

石油的合成

上 册

H·斯托奇 等著



石油工业出版社

石 油 的 合 成

上 册

H· 斯托奇 N· 哥倫比克 R· 安特生著

劉馥英 葛培元等譯

曾慶昌 葛培元 劉馥英校訂

石 油 工 業 出 版 社

內 容 提 要

這本書的原著是英文，由蘇聯學者譯成俄文出版。我們根據蘇聯外文出版社 1954 年俄譯本並對照英文原著（1951 年版）把它翻譯出來。

俄文譯本對於原著的評價及刪增，已經在俄文譯本的序言中說明了，但也有誤譯和印刷上的錯誤，我們照原著作了更正。

這本書對於由 CO 和 H₂ 合成碳氫化合物及其有關反應的催化劑、工藝過程、反應動力學、反應機理、反應熱力學等作了詳細的說明，集合成為發展的一大成，同時也介紹了一般的催化理論。本書不僅可作為合成液體燃料工程技術人員、高等學校人造液體燃料專業師生、科學研究人員的重要參考書，亦可作為有機合成、合成氨等有關工程技術人員科學研究工作者等的參考資料。

參加翻譯的人員為：劉馥英、劉半烈、任道源、汪濟、沈壬光、李樹楷、李承烈、吳至美、吳克濟、何世松、徐吉心、陳亞、葛培元、由劉馥英、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：15037·559

石 油 的 合 成

上 冊

劉馥英 葛培元等譯

曾奕昌 葛培元 劉馥英校訂

石油工業出版社出版 (社址：北京六鋪炕石橋工廠院內)
北京市書刊出版業營業許可證字第 083 号

石油工業出版社印刷廠印刷 新華書店發行

850×1168 單開本 * 印張 10 1/8 * 246 千字 * 印 1—2,500 冊

1959 年 2 月北京第 1 版第 1 次印刷

定價(10)1.60 元

俄文譯本序言

由一氧化碳及氫合成碳氫化合物是取得人造液体燃料的一种方法，也是取得有机合成工業中有价值的脂肪族原料的一种方法，因此这一方法在目前具有重大的意义。

現在向苏联讀者推荐斯托奇、哥倫比克及安特生的《由一氧化碳及氫合成碳氫化合物》一書，此書包括碳氫化合物及若干含氧有机化合物的合成及其他有关問題的詳尽資料。書中第一章叙述一氧化碳及氫合成以及与此合成密切有关的一些化学反应的热力学原理。第二章講到应用于 CO 及 H₂ 合成的多相催化問題，并叙述了催化剂的制造方法及研究。第三章引述了許多由一氧化碳与氫合成碳氫化合物所用催化剂的选择及研究的材料。第四章詳述了合成作業的工艺流程問題。第五章叙述新的方法——羧基合成①及異構烷烃合成。第六章叙述合成的动力学及化学机理。

此書的特点是具有丰富的实际資料，并詳尽而广泛地叙述了許多問題。这是它的优点。但是作者在資料的使用上，沒有作全面的批判估价，在許多地方將次要的問題叙述得过分的詳細。

这本書的主要缺点，是对苏联学者在一氧化碳与氫合成的發展中的巨大供獻說明得不够。

大家都知道，早在 1908 年俄国学者 E. И. 奥尔洛夫就指出，一氧化碳的催化还原可以合成高級碳氫化合物，——形成碳-碳鍵。这一發現与 1902 年 P. 沙巴蒂尔及 J. B. 桑德雷斯的甲烷合成比較起来，又前进了重要的一步。E. И. 奥尔洛夫还根据 A. M. 布特列洛夫提出的关于甲烯基存在的意見，提出了合成机

① 原文名 оксоинтез，亦有譯成氧化合成，含氫合成为者。——編者

理，即所謂甲烯基理論。科学院院士 Н. Д. 澤林斯基学派对一氧化碳与氢合成碳氢化合物作了广泛的研究。如 Н. Д. 澤林斯基和 Я. Т. 艾杜斯的工作，他們用實驗証明了甲烯基中間产物的生成，并說明其在合成条件中的作用。他們發現了烯烃与一氧化碳的氫化縮合及氫化疊合，証实了甲烯基理論的結論的正确性。

在 1949 年苏联的研究工作者首先証明鐵催化剂及鈷催化剂合成机理的共同性及在鐵催化剂上所进行的二次反应——一氧化碳与水蒸汽的轉化。一氧化碳的轉化在一氧化碳与氢的合成中是一个重要的反应。在新的合成法中，由一氧化碳及水合成碳氢化合物及含氧化合物的第一步反应就是一氧化碳与水蒸汽的轉化。

Б. А. 喀桑斯基，Б. Н. 多尔戈夫，И. Б. 拉波波爾特，
В. А. 卡尔札文及其他苏联学者的工作对于一氧化碳及氢合成法这一科学部門的發展有重大的意义。

斯托奇，哥倫比克及安特生的書虽然有上述的缺点，但还是引起了科学工作者、工程师、石油及化学工业工作者、人造液体燃料化学及工学專業的大学生及研究生的兴趣。

必須指出，作者所引用的文献不仅包括科学学性期刊及單印本，也包括 TOM (Technical Oil Mission), FIAT (Field Intelligence Agency, Technical), CIOS (Combined Intelligence Objective Subcommittee), OPB (Office of Publications Board), BIOS (British Intelligence Objective Subcommittee) 等在 1944—1946 年对德国工业作技术情报工作的英美組織的报告(工厂及实验室的調查，档案的了解，科学及工程技术人员的审問)。这些組織的工作人員收集的資料，已經以报告及报告書形式用英文出版。而德国工厂及实验室的許多档案中最有价值的文件已攝成显微影片。并在美国复印。这本書內很多引証部分，并不是上述組織已刊印的報告和報告書中的資料，而是显微影片中的資料。上述技术情报团体把德国工业的經驗介紹到了美国。

在俄文譯本中，改正了原文中的錯誤及印刷上的錯字，并刪去了對讀者不感兴趣的一些細節。在註解中指出了蘇聯學者完成的最重要的工作。

第一、三(一部分)、五章為 C. M. 洛克吉夫翻譯，第二章為 B. Г. 路克雅尼察，第三章(一部分)為 Ю. Б. 克留柯夫，第四章為 C. M. 洛克吉夫及 Ю. Б. 克留柯夫，第六章為 Ю. Б. 卡岡所翻譯。

? 第二章是由 A. П. 巴洛德校閱的，全書由 C. M. 洛克吉夫及 Ю. Б. 克留柯夫所校閱。書上的圖則由 C. M. 洛克吉夫所畫。

A. H. 巴什基洛夫教授

目 录

俄文譯本序言

第一章 一氧化碳氫化反应的热力学..... 1

第一节 氢气、一氧化碳、铁、钴及镍的化学性质 1

第二节 由一氧化碳与氢合成烃类及在反应条件下可能发生的反应
的热力学 6

1. 一氧化碳及二氧化碳的氢化 6

(1) 由一氧化碳及氢合成烃类 6

(2) 二氧化碳的氢化 16

(3) 一氧化碳氢化成醇类 17

2. 烃类的稳定性 19

3. 与一氧化碳和氢合成烃类有关的过程的热力学 25

(1) 水煤气反应的平衡 25

(2) 以氢及一氧化碳还原氧化铁、氧化钴
及氧化镍的反应的平衡常数 25

(3) 碳化铁的热力学 28

(4) 金属的挥发性碳基络合物的热力学数据 29

文 献 32

第二章 多相催化概說..... 33

第一节 基本概念及定义 33

第二节 催化剂的制备方法 35

第三节 研究催化剂的方法 37

1. 化学分析 37

2. X-射线繞射法 37

3. 电子繞射及电子显微镜法 41

4. 磁性法 44

5. 催化剂的密度 46

6. 物理吸附測定表面积法 47

7. 以物理吸附等溫線計算空隙大小的分佈	51
8. 化學吸附的研究	52
9. 催化劑的吸附性質與氣孔率的研究	56
(1)合成氨的鐵催化劑	57
(2)由一氧化碳及氫合成烴類用的鈷催化劑	60
10. 示踪原子的应用	66
第四節 催化反應的動力學研究	68
1. 實驗方法	68
2. 催化反應的速度方程式	70
3. 催化反應舉例	77
(1)烯烴加氫	77
(2)鐵催化劑上氮的合成	83
(3)甲醇及高級醇類的催化合成	88
第五節 活潑的催化劑的選擇原則及催化劑失去活性的原因	100
文 獻	103
第三章 合成催化劑	106
第一節 合成法的發現	106
第二節 1925—1930 年的催化劑研究	107
第三節 100Ni:18ThO ₂ :100 硅藻土催化劑	117
第四節 100Co:18ThO ₂ :100 硅藻土催化劑	119
第五節 德國工業用催化劑的發展	124
1. 100Ni:25MnO:10Al ₂ O ₃ :100 硅藻土催化劑	124
2. 鈷-氧化鈷-硅藻土催化劑	126
3. Co-ThO ₂ -MgO-硅藻土催化劑	128
4. 工業用 100Co:5ThO ₂ :8MgO:200 硅藻土催化劑的生產	130
(1)催化劑的製造過程	130
(2)催化劑的成型	132
(3)廢催化劑的回收	134
(4)還原	137
(5)實驗室試驗	139

第六节 鈷催化剂与鎳催化剂的研究	141
1. 催化剂制造和試驗的重复性	141
2. 顆粒形狀对催化剂性質的影响	150
3. 輽体的研究	153
(1)硅藻土的性質	153
(2)硅藻土对催化剂活性的影响	166
4. 催化剂的組成对活性和产率的影响	175
(1)文献簡述	176
(2)合成产品的組成	182
5. 催化剂的預處理	193
(1)还原	193
(2)碳化	199
6. 催化剂的再生	202
第七节 鐵催化剂	214
1. 历史簡述	214
2. 碱对催化剂活性和合成产品的产率的影响	215
3. 分解催化剂和沉淀催化剂	231
(1)助催化剂	232
(2)用各种鐵鹽制备的催化剂的研究	238
(3)载体	247
4. 熔融的、熔結的和粘合的催化剂	264
(1)合成氮型的熔融催化剂	265
(2)熔結的鐵催化剂	275
(3)粘合的鐵催化剂	276
(4)美国矿务局对不同来源的鐵的性質研究	278
(5)現时的研究狀況	278
(6)顆粒大小的影响	282
5. 鐵催化剂的預處理和再生	283
(1)預處理条件	283
(2)碳化物含量	293

(3) 鉄催化剂的再生	299
6. 在斯伐茲海特的試驗	300
(1) 催化剂	301
(2) 試驗結果	303
第八节 鈧催化剂研究	305
1. 鈧催化剂的制造	305
2. 操作条件	305
3. 合成产品	307
第九节 硫的毒害作用	308
第十节 結論	310
文 献	319

第一章 一氧化碳氫化反应的热力学

第一节 氢气、一氧化碳、铁、钴及镍的化学性质

由一氧化碳及氢合成碳氢化合物是多相催化反应。为了实现合成反应，需要有一氧化碳与氢的混合物（合成气）及催化剂（镍、钴、铁、或钌）。表1为参加一氧化碳及氢合成的各种元素的电子构造及几种惰性气体的电子构造。

参加 CO 及 H₂ 合成烃类的各元素的电子构造

表 1

層 支層	K		L		M			N			O	
	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	5s	5p	
氫	1											
氦	2											
碳	2	2	2									
氮	2	2	3									
氧	2	2	4									
氖	2	2	6									
氩	2	2	6	2	6							
钾	2	2	6	2	6		1					
钙	2	2	6	2	6	6	2					
镁	2	2	6	2	6	7	2					
钴	2	2	6	2	6	8	2					
镍	2	2	6	2	6	10	1					
铜	2	2	6	2	6	10	2	6				
氪	2	2	6	2	6	10	2	6	7	1		
钌	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	6	
氙	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	6	

原子价的电子理论已为人所共知，其详细的叙述不属此书范围。现仅说明这一点，即在化学键的形成中，每一个组成分子

的原子，力求通过放出电子給其他原子，或从其他原子取得电子，或者通过形成电子的对键，以俱备和它最鄰近的較高的或較低的惰性气体所有的电子構造。

例如在氫分子中，鍵能是由兩原子的电子軌道間电子的公用而决定[1]。为了鍵的生成，成对电子的旋轉必須是反向的。

氫分子的鍵能为 102.6 仟卡/克分子[1]。

氫的許多反应已为人所熟知，因此本書不再討論；現仅考虑發生在固体表面的反应。

氫能还原重金屬的氧化物成金屬或低价氧化物，亦能还原某些碳化物及氮化物为金屬。鐵、鈷、鎳的氧化物、氮化物及碳化物在高于 200°C 时也能还原成金屬。氫能溶于許多金屬中。据已有数据，鐵、鈷、鎳及銅不生成氫化物，氫在这些金屬中的溶解度随温度的升高而增大。在 600° 时，氫在 100 克金屬中的溶解度为：

金屬	銅	鈷	鐵	鎳
H_2 ,公分 ³	0.5	1.0	1.0	6.0

氫在能生成一定的氫化物的金屬中，如鉑，鎳，鈦，釷及釔，其溶解度則要大得多，氫在这些金屬中的溶解度随温度的昇高而減少[2]。

許多金屬在溫度接近 -100° 时就能化学吸附氫。許多数据証明至少有一部份氫是以原子状态被化学吸附着的。

在中等溫度下，沒有催化剂时，大多数有机化合物分子是不会与氫分子起反应的。如乙烯沒有催化剂时，至 200° 温度亦不能与氫起显著的反应；但在許多金屬催化剂上，则在 -100° 左右的溫度乙烯已能很快的氫化成乙烷。在溫度高于 150° ，并有鎳、鈷或鐵的催化剂存在时，乙烯进行加氫裂化而变成甲烷。在

150°以上并在这些催化剂上，不只是乙烯，连其他的烯属及烷属烃亦能进行加氢裂化。在适当的条件下（压力及温度）有镍或其他催化剂的存在时，差不多所有的碳氢化合物及含氧或含氮的有机化合物均能起氢化或加氢裂化。

碳有四个价电子，氧有六个价电子（L 层）。这些电子在一氧化碳分子中的排列问题是热烈讨论的题目。

从原子生成一氧化碳的生成热为 210 仟卡/克分子，这可与酮内的 C=O 键的生成热 152 仟卡/克分子相比拟。

一氧化碳分子比 CH₂ 及 CCl₂ 等基具有更大的稳定性，一氧化碳没有叠合的倾向，大部份一氧化碳的反应均在 0° 以上进行，而在许多情况下只有在催化剂存在时方能进行。

以一氧化碳及氢为基础的合成可归纳于表 2 中①。

羰基合成反应（参考表 2）也可能在普通的 CO 及 H₂ 合成中，进行至某种程度。

一氧化碳与 NaOH 的水溶液在 100—200° 及 5—8 大气压下能化合成甲酸钠，在较高的压力下，CO 与盐类及无机酸的水溶液化合而生成甲酸。

一氧化碳与水蒸汽生成 H₂ 及 CO₂ 的反应（水煤气反应），在 200—300° 及常压下有亚铬酸铁，亚铬酸钴及其他催化剂存在时很容易进行。

J. W. 雷贝[3]发展了，乙炔或烯烃与一氧化碳、金属的羰基化合物或氯化羰基化合物相作用的新反应和作业。例如丙烯酸及正丙醇之生成：

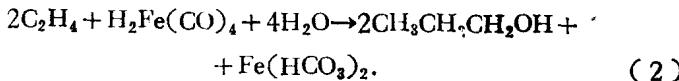
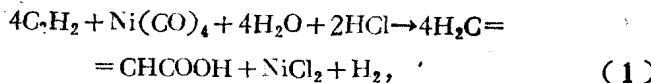
● 不久以前 H. 科尔别尔及 F. 恩格尔卡特发现用一氧化碳及水的混合物可以合成脂肪族羰基化合物及含氧化合物。催化剂为周期表Ⅶ族的金属（Fe, Co, Ni）。气体混合物的比例应为：[CO]:[H₂O]=2—3:1。合成在 150°—400° 的温度范围及 1—100 大气压下、气体混合物的空间速率为 1000/小时下进行。合成的基本产物为烷及烯，当压力提高时，产品中含 30% 以下的低级醇类。参看 Erdöl und Kohle, 5, 1—9 (1952); Angew. Chem., 64, 54—58(1952)。——俄译者注

以一氧化碳及氢为基础的合成

表 2

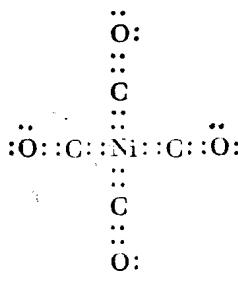
合 成	催 化 剂	助 催 化 剂	温 度 °C	压 力 大 气 压	产 品
1 甲烷合成	Ni	ThO ₂ , MgO	250—500	1	主要是甲烷
2 高级碳氢化合物的合成	Fe, Co, Ni	ThO ₂ , MgO Al ₂ O ₃ K ₂ O	150—350	1—30	从甲烷直至固体石蜡烃类及烯烃、含氧化合物的数量不定
	Ru	—	150—250	100—1000	高分子烷属烃类
3 甲醇合成	ZnO, Cu, Cr ₂ O ₃ MnO	—	200—400	100—1000	甲醇
4 高级醇类合成	与甲醇合成同	碱	300—450	100—400	甲醇及高级醇类
5 异构烷烃合成	ThO ₂ , ZnO + Al ₂ O ₃	K ₂ O	400—500	100—1000	饱和的支链烃类
6 羰基①合成	Co, Fe	—	100—200	100—200	含氧的有机化合物

①在羰基合成中除 H₂ 及 CO 外尚有烃烯参加反应。



CO 与金属的反应按条件的不同而进行的形式也不同。在低温时许多金属如 Co、Ni、Fe、Cu 都能牢固地化学吸附一氧化碳。在温度 20—200° 时，生成羰基化合物，如 Fe(CO)₅，Ni(CO)₄，[Co(CO)₄]₂。这些羰基化合物是具有挥发性的，在常压和 150° 以下能分解的物质。在挥发性的羰基化合物的分子中以及在铁、钴的氯化羰基化合物的分子中，金属的 3d 及 4p 支层，为一氧化碳及氢所给的电子所充满。金属原子获得了具有 36 个电子的氖的电子结构。

在羰基鎳的分子式中：



鎳原子有自己的 28 个核外电子与各个一氧化碳分子 所給 的二个电子圍繞着[1]。这种惰性气体的結構形式說明了它的 分子量 虽較高，但为什么熔点及沸点都低的原因所在。在羰基鈷 $\text{Co}(\text{CO})_4$ 的相似結構中，鈷原子为 35 个电子所圍，此羰基化合物 形成二分子的叠合体，在叠合体中每一个鈷原子亦 均为 36 个电子所圍繞。氫化羰基鈷 $\text{HCo}(\text{CO})_4$ 中，氫給出一个电子給鈷以达到氮的結構，因而在溶液中呈强酸性。在羰基鐵 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 及氫化羰基鐵 $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ 中，金屬原子被 36 个电子圍繞着，氫化羰基鐵 在溶液中为弱一元酸。氫化羰基鎳至今尚未制成。不揮發的結晶狀的羰基化合物，如 $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ 及 $\text{Fe}(\text{CO})_4$ 則已制成。

在温度 150—250° 时，一氧化碳与鐵、鈷及鎳化合生成碳化物如 Fe_2C , Co_2C , Ni_3C 。在 250—350° 以上此等碳化物 均 分解成金屬及碳或低級碳化物。高于 300°，一氧化碳 在这些金屬上分解，主要生成游离碳及二氧化碳。根据已有的記載，至少在低温时，碳的沉积是由于碳化物的生成及分解而产生的[4]。

在許多反应中，包括氫化在內， Fe 、 Co 及 Ni 催化剂比 銅及銀催化剂具有較高活性，这是由于鐵，鈷及鎳的 3d 支層 未充滿的关系[5]。但現有对催化剂的活性与其成份的电子結構 的理論論証和試驗均不够充分。

第二节 由一氧化碳与氢合成烃类及在反应条件下可能發生的反应的热力学

这一章的最后一部份將討論碳氫化合物合成及可能随合成同时發生的許多反应的热力学原理。必須着重指出，热力学数据仅表示按照被測定的平衡常数反应能进行的可能性。在靜止系統中，反应接近平衡状态的程度，与反应速度及試驗时间有关，但在流动系統中，则与反应速度及空間速度有关。如果一种反应物質可能进行兩种以上的热力学反应，则产品的生成視热力学可能的反应的速度和产品轉化为較稳定形式的反应速度而定。催化剂的作用是增加一种或數种热力学可能的反应趋近化学平衡的速度。理想的催化剂是在許多热力学可能的反应中只加速能获得所希望的产品的化学反应。

在此所引証的一氧化碳及二氧化碳氢化成碳氫化合物以及碳氫化合物的各种反应的热力学数据，是根据美国石油研究所[6]的热力学表計算而得的，这些表中的数据在現有文献中是比较最精确的。一氧化碳及氢合成碳氫化合物的热力学原理已由史密斯[7]及穆特納頓[8]討論过。但这兩位作者仅对少数化合物的生成反应的平衡进行了計算，并且史密斯的結果有几个是根据不可靠的热力学数据而得到的，如甲醇合成的不精确的平衡常数。帕雷脫[9]曾討論过甲烷参与一氧化碳及氢合成烃类的热力学可能性。本章內所引用的醇合成、氧化物及碳化物的还原及羧基化合物的生成的热力学数据，是这一方面的現有資料中最可靠的。本章內所有数据中气态組份的标准狀況为1大气压。

1. 一氧化碳及二氧化碳的氢化 (1) 由一氧化碳及氢合成烃类

烷烃及烯烃的生成反应可用方程式 3A, 3B, 4A 及 4B 代表之

表 3

一氧化碳氢化生成碳氢化合物的反应的热效应*

化 合 物 分 子 式	反 应 A(生成水)			反 应 B(生成CO ₂)		
	127°	227°	427°	127°	227°	427°
C	-31.725	-31.981	-32.302	-41.435①	-41.501①	-41.355①
CH ₄	-50.354	-51.283	-52.703	-60.064	-61.754	-60.803
C ₂ H ₆	-84.869	-86.399	-88.584	-104.289	-105.439	-106.686
C ₂ H ₄	-51.684	-52.824	-54.462	-71.104	-72.564	-71.864
C ₂ H ₂	-9.316	-9.913	-10.817	-28.736	-28.953	-28.919
C ₃ H ₈	-121.533	-125.565	-126.396	-150.663	-152.125	-155.549
C ₃ H ₆	-91.417	-93.150	-95.606	-120.547	-121.710	-122.759
C ₃ H ₄	-51.400	-52.663	-54.483	-80.550	-81.223	-81.636
C ₄ H ₁₀	-158.529	-161.052	-164.488	-197.369	-199.132	-200.692
C ₄ H ₈	-127.990	-130.139	-133.088	-166.850	-168.219	-169.292
C ₅ H ₁₄	-232.730	-236.246	-240.962	-290.990	-295.366	-295.268
C ₆ H ₁₂	-202.250	-205.336	-209.612	-260.510	-262.506	-263.913
C ₆ H ₁₂	-220.050	-225.965	-230.402	-280.310	-283.085	-284.708
C ₆ H ₆	-171.796	-174.350	-177.772	-230.056	-231.584	-232.078
C ₇ H ₁₄	-261.865	-265.787	-270.614	-329.835	-332.427	-333.971
C ₇ H ₈	-211.748	-214.862	-219.047	-279.718	-281.502	-282.404
C ₈ H ₁₈	-306.630	-311.148	-317.126	-384.310	-387.308	-389.534
C ₈ H ₁₆	-276.200	-280.248	-285.816	-353.880	-356.408	-358.224
C ₁₀ H ₂₂	-380.530	-386.040	-395.290	-477.630	-481.240	-483.810
C ₁₀ H ₂₀	-350.050	-355.521	-367.920	-447.150	-450.410	-457.430
C ₂₀ H ₄₂	-750.000	-760.500	-774.080	-944.200	-950.900	-955.100
C ₂₀ H ₄₀	-719.500	-729.620	-742.740	-913.700	-920.020	-923.760

* 按罗西及其同事的数据计算[6]。

① 2CO=C石墨+CO₂, 反应中无量参加。