

高等學校教學用書

人造液體燃料

第一卷

И. Б. РАПОПОРТ 著

賈寬和 王成義 譯

施俠校

高等教育出版社

五五五五

中国科学院图书馆

人造液體燃料

第一卷

中国科学院图书馆
中国科学院图书馆
中国科学院图书馆



中国科学院图书馆

高等學校教學用書



人 造 液 體 燃 料

第 一 卷

燃 料 的 破 壞 加 氫

И. В. 拉波波爾特著
賈寬和 王成義譯
施 俠 校

高等教育出版社

本書根據蘇聯國立石油及礦物燃料科技書籍出版社(Государственное научно-техническое издательство нефтяной и горно-топливной литературы)出版的 Н. Б. 拉波波爾特 (Рапопорт) 教授著“人造液體燃料”第一卷 (Искусственное жидкое топливо, Часть I) 1949 年版譯出。原書經蘇聯高等教育部審定為高等學校教材。

本書敘述固體和液體燃料破壞加氫過程的化學及工藝的原理；溫度、壓力、催化劑和溶劑對破壞加氫過程的影響；以及使破壞加氫產物成為品質優良的汽油的加工方法。

本書是石油工業和化學工業高等學校學生的教學參考書，也可供燃料加工工程師作為指南。

原書評閱者是蘇聯科學院通訊院士 Н. М. 卡拉伐耶夫 (Караваяев)，技術科學博士 А. И. 巴什基洛夫 (Бапкиров) 教授，工學博士 С. Н. 奧勃列特奇科夫 (Обрядчиков) 教授。

本書翻譯者為北京石油學院翻譯組賈寬和、王成義兩同志，譯稿經北京石油學院人造石油教研室施俠同志校閱。

人 造 液 體 燃 料

第 一 卷

書號156(課150)

拉 波 波 爾 特 著

賈 寬 和 王 成 義 譯

高 等 教 育 出 版 社 出 版

北 京 琉 璃 廠 一 七 〇 號

(北京市書刊出版業營業許可證出字第〇五四號)

新 華 書 店 總 經 售

京 華 印 書 局 印 刷

北 京 南 新 華 街 甲 三 七 號

開本 850×1092—1/28 印張 12 5/7 字數 276,000

一九五四年十一月北京第一版 印數 1—2,800

一九五四年十一月北京第一次印刷 定價 羊 20,000

原 序

最近十五——二十年來從固體可燃性礦物中製取人造液體燃料的過程已由實驗室的研究階段進入工業化階段。在這方面所進行的許多工作使破壞加氫和合成得以工業化。

破壞加氫過程可使固體的和液體的可燃性礦物、重油、焦油和各種含膠質油料變成品質優良的馬達燃料，同時得到一系列有價值的產品，作為最重要的有機化合物合成的基礎。

以在煤氣化時和天然氣轉化時所得到的一氧化碳和氫氣做基礎進行合成，現在已可製取人造石臘基石油。將來利用合成的方法可以製取任何基的石油和各種有價值的而直到現在還要用更複雜的方法才能製得的產品。

在人造液體燃料化學的建立和發展中，俄國的化學家佔有光榮的地位。Н. Д. 澤林斯基 (Зелинский)、С. С. 那苗特金 (Наметкин)、Б. А. 喀桑斯基 (Казанский)、А. Д. 彼得洛夫 (Петров)、Н. М. 卡拉伐耶夫 (Караваяев)、А. Ф. 道勃良斯基 (Добрянский)、М. С. 涅姆佐夫 (Немцов)、А. В. 弗洛斯特 (Фрост) 以及其他許多俄國科學家的名字是和無數的發明聯系着的，這些發明乃是製造品質優良的人造液體燃料過程的基礎。

雖然對製造人造液體燃料的各個過程進行了許多工作，但闡明這些過程的化學及工藝的總括性的材料公佈得很少。本書第一次嚐試概括地並系統地向石油及化學方面的高等學校的學生和人造液體燃料工業的工程技術人員們介紹有關燃料破壞加氫過程的化學及工藝。

作者收集了並整理了在這方面現有的可得到的一切材料，但是，可以了解，在這本參考書裏不可能完滿地闡明在此新而複雜的技術方面

的一切問題。無疑地，讀者們將會給本書的缺點予以指正，並提出寶貴的意見，作者對此種指正和意見將深表感激；並將考慮這些意見，隨着新材料的積累，作者將竭力補救這些缺陷，完滿地闡明在本版中說明得尚不充分的問題。

С. Н. 奧勃列特奇科夫(Обрядчиков)教授, Г. М. 契里金(Чиликин)教授, 工學候補博士 И. Р. 喬爾奈(Черный), В. Я. 福金(Фокин)工程師和 А. И. 阿吉巴洛夫(Агибалов)工程師幫助作者準備和審查材料, 作者對他們表示謝意。

“燃料破壞加氫所用氫氣的製造”一章是工學候補博士 Г. О. 努西諾夫(Нусинов)寫的。

作 者

第一卷 目 錄

原序	(i—ii)
----	--------

緒論	1
----	---

第一篇 破壞加氫過程的化學機理

第一章 破壞加氫	5
----------	---

第二章 各單體化合物的破壞加氫	15
-----------------	----

a) 烷屬烴	15
b) 烯屬烴	21
B) 環烷烴	23
r) 芳香烴	27
λ) 含氧化合物	37
e) 含氮化合物	44
ж) 含硫化合物	49

第三章 用各種溶劑處理煤(煤的溶解)	55
--------------------	----

a) 在大氣壓下的抽提	56
b) 在高壓下的抽提	61
B) 在氫壓下的溶解	78

第四章 可燃性礦物破壞加氫過程的機理	92
--------------------	----

第五章 各種因素對破壞加氫過程的影響	100
--------------------	-----

a) 壓力的影響	100
b) 溫度的影響	108
B) 加熱時間的影響	114

r) 煤內礦物部分的影響	119
л) 無機酸處理的影響及添加無機酸的影響	125
e) 催化劑的影響	128
第六章 破壞加氫過程的概述	142

第二篇 破壞加氫過程工學

第七章 破壞加氫所用氫氣之製造	153
------------------------------	------------

氫氣的工業生產方法	153
a) 水煤氣轉化成氫氣的方法	154
б) 鐵-汽製造氫氣的方法	161
в) 烴氣轉化成氫氣的方法	165
г) 氣體高度冷卻製氫法	174
д) 電解製氫法	175

第八章 破壞加氫原料的製備	177
----------------------------	------------

第九章 液相破壞加氫	187
-------------------------	------------

1. 固體可燃性礦物的破壞加氫	187
a) 總論	187
б) 工業流程和主要的操作指標	198
в) 煤的液相破壞加氫熱交換的方案	210
г) 煤破壞加氫高壓反應裝置的開工、運轉和操作中之故障	211
2. 焦油、石油殘油和其他油料的破壞加氫	214
a) 開工、運轉和停工的操作指標	214
б) 高分子油料破壞加氫時的一些工業流程	220
3. 氣體循環和液相加氫所得循環氣體的洗滌	223
4. 破壞加氫殘餘物(殘渣)的加工	228

第十章 閤餾分氣相破壞加氫	238
----------------------------	------------

1. 總論	238
-------------	-----

2. 預加氫	239
3. 氣相分解	242
4. 氣相破壞加氫及其開工、運轉和停工	253
5. 破壞加氫產物的餾分，汽油之洗滌和穩定	269
 第十一章 破壞加氫過程的物料平衡	272
 第十二章 某些破壞加氫產物的特性及其加工途徑	286
 第十三章 破壞加氫的反應熱	299
 第十四章 破壞加氫氣體的溶解度	305
 第十五章 汽油的芳構化	314
1. 過程的化學機理	314
2. 汽油芳構化反應裝置的工業流程(簡短的敘述)	325
 第十六章 高辛烷值摻和物的製造	331
1. 概述	331
2. 丁烷脫氫以製丁烯	332
3. 在有硫酸存在時以丁烯烴化異丁烷的作業法	335
4. 在有氟氫酸存在時以丁烯烴化異丁烷的作業法	338
5. 丁烷的異構化	339
 俄中名詞對照表	(1-2)

人造液體燃料

緒 論

在最近二十——二十五年中石油加工工業得到了顯著的成績。使用新的石油加工方法可以不斷地改進馬達燃料的品質和更充分地利用所採得的石油。

石油加工發展的歷史說明：直到十九世紀末葉從石油中所得到的主要產品還是供照明用的燈油。而石油和重油的主要部分僅用做鍋爐燃料。由於新的能動機——內燃機的出現便發生了從石油中生產汽油的必要。汽油成了石油加工的主要產品。汽油的大量消費需要大大地增加石油的開採量。然而使用那時的加工方法還不能大量生產汽油。

這個任務只有在使用了新的石油加工方法後才獲得解決，這個新的方法便是裂化。最初採用的熱裂化及後來的催化裂化大大地提高了汽油的產率。可是只有採用了破壞加氫的方法才可能從石油和石油殘渣中得到約 80% 的汽油。

隨着加工程度的加深，汽油的品質也得到改善。在石油加工過程中所得到的氣體曾用來製取品質優良的汽油。氣體乃成為用烴化法和選擇聚合法製取高辛烷值摻和劑的原料。

高辛烷值的摻和劑和汽油相混可以製得品質優良的汽油。

由於對汽油需要量的不斷增加，必須去找尋新的原料以生產人造馬達燃料。其中固體可燃性礦物可作這種原料。

從煤中製取馬達燃料的工藝的發展歷史幾與煉油技術的發展歷史

相似。有些可燃性礦物在杜絕空氣下加熱到 600°C 時放出 10% 到 40% 的初焦油，這初焦油在某種程度上類似石油。這種取得初焦油的方法稱為煤的半焦化(低溫乾餾)，半焦化乃是從煤中生產人造液體燃料的最早方法。

最初，煤低溫乾餾所得的焦油只送去分餾，後來爲了提高汽油的產率才開始用做裂化的原料。但是由於焦油化學組成的緣故不可能利用分餾和裂化的方法製造大量馬達燃料。只有應用破壞加氫的方法才可能將焦油完全變成馬達燃料和氣體。用這個方法可以從原料中得到 75—80% 的馬達燃料。

因爲煤在低溫乾餾時除焦油外同時還可以得到氣體和半焦，而焦油加工時除了馬達燃料外又可得到酚類和其他產品，所以煤的低溫乾餾可以視爲煤的最簡單的一種化學加工方法。

煤的化學加工之進一步發展便是採用煤的直接破壞加氫了。使用破壞加氫過程可以從煤中取得 60% 的汽油，3% 的氣體和 5% 的水，煤的有機質殘渣僅有 5% 不起作用。

爲了製取芳構化汽油，破壞加氫作業中得到的汽油還要進一步進行芳構化作業。

在從煤的破壞加氫作業中所產氣體的基礎上，正如在從煉油時所得氣體產品的基礎上一樣，出現了新型的有機合成工業和高辛烷值摻和劑製造工業。

破壞加氫作業中所得的汽油經芳構化後（和煉油時所得的汽油一樣），與高辛烷值的摻和劑相混可得高辛烷值的汽油，其品值爲 100/130，115/160 或更高。

現在品質優良的航空燃料的生產是建立在石油和煤的化學加工的基礎上的。與石油深度加工發展的同時，煤加工以製取馬達燃料的強大工業正在建立。

使用破壞加氫作業可以最充分地將煤、石油殘渣和膠質殘渣製成

高級的馬達燃料。

破壞加氫和加氫不同。加氫是氫的加成過程，而破壞加氫應視為在高的氫壓及有催化劑存在的情況下加氫和裂化的過程。

不論原料的種類如何，不論其中硫化物的含量有多少，使用破壞加氫的方法都可以生產各種品質的汽油，使其具有需要的蒸氣壓和沸騰曲線；且所得汽油中幾不含含硫化合物。

由於破壞加氫作業富有伸縮性，所以假若需要的話，根據處理的原料，只要改變操作條件，就可以除了生產航空汽油外，生產車用汽油、酚類、柴油、鍋爐燃料以及其他產品。

在破壞加氫作業中得到的氣體裏，含有甲烷、乙烷、丙烷和丁烷；此種氣體乃是生產高辛烷值組分以及其化學加工的原料。

所以破壞加氫作業可認為是最完善的方法，用來加工高分子的物質以使其完全變成汽油和生產有價值的化學產品的原料。

現在世界各國破壞加氫工廠每年總共已可生產出大約 650 萬噸汽油。

在燃料的破壞加氫方面，科學研究機關和企業積累了很多的實驗的和實際的材料；本書儘可能充分地應用了這些材料。本書分為兩篇，在第一篇裏敘述過程的化學，在第二篇裏則涉及工藝過程的主要材料。

在第一篇裏，依次敘述了：研究破壞加氫過程所需的總則（第一章）；在破壞加氫方面的研究，同時簡短地研究了各單體化合物的裂化。並着重討論了最饒興趣的環狀化合物的行為（第二章）；先於破壞加氫作業的煤的溶解問題，和溶劑對煤的破壞加氫過程的影響（第三章）；用以說明煤的破壞加氫過程反應機理的材料（第四章）；溫度、壓力、礦物部分和催化劑對破壞加氫過程的影響（第五章）；最後概括了煤破壞加氫過程的諸問題（第六章）。

在第二篇裏依次研究了破壞加氫過程的工學：簡述製取氫氣的各種方法及其主要有關材料（第七章）；破壞加氫原料的製備（第八章）；

煤、焦油和石油殘渣的液相破壞加氫，工業流程，某些最重要的器械和關於這些器械開工和操作的材料，液態高分子油品破壞加氫過程可能的工業流程，氣體循環和液相加氫循環氣體的精製諸問題，煤殘渣和焦油殘渣的加工，生產的控制和主要的機械設備(第九章)；預加氫(預飽和)和閤餾分的氣相破壞加氫(第十章)；物料平衡，各種破壞加氫產品的特性，產品進一步加工的方法和破壞加氫反應熱的材料(第十一，十二，十三章)；破壞加氫作業所得氣體在液態產品中的溶解度(第十四章)；破壞加氫所得汽油的芳構化問題，芳構化方面的材料及其裝置的簡單敘述(第十五章)；用破壞加氫所得氣體中之丁烷製取高辛烷值的摻和劑(第十六章)。

最後兩章是爲了補充說明破壞加氫過程所不可少的，因爲高辛烷汽油的生產是和製取芳構化組分及製取烴化物緊密聯系着的。

從上述觀點來敘述破壞加氫作業方面的材料這還是第一次的嘗試，因此可能有些地方講得太簡單而其他地方又講得過多。

第一篇 破壞加氫過程的化學機理

第一章 破壞加氫

破壞加氫 (деструктивная гидрогенизация) 乃是一個多階段的過程，它包括在原料中加入氫氣——加氫——和加氫後的原料在高氫壓及有催化劑存在下的裂化。由於破壞加氫的結果，各種高分子的可燃性物質可變成爲氫所飽和的低分子化合物之混和物。

破壞加氫在高溫 (380—550°C)，及高氫壓 (200—700 大氣壓) 下進行，須用特殊的抗硫催化劑。並且根據變化深度的不同，本作業可用以只製得汽油，或製得汽油和柴油，或製得汽油、酚類、柴油和鍋爐燃料。也就是說，可以根據國民經濟的需要而生產各種產品。

用這個方法可從各種焦油和石油殘渣中得到 73—79% 的汽油，20.5—23% 的氣態碳氫化合物和 4.0—0.5% 的反應水。用煤進行破壞加氫汽油的產率達到 60%，氣態碳氫化合物約 30%，水約 5%，不起反應的殘渣大約 5%。

由於作用過程是多階段的，可以更完全地把高分子的原料物質變爲低分子的最終產品——汽油，而儘可能地減少氣體的生成，並且沒有殘餘。

破壞加氫過程中第一階段是原料在有氫氣存在下進行分解的準備。若液態高分子油品例如焦油、石油、重油等進行破壞加氫作業，則第一階段(在液相中)是加氫，同時脫去含氧、含氮、含硫的化合物，這些化合物是以水、氨和硫化氫的狀態脫去的。同時使原料和產品中氫的含量增加。這些過程不能在液相中充分地進行完畢，但可以進行到相當的程度以得到大量含氫較多的產品，即所謂闊縮分，此闊縮分宜於加

工以製汽油。這種加工須在作業的以後階段中進行。

固體可燃性礦物——煤是高度聚合的物質。由於形成煤之原料性質的不同，及其在長期地質時期（геологический период）所起的變化的不同，最後便形成各種不同的固體可燃性礦物。它們具有各種不同的化學性質及物理性質。煤的破壞加氫作用的第一階段，和液態高分子物質破壞加氫最終的效果和目的是一樣的，但煤須首先行溶解作業。其實進行破壞加氫的不是煤本身，而是溶解了的煤質。因之在煤進行破壞加氫以前，煤須先溶解。進行煤溶液的破壞加氫作業也是爲了取得含氫較多的閤餾分。

由此可見，粗略地說，高分子化合物的破壞加氫作業可視爲平行—順次過程（параллельно-последовательный процесс）。此過程主要包括：

1) 氫的加成（加氫）；

2) 加氫後含氧、含氮及含硫化合物的分解，以呈水、氨及硫化氫狀態脫去此種元素；

3) 加氫後的高分子物質分解爲低分子物質。

最後兩個過程可以同時進行。

因爲破壞加氫作業總是在有過剩氫氣的情況下進行的，所以分子分解時形成的所有自由鍵（свободная связь）爲氫所飽和。因此破壞加氫的最後產品中不飽和的化合物是很少的。

只有遵照上面情況才能把高分子物質完全變成所需的有價值的最後產品——汽油。

在表 1 中列有“自由氫”（свободная водород）^① 在原料及最後產品——汽油中的含量的對比，從此表中可以明顯地看出氫氣加成作業之意義。表中數字顯示出：隨汽油與石油間、汽油與燭煤間、汽油與褐煤間、汽油與烟煤間的氫含量的差額逐漸依次增加；換句話說，原料中氧愈多，則自由氫愈少，而在破壞加氫過程中需要加入的氫乃愈多。例

① “自由氫”即物質中以 100 克碳爲基準的氫的數量；水、氨、硫化氫中的氫不計在內。

如，欲將烟煤變為汽油需要 6.5 克分子或 146 升的氫氣，而用褐煤焦油（буроугольная смола）則僅需約 61.5 升的氫氣；在石油、褐煤焦油和含自由氫很多的可燃性礦物進行破壞加氫時需要加入的氫氣最少。

表 1 各種原料和汽油中自由氫的含量

名 稱	自由氫含量 克/100克碳	名 稱	自由氫含量 克/100克碳
汽油.....	16.8—17.5	孢子.....	9.8
石油①.....	12.2—16.0	低溫乾餾褐煤的焦油	11.7
巴爾喀什腐泥岩●.....	12.5	低溫乾餾烟煤的焦油	7.6
瀝青石.....	11.6	烟煤●.....	4.0—4.4
天然樹脂質		褐煤.....	4.1—4.8
樹脂油.....	11.8	泥煤.....	3.2
松脂.....	10.4	木材.....	1.9
燭煤.....	10.5		

未經預飽和的破壞加氫作業的開始階段，只有飽和的高分子化合物——烷烴、烯烴和環烷可能分解。所有其他含氫較少的化合物或者分解而同時產生大量的氣體和聚合、縮合產物，或者它們在這種條件下（溫度 425°C）實際上幾乎不分解；這可從表 2 中看出。考慮到烷烴和芳香烴 C—C 和 C—H 鍵能（энергия связей）大小的顯著不同，可以推測：芳香族化合物具有較大的熱穩定性。

可是若不引入氫氣，便不能將高分子的烷、烯和環烷完全分解成低沸點的烴而不產生縮合產物（炭青質 [карбонд]）。

因此岩石油、焦油等物質，即我們認為包括各族化合物（烷、烯、環烷、不飽和的含氧、含氮、含硫的化合物）的混合物未經預飽和，則在其

① 包括含氫多的及含氫少的。

② 按揮發分的含量此種煤屬 Л、Г 和 ПЖ 類。

● 譯者註：巴爾喀什腐泥岩（балхашит）是中亞細亞巴爾喀什湖附近的腐泥岩。

分解時將得到大量的裂化殘渣 (крекинг-остаток)、縮合產物 (炭青質) 和氣體。在表 3 中所列裂化格羅茲寧含臘重油 (грознинский парафинистый мазут) 和蘇拉汗重油 (сураханский мазут) 以及頁岩油所得的數據表明: 若不從外面加入氫氣, 則裂化時它們不能完全變成汽油。裂化時若無氫氣存在, 則發現有大量氣體和焦的生成, 可是在破壞加氫時

表 2 各種碳氫化合物的裂化, 溫度 425°C , 時間 60 分鐘

根據基里契也夫 ([Тиличев])

碳氫化合物的名稱	自由氫的含量 克/100克碳	裂 化 產 品 的 產 率, %		
		分解的液體產品	氣體+損失	聚 合 產 品
飽和烴類				
十烷·····	18.2	18.2		9.3
十二烷·····	18.1	15.5	2.8	11.7
十六烷·····	17.9	16.7	3.5	11.2
不飽和烴類				
辛烯·····	16.8	10.9	11.3	—
十六烯·····	16.7	19.6	5.2	27.2
芳香烴				
萘·····	6.7	—	1.5①	—

重油却完全變成汽油和氣體——汽油產率達 75—80%, 氣體 25—20%。所列數據證實: 在破壞加氫過程中, 高分子化合物分解以前先行加氫作用, 而每個階段所需的裂化深度則由相應的條件所決定。

在破壞加氫過程第一階段中, 生成的相當於氣油的閏餾分, 按氫

① 萘是比烷烴對熱穩定性更大的一種烴, 在 500°C 時和試驗時間為 361 分時有 2.1% 的萘轉化; 這時沒有液體產品產生, 而氣體和損失共為 1.5%。

假定在 500°C 裂化時, 10% 的正十二烷轉化所需的時間為 1, 則對萘而言要達到這種程度所需的時間為 20,555。