力对于吸收的影响	33
5. 加压对于碳酸氫鈉分解之影响	33
6. 二氧化碳生产操作	34
四、氮气及氧气制造概論	38
1. 氮氧的性質及用途	38
2. 气体的液化理論	38
3. 空气中之水份及二氧化碳之除去	42
4. 氮氧分离裝置	49
5. 生产过程簡述	50
五、鈷催化剂还原概論	52
1. 催化理論	53

2. 还原生产过程简述	56
3. 设备构造及其作用	56
4. 还原反应机理	60
5. 气体的使用及气体纯度对还原的影响	60
6. 原料的选择	61
7. 还原质量的表示方法	62
8. 催化剂还原条件	65
9. 生产前的准备	67
19. 生产操作	67

一、氫氣製造概論

这里講的氫氣製造系采用麦塞氏制氫設備，其方法就是將接觸物質四氧化三鐵反復被還原和氧化，在還原時通入高含量一氧化碳及氫，把礦石表層的四氧化三鐵還原成鐵，再將礦層通入水蒸汽使鐵氧化，而水蒸汽被分解制得氫氣。

這種製造方法的特点是生產過程及操作比較簡單，產品純度大，成本低廉，最适于有自己生產煤氣的工廠采用。

氫氣的性質及其作用

氫是无色无味无臭的气体，是物体中最輕的一种，比重等于氧的 $\frac{1}{16}$ ，等于空气的 $\frac{1}{14}$ ，在 -234.5°C 和 20 个大气压时液化，如温度再降低更可变成固体。固体氫的融点是 -295°C 。在平时状态微溶于水。导热系数較空气大，能自燃而不能助燃，在平常着火燃燒很平稳，但进行过急就会爆炸。

氫能和許多元素化合，如生成 HCl , H_2S , NH_3 等。并能和金屬的氧化物化合，表现出較强的还原力。

基于上述性質，氫有許多可利用之处。氫可用来冷却大发电机較空气冷却可提高电量 10%，并可焊接金屬，及制造許多工業品，特別是在面临石油工業大发展的今天，氫氣的需要量也就更为突出。固体和液体燃料加氫过程需要大量的氫氣。用焦油生产一吨汽油，氫的消耗量約为 1100—1600 标准公尺³，而用煤生产一吨汽油，則需 2500—3000 标准公

尺³。如果用煤作原料每年生产汽油 50 万吨的中型工厂，每小时大約需要 180000 标准公尺³的氫气。仅从这个数字就足以說明在燃料加工过程中，氫气在技术和經濟方面都起着很大的作用。在多数情况下，氫的成本佔汽油制备的总成本的一半以上。

因此就需要选择最上算和最經濟的制氫方法。另一方面，使所得到的工業氫尽可能含有少量的杂质，也是很重要的。如存有杂质，可使高压设备的产量减小，或者需要增加设备和裝置的規模，以便来脫掉杂质，于是动力的消耗和損耗都要增加。

工業上生产氫气的主要原料有由固体燃料气化而得的水煤气，由煉焦时所得到的焦爐气，天然气和石油加工时所产生的气体，而在电力便宜的地方則可以用水作原料（电解水制氫）。此外，在破坏加氫工厂中，破坏加氫过程所得的碳氢化合物气体可用作所需氫气的一大来源。

二、工業中最广泛应用的制氫的方法

最广泛应用的制造氫的方法为：

(1) 水煤气轉化成氫气的方法；

(2) 煙气轉化成氫气的方法；

(3) 气体高度冷却制氫法；

(4) 电解制氫法；

(5) 鉄-汽制造氫气的方法。

此外，由某些化学工業副产品中也可得氫气。

1. 水煤气轉化制氫法

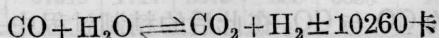
用轉化法制造氫气时，在工業流程上第一个环节是制造水煤气。在实际生产中，水煤气可用各种不同的方法制得：在間歇操作式和連續操作式的水煤气发生爐中，用无烟煤，焦，半焦，湿煤和干煤作燃料制得之；在固定床中或“流化”床中制得之；用水汽和空气輪換通过燃料以制得之；也可以用汽氧流同时不断的通入以制得之（这时的蒸汽是高度过热蒸汽）。还有其他方法，制得水煤气。

当在发生爐中用空气和蒸汽輪換的通入方法而制造水煤气时，是把产气阶段分成二部分。第一个阶段的制得气体佔全部气体的 20%，第二个阶段佔 80%。这样的方法是为了使水煤气中的氮气减少，也就是为了使以后的氫气中的氮量减少。第一个阶段气体含有大量的氮，这些氮是燃燒期間剩下来的，一般用做取暖，叫做“殘杂水煤气”，而第二阶段的水煤气則用作制造氫气的原料，叫做“純水煤气”。

得到的水煤气在轉化之前，通常要先脫去硫化氫。这种精制的目的是为了避諱轉化时所用的催化剂中毒。精制可用各种不同的方法进行。在加氫工厂中主要应用 α -甲胺基丙酸鹽和胺基醇，或者用干法精制利用氧化鉄和活性炭將气体再进一步脫硫。

用水蒸汽使一氧化碳氧化为二氧化碳的氧化反应，是水煤气轉化法以制取氫气的基础，水蒸汽則在这个反应中还还原为游离氫。

反应是可逆的，可用下式表示：



反应进行时没有体积的变化，反应是放热反应，每转化一克分子的一氧化碳，所放出的热量在一万卡以上。

反应平衡常数由温度决定，按方程式计算出的平衡常数值如下：

t°C	400	450	500	550	600	700	800	1000	1200
K	0.082	0.132	0.197	0.281	0.378	0.625	0.930	1.67	2.49

可见在低温时，生成的氢气最多。但在这种情况下，反应速度降低，这对工业生产上是不利的。因此 CO 转化时采用催化剂，就成为工业方法的必要条件。

由平衡常数方程式

$$K_p = \frac{p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{CO}_2} \cdot p_{\text{H}_2}}$$

可以看到，当 K_p 一定时，也就是当温度一定时，若总压力保持不变，则随 p_{CO_2} 的减少或 $p_{\text{H}_2\text{O}}$ 的增大，可使平衡向需要的方向（右方）移动。在某些装置中，采用分段转化和中间精制的方法，或者采用其他的方法从反应系统中除去生成之 CO_2 。但更重要的是利用提高 $p_{\text{H}_2\text{O}}$ 所产生的效应，因此在实际中总是用大量的过剩水蒸汽。

当条件相同时，水蒸汽的量愈大，所得气体中 CO 的含量就愈少，也就是说转化的程度愈高。进行 CO 转化最适宜的条件，已在实际中研究得出，其条件为反应温度在 450—550°C 之间，水蒸汽与原料气体体积为 2—3 比 1，当平衡时在转化后的干气中 CO 的含量为 1.5—2.0%。在工厂的条件下，平衡来不及达到，因此干气中剩下的 CO 约为 4%。气体中剩下的 CO 与 CO_2 在此后的精制过程中一同除去。

CO 轉化反应的催化剂是采用氧化鉄或者氧化鉄和鎂的混合物，氧化鉻和氧化鉀作助催化剂。这种加有助催化剂的鉄催化剂，在 500°C 左右的温度和空間速度 300 时，可使 CO 的轉化度达到平衡时的 90—95%。

工業上具体生产流程不在此敘述。

2. 烃气轉化成氫气的方法

以甲烷和高分子碳氫化合物为基础，可以用下列方法制造氫气。

和水蒸汽轉化；

和二氧化碳轉化；

不完全氧化；

热分解(裂化)；

(1) 和水蒸汽轉化：

甲烷和水蒸汽的轉化按下式进行：



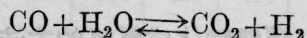
此反应是可逆吸热反应，每克分子 CH_4 的吸热效应为 50200 卡。

反应平衡常数为

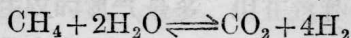
$$K = \frac{p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{H}_2}^3}{p_{\text{CH}_4} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}}$$

温度	500	600	700	800	900	1000	1100	1200
$\log K_1$	-2.127	-0.468	0.854	1.929	2.819	3.652	4.203	4.743
K_2	0.0074	0.340	7.14	84.9	659	3650	16000	55300

随温度的提高，反应很快的向生成一氧化碳和氢气的方向进行；平衡气体混合物中来起反应的甲烷的含量迅速减低。与此相反，随着温度的降低，生成的一氧化碳开始更多的和剩余的水蒸汽反应，氧化而为二氧化碳，同时又可产生1体积的氢，其转化方程式如下：



上面两式的总数指明，在适宜的条件下 CH_4 和 CO 共同转化的结果，每一分子的 CH_4 可得到4分子的氢：



由于上述反应皆系可逆反应， CH_4 、 H_2O 、 CO 、 CO_2 和 H_2 之间的平衡状态，由操作温度、原料气组成、供给的蒸汽量和压力来决定。

在高温下甲烷的转化程度甚高，但在转化后的气体中有很多的一氧化碳。低温时，生成一氧化碳很少，但气体中剩下很多未经反应的甲烷。过剩水蒸汽愈少，这个矛盾表现得愈益明显。为了使所得氢气尽可能地纯粹，以及在尽可能少的过剩水蒸汽情况下有效的利用原料气，转化过程逐段进行。在第一段中甲烷在高温下和过量不多的蒸汽完全转化为 CO 和 H_2 。在这种情况下，水蒸汽的总耗量较 CH_4 直接转化为 CO_2 时者为少，而转化效果较好。

欲使甲烷的转化作业具有实用的反应速度，温度必须在 $1200-1400^\circ\text{C}$ 之间。当 $700-800^\circ\text{C}$ 时，转化已达到很高的程度。但对实用的目的来讲，在此温度下，反应速度实在太慢。因此 CH_4 和 CO 实际进行转化时需要采用催化剂。

这个反应所用的催化剂主要是镍和钴，其中加有氧化镁或铝、锆、锆和钽的氧化物。把这些催化剂载于多孔的耐火

磚或其他载体上。

(2) 和二氧化碳轉化:

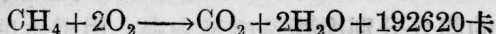
以甲烷为基础制造氫气的另一方法是甲烷和二氧化碳轉化, 反应按下式进行



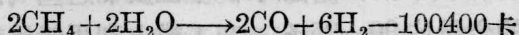
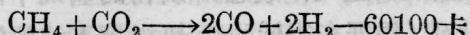
此法与 CH_4 和水蒸汽轉化的过程很相似。

(3) 甲烷氧化以制氫气的过程如下:

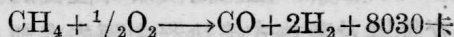
部分甲烷按下式完全燃燒



生成相当数量的二氧化碳和水蒸汽。二氧化碳和水蒸汽在适当的条件下——供給有限的氧, 一定温度条件和有适当的催化劑——和过剩量的甲烷按下式进行轉化反应:



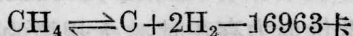
这三个方程式代数相加的結果, 得出甲烷不完全氧化以得 CO 和 H_2 的方程式:



这反应是放热反应, 故与甲烷和水蒸汽或甲烷和二氧化碳的吸热反应相較, 本法較为有利。但同时應該指出: 由于本作業的操作温度較高, 故易于促进炭黑的生成及原料气中燃料組分的部分燃燒。

(4) 甲烷裂化时的热分解:

这个过程进行时經過一系列的順次阶段, 可用下式表示:



用这样方法欲得相当高的甲烷轉化率以及欲得足够純粹的氫

气，就必须使用很高的温度（約 1500°C ），并需消耗大量的蒸汽。随着温度的降低，甲烷的分解程度也逐渐降低，同时在氢气中混有很多未反应的甲烷。这个方法主要用以制造炭黑，在工业上已广泛采用。

3. 气体高度冷却制氢法

高度冷却法用以分离煤炼焦时所得气体及破坏加氢所得贫气。这个方法主要是利用各种气体液化温度之不同，使高度冷却气体的组分分别冷凝。

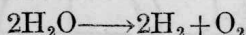
将气体高度冷却，并将各冷凝下来的组分分别分离出，进行到最低温度时，只剩下氢和氮的混合物（用以制造合成氨）或只有氢气尚呈气体状态。所得的氢气中尚混有氮及一部分一氧化碳（根据在很低的冷却温度下这些气体的蒸汽压），但氢的含量佔 90—95%。在工业上利用气体在一定条件下体积膨胀温度降低的特性和低沸点液化气化时吸热的原理，达到高度冷却的低温。进入高度冷却设备的气体，就逐步在对流式热交换器及蓄热式换热器中预先冷却。进行上述过程实际有很多方法，这些方法很多是相似的但同时也有原则上的区别。

4. 电解制氢法

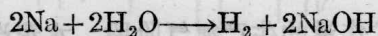
电解制氢法和大多其他制氢方法不同，他所得到的原氢气，不需要补充精制和洗涤，即可得到纯氢（99.0—99.5%以上），但电力的消耗量较大，每 1 公尺³ 的氢消耗 4.5—5.5 瓩-时，只有在大量低价电力存在时，大规模的电解制氢（和氢同时所生成的氧有用处时）才有经济上的价值。因此，在制

氫規模比較不大，以及對氫的成本高低無大關係的情況下，一般常採用電解法。

在電解設備中進行的電解過程的原理是當直流電通過水時，水被分解成：氧（在陽極上放出）和氫（在陰極上放出）。



由於化學純水的導電度很低，實際上一般使用加有燒鹼的蒸餾水作電解質。當 KOH 或 NaOH 溶液電解時，金屬離子走向陰極，在這裡，它們喪失了電荷，而變成金屬原子。金屬原子和水作用，生成氫和苛性鈉：



所以在電解過程中，在陰極附近鹼的濃度漸漸增加。為了要除掉這一點，採用使溶液在電解中循環的方法，或者用各種擴散方法，使鹼的濃度均勻化。

電解質的導電度隨溫度而增加。但是隨着溫度的增加，電極的耗損很快，水蒸汽的數量和水的消耗量增加及電解器中比較迅速的混進雜質。實際上一般在 60—65°C 時進行操作，只在個別的情況下，採用比較高的溫度。

過程的操作溫度，一般由電解時放出的熱來維持，有時候還要進行電解器的冷卻。

對於水的離解（分解），理論上需要 1.23 伏的電壓。實際過程中所需要的總電壓大於 2.0—2.5 伏，相當於每生產 1 米³ 氫消耗 4.8—5.4 瓩·時的電力。電解用的直流電一般用水銀整流器來調節供給，工作效率約為 90%。

電解時採用的設備（電解器）有兩種類型：單極電解器或儲罐式的，全部陽極和全部陰極都是並聯；雙極或壓濾機式的，電極都是串聯。

近年来出现在压力下进行的电解水的方法，可使能的耗量减低，从而大大降低作业的成本。

在有些情况下，合成石油厂利用化学工厂中所得到的电解氢。在这些化工厂里，如电解制氯制碱的工厂里，氢气是副产品。

5. 铁-汽制造氢气的方法

铁-汽方法的实质就是水煤气和水蒸汽交替通过赤热铁所起的作用。

在此间歇式作业的生产氢气阶段，水蒸汽与金属铁及气化铁相互作用进行反应。

(1) 设备构造及其作用

甲、氢气发生炉 氢发生炉共两座，外壳以软钢板铆制而成，炉高 3.75 米，直径 3 米，每台可产氢气 200 米³/小时，炉体以粘土耐火砖砌成，分成发生室、蓄热室。在发生室内填矿石 9 吨(每炉)，氢气在此发生；蓄热室放蓄热砖，蒸汽在此过热，其构造如后图(1)，其中附属机件有：(1)炉盖上有看火孔 6 个，(2)热电对三付，(3)炉壁看火孔 7 个，(4)空气入口 4 个，(5)门洞 4 个，(6)炉底蒸汽入口一个(附升温用煤气入口及还原废氢出口)，(7)还原气入口两个(附氢出口)，(8)废气烟道及排氢气烟道各一个，(9)炉子开关操作槓桿一付。

乙、洗涤塔 (直立圆筒水封式)塔高 5.775 米，直径 1.2 米，内有七层阻碍板。水由顶部流入，向下流泻，在阻碍板之间通过，由器底泻出。氢由器底经水封分管通入向上升，和水逆流通过，至顶部放出。氢一面被冷却，一面被洗涤，

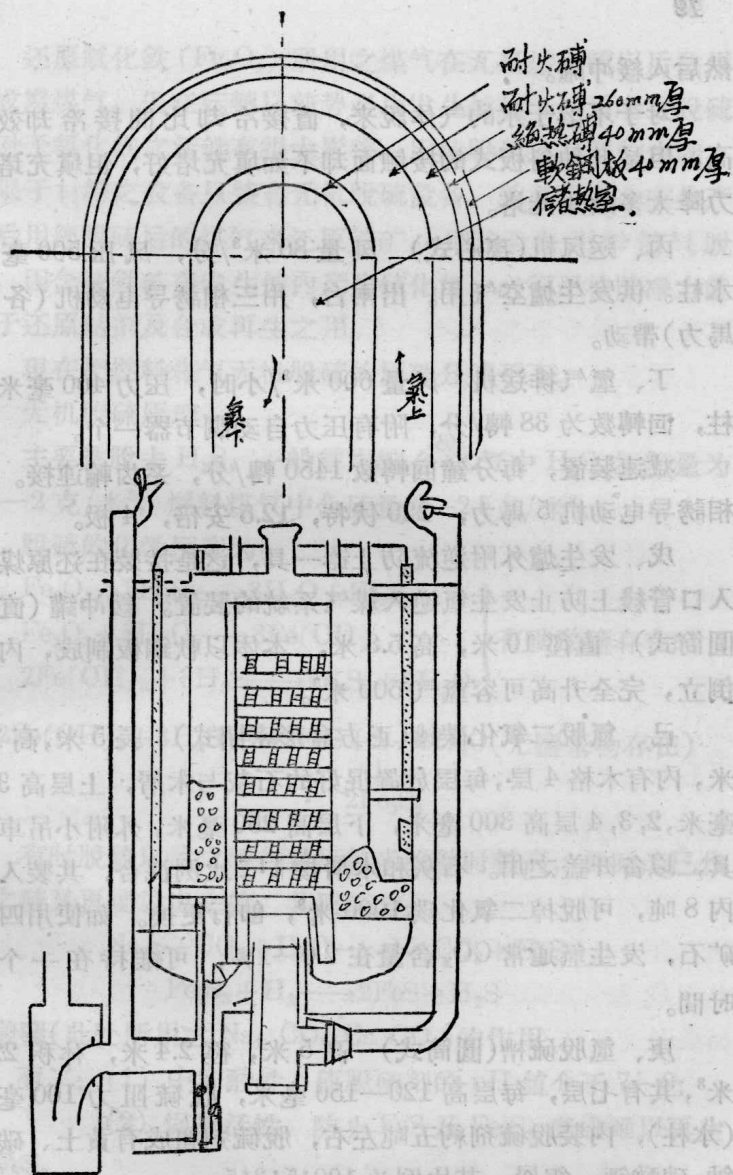


图1 氫气发生爐

然后入缓冲罐。

对于不溶于水的气体说来，直接冷却比间接冷却效率高，但是此种斜板式的接触面却不如填充塔好，但填充塔压力降太多故用此塔。

丙、送风机(离心式) 风量 $80 \text{ 米}^3/\text{分}$ ，风压 500 毫米水柱。供发生炉空气用。出两台，用三相诱导电动机(各 15 馬力)带动。

丁、氩气排送机 风量 $600 \text{ 米}^3/\text{小时}$ ，压力 400 毫米水柱，回轉数为 38 轉/分，附有压力自动调节器一个。

减速装置，每分钟回轉数 1450 轉/分，系齿輪連接。三相诱导电动机 5 馬力，220 伏特，12.5 安倍，4 极。

戊、发生炉外附逆流防止器一具，这是按装在还原煤气入口管綫上防止发生氩逆入煤气系统的装置。缓冲罐(直立圓筒式) 直径 10 米，高 5.8 米，本体以軟鋼板制成，內罐倒立，完全升高可容氩气 500 米^3 。

己、氩脫二氧化碳槽(正方盒形密閉式) 長 5 米，高 1.5 米，內有木格 4 层，每层放置混好的石灰与木屑，上层高 340 毫米，2, 3, 4 层高 300 毫米，下层高 250 毫米，外附小吊車一具，以备开盖之用。石灰和木屑按 1:1 比例混合，共裝入槽內 8 吨，可脫掉二氧化碳 1000 米^3 ，即行更換。如使用四川矿石，发生氩通常 CO_2 含量在 2.0—1%，可維持在一个月時間。

庚、氩脫硫槽(圓筒式) 高 5 米，徑 2.4 米，体积 22.6 米^3 ，共有七层，每层高 120—150 毫米，脫硫阻力 100 毫米(水柱)，內裝脫硫剂約五吨左右，脫硫剂組成有黃土、碳酸鈉、碳酸鈣、鋸屑，其比例为 100:5:3:5。