



新能源译丛

*Chemistry of Fossil Fuels
and Biofuels*

化石燃料与 生物燃料化学

[美]Harold H. Schobert (肖伯特) 著
赵雪冰 郑宗明 译



中国水利水电出版社
www.waterpub.com.cn

新能源译丛

*Chemistry of Fossil Fuels
and Biofuels*

化石燃料与 生物燃料化学

[美]Harold H. Schobert (肖伯特) 著
赵雪冰 郑宗明 译



内 容 提 要

针对当今的主要燃料资源——乙醇、生物柴油、木材、天然气、石油产品和煤，本书讨论了燃料的形成、组成和性质，以及用于商业用途的加工方式。本书通过自然过程（如光合作用和古老植物材料的地质变化）讨论了燃料的起源；它们的组成、分子结构和物理性质之间的关系；以及将它们转化或精炼成当今市场上销售的燃料产品的各种过程。阐述了基本的化学原理，如催化和反应中间体的行为，并讨论了全球变暖和人为二氧化碳的排放。

本书适合作为能源工程、化学工程、机械工程、化学领域的研究生以及科学家和工程师的参考用书。

北京市版权局著作权合同登记号为：图字 01 - 2016 - 9983

图书在版编目 (CIP) 数据

化石燃料与生物燃料化学 / (美) 哈罗德·H. 肖伯特
(Harold H. Schobert) 著 ; 赵雪冰, 郑宗明译. -- 北京 : 中国水利水电出版社, 2019.5

书名原文: Chemistry of Fossil Fuels and Biofuels

ISBN 978-7-5170-5001-8

I. ①化… II. ①哈… ②赵… ③郑… III. ①生物燃料—化学 IV. ①TK63

中国版本图书馆CIP数据核字(2016)第321703号

书 名	化石燃料与生物燃料化学 HUASHI RANLIAO YU SHENGWU RANLIAO HUAXUE
作 者	[美] Harold H. Schobert (肖伯特) 著
译 者	赵雪冰 郑宗明 译
出 版 发 行	中国水利水电出版社 (北京市海淀区玉渊潭南路1号D座 100038) 网址: www.waterpub.com.cn E-mail: sales@waterpub.com.cn 电话: (010) 68367658 (营销中心) 经 销
	北京科水图书销售中心 (零售) 电话: (010) 88383994、63202643、68545874 全国各地新华书店和相关出版物销售网点
排 版	中国水利水电出版社微机排版中心
印 刷	清淞永业 (天津) 印刷有限公司
规 格	184mm×260mm 16开本 23.25印张 551千字
版 次	2019年5月第1版 2019年5月第1次印刷
印 数	0001—1000册
定 价	95.00元

凡购买我社图书，如有缺页、倒页、脱页的，本社营销中心负责调换

版权所有·侵权必究

“本书是对化石和生物衍生燃料的起源、特性、加工和转化的已有文献颇受欢迎的近期更新。它全面涵盖了与这些方面有关的化学原理，使之成为对该领域需要深入了解的高年级本科生、研究生和专业人士的重要资源。对于任何真正想了解燃料的性质的人来说，这是一本很有意思的书籍。”

——罗伯特·G·詹金斯，弗蒙特大学

“能源科学领域还没有过像本书一样的专业书。这是对本书主题的完美肯定，肖伯特教授已经对它进行了很多润色，其对于已有丰富经验的专业人士来说也是一本很有价值的参考书。本书涉及燃料形成、转化和使用的所有方面以及最终产品二氧化碳的应对战略。我将在自己的高年级本科生和研究生教学中使用它作为教材。”

——艾伦·L·查菲，莫纳什大学，澳大利亚

“这是现代燃料科学专业学生或者希望强化对该领域‘重点’理解的实践者的极好参考书。本书在技术严谨性和可读性之间提供了一种富有经验的平衡，为有兴趣进一步学习的读者提供了许多有用的参考。我发现本书内容引人入胜、富有启发性，章末注释特别发人深省且不乏趣味。”

——查尔斯·J·米勒，桑迪亚国家实验室

致 谢

我亲爱的夫人妮塔在许多方面给我帮助，没有她的帮助和支持我不可能完成本书。本书是从 20 多年前我在宾夕法尼亚州立大学讲授的燃料化学课程讲义发展而来。每年我都重新准备课程的全部讲义。我的好朋友和同事奥马尔·居尔，把我这些年断断续续用过的手绘草图转化为本书的图表。我的两位助手卡罗尔·布兰特纳和妮可·阿里亚斯录帮助录入了手写讲义，并创建了一些图表。他们的工作对于整理稿件非常重要。弗莱彻·拜伦地球和矿物科学图书馆的李·安·诺兰和琳达·马瑟帮助查询信息，特别是燃料科学家的传记信息。我也感谢明尼苏达斯考特郡图书馆沙科皮分馆的工作人员在我访问明尼苏达时提供了安静的工作房间。宾夕法尼亚州的许多朋友和同事，特别是加里·米切尔和卡罗琳·克利福德，在不同的方面提供了信息和想法。南非波彻夫斯特洛姆西北大学物理和化学学院院长克里斯蒂安·斯特赖敦教授为我提供了办公室、计算机，以及与我进行的精彩讨论。西北大学和萨索尔堡的许多朋友也提供了很多帮助。中东石化工程与技术公司总裁穆罕默德·法特米慷慨地提供了化合物结构和反应的绘制软件。感谢与我共事过的剑桥大学出版社的米歇尔·凯莉和莎拉·马什，感谢他们的长期坚持。最后，要特别感谢燃料化学课的几届学生，感谢他们的评价和建议。虽然有这么多我非常想致谢的人，但本书可能出现的任何错误都算作我自己的。

- 图 17.1 美国，宾夕法尼亚州，西康舍霍肯，美国试验与材料学会国际组织，获准重印 ASTM D720 - 91 (2010) 煤自由膨胀指数测定标准
- 图 17.6 美国，宾夕法尼亚州，大学园，宾夕法尼亚州立大学地球与矿物科学能源研究所，卡罗琳·克利福德博士
- 图 17.10 日本，茨城，筑波，日本产业技术综合研究所，能源技术研究所，阿图尔·夏尔马博士
- 图 17.11 美国，印第安纳州，布卢明顿，印第安纳大学印第安纳地质调查研究所，梅尔沃兹·所罗门·尼亞蒂博士
- 图 17.12 公共领域
- 图 17.13~ 图 17.15 美国，宾夕法尼亚州，大学园，宾夕法尼亚州立大学地球与矿物科学能源研究所，加雷恩·米奇尔
- 图 18.5 澳大利亚，布里斯班，斯特拉塔技术公司，詹姆森单元经理勒·惠恩
- 图 19.16 西门子公司版权，德国，慕尼黑，慕尼黑阳狮集团，斯蒂芬妮·拉恩
- 图 19.17 克拉弗顿能源集团，弗雷德·斯塔尔博士，www.claverton-energy.com/energy-experts-online
- 图 21.16 德国，慕尼黑马克斯-普朗克学会研究院，曼纽拉·格布哈特
- 图 22.5 获准授权，www.dullophob.com
- 图 23.8 美国，亚利桑那州，钱德勒，亚利桑那开拓者徒步旅行俱乐部，珍妮·范·卢
- 图 23.9 美国国会图书馆
- 图 25.1 美国鱼类和野生动物管理局，凯瑟琳·盖滕比

前 言

大约 20 年前，我写了一本短篇幅的书 *The Chemistry of Hydrocarbon Fuels*^①，其内容是基于我在宾夕法尼亚州立大学的燃料化学课程讲义。那本书已经绝版，能源共同体已经对生物燃料的兴趣显著增加，对燃料利用导致的二氧化碳排放增加也日益担忧。因此，出版一本新书适逢其时。这本书的许多内容借鉴了上一本书，同时也做了大量的修改，它不是简单意义的第二版 *The Chemistry of Hydrocarbon Fuels*，应该给一个新的书名，并对章节重新组织。

任何一种燃料首先从自然形成开始，然后是收获或者提取。有些燃料要通过多个精制、提纯或者转化过程来改善燃料性能或去除无用的杂质。最终，燃料要付诸应用。燃料经常用于燃烧过程，有时候被进一步转化为有用的物质，例如碳材料或者聚合物等。本书主要集中在燃料的起源、化学组成、物理性质，以及在精制或转化过程中涉及的化学反应。大多数燃料要么是化合物的复杂混合物，要么是结构不清楚的大分子物质。但这并不意味着在研究这些物质的时候要抛弃化学和物理学规律。燃料组成、分子结构和特性不是奇特的、随意的自然结果，而是来自于明确的化学过程。燃料的任何利用方式必然涉及化学键的断裂和形成。

本书适合的阅读人群包括：进入燃料和能源科学的新人，特别是寻求燃料化学导论的学生；在工作中用到化学知识的科学家或者工程师；专注于某种燃料研究，同时需要了解其他燃料知识的燃料科学家等。同时我认为本书的读者不仅应该掌握或了解有机化学的基本知识，熟悉结构、命名和官能团活性的基本原理；还应该熟悉燃料里重要元素的基本无机化学知识和物理化学的基本原理。作为教材，本书适合三年级或者四年级本科生，或物理学或工程学的一年级研究生。但是任何具有基本化学知识的人，都可以选择本书

^① *The Chemistry of Hydrocarbon Fuels* (《烃燃料化学》), 伦敦, 巴特沃斯, 1990。

作为参考书。

人类文明曾经完全依靠生物燃料（木材）来解决能源需求。接着，化石燃料（煤、石油和天然气）主导能源领域长达两个世纪之久。在过去的数十年里，生物质能越来越吸引人们的注意，重新激起了人们对木材、乙醇和生物柴油的兴趣。我们日常的大量活动都需要使用能源，在世界上大部分地区能源主要来自于化石和生物燃料。尽管燃料对于人们非常重要，极少有化学或有机化学相关内容的图书给予这些资源足够的篇幅。因此，我希望本书为那些对化石燃料和生物燃料有兴趣的化学研究人员或化学工程师提供帮助。

本书并未提供有关燃料形成、精制和转化过程的百科全书式的覆盖。每章后的注释为有兴趣深入研究的读者列出了一些推荐的阅读材料。本书是燃料化学课程的升华，该课程已经为燃料科学、能源工程和化学工程专业的学生讲授了至少 20 次。该课程每年都做一些改进，同时也融入了学生的一些合理反馈。本书无论用于教材或者自学，读者首先应当掌握丰富的知识，才能自信地在该领域的学术期刊或专著中追随自己的兴趣。

目 录

致谢

插图许可致谢

前言

第 1 章 燃料与全球碳循环	1
注释	6
推荐阅读	7
第 2 章 催化、酶和蛋白质	9
2.1 催化	9
2.2 蛋白质	10
2.3 酶	11
注释	14
推荐阅读	15
第 3 章 光合作用和多糖合成	16
3.1 光合作用中水的光解	16
3.2 二氧化碳固定	19
3.3 葡萄糖、纤维素和淀粉	21
注释	24
参考文献	25
推荐阅读	25
第 4 章 乙醇	27
4.1 发酵化学	27
4.2 基于发酵的商业化乙醇生产	29
4.3 乙醇作为发动机燃料	32
4.4 影响燃料乙醇大规模生产的因素	36
4.5 纤维乙醇	37
注释	38
参考文献	39
推荐阅读	39
第 5 章 植物油脂与生物柴油	41
5.1 植物油脂的生物合成	41

5.2 植物油脂直接用作柴油燃料	43
5.3 植物油脂转酯化	45
5.4 生物柴油	47
注释	50
参考文献	52
推荐阅读	52
第6章 木材的组成与反应	53
6.1 木材燃烧	59
6.2 木材热解	61
6.3 木材气化	62
6.4 木材糖化和发酵	64
注释	64
参考文献	65
推荐阅读	65
第7章 反应中间体	67
7.1 键的形成与解离	67
7.2 自由基	68
7.3 自由基与氧的反应	72
7.4 碳正离子	74
7.5 氢再分配	76
注释	77
参考文献	77
推荐阅读	78
第8章 化石燃料的形成	79
8.1 从有机物质到油母质的成岩作用	80
8.2 从油母质到化石燃料的深成作用	83
8.3 藻型油母质和腐泥型油母质的深成作用	85
8.4 腐殖型油母质的深成作用	89
8.5 总结	97
注释	98
参考文献	99
推荐阅读	99
第9章 碳氢化合物中的结构一性能关系	101
9.1 分子间的相互作用	101
9.2 挥发性	102
9.3 熔化和凝固	107

9.4 密度和 API 度	109
9.5 黏度	112
9.6 水溶性	115
9.7 燃烧热	115
9.8 芳香性的特殊影响	118
注释	119
参考文献	121
推荐阅读	121
第 10 章 天然气的成分、性质和加工过程	122
10.1 气体处理	125
10.2 天然气用作优质燃料	129
注释	130
推荐阅读	131
第 11 章 石油的组成、分类和性质	132
11.1 组成	132
11.2 石油的分类和性质	136
11.3 沥青、油砂和其他非常规原油	141
注释	143
推荐阅读	144
第 12 章 石油蒸馏	145
12.1 脱盐	145
12.2 蒸馏原理	146
12.3 炼油厂蒸馏操作	149
12.4 石油蒸馏产物介绍	150
注释	153
推荐阅读	154
第 13 章 非均相催化	155
13.1 催化材料	155
13.2 催化剂表面吸附	158
13.3 催化反应的机理	162
13.4 催化剂性能的测量	163
13.5 表面效应对催化剂的影响	164
注释	166
推荐阅读	167
第 14 章 汽油的催化途径制备	168
14.1 汽油燃烧	168

14.2 汽油的特性和技术指标	172
14.3 提高产率和品质的炼制途径	174
14.4 烷基化和聚合	174
14.5 催化裂化	176
14.6 催化重整	183
14.7 甲醇制汽油	189
注释	190
推荐阅读	192
第 15 章 中间馏分燃料	193
15.1 中间馏分燃料产品	193
15.2 加氢处理	201
注释	210
推荐阅读	211
第 16 章 炼制中的热处理过程	212
16.1 热裂化	212
16.2 减黏裂化	215
16.3 焦化过程	216
注释	221
推荐阅读	222
第 17 章 煤的组成、性质和分类	223
17.1 按煤等级分类	223
17.2 烟煤的黏结性质	226
17.3 元素组成	226
17.4 煤的大分子结构	232
17.5 煤作为非均质固体	236
17.6 物理性质	238
注释	241
推荐阅读	242
第 18 章 煤的无机化学	244
18.1 煤中无机成分的起源	245
18.2 煤的无机组分	245
18.3 煤中的矿物质和它们的反应	247
18.4 煤的净化	249
18.5 无机组分在煤使用过程中的行为	253
注释	257
推荐阅读	258

第 19 章 合成气的生产	259
19.1 天然气的蒸汽重整	259
19.2 重油的部分氧化	260
19.3 煤和生物质气化	262
注释	273
推荐阅读	273
第 20 章 气体处理和变换	275
20.1 气体净化	275
20.2 酸性气体脱除	276
20.3 水煤气变换	280
注释	282
推荐阅读	282
第 21 章 合成气的用途	284
21.1 燃料气	284
21.2 甲烷化	285
21.3 甲醇合成	287
21.4 费托合成	289
21.5 科尔贝尔反应	295
21.6 羰基合成	295
21.7 天然气制油	296
21.8 合成气化学的前景	297
注释	297
推荐阅读	299
第 22 章 从煤直接生产液体燃料	300
22.1 热解	300
22.2 溶剂萃取	302
22.3 煤直接液化	304
注释	313
推荐阅读	314
第 23 章 煤的碳化和焦化	315
23.1 煤的热分解	315
23.2 中低温碳化	317
23.3 烟煤的特殊情况	317
23.4 焦炭形成化学	320
23.5 冶金焦的工业生产	323
注释	327

推荐阅读	328
第 24 章 来自化石燃料和生物燃料的碳制品	329
24.1 活性炭	329
24.2 炼铝阳极	333
24.3 炭黑	335
24.4 石墨	337
注释	340
推荐阅读	341
第 25 章 二氧化碳	342
25.1 碳捕获与储存	344
25.2 结论	353
注释	354
参考文献	355
推荐阅读	355

第1章 燃料与全球碳循环

燃料，即通过燃烧可产生能量的物质。使用燃料前通过一步或多步处理，可能更有利实际使用。这样能提高燃料对原料的产率，改善燃料燃烧性能，或者缓解燃料使用引起的潜在环境问题。例如，通过处理可以提高石油到汽油的产率，改善汽油在发动机中的燃烧性能，或者把固体碳转化为清洁的气体或液体燃料。有些燃料，特别是天然气和石油，也可以作为有机化学工业的原料，从而生产许多有用的材料。因此，燃料至少具有3种利用方式：直接燃烧释放热能；通过化学转化生产更清洁或更便捷形式的燃料；转化为非燃料化学品或材料。这些利用方式看起来似乎不一样，但是它们在化学键的形成与断裂、分子结构转化等方面一致。燃料利用方式、燃料转化或利用过程中的反应都取决于燃料的化学组成和分子结构。

世界正在经历从能源经济向新能源经济的过渡，在能源经济阶段，绝大多数国家依赖石油、天然气和煤，而新能源经济则更注重替代或可再生能源资源。本书涵盖了化石能源和可再生能源。对于源于植物的燃料，主要集中在木材、乙醇和生物柴油。对于常规燃料，集中在煤、石油和天然气。对比这些代表性燃料外形，有很大的差异：天然气是一种透明的无色气体，从用户角度来讲，通常90%以上的组分是单一的化合物——甲烷；乙醇是一种透明的、可挥发、低黏度的液体化合物；石油是含有数千种化合物的混合液体，不同来源的石油在颜色、黏度和气味方面差别很大；生物柴油是一种浅色、中黏度的液体，其中只有6种左右的化合物；木材是一种浅色的异质性固体，不同来源的木材在密度、硬度和颜色方面存在差别；煤通常是黑色或褐色，具有不确定且可变结构的大分子异质性固体。

尽管外观不同，但是这些代表性燃料具有两个共同点：第一，都直接来源于自然，或者由自然界的物质转化而来；第二，考虑代表性燃料的化学组成（表1.1）时，第二个共同点就很清楚了。

表1.1 本书中所涉及的主要燃料代表样品的化学组成百分含量。木材和煤的数据不包括其中的水分或成灰的无机组分。

	碳	氢	氧	氮	硫
生物柴油	76	13	11	0	0
煤发烟	83	5	8	1	3
乙醇	52	13	35	0	0
天然气	76	24	0	0	0
石油	84	12	1	1	2
木材、松树	49	6	45	0	0

基于质量含量考虑，碳元素是每种燃料的主要元素。这两点建立了燃料化学研究的起点：碳在自然界的转化。可以看到，所有这些物质还有别的共同点——它们代表储存的太阳能。

全球碳循环简单描述了自然界的碳转化，如图 1.1 所示。

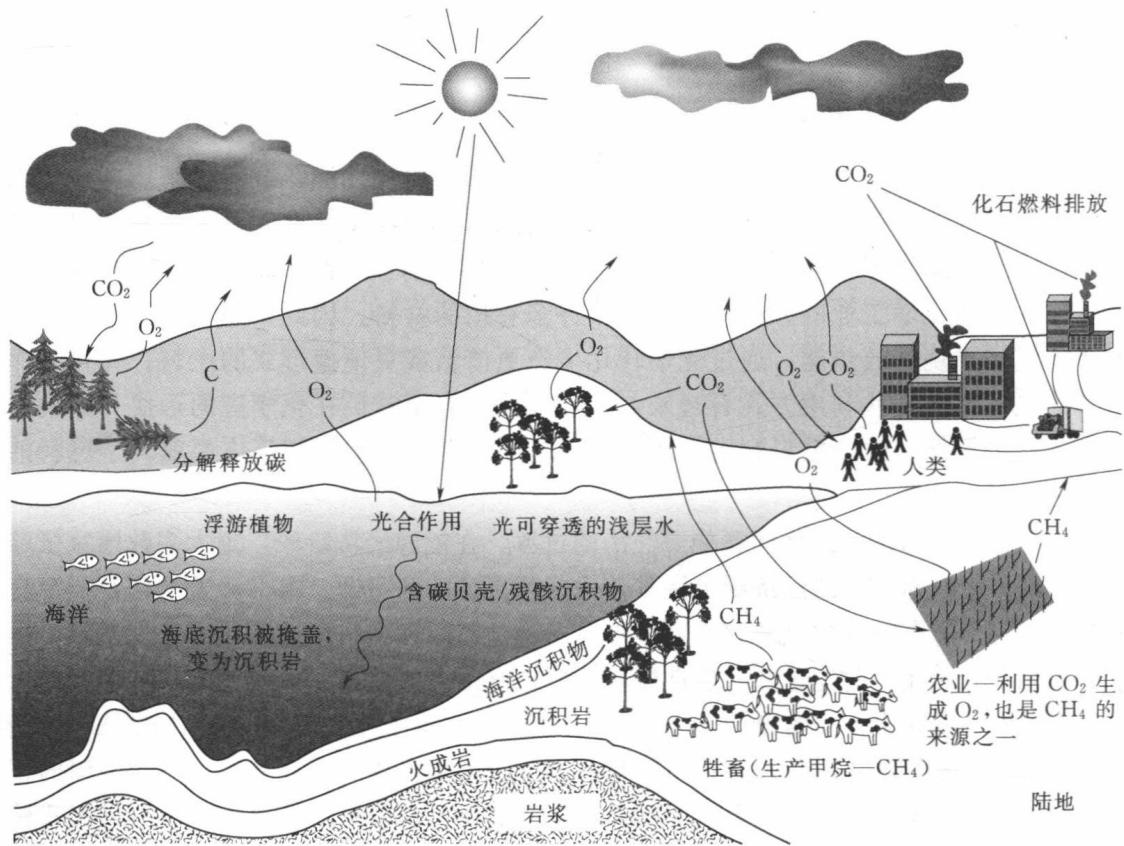


图 1.1 燃料与全球碳循环是地球科学的一个重要发展，可让我们解释大气、生物圈和岩石圈的碳分布，解释碳的相互转变。

全球碳循环建立了不同碳源和碳汇之间的碳通量，碳源把碳引入到总的环境中，在碳汇中碳被去除或固定。随着人们对大气中二氧化碳浓度及其对全球气候变化影响的持续关心和关注，对碳源和碳汇之间碳流向和年通量的了解在近几十年显得非常重要。世界可以被看做是包含了大气圈、海洋为主的水圈、地壳和地幔上部组成的岩石圈和地球生物组成的生物圈。为了燃料化学需要，图 1.1 可以简化为图 1.2 的循环过程。

在此之后，忽略大气中二氧化碳与自然系统之间的平衡：碳酸盐岩吸收二氧化碳及其转化或破坏时释放二氧化碳，二氧化碳溶解到海洋中及其释放出来。上述过程对于全球碳循环具有重要意义，但是它们对燃料形成没有显著性作用。

理论上讲，从任何一点进入碳循环，完成循环后，最终能够回到起点。对于简化的全球碳循环（图 1.2），大气是最方便的循环起点。大气中二氧化碳占全球二氧化碳含量的 99.5%（CO₂ 仅占大气成分中很少的比例，体积含量约为 0.035%）。绿色植物通过光合作用消除大气中的二氧化碳。太阳能驱动光合作用，因此光合作用的英文单词 photosyn-

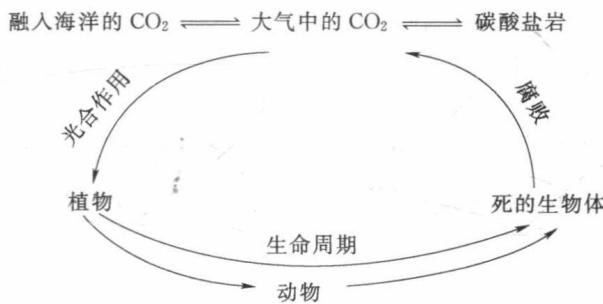


图 1.2 全球碳循环的简图，集中于燃料化学感兴趣的过程。植物通过光合作用吸收空气中的二氧化碳。生物体的生命周期终止于腐败，碳被转化为空气中的 CO₂。

thesis 采用前缀“photo”。可以说，光合作用是地球上最重要的化学反应。虽然有些生命形式在某种程度上不依赖光合作用^[A]，但是大部分生命需要依赖它。几乎所有的生物或者直接利用光合作用，或者像人类一样直接利用那些可以光合作用的生物。我们的食物包括植物，或者动物的一部分，这些动物本身进食植物。直接以植物（例如木材）或植物源物质（例如乙醇和生物柴油）为燃料，也就是利用植物生长过程中积累的太阳能。

植物完成它们的生命周期，并最终死去，或者被动物吃掉，这实际上也是完成它们的生命周期^[B]。常见的委婉说法“有机质”意指积累的死亡动植物的剩余物。有机质经常在好氧细菌的作用下最终腐败，以二氧化碳的方式把碳释放到大气中，完成碳循环。腐败过程导致死的生物体从环境中消失^[C]。例如，走进森林时，人们一般不会涉足由数十个秋天积累的齐臀深的、已经腐烂的落叶中。

光合作用把二氧化碳转化为葡萄糖^[D]，即



葡萄糖是一种单糖。它的分子式可以表示为 C₆(H₂O)₆，就好像它是某种碳和水的化合物。糖分子式中水和碳的表面关系，是糖的经典命名——碳水化合物的来历。糖类在植物的生物化学中扮演重要角色，是生物合成许多其他化合物的能源物质和前体，这些化合物涉及植物的生命过程。虽然光合作用的净方程式看起来相当简单，但是光合作用的化学本质远比这个简单方程复杂。在阐明光合作用化学本质方面至少产生了一位诺贝尔化学奖获得者。氧气也是光合作用的一个产品。光合生物进化了三百万年，使得大气中氧气积累，这反过来使得利用氧气的生命形态（包括我们人类）发育成为可能。

任何生物可能包含成百上千，甚至数以万计的化学物质。积累有机质的腐败涉及这些化合物的氧化反应。然而，为简单起见，葡萄糖的氧化腐败可以写为



可以看出，如果将光合作用和腐败反应相加，将导致化学式左右物质消除，即没有净产出，这个循环实际上是闭合的，即

