



(11)

人造液體燃料工業

附木材乾餾工業，酸性白土及活性炭



商務印書館

增訂版附言

本書總輯原名，“最新化學工業大全”，是我館於 1935 年冬，根據日本新光社 1933 年版“最新化學工業大系”全書，約國內專家譯出，在一年半內陸續出版的。全書共十五冊，凡五十八篇，約六百萬字，包括化學工業應有的各部門，材料豐富，論述精審，在當時是一部介紹化工新技術的較大出版物，成為國內化學工業界的重要參考書。全書出齊以後，初版不久售完，其後曾重印四次，銷行很廣。但本書自從出版迄今，已歷十五六年，這一期間，化工方面不絕有新的發明和進步，所以必須加以增訂。查日文原書曾於 1938 年改訂一次，復於 1943 至 44 年間澈底修訂，加入了不少新材料。全書除第六、第十、第十五三冊，未見修訂外，其餘十二冊，都用“三訂增補版”的名稱發行。這“三訂增補版”自從出書以來，也有了六七年之久，未及將第二次世界大戰期間以及戰後的新材料列入，在今天看來，仍不能稱為最新，然供作我國工業家及化工技術人員參考，實際上有其相當的價值。茲因我館舊譯本早已全部售缺，國內還有不少讀者需求這書，為配合國家經濟建設高潮的來到，實有再出增訂版的必要。故自本年初起，即根據日文原書“三訂增補版”各冊及 1938 年改訂版第六、第十、第十五三冊，重行補譯修訂，稱為“增訂化學工業大全”；並為便利讀者購買起見，特將全書所含各篇，按照化學工業一般分類方法，另作適宜的配合，分成三十四冊，各冊均以主要內容的篇名為書名，陸續出版，以便選購。全書計畫編訂，由鄒尙熊先生主持，補譯校修，由張聲、呂克明兩先生擔任，閱稿整理，由舒重則先生負責。

商務印書館 1951 年 12 月

增訂化學工業大全分冊總目

- | | |
|--------------------------------|--------------------------|
| 1. 化學工業概論（附工廠測定及操作自動化） | 16. 炸藥工業 |
| 2. 化學工程學 | 17. 染料及染色工業 |
| 3. 無機酸工業 | 18. 油脂工業（附硬化油工業） |
| 4. 食鹽及鹼工業 | 19. 肥皂及甘油工業（附脂肪酸及蠟燭工業） |
| 5. 化學工業藥品 | 20. 顏料及塗料工業（附樹脂及漆、油氈及油布） |
| 6. 氮固定工業及肥料工業 | 21. 糖及澱粉工業 |
| 7. 氣體工業及冷凍冷藏工業 | 22. 酿造工業（附清涼飲料工業） |
| 8. 電池及電化學工業 | 23. 食物滋養品及調味品 |
| 9. 煤及煤氣工業（附燃料概論、煤之低溫乾馏工業、煤渣工業） | 24. 橡膠工業 |
| 10. 石油及頁岩油工業（附土瀝青工業） | 25. 皮革工業 |
| 11. 人造液體燃料工業（附木材乾馏工業、酸性白土及活性炭） | 26. 天然纖維及人造纖維工業 |
| 12. 金屬冶煉及合金工業 | 27. 塑料工業（附照相材料工業） |
| 13. 陶瓷及耐火物料工業 | 28. 造紙工業（附墨水工業） |
| 14. 玻璃及搪瓷工業 | 29. 香料及香粧品工業 |
| 15. 水泥工業 | 30. 藥物工業 |
| | 31. 化學熱力學 |
| | 32. 應用膠體化學 |
| | 33. 分光化學及應用X射線化學 |
| | 34. 接觸反應 |

目 次

第一章 緒論.....	1
第一節 液體燃料合成研究之勃興.....	1
第二節 液體燃料合成研究之概況.....	2
第二章 菲霞-杜洛普西法.....	4
第一節 發達之經過.....	4
第二節 合成反應之理論.....	5
1. 反應之機構.....	5
2. 反應溫度.....	6
3. 反應壓力.....	7
第三節 觸媒.....	8
第四節 原料氣體.....	9
1. 製造.....	9
2. 精製.....	14
第五節 合成爐.....	15
第六節 工程.....	16
第七節 生成物.....	19
第八節 生成物之加工.....	21
1. 汽油.....	21
2. 潤滑油.....	22
3. 脂肪酸.....	23
第三章 聚合法.....	24
第一節 無觸媒法.....	24
1. 热聚合法.....	24
2. 热分解聚合法.....	25
3. 热聚合—热分解聚合法.....	25
4. 饱和及不饱和烴之結合(煙化法).....	27
第二節 接觸法.....	29
1. 磷酸法.....	29
2. 硫酸法.....	31

3. 聚合法之比較.....	35
第三節 乙炔之聚合.....	36
第四章 煤之液化法.....	39
第一節 煤之液化工業在德國發達之經過.....	39
第二節 煤液化法之種類及其操作法.....	40
1. 高壓加氫法.....	41
2. 溶劑提製法.....	44
第三節 液化原料及副原料.....	45
1. 煤.....	45
2. 煤渣及頁岩油.....	47
3. 氢.....	48
4. 混合劑.....	49
第四節 液化反應.....	50
1. 精製反應.....	50
2. 分裂及縮合反應.....	51
3. 加氫及脫氫反應.....	52
4. 氢之性質.....	52
5. 一次加氫.....	53
6. 二次加氫.....	54
第五節 觸媒.....	55
1. 一次加氫用之觸媒.....	56
2. 二次加氫用之觸媒.....	57
第六節 反應條件.....	58
1. 溫度.....	58
2. 壓力.....	59
3. 反應時間.....	60
4. 搪拌.....	61
5. 再循環.....	62
6. 其他.....	63
第七節 反應生成物.....	63
1. 原料對加氫生成物性質所及之影響.....	65
2. 觸媒及操作條件對生成物性質所及之影響.....	66
第八節 反應裝置.....	68
1. 反應器構造之概要.....	68
2. 反應裝置材料.....	70
3. 反應管之工作.....	71

人造液體燃料工業

第一章 緒論

第一節 液體燃料合成研究之勃興

因近代文明機械之進步，液體燃料在化學工業上益具有其重要性矣。例如，因汽車、飛機之異常發達，汽油之需要遂日見增加。又因狄賽爾機 (Diesel engine) 之發展，重油燃料之需要亦激增無已。如上述，液體燃料之需要激增，及其重要性之增大，由能 (energy) 之供給一點言之，實另具特長，決非其他燃料所能望其項背；此即液體燃料之所以為近代文明之中樞也。液體燃料不僅作汽車、飛機、高級輪船及軍艦之燃料；在文明生活上及工業發展上亦為不可缺少之物質，並且在戰時可為坦克、飛機之動力之源，即在所謂機械化之戰場上，實為最需要之燃料。其有無，實關係國防之安危及文明之進退等重大問題。世人對於液體燃料既如此其注意，故各國皆集中其全力以圖石油資源之確保也。

作液體燃料主體之石油資源，在世界上之分布極不平均；若干國家，如英、法、德、日諸國，其石油產額甚為貧弱，且有完全不產石油之國家也。例如日本石油產額僅當全世界產額之 0.02% 而不足，且亦適當其國內需要量之 10%。如上述之情形，缺乏石油之國家，在平時尚可藉貿易以圖補充，若在戰時則必然起石油恐慌，可無庸疑也。職是之故，各國遂羣起研究液體燃料之合成法，以謀解決其石油問題焉。

第二節 液體燃料合成研究之概況

合成法 (synthesis)，在嚴格的意義上言之，乃藉化學變化作用，從簡單物質製造複雜物質之謂也。根據此種意義，所謂液體燃料之合成，乃從簡單之碳化合物製造複雜之液狀碳化合物也。因現在既知之液體燃料皆為碳化合物，此種合成法業經研究及已見實用者，計有下舉之三種：

- (1) 以乙炔為原料。
- (2) 以天然煤氣或其他氣體烴類為原料。
- (3) 以一氧化碳與氫之混合物為原料。

將乙炔加熱至高溫即起聚合作用而生成以苯為主成分之油。又當重油分解之際，產出廢煤氣及天然煤氣等，若將此等氣體加熱至高溫度，則起分解及聚合作用而獲得含多量芳香族烴類之油。將一氧化碳與氫之混合物在高壓高溫之下，藉觸媒之力，使相反應，則生成甲醇 (methanol)。又在其他條件之下，可以獲得揮發性甚強之烴類油。

所謂合成法，在嚴格之意義上言之，固如上述。但又可從其他物質作成液體燃料。即凡屬「人造」而成者，一般亦往往稱之為合成是也。在此意義上之液體燃料之合成法，則有次舉之三種：

- (1) 煤之液化。
- (2) 油脂類之熱分解。
- (3) 樹脂類之熱分解。

在高壓高溫之下，氫與煤相作用，可以液化為油。又將油脂類或樹脂類加熱至高溫度，特別在有酸性白土等之觸媒作用時，容易分解為液狀烴類。以上所述皆為製造液體燃料之方法。

欲就人造液體燃料工業全部作詳細之記載，究非本篇面幅所能容

許。今唯就既成立爲大工業，且已發達者或在發達途中者，略述之。就中，其主要者：一爲由一氧化碳之還原而合成高級煙之菲霞-杜洛普西法 (Fischer-Tropsch process)；二爲添加高壓氫於煤，使直接液化之 I. G. (Bergius process) 法。此外尚有以石油之分解煤氣及乙炔等氣狀煙類之聚合而製造液體燃料之聚合法等。

第二章 菲霞-杜洛普西法

第一節 發達之經過

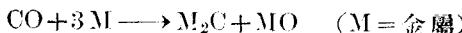
由一氧化碳還原而合成烴之研究，實以薩巴西亞與森達連斯兩氏(Sabatier and Senderens)為嚆矢。〔Compt. Rend. 1902, **134**, 514, 6893; J. Chem. Soc. 1902, **28**, (1) 333〕兩氏於半世紀前(1902)，已發表此項之研究矣。此二人使用鎳觸媒，但未能獲取其目的物之液狀烴，唯在230~250°C.之溫度，製得多量之甲烷。

至1908年，奧羅夫(Orlow; Ber. 1909, **42**, 893)使用鎳及鉀觸媒，置於焦煤台上，以約100°C.之溫度，使與一氧化碳及氫之混合氣體相接觸，遂得合成乙烯。

完成液狀烴之合作者為德國 B. A. S. F. 公司之美塔西與史奈達兩氏，其方法於1913年獲得專利權(Mittasch u. Schneider: D. R. P. 293785, 295202, 295203)。此方法乃用鈷、鉻、錳、鋁、鈷、鉀、鈦、鋅等氧化物添加鹼類而成之觸媒，使與含有過剩一氧化碳之水媒氣，在100~120氣壓，300~420°C.之條件下相接觸，遂生成烴類；同時亦生成水、二氧化碳、醇、醛、酮等含氧化合物。

德國繆爾海姆地方之韋廉二世煤炭研究所技師菲霞及杜洛普西二氏(Brenn. Chem. 1923, **4**, 276; 1924, **5**, 201; Ber. 1923, **56**, 2428)更就前述B. A. S. F.之研究，再加試驗，使用附有鹼之鐵族金屬為觸媒，在400~450°C.之溫度，75~150氣壓之條件下得合成以由甲醇至壬醇(nonanol)之醇類為主成分，而含有脂肪酸，醛、酮、酯及少量之烴之液體燃料，總稱之為合成油(synthol)。

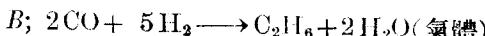
關於此等反應機構之說明，有碳化物說、醇類說、碳酸（carbonyl）說等學說。至今日，則以菲霞、杜洛普西兩氏所主張之碳化物說（Brenn. Chem. 1926, 7, 97）為最有力。一氧化碳吸附於觸媒表面，在觸媒之活性點，其碳原子與氧原子之結合力遂弱減。同時既吸附活性化之一氧化碳（鐵觸媒）或氧分子（鈷、鎳觸媒）與前記之氧原子相結合，而生成二氧化碳或水。碳原子則與觸媒金屬作用而生成不安定之碳化物。其次，碳化物與吸附於觸媒表面之原子狀氯相反應，而生成 CH_2- 基。當其存在於觸媒上之時，即受聚合及還原作用而變為烴。此即所謂碳化物說也。

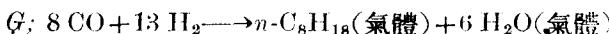
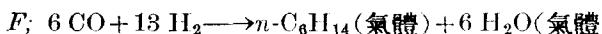
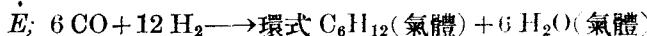
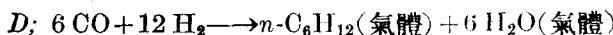


或在觸媒上，一氧化碳變為金屬碳化物及氧化物，若為鎳、鈷系觸媒，水之脫出速度甚大，故氧化物中之氧化為水；至鐵觸媒之接觸溫度甚高者，蓋碳化物之生成溫度較高故也。以上為碳化物說之大意。

總之，無論反應如何，結果皆生成 $\text{CH}_2=$ 、 $\text{CH}\equiv$ 之游離基。此等游離基作種種之結合而生成高級烴。若添加氯，即可得飽和烴。故須儘量促進上述游離基之聚合，然後選擇其可能添加氯之條件，必須減少氯狀烴之生成量而增加高級烴之收率。故知：必須使用不致過於急速促進加氯之觸媒。因氯之迅速添加，將促進氯狀烴之生成也。

2. 反應溫度 一般化學反應容易趨向自由能（free energy）減小之方向而進行。若自由能為負，且其絕對值甚大，則化學反應更容易進行。由此見地，求出一氧化碳與氯合成烴之反應溫度與自由能之關係，即可比較其反應之難易。第 1 圖示埃利斯氏之計算結果。（Ellis: The Chemistry of Petroleum Derivatives Vol. II. 1937, 1225.）



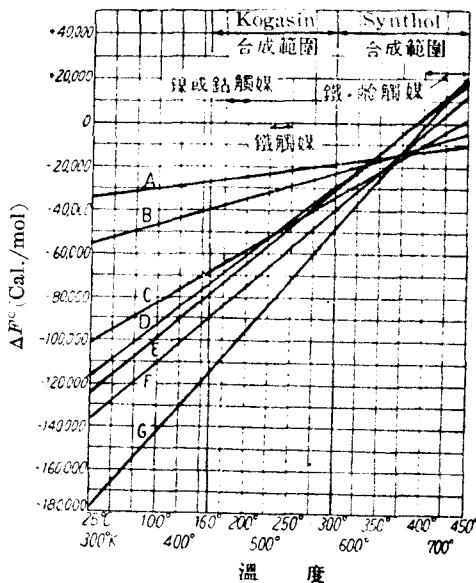


如第一圖所示，在汽油之合成條件上，任何反應之自由能 ΔF° 均表示極大之負數。故知在理論上，烴之生成反應並無不合理也。烴之分子愈大，則 ΔF° 亦愈大。故高級烴較低級烴更容易生成。又在合成油(Synthol)之合成條件，高級烴較難生成，而容易生成甲烷、乙烷等低級烴。

若按同樣之見地，一氧化碳之氧原子之化為水，實不及其化為二氧化碳之容易。在後者（即 $\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ ）

表示需要相當之高溫度 (Smith: Ind. Eng. Chem. 19, 1927, 801)。換言之，即鐵觸媒較鎳、鈷系觸媒，在理論上，更需要高溫度也。

3. 反應壓力 由一氧化碳之還原而起之烴合成反應，既如第一項中所述，為氣體收縮反應，因壓力之增加，更可促進其反應。但一方面，若增加壓力，則如合成油等之含氧化合物生成量即增加。固形烷屬烴之量亦見激增。從前認加壓為不利，但若選擇適當條件加壓，則可以抑制固形烷屬烴之生成。約 5~10 氣壓之輕度加壓，因所處理之氣體量增



第 1 圖

大，而實為有利。並且，藉加壓可以延長觸媒之生命。故新設工廠幾全體採用加壓合成法矣。德國為缺乏脂肪資源之國家，故努力以求增加可作脂肪酸原料之固形烷屬烴收得率。

第三節 觸媒

在此種合成法上所用材料之最重要者厥為觸媒，可無容疑。現在工業上所用觸媒，多以鈷為主體。此外則無從知其詳細。唯通覽多數之研究成績報告，可獲得實用觸媒之概念。

觸媒調製法有乾式與濕式二種。煅燒硝酸鹽混合物者謂之乾式。加沈澱劑於金屬鹽類混合溶液而製成者，為濕式。此外尚有合金觸媒。

將現今所有諸研究之主要觸媒盡列記之，則如下表所示。

第1表 觸媒之組織及性能

種類	製 法	組 成	原 勿 氣 體 組 成 (CO : H ₂)	溫 度 °C.	汽 油 收 率 c.c./m. ³
鐵	燒 成	Fe, Cu, ZnO, K ₂ CO ₃ Fe, Cu. Fe, Cu, Mn, K ₂ CO ₃ , SiO ₂ 膠體	1 : 1 1 : 1 —	290 275 —	31(g.) 25 30~35(g.)
	沈 澱	Fe, Cu, K ₂ CO ₃ , 砂藻土。 Fe, Cu, Mn, H ₃ BO ₃ , 砂藻土, K ₂ CO ₃ .	1 : 1 1 : 1	257 257	78 139
		Co, Cu, Th. Co, Cu, Th, U, 砂藻土, 澱粉。	1 : 2 1 : 2	200 208	130 145
鈷	燒 成	Co, Cu, ThO ₂ , 砂藻土。 Co, Cu, U ₃ O ₈ , Mn, 砂藻土。	1 : 2 1 : 2	190 195	153 158
	沈 澱	Ni, Al ₂ O ₃ , 砂藻土。	1 : 2	220	19
鎳	燒 成	Ni, Mn, Al ₂ O ₃ , 砂藻土。 Ni, Mn, ThO ₂ , 砂藻土。	1 : 2 1 : 2	— 200	153 137
	沈 澱	Ni, Mn, U ₃ O ₈ , ThO ₂ , 砂藻土。 Ni, Mn, Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , 砂藻土。	1 : 2 1 : 2	200 190	169 168
鎳鈷	沈 澱	Ni, Co, Mn, U ₃ O ₈ , 砂藻土。 Ni, Co, Mn, U ₃ O ₈ , ThO ₂ , 砂藻土。 Co, Ni, Cu, U ₃ O ₈ , 砂藻土。	1 : 2 1 : 2 1 : 2	195 190 200	179 166 141
	合 金	Ni, Co, Si, (1 : 1 : 2)	1 : 2	198	96
		Ni, Co, Si, (1 : 1 : 2)	1 : 2	170	181
			1 : 2	195	180

就表中各觸媒之成績加以比較，則鈷觸媒、鎳觸媒較鐵觸媒為佳，因高級烴之收率較大，且反應溫度較低也。

日本京都帝國大學研究鐵觸媒，亦頗進步，較之鈷、鎳系觸媒，似無遜色，日本某人造石油公司應用鐵觸媒之半工業試驗，已見成功，每小時可處理 100 m^3 之氣體。

觸媒之生命，因合成原料氣體之種類不同而大有變化，此固當然之結果。在實際工業上，若用平壓法，則每 25~30 日，再使之更新其活性。同一觸媒約可用四個月。若用加壓法，則可節省中間之更新活性手續，約可繼續使用六個月期間。至鐵觸媒之生命似更短促。在作數段直列連結之合成爐中，使合成原料氣體與觸媒相接觸之多段式合成，較一段式合成，其觸媒之生命約長二倍或二倍以上之期間。

觸媒之活性所以低減，當係在其表面堆積有高分子之烴之故。以適當時期，用苯或合成石油之適宜分餾油洗滌此高分子之烴，則可以更新其活性。

第四節 原料氣體

1. 製造 實際工業上所使用之觸媒大部分以鈷為主體。適合於此觸媒之原料氣體為一氧化碳與氫之比等於 1:2 之混合氣體。此在理論及實驗雙方已經確證者。若為鐵觸媒時，則二者之比在理論上雖為 2:1，但在實驗上為增加觸媒之耐久性起見已知以 1:2 之比為最適當。

若為鐵觸媒之中壓合成，水之生成激增，氫之消費率增大，故以近 1:1 之比為適當。

合成原料氣體之純度，在工業上最低為 85%。二氧化碳、氮、甲烷、乙烷及乙烯等之混入量，最大達 20%，亦無害於合成。

因原料碳物質之種類、性質、工廠環境等不同，須選擇採用適當之

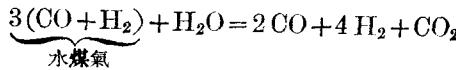
氣體發生方式。今就其主要者列記之，如第2表所示：

第2表 合成原料氣體發生方法

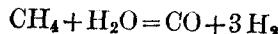
原 料	方 法
焦 煤	(1) 水煤氣 → 一氧化碳、氫 → 合成原料氣體
焦煤及焦煤爐煤氣	(2) 焦煤 → 水煤氣 → 合成原料氣體 焦煤爐煤氣 → 分解 → 合成原料氣體 (3) 焦煤 → 水煤氣 → 合成原料氣體 焦煤爐煤氣 → 合成原料氣體 (4) 焦煤 → 水煤氣 → 合成原料氣體 焦煤爐煤氣 → 液化分解 → 氢
褐 煤	(5) 煤餅 → 內熱式煤氣發生 → 热分解 → 合成原料氣體 (6) 煤餅 → 外熱式煤氣發生 → 热分解 → 合成原料氣體 (7) 粉煤 → 直接煤氣化 → 合成原料氣體
煤	(8) 低溫乾餾 → 軟焦煤 → 水煤氣 → 轉化 → 合成原料氣體

由一氧化碳—容量與氫—容量作成原料氣體之方法有二種。

由水煤氣反應之方法，使水煤氣與水蒸氣相作用，前者中之一氧化碳之 $\frac{1}{3}$ ，藉接觸作用轉化為二氧化碳與氫；再用適當方法除去所生成之二氧化碳。觸媒以鎳、鈷為主成分，含有鉻、鋨等之氧化物者。以 $300 \sim 500^{\circ}\text{C}$. 之溫度使相接觸。其反應如次式所示：



由焦煤爐煤氣等出發之方法，乃使其中所含之甲烷與水蒸氣相作用，轉化為一氧化碳與氫；取其適量混入於水煤氣中。觸媒以鎳為主成分，含有氧化鈷 (ThO_2)、氧化鋨 (Al_2O_3) 等。在 $800 \sim 1000^{\circ}\text{C}$. 之溫度，起次式所示之反應：



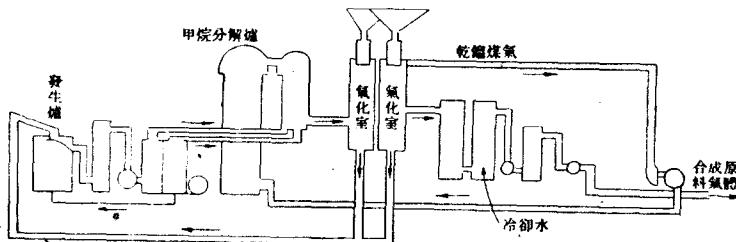
第二表中之(1)從焦煤製造 37~38%之一氧化碳及 50% 之氫，共構成水煤氣，其一部分轉化為氫。一氧化碳與氫之比為 1:2。

(2) 乃從焦煤製水煤氣再與焦煤爐煤氣之分解者相混合，故焦煤爐煤氣與水煤氣之比為 1:3。

(3) 乃由水煤氣發生爐作成水煤氣，同時進行(2)所示焦煤爐煤氣之分解，並不用其他裝置。

(4) 藉液化手續以分離焦煤爐煤氣中之氫，使混合於水煤氣中。

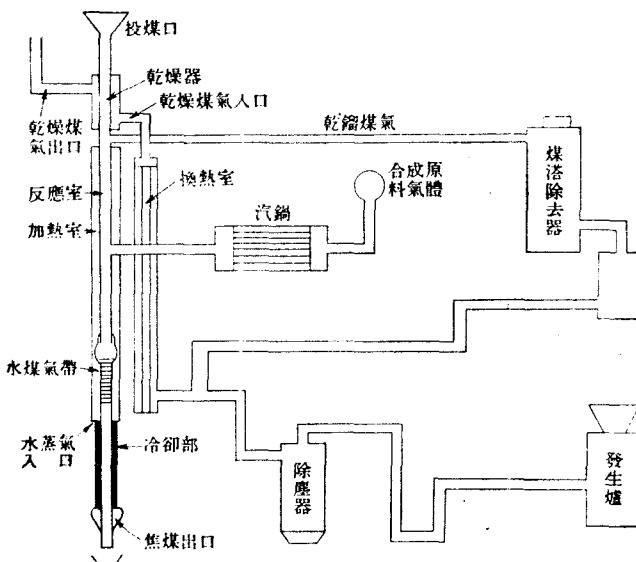
(5) 在內熱式煤氣發生爐中，處理褐煤之煤餅，使煤氣中之烴類起熱分解。科巴斯式之系統圖如第 2 圖所示。



第 2 圖 科巴斯式(循環煤氣法)

將原料煤餅置於氣化室中，藉循環煤氣加熱至約 1200°C .，循環煤氣之一部分由氣化室下部，經過冷卻、洗滌裝置而變為合成原料氣體。其大部分則在氣化室上部以乾縮煤餅。除去煤渣 (tar) 之後，進入甲烷分解爐，加熱至 1400°C . 而分解其中之烴類。其不氣化之焦煤則利用之於「加熱用煤氣發生爐」。此方法每用褐煤一噸，可發生純度 85% 之合成用原料氣體 1200 m^3 .

(6) 置褐煤之煤餅於外熱式發生爐中處理之，在爐內以分解乾縮煤氣，同時在同爐內作成水煤氣。此項之直接由爐內發生合成原料氣體一點，即與(5)有別也。此方式之系統圖如第 3 圖所示。



第3圖 狄狄挨爾-布比亞格式

若採用此方式，須使用普通以 40 座為單位之煤氣發生爐，每小時發生 20000 m^3 之合成原料氣體。從爐口輸入之煤餅，在乾燥器中乾燥至約 300°C . 之溫度，然後進入反應室。此反應室高 $6\sim 8\text{ m}$ ，從外部加熱，以預熱至約 1250°C .。反應室之氯化部溫度約 800°C .。由反應室下部輸入水蒸氣，使發生水煤氣。過剩之焦煤則利用之於「加熱用煤氣發生爐」。從反應室上部取出乾燥煤氣及煤渣，此煤渣經洗滌後，又可利用之於加熱。合成原料氣體則從反應室中央部經過汽鍋而採取之。藉此方法，用煤餅一噸可製純度 85% 之煤氣 1200 m^3 。其真正發熱量為 4750 kcal/kg 。原料煤之粒度以 $5\sim 200\text{ mm}$ 者為適當。

(7) 為含水分 50~60% 之濕粉末狀褐煤之氣化方法，其系統圖如第 4 圖所示。