

C36-11

高等学校教学用书

人造液体燃料

第一卷

江苏工业学院图书馆

藏书章

拉尔夫·波特著

高等教育出版社

高等学校教学用书



人造液体燃料

第二卷

一氧化碳与氢合成发动机燃料

И. Б. 拉波波尔特著
中国科学院石油研究所译

高等教育出版社



本書係根據蘇聯國立石油及燃料科技書籍出版社 (Государственное научно-техническое издательство нефтяной и горно-топливной литературы) 出版的 И. Б. 拉波波特 (И. Б. Рапопорт) 教授著 “人造液体燃料” 第二卷 (Искусственное жидкое топливо, часть II) 1950 年版譯出。原書經蘇聯高等教育部審定為高等學校石油專業的教學參考書。

本書敘述從一氧化碳與氫合成發動機燃料的化學及工藝過程的基本原理；催化劑、反應溫度、壓力、氣體組成及其淨製等對於合成的影響，以及所得產品的特性及其加工等問題。

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。

本書由中國科學院石油研究所合成燃料研究室集體翻譯。參加譯校工作的有王善鑒、王熙純、方基敬、吳景微、汪驥、季金水、徐曉、祝思忠、常伯華、張兆蘭、張存浩、張榮耀、康坦、黃繼昌、華湘翰、楊澤楡、葛修齊、陶倫生、樓南泉、屈仁韜、黎澄明、鮑漢琛、蘇維翰等同志。

人造液体燃料

第二卷

И. Б. 拉波波特著

中國科學院石油研究所譯

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証出字第〇五四號)

五十年代印刷廠印刷 新華書店總經售

書號 15010·231 開本 850×1168 $1/32$ 印張 8 $7/16$ 字數 215,000

一九五五年十一月北京第一版

一九五六年八月北京第二次印刷

印數 1,501—2,500 定價 (10) 1.29

第二卷 目 錄

原序	5
第一章 一氧化碳及其对合成的意义	7
第二章 碳氢化合物合成的机理	14
第三章 合成气体的組成	37
第四章 合成碳氢化合物的催化剂	51
1. 催化剂的組成及其組分的基本性質	51
2. 鎳系催化剂	61
3. 鈷系催化剂	72
4. 鉄系催化剂	83
5. 合金的或骨骼的催化剂	95
第五章 合成的各种方向	104
1. 溫度与压力的影响	104
2. 烷類和烯類的合成	106
3. 固体烷類的合成	111
4. 異烷類和环經類的合成	117
5. 含氧化合物和碳氢化合物的合成	121
第六章 烯烴与一氧化碳和氫气混合气体的作用	128
第七章 合成气的製造	134
1. 对合成气的要求及其製备方法	134
2. 以水煤气和水煤气型的气体为基础的合成气的製造	136
3. 在外熱式爐中製备合成气	158
4. 在内熱式爐中製备合成气	161
5. 自天然气及其他含甲烷的气体製造合成气	169
第八章 合成气的淨製	172
1. 机械雜質与焦油的淨除	172

2. 無机硫化合物的淨除	175
3. 精密淨製	192
第九章 碳氢化合物的合成	196
1. 反应熱及一些合成動力学数据	196
2. 在 $\text{CO}-\text{ThO}_2-\text{MgO}$ 硅藻土催化剂上, 一段、二段及三段合成流程	198
3. 常压和中压合成	203
第十章 合成產物及其加工	225
1. 廢气	225
2. 气体油	227
3. 合成的液体產物——汽油和柴油	234
4. 石蠟	248
5. 合成水相產物	255
第十一章 新的合成方法	257
1. 現有合成方法的缺點	257
2. 气体循环合成法	257
3. 油相合成	260
4. 在流動床催化剂上的合成	261
5. 在固定床催化剂上的合成	266

原 序

早在 1908 年, E. H. 奥尔洛夫(Орлов) 就已確定, 当將一氧化碳与氫通过由沉澱於焦炭上的鎳和鈀所組成的催化劑時, 即可生成乙烯。

乙烯的合成在 100°C 及常压下已能進行。

1913 年, 發表了从一氧化碳与氫合成有机化合物的首批專刊。这些專刊中指出, 这个反应过程在压力为 120—150 大气压, 催化劑的組成中含有鈰、鈷、錳、鎢、鉍等時, 於 $360—420^{\circ}\text{C}$ 進行。其反应產物为烴類与含氧化合物的混合物。

直到經過十八年後, E. H. 奥尔洛夫的發現才被証实, 並確定, 当有催化劑存在時, 在常压下可以由一氧化碳与氫來合成高級烴類与烯類。

而在今天, 基於一氧化碳及氫的合成, 已經通过了實驗室的試驗及半工業規模的試驗, 並已取得在工業上的鞏固地位了。

汽油、柴油、石蠟、地蠟、甲醇、高級醇等也都能以工業的規模, 从一氧化碳与氫生產出來。

近年來, 在合成支鏈碳氫化合物、高品質的發動機燃料、高級醇類、及其他有机產品等方面所進行的研究指出, 这种基於一氧化碳与氫的合成方法有着遠大的前途。尤其是這兩種簡單物質可以从各种不可能用其他方法使之變成高品質的發動機燃料的固体燃料或液体產品來製得。

含有大量碳氫化合物的气体, 同样也可以用作製备一氧化碳与氫的原料。

不久的將來, 还可能實現自這兩種簡單的物質來合成碳水化合物。

崇高的地位是屬於從事於催化反应, 從事於人造液体燃料化学及

由一氧化碳与氢的合成等方面工作的俄國學者們的。如 Е. И. 奥尔洛夫、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)、Я. Т. 艾杜斯 (Эйдус)、Б. Н. 多尔戈夫 (Долгов)、А. Н. 巴什基罗夫 (Башкиров) 及其他學者們的名字, 都是大家所熟知的, 他們的很多研究工作成为近代合成方法的基礎。

在用一氧化碳与氢的合成方面, 無論是實驗工作或者是在苏联及國外所進行的某些工作的總結性的簡述, 均有發表。

然而, 除了这些著作以外, 關於从一氧化碳与氢合成發動机燃料及某些其他有机產品的化学及工藝过程方面, 幾乎完全沒有相应的文献。

作者試圖收集並整理所有在这方面可能獲得的材料, 但在本書中, 勢無法澈底闡明这样一个嶄新的、有意义的、並且複雜的工業部門的全部問題。同時, 作者還希望这些初步收集到的並用本書方式所敘述的材料, 會給予在这一有意义的領域中的研究以方便。並且還希望在這本書中, 既研討到合成的方法, 也研討到所得產品的加工方法。

作者將對讀者們對本書缺點所必然會有的指正和批評, 表示感謝, 並擬隨着今後材料的累積, 力求將本版中的那些空白點, 加以補充, 並將那些還未能充分說明的問題, 作更詳盡的敘述。

第七章“合成气的製造”和第八章“合成气的淨製”, 則是由技術科學候補博士 Г. О. 努西諾夫 (Нусинов) 所編寫的。

作者

第一章 一氧化碳及其对合成的意义

在有机化学發展的初期，一氧化碳被認為是活性較小的物質。所以最初是用侵蝕性特別强的物質，如金屬鉀及苛性碱，來与 CO 作用。

但隨着有机化学、催化劑及高压技術的發展，一氧化碳的化学也獲得了相當的發展。現時由一氧化碳合成方面所獲得的成果，已容許我們認為發動機燃料及有机產品，都可能以工業的規模，从兩個独立的途徑來製造，即：

1. 运用高分子產品(石油、石油殘渣及煤)熱加工或催化加工的方法；

2. 以含有一氧化碳与氫的气体來合成。

現在已由第二個途徑實現了發動機燃料、醇類、醛類及其他產品的合成。

在有机合成工業上有較大經濟价值的某些化合物的製备方法，也正在計劃中。

由气体合成碳氫化合物这一比較新的途徑，虽还没有發展到足以獲得像由高分子物質的化学加工所生成的各种產物的階段，但其所得的成果，已足使人相信在不久的將來，僅以某些簡單物質——如 CO、CO₂、H₂、N₂——為基礎，就可能按照我們的意願，製出各种各样的有机產品，如脂肪系、芳香系及雜环系等。顯然，解決這一問題的途徑，需要通过对催化劑的各方面，尤其是对在生物界中基於催化劑的参与所產生的微妙反应而進行的許多还未能完全瞭解的过程的深入的研究。

引起合成反应進行的其他因素，如溫度、压力等的研究，有助於解決製备更複雜的物質，例如直到現在为止，还是由植物來合成的碳水化

化合物的任务。

應該指出，个别碳水化合物的合成，虽已由各种方法实现，但不是由一氧化碳与氢来合成的，而目前的任务则是要从这两种简单而又容易得到的廉价物质，来合成碳水化合物。

可见这一用一氧化碳与氢来合成的领域所具的理论与实际价值极大，因其足可从这两种可自任何燃料制得的简单物质，来合成出各种极有经济价值的，而至今还需应用更复杂的过程才能生产的有机化合物。

一氧化碳是合成的基本原料，因为由它与其他简单的或复杂的物质，在适当的催化剂及操作条件下相互作用，就可以制出各种各样的有机化合物。

一氧化碳可以从固体、液体或气体燃料与空气（或氧）及水作用的各种热加工方法来制备。在工业上，水煤气、焦炉煤气、炼铁炉煤气及发生炉煤气等都可以大量取得。这些气体在某种程度上都能用于合成，因为它们都含有一氧化碳和氢。

圖 1 描繪出一氧化碳与氢在合成上的某些已经实现了的以及可能实现的方向。

随着由这些简单物质合成时所用条件的不同，可以制出含氧化合物、碳氢化合物，或这两者的混合物。

碳氢化合物的合成，在制备甲烷、高级烷类、烯类（包含于汽油、灯油、柴油等组成中）、异构烷类及芳烃类等方面，可付之实现。

合成产品的组成如何，决定于所用催化剂、温度、压力以及一氧化碳与氢的比例。

例如在 $230-320^{\circ}\text{C}$ 及有粉状镍钴催化剂参与时合成甲烷，必须用 CO 与 H_2 的体积比为 1:3 的混合物。

对于液体或固体碳氢化合物的合成，可用 Co 、 Ni 及 Fe 催化剂。当压力范围为由常压到 30 大气压，而 CO 和 H_2 的体积比为由 1:2 到 1:1 时，在这些催化剂上进行合成的温度范围为 $170-360^{\circ}\text{C}$ 。这样

合成時,可獲得从 C_1 起的各种分子量的烷類,还可獲得烯類。

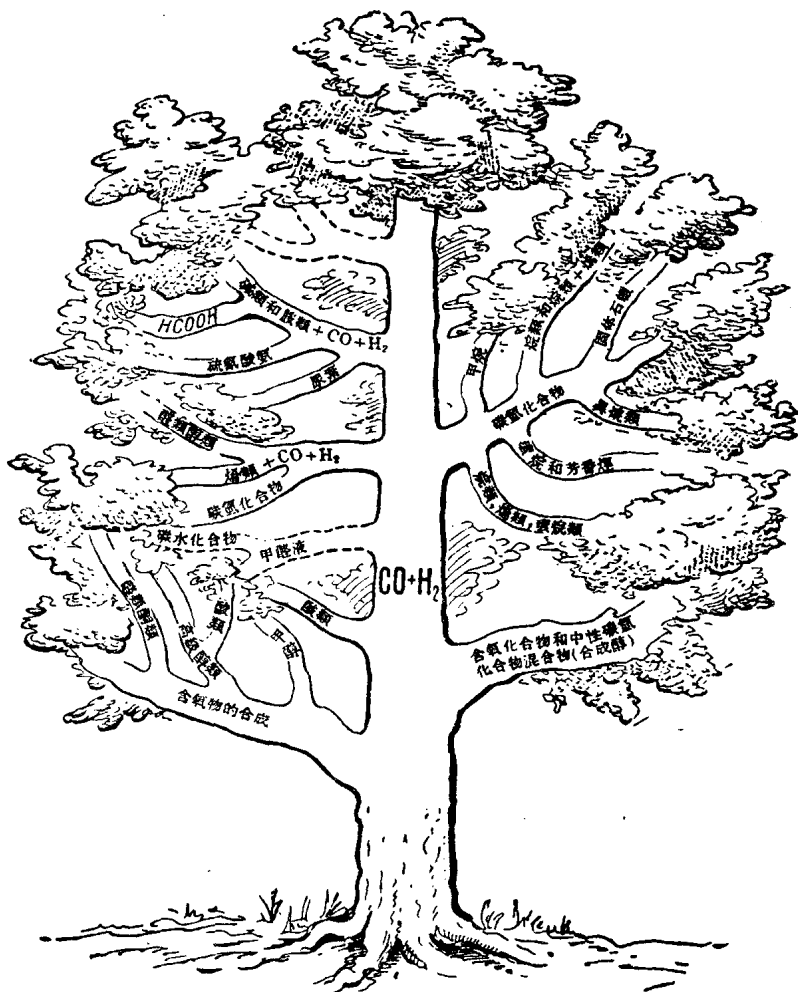


圖 1 基於一氧化碳的合成。

固体石蠟(它們的熔點達 133°C)的合成,可於压力为 100—300 大气压及溫度为 $180\text{—}200^{\circ}\text{C}$ 時,在鈦催化劑上進行。在这种条件下,固体石蠟的產量可達合成產品總重量的 60—70%。

芳烴類的合成是由比值为 $\text{CO}_2:\text{H}_2=1:1$ 的气体混合物，在組成为氧化鉻、氧化鉬及氧化鈦，並加有氧化鉀的催化劑上，於 $475-500^\circ\text{C}$ 及 30 大气压下進行的。

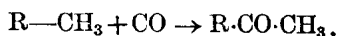
異構烷類(目前主要的是異丁烷和異戊烷)的合成，是由 CO 和 H_2 的比值为 $1.2:1$ 的混合物，在 $420-450^\circ\text{C}$ 及 300 大气压下進行的。氧化鋅、氧化鉛及氧化鈦可用为这一过程的催化劑。

含氧化合物，如甲醇的合成，是在 $250-380^\circ\text{C}$ 及 100—300 大气压下，並有組成为 Cr_2O_3 、 ZnO 等的催化劑参与時，以高空間速度進行的。合成所用气体混合物的比值为 $\text{CO}:\text{H}_2=1:2$ 。

高級醇的合成，在高於 100 大气压下，並有組成中含金屬氧化物(如氧化鋅、氧化鈦，並一定要加有碱)的催化劑参与時進行。合成所用气体混合物中所含 CO 和 H_2 的比值为 $1:1$ 。这种合成是在較合成甲醇为低的空間流速下進行的。

簡單醛類如甲醛的合成，如 A. A. 符維堅斯基(Введенский)的計算所指出的，应在有適當的催化劑参与時，在較高的压力及較低的溫度下進行。E. M. 包恰罗娃(Бочарова)及 Б. Н. 多尔戈夫(Долгов)所進行的試驗指出，在 $4\text{MgO}\cdot\text{Mn}_2\text{O}_3$ 的催化劑上，在 400°C 及 100 大气压下，可製出 0.5 到 1.5% 的甲醛。芳香族醛類，如苯甲醛的合成，可由苯与一氧化碳在有 AlBr_3 或 AlCl_3 与 Cu_2Cl_2 参与時，相互作用來進行。它的產率可達理論產率的 90%。

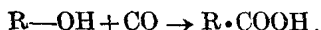
酮類的合成，是由碳原子數大於 4 的烷類，在有 AlCl_3 的参与下，於不高的溫度($20-50^\circ\text{C}$)及 100 大气压以上的压力下進行的。反应按下列方程式進行：



除了酮類以外，同時还可獲得脂肪酸。

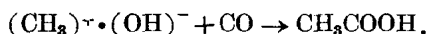
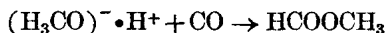
在由一氧化碳与氫以製备液体碳氢化合物的同時，也生成少量的脂肪酸。

正如研究工作所証明，在常压及中压下，合成產物中得到達 0.30—0.50 % 的脂肪酸。这个反应在醇与一氧化碳依照下式起相互作用時亦可实现

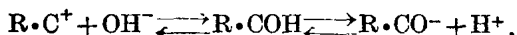


在有碱金屬的醇化物或醋酸鹽存在，並加有銅、鋅、鋁、錫的氧化物時，这个反应進行得更为順利。最近含氟化合物 (MgF_2 , CaF_2 等) 曾被提出作为这个反应的催化剂。在这种催化剂上，反应於 $400^\circ C$ 及 700 大气压下進行。

B. H. 多尔戈夫早在 1934 年就已經注意到，当甲醇与一氧化碳在有碱性催化剂参与下相互作用時，会生成甲酸的酯類。而在酸性催化剂参与下，則生成醋酸，如下式：



这种根据所用催化剂的不同而向两个方向進行的反应，是由於醇類可以循两种途徑分解成离子的緣故。



醋酸的合成，是在 $200-250^\circ C$ 並有偏磷酸鉻催化剂参与時，於压力達 250 大气压下進行的。合成時醋酸的產率達 13 %。

在压力为 200 大气压，溫度約 $200^\circ C$ ，並有磷酸及磷酸銅参与時，由丙醇或異丙醇与一氧化碳可以製备異丁酸及其他高級酸，其產率達 40 %。

合成醇(синтол)的合成，可於压力約为 100 大气压，溫度为 $400-450^\circ C$ 時，在浸碱的鉄催化剂上進行。其所用 CO 与 H_2 混合物的比为自 1:1.5 到 1:2。合成醇是由三部分所組成的混合物，即：溶於醇、醛、酮的水溶液中的脂肪酸（自 $HCOOH$ 到 $C_7H_{15}COOH$ ）；可与水混合並能与水蒸汽一起蒸餾出來的油，其中含有醛、酮、醇、酯等；以及不能与水蒸汽一起蒸餾出來的油，更詳細的研究，証明合成醇中含醇 29 %，含醛

25%。

由於醇類的合成之具有实际意义，就特意地創立了和實現了於 100—200°C 時，在压力为 18—20 大气压下，由一氧化碳与氫以製备醇類的方法。这种合成所用 CO 与 H₂ 混合物的比为 1:0.8。所用的催化剂为加有氧化铝及碱的氧化鉄。在这样的催化剂上所製出的產品中含有達 50% 的醇及 2—8% 的醛。

一氧化碳与烯類在 150—200°C 及 150—200 大气压下，並有 Co-ThO₂-MgO 催化剂参与時的接觸反应，導向生成醛類，而醛類的進一步氫化，即生成醇類，如

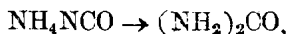


在常压下，由二碳原子或三碳原子的烯類与一氧化碳及氫的合成反应，曾为 H. Д. 澤林斯基及 Я. Т. 艾杜斯所詳細地研究过。合成在气体混合物的組成为 CO:H₂:C₂H₄=1:2:3，並有鈷催化剂参与時，於近於 190°C 的溫度下進行，同時，由於一氧化碳与乙烯的催化氫化縮合(гидроконденсации)的結果，就生成了烷類、烯類及近於 2—3% 含氧化合物的混合物。

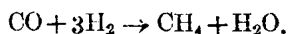
当一氧化碳与苛性鉀或氨相互作用時，可以製出甲酸鉀或尿素。後者的合成是由 CO:NH₃=1:2 的混合物在無声放电下，通过生成中間產物異氰酸鉍而進行的。



繼續加熱，異氰酸鉍即被異構化而成尿素



所分解出來的氫就与一氧化碳作用而生成甲烷和水



以一氧化碳为基础的 reaction 很多，但在本書中只研究以製备碳氫化合物为主的方法，因为只有後者才是獲得人造液体燃料的源泉。

然而曾經簡單地提到过的那些基於一氧化碳的最有意义的合成方

向,指示出这類的方法有着远大的前景,尤其是一氧化碳与氢可以从無論是固体的、液体的或气体的燃料來製备,而且特別重要的是,从这些固体或液体燃料中製造含有一氧化碳与氢的气体,直到今天为止,还是唯一的化学加工方法。屬於这一類型的固体燃料,有如貧煤、無烟煤和某些褐煤,而液体燃料中則有石油殘渣、石油瀝青(гудроны)等等。

参考書目

1. Долгов Б. Н., Методы химического использования окислов углерода, ОНТИ, 1936.
2. Эйдус Я. Т., Успехи химии, т. XVI, 599, 1946.
3. Шмидт Ю., Окись углерода, ее значение и применение в технической химии, ОНТИ, 1936.
4. Fischer F., Oel und Kohle, № 21/22, 517, 1943.

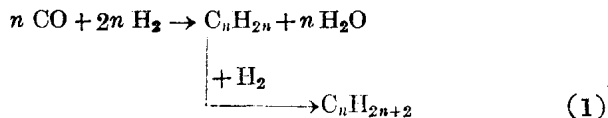
第二章 碳氫化合物合成的机理

当由一氧化碳与氫合成碳氫化合物時，可生成碳原子數由 1 到 150 的碳氫化合物的混合物。这种混合物主要是由烷類与烯類所組成。所有其他類型的碳氫化合物存在的量很少，而有時甚至只有一點痕跡。

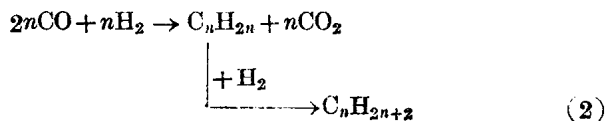
合成產品中之存在有各种長度的鏈的烷類和烯類，容許我們設想，这一过程是依照一个單純方向而沒有副反应而進行的，並且好像是由乙烯基的化合而使鏈逐步加長的。

反应的最後產品的組成，在很大的程度上，決定於所用的催化劑。

这个过程在常压並用鎳或鈷催化劑的情況下所進行的反应，可以總括地用下式來代表：



而在用鉄-銅催化劑或鉄催化劑的情況下，則是



从这些反应式中可以看出，合成反应在鎳或鈷催化劑上，用含氫量較高的气体進行，並同時生成水。增高原料气体中氫的含量，使獲得烴類含量較高的產品。

合成反应如在鉄-銅催化劑或鉄催化劑上，用含氫量較少的气体 ($\text{CO}:\text{H}_2 = 1:1$) 進行時，則所生成的最後產品中，除了碳氫化合物以外，还有二氧化碳，但沒有水^①。原料气体中含氫量較少，導致獲得烯類含

① 譯者註——疑指常压合成而言，因在鉄-銅催化劑上進行中压合成，同样有水生成。

量較高的產品。

可見由於所用催化劑的不同，反應進行也就不一樣，而生成了不同比例的烷類或烯類。

用(1)(2)兩式所表示的過程的一般概況，很少涉及合成的机理。

合成的机理究竟是怎样的呢？

目前要完全回答這個問題，仍然是不可能的。現將已有的關於合成机理的假說列舉如下：

a) 先通過生成碳化物的中間階段〔菲舍爾 (Фишер) 與特羅波什 (Тропш), 克萊克斯福德 (Крексфорд)〕，然後碳化物分解成乙炔基，並疊合而生成碳氫化合物；

b) 先通過生成含氧化合物——醇類——的脫水，並隨後氫化的中間階段〔愛爾文斯 (Ельвинс), 菲爾山諾娃 (Фирсанова)〕，或通過生成羰化物 $\text{Co}-\text{C}\cdots\text{O}$ 的中間階段而生成碳氫化合物。

в) 碳氫化合物的生成是先吸附 CO 與 H_2 分子於催化劑的表面上，

隨後生成 $\begin{array}{c} \text{O}-\text{H} \\ | \\ \text{C}-\text{H} \end{array}$ 型的過渡性含氧化合物，這些含氧化合物的氫化，即導致生成 CH_2 基與水；乙炔基的疊合及其再行氫化，即生成烯類和烷類 (Я. Т. 艾杜斯與 Н. А. 澤林斯基)。

要闡明合成反應的机理，應詳細研討這些假說的每一個，並指出它們的正確的與錯誤的地方。

最古老的是碳化物理論。

在 1926 年間所進行的最初的研究中，菲舍爾與特羅波什已經提出一個假說，即認為氫與金屬生成氫化物，而第八族的金屬，則與一氧化碳作用而生成碳化物。所得分布得很微細的碳化物，被氫分解而生成游離的金屬和乙炔基。這些原子團自相化合而生成具有長度不同的鏈的碳氫化合物。這些碳氫化合物的氫化，遂導致生成烷類。

這一過程在用 Ni 或 Co 催化劑時，可以用下列圖式來表示：