

增訂化學工業

(10)

石油及頁岩

田中 芳夫
張 資 仁
張 聲 補 譯

土 瀝 青

市川 良 正 編
張 資 平 原 譯
張 聲 補 譯 修 訂

商務印書館出

石油及頁岩油工業

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，由鄒尚熊先生主持，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)
2. 化學工程學
3. 無機酸工業
4. 食鹽及鹼工業
5. 化學工業藥品
6. 氮固定工業及肥料工業
7. 氣體工業及冷凍冷藏工業
8. 電池及電化學工業
9. 煤及煤氣工業 (附燃料概論、煤之低溫乾餾工業、煤渣工業)
10. 石油及頁岩油工業 (附土瀝青工業)
11. 人造液體燃料工業 (附木材乾餾工業、酸性白土及活性炭)
12. 金屬冶煉及合金工業
13. 陶瓷及耐火物料工業
14. 玻璃及搪瓷工業
15. 水泥工業
16. 炸藥工業
17. 染料及染色工業
18. 油脂工業 (附硬化油工業)
19. 肥皂及甘油工業 (附脂肪酸及蠟燭工業)
20. 顏料及塗料工業 (附樹脂及漆、油氈及油布)
21. 糖及澱粉工業
22. 釀造工業 (附清涼飲料工業)
23. 食物滋養品及調味品
24. 橡膠工業
25. 皮革工業
26. 天然纖維及人造纖維工業
27. 塑料工業 (附照相材料工業)
28. 造紙工業 (附墨水工業)
29. 香料及香粧品工業
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

第一篇 石油工業	1
緒論	1
第一章 石油工業之歷史	2
第二章 石油之根源	4
1. 總說	4
2. 無機根源說	4
3. 有機根源說	5
第三章 石油之成分	8
第一節 總說	8
第二節 石油之碳化氫	8
1. 總說	10
2. 烷屬碳化氫(烷屬烴)	10
3. 環烷屬烴	13
4. 芳香族烴	16
5. 烯屬烴	18
6. 其他不飽和碳化氫	20
7. 高沸點石油分餾之成分	22
第三節 氧化物	23
1. 總說	23
2. 環烷屬烴酸	24
3. 脂肪酸	25
4. 酚類	25
5. 土瀝青質及樹脂質	26
第四節 硫化物	26
1. 總說	26
2. 分餾油中硫化物之分配	27
3. 硫化物	27

第五節 氮化物	29
第六節 原油之分類	29
第四章 石油之性狀	31
第一節 物理的性狀	31
1. 總說	31
2. 色	31
3. 臭氣	32
4. 溶解度及乳化	32
5. 比重	32
6. 黏度	33
7. 表面張力及界面張力	34
8. 膨脹係數	35
9. 比熱	35
10. 氣化熱	37
11. 蒸氣壓	37
12. 沸點範圍	38
13. 最低共沸混合物	39
14. 熱值	40
15. 燃點	40
16. 自燃點溫度	42
17. 屈折率	43
18. 旋光性	43
19. 介質常數	44
20. 介質強度	44
21. 導電係數	44
22. 帶電現象	45
第二節 化學的性狀	45
1. 總說	45
2. 氧化	46
3. 燃燒	46
4. 硫酸之作用	48
5. 鹵素之作用	49
6. 硫之作用	49
7. 無水氯化鋁之作用	49

8. 蠟燭液的反應	50
第五章 採油貯油及送油	51
第一節 總說	51
第二節 鑿井及採油	51
1. 總說	51
2. 繩掘式鑿井法	52
3. 水壓迴轉式鑿井法	53
4. 水壓循環式鑿井法	54
5. 採油	55
第三節 貯油	56
1. 總說	56
2. 鋼製油槽	56
3. 貯藏汽油之鋼製油槽	57
4. 鐵筋混凝土油槽	61
5. 鐵筋混凝土油池	61
第四節 石油油槽之防火	62
1. 總說	62
2. 覆蓋液防火法	63
第五節 送油	65
1. 總說	65
2. 鐵管線送油	65
3. 油槽車送油	68
4. 送油油槽船	68
第六章 原油之蒸餾	70
第一節 總說	70
第二節 原油之脫水	70
1. 總說	70
2. 加熱脫水法	71
3. 電脫水法	72
4. 其他之脫水法	74
第三節 蒸餾理論	75
1. 總說	75
2. 劃溫蒸餾之理論	76

3. 水蒸氣蒸餾之理論	80
4. 真空蒸餾之理論	81
第四節 蒸餾裝置附屬裝置及作業	83
1. 總說	83
2. 圓筒鍋(櫃鍋)	84
3. 連續蒸餾鍋	89
4. 真空蒸餾裝置	99
5. 精餾塔	101
6. 冷凝器	102
7. 熱交換器	106
第五節 原油之蒸餾及分餾油之再餾	109
1. 原油之蒸餾概況	109
2. 原油之分餾	110
3. 分餾油之再餾	112
第七章 石油之分解蒸餾	114
1. 總說	114
2. 石油之分解蒸餾理論	115
3. 近代分解蒸餾之諸式	120
第八章 石油分餾油之化學的精製	133
第一節 總說	133
第二節 硫酸洗滌	134
1. 使用硫酸之精製理論	134
2. 硫酸洗滌作業	135
3. 硫酸之強度及分量	136
4. 硫酸洗滌之溫度	137
5. 攪拌及靜置之時間	137
6. 混加硫酸之方法	137
第三節 苛性鈉洗滌	138
1. 苛性鈉洗滌之理論	138
2. 苛性鈉洗滌作業	140
第四節 連續式精製法	140
第五節 特殊精製法	142
1. 史特辣科德法	143

2. 亞鉛酸鹽法	143
3. 次氯酸鹽法	144
4. 愛德列奴氏方法	245
5. 吸附法	147
6. 氧化鋅法	150
7. 硫化鉛法	150
8. 氯化銅法	151
9. 黃土法及其他方法	151
第九章 石蠟	152
第一節 總論	152
第二節 石蠟之化學的組成及性狀	152
1. 石蠟之化學的組成	152
2. 石蠟之性狀	153
第三節 石蠟之分離及精製	156
1. 總說	156
2. 軟蠟之分離	156
3. 硬蠟之調製(發汗法)	157
4. 粗製硬蠟之精製	159
第四節 石蠟之用途	159
第二篇 天然煤氣	161
第一章 天然煤氣之成分	161
1. 總說	161
2. 天然煤氣之成分	162
第二章 天然煤氣之利用	163
第一節 從天然煤氣收回天然汽油	163
1. 總說	163
2. 採集天然汽油之諸式	163
3. 壓縮式天然汽油採集法	163
4. 吸收式天然汽油採集法	165
5. 吸附式天然汽油採集法	166
第二節 天然煤氣之其他利用	167
1. 由天然煤氣製造煤黑之方法	167

2. 由天然煤氣製造各種之化學藥品..... 167
 3. 天然煤氣之燈用及熱用..... 168

第三篇 頁岩油 169

第一章 頁岩油工業總說..... 169

1. 頁岩油與油母頁岩..... 169
 2. 英國之頁岩油工業..... 169

第二章 油母頁岩..... 171

1. 總說..... 171
 2. 油母頁岩之產地..... 171
 3. 撫順之油母頁岩..... 172
 4. 油母頁岩之根源..... 173
 5. 油母頁岩之性質..... 174
 6. 油母頁岩之成分及分析..... 176

第三章 頁岩油之製造..... 178

1. 總論..... 178
 2. 內熱式乾餾爐與乾餾方法..... 178
 3. 頁岩粗油之製油法..... 181
 4. 頁岩油製品之性狀..... 184

石油及頁岩油工業

第一篇 石油工業

緒 論

不論東西各國，若就其文化遺跡或史實加以考究，即知自有人類歷史以來，在諸種用途上，石油類已爲吾人所利用。至近代之後，因石油工業之發達，石油之用途乃日見發達及科學化。石油製品之種數亦日見增加。終至在舉凡人類之日常生活上，工業之發達上，以及國防之充實上，皆見石油之貢獻矣。在今日，一國家若無石油，則其國勢無由繁榮，而國防亦無由強固也。

石油(petroleum)乃產於天然界之礦油(mineral oil)。在中國本草綱目既有石油之名稱，其後尚有石腦油、雄黃油、硫黃油、石漆等名稱；一般通稱爲煤油。在日本古書中則有山油或石炭油等名稱。

第一章 石油工業之歷史

據希臘歷史家亥洛多塔斯 (Herodotus) 之記載，吾人知在公元前 450 年，巴比倫人既能用石油瀝青與黏土之混合物以膠結巴比倫塔之壁磚，蓋距今約 2,400 年前之事也。據該撒時代羅馬歷史家狄奧多拉斯 (Diodorus) 之記錄，居住於死海周圍之人民已將該地所產石油輸出至埃及販賣。其用途則為調製木乃伊之防腐劑。此外，在太古時代亦見有人用石油為內用或外用藥品者，且視為能愈萬病之藥。據羅馬著作家普林尼 (Pliny) 氏之記載，則在西歷紀元前之古昔，既有人用西西利島所產石油以供燈用。在中世紀，法庭上確已使用石油為燈火之燃料，又用作車軸油。有人且謂在 1750 年時代既有人採用石油為乾洗衣服之材料。據漢威 (Jonas Hanway) 氏之記述，稱：「洗滌絹絲或毛織物之油垢，石油與酒精有同樣之性質，惟留有惡臭，結果反為不美。」蓋當時所用石油乃沸點甚高，且為不純石油所蒸餾之一部分也。

在諸種古記錄中，亦稱昔時歐洲各地方均發見有石油如清泉之湧出地面。瑪珂保羅 (Marco Polo) 之航海記中亦有此種記錄，謂有某石油及煤氣之噴泉因偶然失火，繼續燃燒至數世紀之久。古時俄國之巴庫 (Baku) 由岩層中湧出之天然煤氣，因失火連續燃燒至數世紀之久。崇拜火之人有遠來自印度者，稱該地點為「萬劫之火地」，故有名。

石油之工業的發達，係屬近代之事。在北美翻雪爾瓦尼亞 (Pennsylvania) 之鹽井中發見石油，此實屬十九世紀上半期之事。至 1814 年，亦有在肯塔基 (Kentucky) 掘鑿石油井之記錄。但在真正之石油工業上開鑿油井者，則以所謂都勒基 (Drake) 油井為嚆矢。即於 1859 年都勒基 (Edwin Drake) 氏在翻雪爾瓦尼亞石油城附近開始用網掘式實行開

掘油井，時在 1859 年八月二十九日，是為該地最初之油井。繼之復有多數之油井出現。

第二章 石油之根源

1. 總說 石油之主要成分爲各種碳氫化合物即碳化氫（簡稱爲CH4）之混合物；此外尚含有微量之氧化物、硫化物、氮化物、無機物等爲副成分。此種石油究有如何之根源，以如何之方法而生成，又何以發見於地層中。關於此等問題，古來學說紛紜，尚無定論。但大別之則有（1）無機根源說與（2）有機根源說之兩說。無機根源說，即主張石油以無機物爲根源而生成。有機根源說，則主張石油以有機物爲根源而生成。此兩說不獨所主張之根據不同，即在內容詳細諸點亦大有差別。在今日能得一般學者所承認者，爲有機根源說，特別爲動物根源說，今試就此等學說而略述之。

2. 無機根源說 1866年柏特羅（Belthelot）氏提出石油無機生因說。氏謂溶解於地下水中之二氧化碳及碳酸鹽類，與存在於地球內部之鹼金屬相作用，先構成乙炔（acetylene）及其他碳化氫，其次遂生成石油。此說所謂存在於地中之鹼金屬，完全爲一種假想，故其根據甚薄弱。至1877年門得雷業夫（Mendeléeff）氏亦提出無機生因說。據氏之實驗，稀薄之酸或沸水，若與鐵、錳之混合碳化物相作用，則可以生成類似石油之碳化氫。因此推定地球內部有鐵之碳化物。此說比較近於事實性，故多贊成門得雷業夫氏之學說者，是即碳化物說（carbide theory），頗著名。摩阿山（Moissan）氏亦曾由實驗測知鈾、鏷、鈾、鋁等金屬碳化物若與水相作用，可以生成氣狀、液狀及固狀之碳化氫。又沙巴西亞（Sabatier）氏及森達連斯（Senderens）氏則測知由乙炔之觸媒的氫化反應，可以生成類似石油之化合物。故此兩人亦贊成上述之碳化物說。

近年又由企慈那（Kizhner）氏提出一新學說，主張存在於地球內部

之鐵，其中所溶解之碳，若與氫相作用，即生石油。此說實以霍其諾昂(Forquignon)氏之實驗為基礎。霍其諾昂氏由實驗測知：若以氫通過紅熱之鑄鐵中，則與熔解於鐵中之碳相化合而生成碳化氫；同時熔解於鐵中之硫、磷、砷等元素，皆可以變化為有機化合物。又以氮代氫，則生成氰。由此種實驗，更可以證明天然原油中所含之硫、氮等化合物。

除上述諸說之外，尚有所謂宇宙說，亦為石油之無機生因說。據此說，則地球尚在星雲狀態時代，即有石油之存在。又有所謂火山說，則因火山所發生氣體中含有微量之碳化氫，故推定此等碳化氫氣體，乃由地殼之冷卻凝縮蓄積而生成者。但此等無機生因說，皆與石油之多數產出狀態不能一致，又罕實驗之事實的根據，故不及後述有機根源說之得多數學者之贊同也。

3. 有機根源說 有機根源說中亦分為次舉之四說：即(a)植物根源說，(b)動物根源說，(c)生物根源說及(d)腐泥根源說之四者。

(a)植物根源說 此說以植物為石油之根源，但亦細分為海藻、陸生植物及煤(coal)等諸說，論爭尚多。第一之海藻說，謂古代海藻埋沒於地中，在長久時代間，受熱與壓力之作用而生成石油。但此說缺實際的證明，所得為根據者，僅在某種石油中發見有碘而已，故論據至為薄弱。第二之陸生植物說之說明，亦與前述海藻類同樣，受熱與壓力之作用而生成石油。因其所受之熱與壓力之差異，故或生成煤，或生成石油。但此說亦無從在事實上證明之。第三之煤源說，則因煙煤、褐煤、泥煤等之乾餾，可以生成與石油相似之烴油類；故以煤為石油之根源。但實際上在自然界煤與石油，不僅無共同產生者，且亦罕有相接近而產出者。

故知上述之植物根源說，論據甚不確實。若僅以藻類或其他植物中所含脂肪質可為石油之根源，則後述之動物根源說或生物根源說更為合理。所待研究者，惟植物體中脂肪質之量是否能充分成立為石油根源

而已。

(b)動物根源說 此說大體主張太古時代之大羣海產動物，埋沒於地層中，因腐敗、發酵等作用，蛋白質等遂溶解而遺留脂肪質，再起水解，遂變為脂肪酸與醇類。其次前者由二氧化碳之脫除，而後者則由水之脫除，皆生成高級分子量之碳化氫，此等碳化氫再經過長年月間，受熱與壓力之作用，起分解或聚合等變化，遂生成今日之石油。

此說得由種種之實驗及實際的事實證明之。例如 1880 年恩格拉 (Engler) 氏曾在 320°C . 及 10 氣壓之物理的條件下，將鱈油 (menhaden oil) 乾餾而得石油，再加以分餾，所得與由石油原油分餾而來者相同。日本小林久平 氏對上述實驗，混入酸性白土，則在普通壓力之下，亦容易起上述之分解而製成優良之人造石油。故小林 氏主張海產動物之脂肪，當變化為石油之時，與酸性白土有密切的關係。氏並謂：據實地調查，日本 之石油產地，亦常見酸性白土之存在。偉特 (Hviid) 氏於 1901 年亦稱漂布土 (Fuller's earth) 之存在，可以促進油脂之分解及增加石油之收量。

希華 (Höfer) 氏指出某油層中完全無植物之遺跡，而僅有動物之殘骸。又與石油共同產出之鹹水頗多屬海水系者。遮洛棲基 (Zaloziecki) 氏則稱在海岸或海岸附近地方，食鹽可以防阻動物之腐敗，使之徐徐化為石油。

原著者 (田中芳雄) 及桑田勉 兩人曾就日本石油、婆羅洲石油 及美國加利福尼亞省石油 加以研究，證明其中皆含有十六酸，即軟脂酸 (palmitic acid)，十八酸，即硬脂酸 (stearic acid)，十四酸，即豆蔻脂酸 (myristic acid)，二十酸，即落花生酸 (arachidic acid) 等之高級固體飽和脂肪酸 (參看第三章第三節)。此即證明石油之根源為脂肪質。故若不以動物的生因或動植物的生因，則頗難說明石油之根源也。石油中尚含有有機性氮化物及有機性硫化物，皆為動物根源說之有力的證據。將

魚油或其他脂肪油與酸性白土相混，加熱分解後所生成之人造石油中，亦發見有微量之環烷屬烴酸(naphthenic acid)。此種環烷屬烴酸，亦常存在於天然石油中者也。

(c) 生物根源說 石油之生成若起因於脂肪之變化，則其根源非必盡限於動物，即植物亦可以為其根源也。生物根源說之說明，完全與動物根源說相同，即以太古時代之動植物為石油之根源也。故上述動物根源說之主張者，一般同時亦為生物根源說之主張者，惟在生物中仍以動物為主要之根源。

以上所述動物根源說及生物根源說，雖不能謂為完全，但較之其他諸說，有更可信之理論與事實為之證明，並且能充分說明石油中所含氮化物及高級脂肪酸之根源。又石油之旋光性亦藉膽石醇(cholesterol)分解物之推定，容易說明也。

(d) 腐泥根源說 此說謂水底之腐泥(sapropelite)實為石油之根源。但腐泥之根源因處所而不同。大體為動物之殘骸、藻類等之有機膠質與泥土相混合之物質。此種腐泥變化之後，成為石油。至在腐泥中之何種物質受何種之變化而成為石油，關於此項問題，則尚無充分之實驗及說明也。若以腐泥中之脂肪質為主要的石油根源，則其說明理由當完全與動物根源說或生物根源說相同矣。在腐泥之中雖尚含有無機物，惟此無機物僅賦有觸媒作用，以促進由脂肪至石油之變化而已，非石油之主要根源也。又無機物之存在與由脂肪至石油之變化關係頗大，此則早經恩格拉氏所說明者。又自小林久平氏發見石油之生成與酸性白土之關係後，遂使石油之動物根源說及生物根源說更增高其價值矣。

故知所謂腐泥說結果仍歸着於生物根源說，即仍為有機根源說。至如恩格拉氏、希華氏等以腐泥說明石油生成之中間經過，亦可謂至有興趣之學說也。

第三章 石油之成分

第一節 總說

石油之主要成分爲碳化氫，就中最主要者則爲烷屬烴 (paraffins)、環烷屬烴 (naphthenes)、芳香族及不飽和碳化氫等。特別以前二者爲石油之最主要的成分。此等碳化氫各以不同的比率而混存於原油中。但亦因原油不同而量比有大差異。

在原油中，除上述各種碳化氫之外，尚有氧化物、硫化物、氮化物等爲其微量之成分。由一般原油製品觀之，此等微量成分似爲不純物。即精製之石油須除去此等化合物之意義也。但若從學術上言之，則此等化合物，實與石油之根源及一般石油化學有重要之關係。近年曾就此等不純物中之某種氧化物，例如環烷屬烴酸之加工分析，可利用之爲工業上之材料。

石油成分之研究，不獨在石油化學之學問本身上有重要的意義，即在石油工業及石油製品之使用上，亦有密切之關係。因各種石油製品之製造工程，對於其成分之物理的及化學的性質須加考慮，以圖達成其合理的操作。不僅此也，且因石油製品之性質，一般表示其成分之綜合的性質，故當使用石油製品之時，亦有考慮其成分性質之必要。

第二節 石油之碳化氫

1. 總說 如前節所述，石油之主要成分爲種種之碳氫化合物，或爲烷屬烴，或爲環烷屬烴，或爲芳香族，或爲不飽和碳化氫類。但因原油之種類不同，此等碳化氫類之中，有富於低沸點之成分者，亦有富於高

沸點之成分者。例如日本北海道所產原油屬於前者，而新瀉所產原油則屬於後者。原油之精製（製油之最初工程）即利用其主要成分之沸點差異以分割原油製品。此種製法是謂蒸餾。因沸點之差異可以獲得多數不同之蒸餾部分，稱之為分餾油。汽油(gasoline)即為最低沸點之分餾油。其次按燈油、輕油、重油或潤滑油等之順序而逐漸增高其沸點。故從北海道所產原油可以製得多量的汽油。但從新瀉所產之原油，則幾不能製取汽油也。

又因原油之種類不同，有富於烷屬烴者，有富於環烷屬烴者，亦有此兩者各約佔等量者。一般原油含有之芳香族碳化氫之量甚少，但間有含多量芳香族碳化氫之特例，如臺灣苗栗原油及婆羅洲之原油是也。故知由蒸餾原油所得之分餾油雖有同樣之沸點範圍，但其成分則非必完全相同。即分餾油亦有性質不相同者。

欲從原油或其分餾油單獨蒸取某種純粹的碳化氫，實不容易。因在石油中有混有多數沸點極相接近，但性質大不相同之碳化氫類，不僅不能藉分餾析出之，即用化學的方法，除特別的少數成分外，亦極難使之分離。故從來之研究原油及分餾油之化學成分者，其成分之析出大體從低沸點之部分，即僅就汽油成分，用極注意極精密之分餾法，在狹小的沸點範圍內，析出其分餾油而檢驗其性狀而已。但分餾而出之部分亦尙未能稱為純粹的成分，最少為數種之類似成分之混合物，在另一方面，正烷屬碳化氫類之合成，既由二三之學者加以研究，其純粹成分之性質早經判明。故吾人可就石油加以充分精密之分餾，析出其最狹小的沸點範圍內之分餾油，研究其性質，以之與合成之成分性質相比較，即可以推定該成分存在於該分餾油中與否也。

故在石油工業上使用最簡單而迅速之蒸餾法，析出其分餾油，然後加以物理的及化學的實驗，以判定其主要的碳化氫成分，究屬於何種

族類。

2. 烷屬碳化氫(烷屬烴) 此屬之碳化氫存在於一切種類之原油中,甚為普遍,且佔量亦多,其一般分子式為: C_nH_{2n+2} 。 n 之數值由 1 至 64, 既為一般所熟知。 $n=4$ 以下為氣體, 作天然煤氣之主成分。由 $n=5\sim 15$ 則為油狀物, 作石油類之主成分。 $n=16$ 以上為固體, 作石蠟之主成分。碳之原子數 n 愈增加, 則比重、熔點、沸點及屈折率等亦隨之增加。在化學上為比較安定之物質。碳原子數愈少, 則愈安定。例如最低級之甲烷(methane CH_4) 為最安定。但此種化學的安定性非單以碳原子數為原因, 其結合狀態, 即碳化氫分子之化學結構亦大有關係也。

上述諸碳化氫皆為無色之物質。又氣狀及油狀之碳化氫雖有臭氣, 但並不使人作不快之感, 其在水中之溶解度極微小, 若與發煙硫酸在長時間中相接觸, 則庚烷(heptane) 以上之碳化氫將為硫酸所吸收, 但為量亦甚小耳。其吸收量則因時間之增加, 溫度之上升, 酸之濃度之增加, 碳化氫之結構愈加複雜等條件而愈見增大。硫酸之吸收碳化氫, 除此種機械的吸收之外, 尚有藉某項條件起氧化及磺酸化(sulphonation) 反應而溶解者。稀硝酸須加壓熱始能與烷屬烴相作用。在尋常溫度之濃硝酸則可以與側鏈(side chain) 之碳化氫相作用。又熱發煙硝酸在尋常壓力, 亦與上述碳化氫相反應。由此反應而生成之物質, 為一鹵度及二鹵度之酸類及少量之硝基衍生物。

氣狀烴在尋常溫度, 亦容易與氯或溴相作用。其中氫可以被鹵素取代。又此種反應藉光線作用, 更加容易進行。油狀烴在尋常溫度較之上述諸例稍為安定。但若加熱, 亦容易起取代作用。特別如碘一類之觸媒, 雖僅有痕跡, 其與氫之取代作用特別急速。此時碘有變化為三氯化碘(ICl_3) 之作用。若單有碘, 則不與烷屬烴起直接之取代作用。

欲使烷屬烴在空氣或氧中起氧化作用, 則以鹵類之存在及加壓加

熱爲必要條件，此時生少量之混合酸，若在適當條件之下，使用此種方法在工業上或可以由石蠟製成脂肪酸。

欲完全證明固狀烴，即石蠟之化學的純粹成分，頗爲困難。但在 $C_{30}H_{74}$ 以下之烴，大略可以決定。據多數研究者之報告，雖有相同的元素，但分析結果，石蠟之成分性質亦種種不一。此種現象即示明如石蠟一類之高級分子量成分，實不容易純粹分析而出也。

下表即示明烷屬烴之性狀：

名	稱	分子式	比 重	融點°C.	沸 點 °C.
甲烷(methane)		CH_4	0.415 ^a	-184	-164
乙烷(ethane)		C_2H_6	4.446	-172.1	-84.1 ^f
丙烷(propane)		C_3H_8	0.536	-45	-37
正丁烷(normal-butane)		C_4H_{10}	0.6 ^b	-135.3	1
異丁烷(Iso-butane)		,, ,,	0.6029	—	-17
正戊烷(normal-pentane)		C_5H_{12}	0.6454	-130.8	36.3
異戊烷(Iso-pentane)		,, ,,	0.6393	—	30.4
新戊烷(Neo-pentane)		,, ,,	—	-20	9
正己烷(normal hexane)		C_6H_{14}	0.6603 ^c	-94.03	68.9
甲·二乙甲烷(methyl diethyl methane)		,, ,,	0.6765 ^d	—	64
二甲丙·甲烷(dimethyl propyl methane)		,, ,,	0.6766	—	62
二異丙基(di-iso-propane)		,, ,,	0.668 ^e	—	58
三甲·乙·甲烷(Trimethyl ethyl methane)		,, ,,	0.6488 ^c	—	49.5
新庚烷(neo-heptane)		C_7H_{16}	0.7019	-97.1	98.3
異 2 甲己烷(Iso-2 methyl hexane)		,, ,,	0.7067	—	89.9~90.4
四甲·丙烷(Tetra-methyl propane)		,, ,,	0.6971	—	83 ~84
三甲·丙·甲烷(Tri-methyl propyl methane)		,, ,,	—	—	78.5~79.0
二甲二乙甲烷(dimethyl diethyl methane)		,, ,,	—	—	89.5~90
正辛烷(normal octane)		C_8H_{18}	0.7188	—	125.8
2 甲庚烷(2 methyl heptane)		,, ,,	—	—	116
3 甲庚烷(3 methyl heptane)		,, ,,	—	—	117.6
4 甲庚烷(4 methyl heptane)		,, ,,	—	—	118
2:5 二甲己烷(2:5 dimethyl hexane)		,, ,,	0.7111	—	108.3
2:2::3:3 四甲丁烷(2:2::3:3 Tetramethyl butane)		,, ,,	—	—	104

(續前)

名	稱	分子式	比重	融點°C.	沸點°C.
正壬烷(normal nonane)		C_9H_{20}	0.7177 ^c	-51	150.8
正癸烷(normal decane)		$C_{10}H_{22}$	0.7467 ^c	-31	173
異癸烷(Iso-decane)		,, ,,	0.7479	—	163
十一烷(undecane)		$C_{11}H_{24}$	0.7581 ^c	-26.5	196~197
十二烷(dodecane)		$C_{12}H_{26}$	0.7676 ^c	-12	214~216
十三烷(tridecane)		$C_{13}H_{28}$	0.775 ^g	-6	234
十四烷(tetradecane)		$C_{14}H_{30}$	—	4	252
十五烷(pentadecane)		$C_{15}H_{32}$	0.776 ^g	10	270
十六烷(hexadecane)		$C_{16}H_{34}$	0.775 ^g	18	287
十七烷(heptadecane)		$C_{17}H_{36}$	0.777 ^g	22	303
十八烷(octadecane)		$C_{18}H_{38}$	—	28	317
十九烷(nonadecane)		$C_{19}H_{40}$	—	32	330
二十烷(eicosane)		$C_{20}H_{42}$	0.778 ^g	37	205 ^b
二十一烷(heneicosane)		$C_{21}H_{44}$	—	40	215 ^b
二十二烷(docosane)		$C_{22}H_{46}$	—	44	224 ^a
二十三烷(tricosane)		$C_{23}H_{48}$	0.779 ^g	48	234 ^a
二十四烷(tetracosane)		$C_{24}H_{50}$	—	51	243 ^a
二十五烷(pentacosane)		$C_{25}H_{52}$	—	53.5	—
二十六烷(hexacosane)		$C_{26}H_{54}$	—	58	—
二十七烷(heptacosane)		$C_{27}H_{56}$	0.780 ^g	60	270 ^a
二十八烷(octacosane)		$C_{28}H_{58}$	—	60	—
二十九烷(nonacosane)		$C_{29}H_{60}$	—	62.5	—
三十烷(ceryl)		$C_{30}H_{62}$	—	—	370
三十一烷(hentriacontane)		$C_{31}H_{64}$	0.781 ^g	68	302 ^a
三十二烷(dotriacontane)		$C_{32}H_{66}$	0.787 ^g	70	310 ^a
三十四烷(tettriacontane)		$C_{34}H_{70}$	—	71.5	—
三十五烷(pentatriacontane)		$C_{35}H_{72}$	0.782 ^g	75	331
六十烷(hexacontane)		$C_{60}H_{122}$	—	—	—
六十六烷(dimiricyl)		$C_{66}H_{134}$	—	102	—

a沸點時之比重

e17.5°C. 時之比重

b液體時之比重

f749 mm. 氣壓

c20°C. 時之比重

g熔點時之比重

d20.5°C.時之比重

h15 mm. 氣壓

3. 環烷屬烴 環烷屬烴 (naphthene hydrocarbons) 與前項之烷屬烴同樣爲飽和烴之一羣。其一般分子式爲： C_nH_{2n} 。不飽和成油屬烴 (olefins) 卽烯屬烴之一般分子式亦爲 C_nH_{2n} 。但兩者在結構上完全不同。卽前者爲具有碳環之飽和化合物。後者則爲烴之不飽和化合物。又環烷屬烴與具有碳環之芳香族烴一般分子式爲 C_nH_{2n-6} 亦不相同，前者較之後者富於氫。

環烷屬烴亦與烷屬烴同樣，幾存在於一切種類之原油中。蘇聯及日本所產原油尤富於此類化合物。

環烷屬烴之物理的及化學的性狀，亦與烷屬烴相類似，較之烯屬烴及其他不飽和烴更爲安定。又比重亦較烷屬烴及烯屬烴爲大。

液狀環烷屬烴無色，具有爽快之微香氣，不溶解於水中。其屬側鏈者則藉硝酸而氧化，側鏈遂變爲脂肪酸之形態。若無側鏈時，則因碳環之破壞而變爲二輪度酸。例如環己烷 (cyclo-hexane) 藉比重 1.4 之硝酸而氧化時，則生成己烷二酸 (adipic acid)。至己烷則不因此條件而起作用。發煙硝酸對於具有第三氫原子團極容易發生作用。氯與溴兩元素可直接交代。若有溴化鋁之存在，則溴可以使環己烷變爲溴化苯衍生物。又苯與環己烷之關係爲：前者藉氫之添加可以變爲後者，惟此時需用還原之鎳、鉑、鈀爲觸媒。又以鈀海棉或硫爲觸媒，亦可以使環己烷減氫而生成苯。

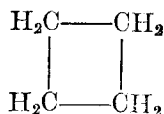
關於環烷屬烴之研究，從來多屬於一環式之環烷屬烴。但尚有具側鏈及不具側鏈之二環式或多環式之環烷屬烴，有存在於原油之高沸點分餾油中之可能。此等二環式化合物雖爲飽和物，但一般分子式應爲： C_nH_{2n-2} 或 C_nH_{2n-4} 。在天然石油中尙未證明其有此等化合物之存在也。

在原油中所發見最低級之環烷屬烴爲 C_5H_{10} ，卽爲環戊烷。但亦推

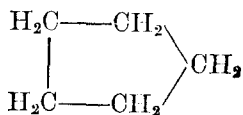
定其有環丁烷之存在也。最高級者則為環二十六烷($C_{26}H_{52}$)。

在環烷屬烴中既判明其分子構造者，則有次之數種。

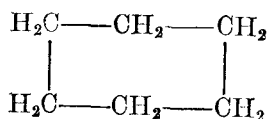
(a) 環丁烷(C_4H_8)



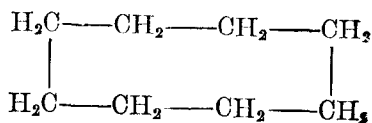
(b) 環戊烷(C_5H_{10})



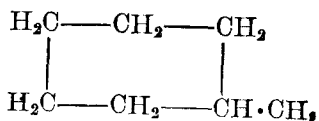
(c) 環己烷(C_6H_{12})



(d) 環辛烷(C_8H_{16})



(e) 甲基環己烷(C_7H_{14})



次表乃示主要環烷屬烴之比重及沸點。

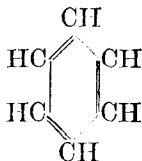
名	稱	分子式	比 重	沸 點 °C.
環丁烷(cyclo butane)		C_4H_8	0.7038(0°C.)	11~12
環戊烷(cyclo pentane)		C_5H_{10}	0.7635(0°C.)	50.25~50.75
甲環戊烷(methyl cyclo pentane)		C_6H_{12}	—	72
環己烷(cyclo-hexane)		C_6H_{12}	0.7788(19.5°C.)	80.5
二甲(1:3)環戊烷(dimethyl 1:3, cyclo pentane)		C_7H_{14}	0.7543(20°C.)	91~91.5
甲基環己烷(methyl cyclo hexane)		C_7H_{14}	0.7697(20°C.)	100.2(751 mm.)
環庚烷(cyclo heptane)		C_7H_{14}	0.816(15°C.)	117~117.5(763 mm.)
甲(1)乙(2)環戊烷(methyl 1, ethyl 2, cyclo pentane)		C_8H_{16}	—	124
甲(1)乙(3)環戊烷(methyl 1, ethyl 3, cyclo pentane)		C_8H_{16}	0.7669(16°C.)	120.5~121(751 mm.)
二甲(1:1)環己烷(dimethyl (1:1) cyclo hexane)		C_8H_{16}	—	117(743 mm.)
二甲(1:2)環己烷(dimethyl (1:2) cyclo hexane)		C_8H_{16}	0.7681(20°C.)	126
二甲(1:3)環己烷(dimethyl (1:3) cyclo hexane)		C_8H_{16}	0.7736(18°C.)	118
二甲(1:4)環己烷(dimethyl (1:4) cyclo hexane)		C_8H_{16}	0.7690(20°C.)	120
乙環己烷(ethyl cyclo hexane)		C_8H_{16}	0.8025(0°C.)	180
環辛烷(cyclo-octane)		C_8H_{16}	0.850(0°C.)	147.3~148.3
丁-二乙環甲烷(butyl diethyl cyclo methane)		C_9H_{18}	0.7946(19°C.)	151~154
三甲(1:1:3)環己烷(trimethyl (1:1:3) cyclo-hexane)		C_9H_{18}	0.7848(15°C.)	137~144
三甲(1:1:4)環己烷(trimethyl (1:1:4) cyclo-hexane)		C_9H_{18}	0.8052(0°C.)	143~144
三甲(1:3:4)環己烷(trimethyl (1:3:4) cyclo-hexane)		C_9H_{18}	0.789(20°C.)	139~140
三甲(1:3:5)環己烷(trimethyl (1:3:5) cyclo-hexane)		C_9H_{18}	0.7884(0°C.)	137~139
甲(1)乙(2)環己烷(methyl 1, ethyl 2, cyclo-hexane)		C_9H_{18}	—	150~152
甲(1)乙(3)環己烷(methyl 1, ethyl 3, cyclo-hexane)		C_9H_{18}	0.7989(20°C.)	149~150
甲(1)乙(4)環己烷(methyl 1, ethyl 4, cyclo-hexane)		C_9H_{18}	0.8041(0°C.)	150
丙環己烷(propyl cyclo hexane)		C_9H_{18}	0.8091(0°C.)	153~154
異丙環己烷(Iso-propyl cyclo hexane)		C_9H_{18}	0.812(0°C.)	146
乙環庚烷(ethyl cyclo-heptane)		C_9H_{18}	0.815(20°C.)	163~163.5
環壬烷(cyclo-nonane)		C_9H_{18}	0.7733(16°C.)	170~172

此外，尚有多數高級環烷屬烴之存在，且其中有性狀既經明瞭者。

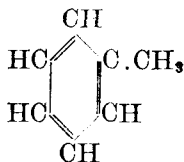
限於篇幅，茲從省略。

4. 芳香族烴 芳香族烴亦為環狀之碳化氫，其一般分子式為 C_nH_{2n-6} ，有 3~7 個之碳存在於環中。苯(benzene)具有六個碳之環，為此族之主要化合物。今試就其中二三化合物例示其結構式如下：

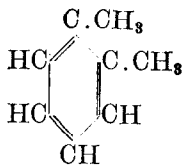
(a) 苯 C_6H_6



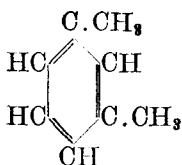
(b) 甲苯 $C_6H_5CH_3$



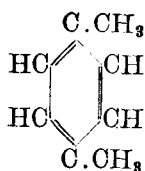
(c) 二甲苯 $C_6H_4(CH_3)_2$



(鄰位二甲苯)



(間位二甲苯)



(對位二甲苯)

如上所述之苯核 (benzene nucleus) 極為安定。因有雙鍵結合，故容易使之加氫。若與硝酸相反應，則生成硝基化合物。又與濃硫酸相作用，則生成磺酸 (sulphonic acid)。

芳香族烴雖存在於各種原油中，但為量甚微，惟在特殊之原油中則含量頗多。例如臺灣產苗栗原油及婆羅洲產原油是也。

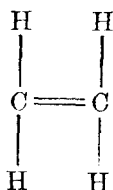
芳香族烴比重較之有同一碳數之他族烴為小。

次表乃示芳香族烴之比重及沸點。

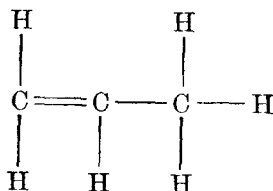
名	稱	分子式	比重(25°C.)	沸點 °C.
苯(benzene)		C_6H_6	0.8785	80.4
甲苯(toluene)		C_7H_8	0.869(16°C.)	110.8
鄰位二甲苯(<i>o</i> -xylene)		C_8H_{10}	0.880	142
間位二甲苯(<i>m</i> -xylene)		„	0.881(0°C.)	138.9
對位二甲苯(<i>p</i> -xylene)		„	0.880(0°C.)	138
乙苯(ethyl benzene)		„	0.866	135~136
1:3:5-三甲苯(mesitylene)		C_9H_{12}	0.865(14°C.)	164.5
擬異丙苯(pseudo-cumene)		„	0.895(0°C.)	169.8
正三甲苯(trimethyl benzene)		„	—	175
鄰位乙甲苯(<i>o</i> -ethyl toluene)		„	0.881	164.8~165
間位乙甲苯(<i>m</i> -ethyl toluene)		„	0.867	161.5~162.5
對位乙甲苯(<i>p</i> -ethyl toluene)		„	0.862	161.2
鄰位甲丙苯(<i>o</i> -methyl propyl benzene)		$C_{10}H_{14}$	0.874	184
間位甲丙苯(<i>m</i> -methyl propyl benzene)		„	0.862	181.5~182.5
對位甲丙苯(<i>p</i> -methyl propyl benzene)		„	0.861	182~183
鄰位甲丙苯(<i>o</i> -cymene)		„	0.876	175~176
間位甲丙苯(<i>m</i> -cymene)		„	0.860	175
二乙苯(diethyl benzene)		„	0.865	183
1:2:4:5-四甲苯(durol)		„	0.901	203~204
1:2:3:5-四甲苯(Iso-durol)		„	—	195~197
五甲苯(penta-methyl benzene)		$C_{11}H_{16}$	—	230
二乙甲苯(diethyl toluene)		„	—	198~200
異戊苯(Iso-amyl benzene)		„	0.835(18°C.)	194
六甲苯(hexamethyl benzene)		$C_{12}H_{18}$	—	264
五乙苯(penta-ethyl benzene)		$C_{16}H_{26}$	0.8985(19°C.)	277
六乙苯(hexa-ethyl benzene)		$C_{18}H_{30}$	—	298

5. 烯屬烴(olefins) 烯屬烴與環烷屬烴同樣,以 C_nH_{2n} 為一般分子式,而為不飽和之碳化氫,前已述之。今示二三烯屬烴之分子結構式如下:

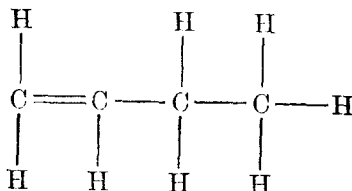
(a) 乙烯(ethylene, C_2H_4)



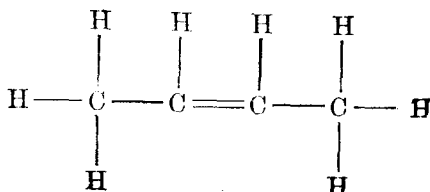
(b) 丙烯(propylene, C_3H_6)



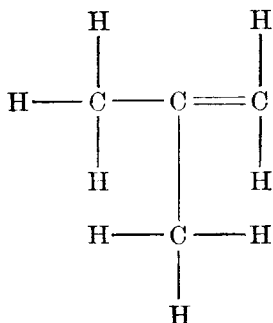
(c) 丁烯(butylene, C_4H_8) 又稱正丁烯或 α 丁烯



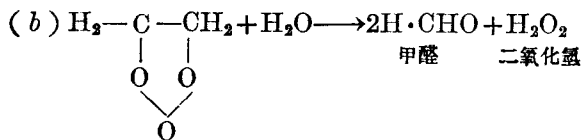
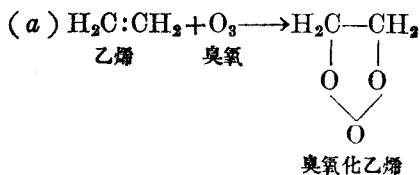
(d) β 丁烯(β -butylene, C_4H_8)



(e) 異丁烯 (iso-butylene, C_4H_8)



由上列分子結構式觀之，吾人知碳原子數愈增加，則異構物亦愈多。此理與其他各屬之烴完全相同。碳原子數若在 4 以下，則為氣體。C 之數至 15 之間，則為油狀烴。C₁₆ 以上，則為固體烴。其沸點一般較之烷屬烴之同數之碳原子化合物稍高。因其為不飽和化合物，故容易由氫或其他元素之添加而變為飽和化合物。藉硫酸之作用，即蒸發而聚合。以硫酸洗滌潤滑油常增加其黏度者，即此理也。此種聚合作用因化學的結構不同而異其程度。因臭氧之作用而生成臭氧化物 (ozonide)。此臭氧化物受水之分解作用後，則生成醛 (aldehyde) 或酮 (ketone)。



此種反應可以決定雙鍵結合。有時又可藉此反應以決定其位置。

在天然之原油中，烯屬烴之分布甚廣，但為量不多耳。

主要之烯屬烴比重及沸點如次表所示：

名	稱	分子式	比 重	沸 點 (°C.)
乙烯(ethylene)		C_2H_4	0.6095(液)	-102.7(757mm.)
丙烯(propylene)		C_3H_6	—	-48.2(749mm.)
乙乙烯(ethyl ethylene)		C_4H_8	—	-5
異丁烯(iso-butylene)		„	—	-6
對稱二甲乙烯(symmetrical dimethyl ethylene)		„	—	1
正丙乙烯(normal propyl ethylene or amyleno)		C_5H_{10}	—	39~40
異丙乙烯(iso-propyl ethylene)		„	0.648(0°C.)	20~21
對稱甲乙·乙烯(symmetrical methyl ethyl ethylene)		„	—	33
偏甲乙乙烯(asymmetrical methyl ethyl ethylene)		„	0.670(0°C.)	31~32
三甲乙烯(trimethyl ethylene)		„	0.685(0°C.)	36
己烯(hexylene)		C_6H_{12}	0.683(15°C.)	68~70
四甲乙烯(tetra-methyl ethylene)		„	0.700(19°C.)	72
庚烯(heptylene)		C_7H_{14}	0.703(19.5°C.)	95
辛烯(octylene)		C_8H_{16}	0.722(17°C.)	122~123
壬烯(nonylene)		C_9H_{18}	—	153
癸烯(decylene)		$C_{10}H_{20}$	0.7512(15°C.)	172
十一烯(undecylene)		$C_{11}H_{22}$	—	195
十二烯(dodecylene)		$C_{12}H_{24}$	0.795(融點)	96(15mm.)
十三烯(tridecylene)		$C_{13}H_{26}$	0.8087(20°C.)	228~230
十四烯(tetradecylene)		$C_{14}H_{28}$	0.794(融點)	127(15mm.)
十五烯(pentadecylene)		$C_{15}H_{30}$	0.8192(20°C.)	159~169(50mm.)
十六烯(hexadecylene)		$C_{16}H_{32}$	0.792(融點)	155(15mm.)
十八烯(octadecylene)		$C_{18}H_{36}$	0.791(融點)	179(15mm.)
二十烯(eicosylene)		$C_{20}H_{40}$	0.8181(24°C.)	314~315
二十三烯		$C_{23}H_{46}$	—	258~260
二十四烯		$C_{24}H_{48}$	—	272~274
二十七烯(cerotene)		$C_{27}H_{54}$	—	—
三十烯(melene)		$C_{30}H_{60}$	—	—

6. 其他不飽和碳化氫 除上所述者外，尚有更不飽和之碳化氫即為二烯屬(diolefines)，其一般分子式為 C_nH_{2n-2} ；乙炔屬(acetylenes)，

其一般分子式亦為 C_nH_{2n-2} ；以及其他高級不飽和烴等。

二烯屬烴有二個之雙鍵結合，因硫酸汞、氯化汞之水溶液作用而沈澱；又受臭氧之作用生成臭氧化物，亦因水之作用而分解，受硫酸之作用則起聚合作用而生成煤塔 (coal tar) 質。若與空氣相接觸，則逐漸氧化，起聚合作用而沈澱。因石油之熱分解 (cracking)，即生成許多此種沈澱。故分解汽油 (cracked gasoline) 中所含此種物質必須充分加以精製而除去之。

天然之原油中含有此等物質者甚罕。

二烯屬烴表

名	稱	分	子	式	沸點(0°C.)
丙二烯	(allene)	$CH_2=C=CH_2$			—
丁二烯	(divinyl)	$CH_2=CH-CH=CH_2$			1
甲丁二烯	(piperylene)	$CH_2=CH\cdot CH=CH\cdot CH_3$			42
異甲丁二烯	(isoprene)	$CH_2=CH\cdot C(CH_3)=CH_2$			35
異二甲丁二烯	(diisopropenyl)	$CH_2=C(CH_3)\cdot C(CH_3)=CH_2$			71
三甲(1:1:3)丁二烯	(1:1:3 trimethyl butadiene)	$(CH_3)_2C=CH\cdot C(CH_3)=CH_2$			93
己二烯	(diallyl)	$CH_2=CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH=CH_2$			59
2:5 二甲(1:5)己二烯	(2:5 dimethyl 1:5 hexadiene)	$CH_2=C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)=CH_2$			137
三甲(1:1:5)己二烯	(1:1:5 trimethyl 1:5 hexadiene)	$(CH_3)_2C=CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)=CH_2$			141
甲庚烯	(conylene)	$CH_2=CH\cdot CH_2\cdot CH=CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$			126

乙炔屬烴雖為上述化合物之異構體。但有一個之三鍵結合。其存在於天然原油中者甚罕。惟蘇聯巴庫地方所產原油則含有少量之乙炔屬烴。此類之烴極容易起化學變化。若與銻性銀鹽或銅鹽相化合，則生成結晶性化合物，是其特徵。其中有受強硫酸之吸收作用者，亦有相聚合

而作環狀化合物者。在適當之條件下，與氫相化合而變為烯屬烴，再加添氫，則變為烷屬烴矣。

乙炔屬烴表

名	稱	分 子 式	沸 點(°C.)
乙炔(acetylene)		$\text{HC}\equiv\text{CH}$	-83.6
甲·乙炔(allylene)		$\text{HC}\equiv\text{C}\cdot\text{CH}_3$	-23.5
二甲·乙炔(crotonylene)		$\text{CH}_3\cdot\text{C}\equiv\text{C}\cdot\text{CH}_3$	27
乙·乙炔(ethyl acetylene)		$\text{HC}\equiv\text{C}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$	18
甲乙·乙炔(methyl ethyl acetylene)		$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{C}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$	55
丙·乙炔(propyl acetylene)		$\text{HC}\equiv\text{C}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_3$	48
異丙乙炔(iso-propyl acetylene)		$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}\cdot(\text{CH}_3)_2$	28
甲丙·乙炔(methyl n-propyl acetylene)		$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}\cdot\text{C}_3\text{H}_7$	84

除上述者外，尚有高級不飽和烴，其分子式以 $\text{C}_n\text{H}_{2n-4}$ ， $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$ ， $\text{C}_n\text{H}_{2n-8}$ ， $\text{C}_n\text{H}_{2n-10}$ 等表示之。惟此等高級之不飽和烴存在於天然原油中者甚稀。在蒸餾殘渣之瀝青等物質中，則含量頗多。屬於此類之各化合物，其研究頗為困難，且多不明瞭者。使用還原金屬之觸媒，藉高壓之氫，可以使之氫化。

7. 高沸點石油分餾之成分 關於重油潤滑油等高沸點之石油成分性質尚多不明之點。至現今之石油成分之研究，幾完全為低沸點之分餾油。即大體以汽油之成分為主。故關於構成原油之大部分之高沸點分餾油成分，尚無從闡明，此因析出其成分之困難也。

重油、潤滑油等所含之烷屬烴為量甚僅。即低融點之烷屬烴含量亦不甚多。故推定此等高沸點分餾油中之主要成分當屬於烷屬烴以外之物質。其一般分子式為 C_nH_{2n} 以至 $\text{C}_n\text{H}_{2n-8}$ ，或為氫更缺乏之烴類，且為飽和化合物。一環式之環烷屬烴或具有烷屬烴為側鏈之此類環烷屬

烴之分子式一般與 C_nH_{2n} 相當。然則與 C_nH_{2n-8} 或 C_nH_{2n-10} 等相當之飽和物當爲五環式或六環式之化合物可無容疑。蓋假定天然石油中含有多量反應性極大之不飽和化合物本不合理；而視作環狀化之安定化合物實至適當。故吾人敢斷定石油中之高沸點分餾油之主要成分必爲多環式之飽和烴。此類之烴化合物爲固體，且黏度極大。

馬北里 (Mabery) 分餾翻雪爾瓦尼亞省及美國之其他各省之原油，知沸點愈高之成分則其中所含之氫亦愈減少。既將固形石蠟完全除去後之殘油，在翻雪爾瓦尼亞省之分餾油，分子式在 C_nH_{2n} 至 C_nH_{2n-4} 之間。在加利福尼亞省之分餾油，分子式則達到 C_nH_{2n-8} 。又在 $300^\circ C$. 真空蒸餾之殘油，則有極大之分子量，且較上述殘油缺少氫。驗之以碘值之測定，雖起取代作用，但不起氫之添加作用。故決定其爲並無不飽和鍵之化合物。

故在今日，吾人可以下一結論：即石油之高沸點分餾油乃由飽和之環狀烴構成之。環數愈增加及側鏈愈大，則沸點及比重亦愈增加。

第三節 氧化物

1. 總說 當將原油行元素分析時，發見有微量之氧，此氧與石油生成當時之成分及在後期由空氣而氧化之成分皆有關係。

關於石油中之氧化物，從來學者之研究頗多。但關於石油中之環烷屬烴酸、酚類及脂肪酸等，則由原著者（田中芳雄）及其共同研究者始有詳細之研究。又石油中之氧化物除上舉諸種酸之外，尚有土瀝青質及樹脂質等。原著者以爲環烷屬烴酸、酚類及脂肪酸等乃最初當石油生成時即存在於其中者。至土瀝青質及樹脂質等是否由於石油根源中之氧所保有成分之變化，抑或由於其後石油烴類之氧化，則頗難判定也。

此等氧化物存在於天然石油中者雖屬微量，但其特殊化合物之存在與石油之根源實有重要之關係。故石油根源論必須參酌此等化合物之存在始能說明也。

2. 環烷屬烴酸 此類之酸(naphthenic acids)為存在於天然石油中之最主要的氧化物，一羣之飽和有機酸也。其一般分子式為 $C_nH_{2n-1}COOH$ 。此類之酸早經發見於蘇聯之巴庫、羅馬尼亞、喀里西亞(Galicia)等地方所產之原油中。日本秋田縣黑川地方所產原油中亦發見有此等化合物。原著者及其共同研究人於一九二二年曾就加利福尼亞省、婆羅洲及日本各地之原油研究其所含環烷屬烴酸，至為詳細。且此項研究實以原著者為嚆矢也。

純粹之環烷屬烴酸為無色之油體，具有特異之微臭，其高級者多為濃稠之液體。在輕油之分餾油中含量最多，其主要分餾油於 $160 \sim 220^\circ C$. (8.9~9.5 mm.) 分餾而出。日本之環烷屬烴酸比重達至 0.99 以上。但在歐、美之文獻中則環烷屬烴酸之比重罕有達至 0.99 以上者。

原著者研究日本石油之環烷屬烴酸，曾析出環十三烷酸($C_{13}H_{24}O_2$)、環十四烷酸($C_{14}H_{26}O_2$)、環十五烷酸($C_{15}H_{28}O_2$)，及環十二烷酸($C_{12}H_{22}O_2$)。前三者屬秋田黑川系。後者則屬新瀉西山系。

日本石油環烷屬烴酸之主成分

名 稱	分子式	沸點(8.9~9.0 mm.)		比重 d_4^{15}		屈折率 n_D^{15}	
		黑 川	西 山	黑 川	西 山	黑 川	西 山
環十二烷酸	$C_{12}H_{22}O_2$	—	168~170	—	0.9712	—	1.4697
環十三烷酸	$C_{13}H_{24}O_2$	167~169	177~179	0.9916	0.9736	1.4784	1.4727
環十四烷酸	$C_{14}H_{26}O_2$	178~180	186~188	0.9930	0.9762	1.4807	1.4759
環十五烷酸	$C_{15}H_{28}O_2$	191~193	194~196	0.9941	0.9776	1.4848	1.4784

見於歐、美文獻中之石油環烷屬烴酸之成分及性質則如次表所示：

名	稱	分 子 式	沸 點	比 重
環	庚 烷 酸	$C_7H_{12}O_2$	215~217	0.9503(18.4°C.)
環	辛 烷 酸	$C_8H_{14}O_2$	237~239	0.9820(18°C.)
環	壬 烷 酸	$C_9H_{16}O_2$	251~253	0.9795(20°C.)
環	癸 烷 酸	$C_{10}H_{18}O_2$	—	—
環	十 一 烷 酸	$C_{11}H_{20}O_2$	258~261	0.982(0°C.)

環烷屬烴酸爲有機酸，故與醇類相作用，可以生成酯類(esters)。環烷屬烴酸最低級之一價醇酯，爲無色而易於流動之液體，有特異的菓實香氣。其與乙二醇(glycol)及丙三醇(甘油, glycerin)等相作用而生成之酯爲無色無臭之濃稠油體，且凝固點甚低。環烷屬烴酸之鹼鹽與脂肪酸之鹼鹽同樣，具有洗淨作用。至其他金屬鹽類，則因金屬之色不同，而各有特殊之色。又對於各種溶劑之溶解度、熔點等亦各不相同。環烷屬烴酸亦可以作成醯胺類(amides)及腈類(nitriles)。將脂肪油與酸性白土相混，加以乾餾，可以作成人造石油。在此人造石油中含有微量之環烷屬烴酸。

3. 脂肪酸 原油中有高級脂肪酸之存在，最初由原著者及桑田勉兩氏發見之。原著者將由石油所製取之環烷屬烴酸之高沸點分餾油加以分析，獲得結晶性固體脂肪酸，其主要者爲十四酸($C_{14}H_{28}O_2$)、十六酸($C_{16}H_{32}O_2$)、十八酸($C_{18}H_{36}O_2$)及二十酸($C_{20}H_{40}O_2$)，皆經原著者證明其爲純粹之分離；且推定其有 C_{14} 以下 C_{20} 以上之脂肪酸之存在。此等多數之高級脂肪酸，皆發現於天然石油中，惟爲量甚微，此固極有趣之事實也。由太古時代之動植物之脂肪生成此等高級之飽和脂肪酸，較之其他不飽和脂肪酸，稍爲安定；故至今日在石油中仍能保有微量之此等高級脂肪酸。此等事實即爲生物根源說之有力的證明。

4. 酚類 關於石油中之酚類，早已有多數學者加以研究。至其詳

細成分則以原著者與小林良之助兩人之研究爲嚆矢。原著者在石油中所發見之酚類計有下舉諸種類：

- (a) 隣位甲酚(*o*-cresol)
- (b) 間位甲酚(*m*-cresol)
- (c) 對位甲酚(*p*-cresol)
- (d) 1:3:4 間位二甲酚(xylenol)
- (e) 二乙酚(diethyl phenol)
- (f) 三乙酚(triethyl phenol)
- (g) 1:2:3 隣位二甲酚(1:2:3 *o*-xylenol)

在此等酚類中以對位甲酚爲最多量，佔全酚類之 50%。其次爲間位甲酚，約佔 20%。又其次爲隣位甲酚，約佔 15%。

據某研究報告，將鮫肝油中所含之角鮫油素(squalene)，藉高壓之氫，使之熱分解，可以生成微量之酚類。

5. 土瀝青質及樹脂質 一般原油之高沸點分餾油中含有土瀝青(asphalt)質及樹脂質。此等物質之成分中皆含有氧。此等土瀝青質及樹脂質，是否由於石油根源物質中含氧物質之聚合或縮合等作用之結果，抑由於石油生成後期，因煙類之氧化而生成者，則尙未判明。故此等物質之組成及生成機構皆未明瞭也。

第四節 硫化物

1. 總說 硫化物幾發見於一切之原油中。其含量亦種種不一，由痕跡以至 4% 之間。硫化物若存在於原油中，即發出一種不快之臭氣，當蒸餾時，特別在高沸點分餾油之蒸餾時，因硫化物之分解，發生惡臭極濃厚之硫化物。尤以當重質油之熱分解製造汽油時，此種化學變化尤爲明顯。故當分解汽油之精製，最苦心慘澹者即在此項之脫臭工作，結

果即是除去硫化物之工作。

2. 分餾油中硫化物之分配 當蒸餾原油時，硫化物分配於一切之分餾油中。一般沸點愈高之分餾油，則含愈多量之硫化物。據馬北里氏研究加拿大之 Petrolia 原油，驗定其各分餾油中之硫量，結果如下表所示：

(a) 分餾油中之硫量 (馬北里氏)

(Petrolia 原油, $S=0.98 \sim 1.06\%$)

分 餾 油	硫 量	%
115~150°C.	0.28	
150~200°C.	0.42	
200~250°C.	0.50	
250~300°C.	0.51	
300~360°C.	0.86	
殘 油	0.70	

又其他之例則如下表所示：

(b) 分餾油中之硫量 (Francis 氏)

(北美 Oklahoma 省 Cushing 原油, 37°Bé. , $S=0.35\%$)

分 餾 油	分 餾 油 中 之 硫 量	%
汽 油	0.02	
燈 油	0.05	
輕 油	0.10	
滑 劑 油	0.77	
燃 料 重 油	0.76	
煤 氣 及 蒸 餾 損 失	14.04	

3. 硫化物 當蒸餾原油時，在冷凝器及受器中常看見有游離硫之附着物。此等之硫大體由原油中之不安定硫化物之分解而生成之沈澱

物。但因原油之種類不同，有實際含有游離硫者。又當蒸餾之際，亦發生硫化氫，此多起因於硫化物之分解。惟亦有某種原油則實際含有硫化氫者。

原油中之硫化物以有機化合物為主。據從來之報告，其主要物質有硫醇(mercaptane)類、烷基硫化物、烷基多硫化物、噻吩(thiophene)及其高級衍生物等。

原油中含有硫醇類(一般分子式為 $C_nH_{2n+1}SH$)，此似非普通的現象。因多發見於分餾油中，特別當行分解蒸餾之際，藉其他硫化物之分解而生成，則既為一般所熟知。此為惡臭極濃厚之化合物，分解汽油之脫臭目的固在除去此種化合物或使轉化為臭氣較輕之物質也。

烷基硫化物(或稱硫醚)，其一般分子式為 $(C_nH_{2n+1})_2S$ 。從來當精製石油時，從廢酸析出此種化合物。馬北里氏曾就奧海奧(Ohio)省之石油廢酸中，析出多數之烷基硫化物，由二甲硫至二己硫等。又用二氯化汞，由分餾油可直接析出此等有機硫化物。但其含量較之前者遙少。故知硫醚之一部分以複雜的形態存在於原油中，須賴硫酸之洗滌始分解而出也。又加斯特(Kast)與拉楷(Lagai)兩氏之報告，則稱從奧海奧省之原油中不能析出硫醚。繆荷薩(Mülhauser)氏亦以馬北里氏之研究結果為疑問云。總之，硫醚在原油中是否以其原有狀態而存在，尚屬未定之問題。

馬北里及檜爾(Quayle)兩氏從加拿大原油分餾油之廢酸中析出特殊之硫化物，因命名為硫化環烷屬烴類(thiophane)，一般分子式為 $(C_nH_{2n}S)$ ，即由噻吩之加氫而生成之化合物。至其是否普遍存在於種種之原油中，則其後不見有何等之研究報告也。

噻吩(C_4H_4S)及其衍生物之存在，則由種種之原油及分餾油中檢出有此等物質為既經證明之事實。

關於原油及分餾油中之硫化物之本性及化學結構，大部分尚屬於不明瞭之領域。因原油中之硫似以極複雜之形式而存在。麥稼孫 (Marcusson) 氏謂：石油中之硫似與樹脂質及土瀝青質相化合而存在，證之以硫多積集於重分餾油之傾向，及土瀝青質之富於硫等事實；則麥稼孫氏之說似可信也。

第五節 氮化物

1817年，邵修雅 (Saussure) 氏既發見石油中有氮化物之存在。其後馬北里氏亦證明一切石油中皆含有氮化物，惟原油中之氮量則僅佔1%以下云。

存在於原油中之氮化物之本性，大都尚未有明瞭之研究。但多數之研究者，則已發見在原油中有一部分之氮化物成爲吡啶 (pyridine) 及喹啉 (quinoline) 等之衍生物而存生。此等皆就分餾油爲研究，故可推定存在於原油中之不安定氮化物必因蒸餾而分解也。即推定在不受蒸餾之原油中，當有較既知之氮化物更爲複雜之化合物之存在也。

石油中含有氮化物，亦爲動物根源說之有力的後援。故贊成動物根源說之學者日見增加矣。

第六節 原油之分類

原油分類法之最適當者爲依據成分爲分類之方法。關於原油之成分，其屬低沸點之分餾油多已判明。但屬於高沸點之分餾油成分，則尚多未明瞭者，而高沸點之分餾油適佔原油之大部分。有一部分學者以原油之主成分爲分類根據，區別之爲烷屬烴系、環烷屬烴系、烷屬及環烷屬烴系、異常系（富於特殊成分者，例如富於芳香族烴之原油等）。但如上所述，原油之高沸點分餾油成分尚未判明，則無從按此種分類法以

區分原油種類也。

在美國石油業者之間，將原油分類爲石蠟基(paraffine base)、土瀝青基(asphalt base)及混合基(mixed base)之三種。日本之石油工業亦採用此分類法。此方法乃按不行分解之普通蒸餾，僅從殘留於蒸餾器底之物質加以斟酌而分類者。其與原油之精製有直接的關係。故從實際的立場言之，可稱便利之分類法也。

石蠟基原油 此種原油含土瀝青量甚微小，而多含固形之石蠟，故可供固形石蠟之製造。又不僅可以製取優良之潤滑油，且多數皆富於汽油也。日本之原油，多屬此類。

翻雪爾瓦尼亞、西瓦振尼亞、北路易宜那、康撒斯及二三種之奧克拉霍瑪原油亦屬於石蠟基之部類。

土瀝青基原油 此乃在蒸餾器底殘留多量之土瀝青及瀝青(pitch)等物質之原油。其殘油可供土瀝青之製造。又蒸餾之至焦煤之程度，從其分餾油亦可以製取優良之潤滑油。日本秋田產原油即屬此類。

加利福尼亞省及二三種之狄撒斯省原油，又墨西哥之重質原油皆屬土瀝青基之石油也。

混合基原油 此乃混合上述兩種之基之原油，可供潤滑油及燃料重油之製造。奧克拉霍瑪產原油，康撒斯、匯奧明、北部狄撒斯等地方原油及墨西哥之輕質原油皆屬此類。

第四章 石油之性狀

第一節 物理的性狀

1. 總說 原油及一般石油製品之性狀，實為從事石油工業者所必備具之重要的知識。因原油之加工精製及石油製品之使用等，均必須預先明瞭其性狀。若石油之成分不同，則其性狀亦必有差異。石油之物理的性狀與其化學的性狀同樣甚為重要，在純學理上必須研究之事項甚多，與製油工業亦保有重要之關係，即與石油製品之應用之關係亦甚密切也。本節擬就石油之物理的性狀而述其大概。

2. 色 藉透過光線以觀察石油之色，由淡黃至赤褐不等。若色極濃則有不透明者。原油之比重大者其色較深。石油製品之色，除上述條件外，與精製程度亦有關係。

純粹之石油烴類為無色之物體。故石油之有色當係起因於其他着色物之存在。此種着色物當有種種。但其主要者則為不飽和烴類之氧化物及硫化物等之色素。至關於此等着色物之組成則尚無所知也。

關於石油類之色，除肉眼觀察作定性的指示以外，在數字上常使用羅偉邦氏之比色計 (Lovibond tintometer) 以測定之。亦有使用塞波特氏之測色計 (Saybolt chromometer) 者。兩者均以隨意的有色玻璃為標準，以比較其色之深淺而已。

石油類之色得藉硫酸洗滌而褪滅。其褪滅之程度則與硫酸之濃度及量有關係。即褪色程度與硫酸之濃度及量成正比例。但有一定之限度，而此種限度又因石油製品之種別而各不相同。此外藉酸性白土等之作用亦能褪色。

石油類若因氫之添加，亦能褪色。置之於空氣中，則又着色，但不能恢復其原有之色澤。

3. 臭氣 凡原油皆有一種不快之臭氣，惟其間有程度大小之差而已。至臭氣之來源則在不飽和烴、硫化物及二三之氮化物等。由化學上之精製及氫之添加可以除去其一部分之臭氣。

4. 溶解度及乳化 石油能與醚、苯、三氯甲烷、四氯化碳等普通溶劑相混和，亦能混溶於無水酒精之中。惟在普通之酒精（94% 濃度）中之溶度則甚小。石油與水幾完全不能相混合，但並非完全不能溶解於水中，惟溶解度極小耳。混合石油與水而充分振盪之，或攪拌之，則起乳化現象。但靜置之，又互相分離。至分離之遲速則與石油之成分有關係。濃稠之石油較之稀薄之石油需要較長久之時間。若加少許之肥皂液於水與石油之混合液中，使之乳化，則此乳化液極難分離。此時稱肥皂為乳化劑。乳化液有水中含石油粒子者，亦有石油中含水之粒子者。故稱前者為水中油乳化液（oil in water emulsion），稱後者為油中水乳化液（water in oil emulsion）。此兩種乳化液究生成於如何條件之下，一般視乳化劑之為何而決定。例如加脂肪酸鈉，即普通之肥皂液於水與汽油之混合液中，則生成水中油乳化液。若加入鋅肥皂，則生成油中水乳化液。關於此等理論，有蘭美雅（Langmir: Met. Chem. Eng., 468, 1916），哈京斯（Harkins: J. Am. Chem. Soc., p. 354, 1917），希德布蘭（Hildebrand: J. Am. Chem. Soc., p. 2780, 1923）諸氏之研究。並希參看第八章氫氧化鈉（苛性鈉）洗滌之項。

5. 比重 石油之比重因成分而有差異。原油之一般比重由 0.750 至 0.950 不等。在同一烴屬，因分子量之增加，其比重亦愈增大。若為異屬之烴，則在具有同一碳原子數之化合物間，芳香族之比重最大，環烷屬烴次之，烷屬烴最小。

石油之比重在學術上使用比重瓶測定其對 4°C. 之水之 15°C. 或 20°C. 之比重表示之，記作 d_4^{15} 或 d_4^{20} 。至在工業上一般使用比重計測定其對 15°C. 之水之同溫度比重，即 d_{15}^{15} 。又有使用波美氏之比重計 (Baumé's hydrometer, 記作 Bé.) 以測定其比重者，特稱之為波美度。亦有使用對 60°F. 之水之同溫度之石油比重者，即 $d_{60}^{60°F}$ ，其與波美度之換算式如次：

$$\text{波美度(A. P. I.)} = \frac{141.5}{d_{60}^{60°F}} - 131.5$$

A. P. I. 度係由 American Petroleum Institute 所制定之標準度數，現今多採此標準度。

6. 黏度 液體在微管中流通之際，在液體分子中起一種抵抗，是謂黏度(viscosity)。據棧阿綏(Poiseuille)氏之實驗式，則以 1 cm.² 之達因(dyne)數表示之(稱之為 poises)。至棧阿綏式則如次：

$$\eta = \frac{\pi p r^2}{8 v l} \cdot t,$$

式中 η 為絕對黏度， r 為微管半徑， l 為管之長度， v 為在 t 秒間通過之液體容積， p 為對於管之出口單位面積之壓力。

一般使用玻璃製之微管奧斯特瓦爾德黏度計 (Ostwald's viscosimeter) 以測定絕對黏度。但此種黏度計之使用甚繁難，費時亦多。故在石油工業上使用更簡便之黏度計，例如恩格拉氏、勒特笏(Redwood)氏、塞波特氏等之黏度計是也。由此等黏度計所測得之黏度之間，無何等理論的關係。又對於絕對黏度亦無何等簡單的關係。惟在相互間可以作成換算結果之實驗式或換算表而已。

日本多採用勒特笏氏黏度計，其方法乃測定 50 c.c. 之石油，通過勒特笏氏黏度計所需要之秒數以表示之。

石油之黏度一般與比重成正比例，而與測定溫度之上昇成反比例。

黏度因壓力而起變化，此性質與潤滑油有重大之關係。例如當潤滑油受高壓之時，即須按此性質為測定也。哈塞氏 (Hersey: J. Soc. Automotive Eng., p. 188, 1924) 使用三種之石油系潤滑油及蓖麻子油、豬油等，使達至 $100^{\circ}\text{C}.$ ，測定其高壓 ($57,000\text{ lb. } 1\text{ in.}^2$) 之黏度。其結果在最高壓力及最高溫度之條件下，石油系潤滑油與蓖麻子油之黏度較之常溫常壓下之黏度大二十五倍。但豬油則僅大八倍。

今示二三石油潤滑油之黏度則如次表所示：

潤滑油	黏	度
Spindle 第 1 號	50 ~ 60 秒 ($30^{\circ}\text{C}.$)	35 秒以上 ($50^{\circ}\text{C}.$)
同 第 2 號	130 ~ 180 秒 ($30^{\circ}\text{C}.$)	60 秒以上 ($50^{\circ}\text{C}.$)
冷凍機油第 1 號	130 ~ 180 秒 ($30^{\circ}\text{C}.$)	60 秒以上 ($50^{\circ}\text{C}.$)
冷凍機油第 2 號	180 ~ 230 秒 ($30^{\circ}\text{C}.$)	75 秒以上 ($50^{\circ}\text{C}.$)
Cylinder 油第 1 號	75 ~ 100 秒 ($100^{\circ}\text{C}.$)	35 秒以上 ($150^{\circ}\text{C}.$)
同 第 2 號	100 ~ 140 秒 ($100^{\circ}\text{C}.$)	40 秒以上 ($150^{\circ}\text{C}.$)
同 第 3 號	170 ~ 210 秒 ($100^{\circ}\text{C}.$)	50 秒以上 ($150^{\circ}\text{C}.$)

7. 表面張力及界面張力 石油與空氣或氣體相接觸之表面張力，及其與水或肥皂液之液體間表面張力 (特稱之為界面張力) 之研究，至近來頗為盛行。

石油對空氣之表面張力因其沸點之上昇而增加。例如律特曼 (Rittman) 氏及恩格洛夫 (Egloff) 氏之研究雪爾瓦尼亞油之分餾油，測定其表面張力為 $18 \sim 76$ 達因 (每 1 cm.)。至蘇聯油則為 $21 \sim 28$ 達因。佛蘭西斯 (Francis) 及駢涅特 (Bennett) 兩氏研究西瓦振尼亞、奧克拉霍瑪、路易宣那等地方之原油，測知其表面張力為 $29 \sim 31$ 達因，與比重成正比例；且測知溫度每上昇 $1^{\circ}\text{F}.$ 則約減少 0.05 達因。又哈偉氏 就於四十種之原油測定其對於空氣之表面張力，在 $24^{\circ}\text{C}.$ 為 $26 \sim 37$ 達因。

據顧偉齊 (Gurwitsch) 氏所提倡之滴下法，就於蘇聯產之原油及石油製品測定其表面張力，及對於水之界面張力。結果，知汽油之表面張力為 20 達因 (比重 0.714)，潤滑油分餾油之表面張力則為 36 達因 (比重 0.912)。對於水之界面張力，汽油為 47.9 達因，潤滑油分餾油為 31.9 達因。此似由於石油中之樹脂狀物質附着於界面，而減低其表面張力也。

石油之界面張力與其乳化性亦有關係。

8. 膨脹係數 石油之膨脹係數因比重之上昇而減小。其變化率則因石油之成分不同而有若干之差異。又與溫度之上昇成正比例。

蘇聯巴庫地方產油之比重對膨脹係數之比率如次表所示：

比	重	膨脹係數(1°C.)	比	重	膨脹係數(1°C.)
0.700~0.720		0.000820	0.860~0.865		0.000700
0.720~0.740		0.000810	0.865~0.870		0.000692
0.740~0.760		0.000800	0.870~0.875		0.000685
0.760~0.780		0.000790	0.875~0.880		0.000677
0.780~0.800		0.000780	0.880~0.885		0.000670
0.800~0.810		0.000770	0.885~0.890		0.000660
0.810~0.820		0.000760	0.890~0.895		0.000650
0.820~0.830		0.000750	0.895~0.900		0.000640
0.830~0.840		0.000740	0.900~0.905		0.000630
0.840~0.850		0.000720	0.905~0.910		0.000620
0.850~0.860		0.000710	0.910~0.920		0.000600

據霍爾德 (Holde) 氏之研究，比重在 0.905 以下，比較不甚濃稠之石油在 20~78°C. 之間，其膨脹係數為 0.00072~0.00076。又含有固形烷屬烴及 20°C. 以下作固體者之膨脹係數為 0.00075~0.00081。比重在 0.908 以上之重濃稠潤滑油之膨脹係數則為 0.00070~0.00072。故知其變化甚為微小也。

9. 比熱 原油之比熱普通為 0.4~0.5。若就純粹之烴言之，則

分子量與比熱成反比例。正烷屬烴之比熱較之其異性體為高。烯屬烴 (C_nH_{2n}) 較之與其相對應之烷屬烴 (C_nH_{2n+2}) 比熱稍低。一般比熱因溫度之上升而增加。

拜里(Bailey)與愛德華兩氏曾就重油測定其比熱,結果如下表所示:

重油之比熱與溫度之關係:

溫度	°C.	比熱
50		0.476
120~140		0.543
140~160		0.565
160~180		0.577
180~200		0.591
215~235		0.631

布桑(Bushong)與奈特(Knight)兩氏就於商品石蠟所測定之比熱則如次表所示:

石蠟之比熱與溫度之關係:

溫度	°C.	比熱
52		0.5700
68		0.5798
80		0.5984
100		0.6307

韋廉士(Williams)與丹尼兒(Daniels)兩氏測定庚烷之比熱與溫度(t)之關係如次式所示:

$$\text{比熱} = 0.4755 + 0.00142t$$

勒(Rey)氏就於燈油及與之相類似之低沸點分餾油,測定其比熱與溫度之關係則如次式所示:

$$\text{比熱} = 0.50 + 0.0007t$$

故知石油之比熱與溫度之關係,因其成分不同而大有差別,為表示

此種關係，已經多數學者提出種種之實驗式矣。

10. 氣化熱 石油烴屬之氣化熱若為同族體則與分子量成反比例。關於石油之分餾油則如次表所示。因比重之增加及沸點之上昇，其氣化熱反見減少。

當測定高沸點分餾油之時，常引起熱分解而發生誤差，必須注意。

石油烴類之氣化熱與沸點：

烴類	沸點 (°C.)	氣化熱 (Cal.)
己烷	68	79.4
庚烷	98	74.0
辛烷	125	71.7
環己烷	68~70	87.3
二甲環戊烷	90~92	81.0
甲環己烷	98	75.7
二甲環己烷	118~119	71.7

分餾油之氣化熱與沸點及比重：

比重	沸點 (°C.)	氣化熱 (Cal.)
0.640	40	80.6
0.6982	72.8	74.95
0.7428	92.2	68.25
0.7615	100.7	66.63
0.7968	155.7	53.6
0.8129	175.5	51.6

11. 蒸氣壓 由戊烷至辛烷之烴屬烴之蒸氣壓有楊格氏 (Young: Z. Physik Chem., p. 139, 1899; J. Chem. Soc., p. 1091, 1895; p. 446, 1897; p. 1675, 1898; p. 873, 1899; p. 1126, 1145, 1900) 之研究。較上述烴類更高級之烴屬烴及數種之成油屬烴之蒸氣壓，則有克拉夫特氏 (Krafft: Ber., p. 167, 1882) 之研究。

石油製品蒸氣壓之直接測定，則有加特曼氏 (Cadman: J. Inst.

Pet. Tech., p. 949, 1924)之精確的實驗。又在同一溫度,碳化氫蒸氣壓與水蒸氣壓之關係,則有柯克斯氏(Cox: Ind. Eng. Chem., p. 115, 1924)之研究。此處擬從省略。讀者可取上舉文獻為參考也。

12. 沸點範圍 原油及分餾油,本係沸點不同之各種烴類混合物,故不能確示其一定沸點而僅能指示其沸點之範圍。沸點範圍因蒸餾而決定。故亦可稱之為蒸餾範圍。但蒸餾範圍又因蒸餾裝置及蒸餾方法而有變化。故當比較蒸餾範圍之際,須使用一定之蒸餾裝置及依據一定之蒸餾方法。一般使用所謂恩格拉玻璃瓶(Engler's flask),乃有一定尺寸之歧管玻璃容器也,並須按照一定之方法為實驗。

在實驗室中使用上述之恩格拉玻璃瓶蒸餾原油。在 150°C .以下餾出部分之容積百分率謂之汽油分。在 $150\sim 270^{\circ}\text{C}$.或 $150\sim 300^{\circ}\text{C}$.之間餾出部分之容積百分率謂之燈油分。其殘留於瓶中之容積百分率則稱之為重油分。此等汽油分、燈油分及重油分之量因原油而各不相同。故由其百分率比可以略推知原油性質之大概,及所能獲得之製品中以何類為最多。但在實驗室中所獲得之各分餾油量與工場中由大規模之蒸餾所得之量非必相同,此須特別注意。故欲研究數種之原油,必須同樣使用恩格拉玻璃瓶,以同樣裝置及方法,求得其蒸餾結果之後,再加以比較即可。

若遇必要時,亦可以求其他溫度範圍之分餾油。

今試表示日本產原油之蒸餾範圍如次:

新瀉東山原油								
分 餾 溫 度 ($^{\circ}\text{C}$.)	餾 出 油 %							
	浦	瀨	比	禮	桂	澤	宮	路
初餾~150	21.9	23.4	10.5	11.2				
150~275	31.5	33.0	31.1	39.2				
275 以上	46.6	43.8	58.4	49.6				

13. 最低共沸混合物 石油烴類若與醇類，例如與乙醇相混合時，其混合物沸點較之原有兩成分物質之沸點為低，先蒸餾而出。若以一定比率混合石油烴類與醇類，此混合物全部在低溫度先行分餾而出，且性質與單一的化合物相似，不能藉分餾法以區別此兩成分也。吾人稱此種混合物為最低共沸混合物 (azeotropic mixture of minimum boiling point)。今將乙醇 (酒精) 與石油烴類之最低共沸混合物中之烴類重量百分率與其沸混合物之沸點表示如次：

乙醇與石油烴類之共沸混合物

烴類	共沸混合物中之烴類重量%	共沸混合物之沸點°C.
己烷	79	58.65
環己烷	69	64.9
庚烷	54	71.6
甲環己烷	50	73.0
苯	67.7	68.2
甲苯	38	76.5
117~119°C. 汽油	37	75.3
129~131°C. 汽油	26	76.7
146~150°C. 汽油	11	77.8
汽油(平均沸點 77°C.)	72	62.0
汽油(平均沸點 94°C.)	57	70.0
汽油(平均沸點 122°C.)	33	75.0

關於石油烴類與酒精之最低共沸混合物，其中烴類之重量 % 與烴沸點之關係，及烴類沸點與共沸混合物之沸點之關係，原著者與桑田勉兩氏亦曾加以研究，求得此種關係之公式如次：

$$(A) \quad W_H = \frac{160 - T_H}{1.15} \dots\dots \text{限於烷屬烴與環烷屬烴之例}$$

$$W_H = \frac{140 - T_H}{0.89} \dots\dots \text{限於芳香族烴之例}$$

式中 W_H 表示共沸混合物中之烴類重量 %。 T_H 表示烴類之沸點。

$$(B) \quad (T_H - T_{AZ})(81 - T_{AZ}) = K$$

式中 T_H 表示烴類之沸點。 T_{AZ} 表示最低共沸混合物之沸點。 K 爲恆數，在烷屬烴與環烷屬烴爲 236，在芳香族爲 150。

上列諸式極適用於酒精與純烴類之共沸混合物。又在汽油之烴類亦可適用之。惟此時之 T_H 僅表示烴類之平均沸點，而 T_{AZ} 亦表示烴類與酒精之最低共沸混合物之平均沸點。若以甲醇代乙醇，則同樣可以作成此種實驗式。

14. 熱值 石油類之熱值 (calorific value) 極大，此即石油所以在燃料上佔有最大之價值也。

原油之熱值一般爲 10,000 ~ 11,000 卡 (calorie)。但原油未加餾製，則不便使用。重油一般可供燃料之用，其熱值較之原油或低沸點分餾油爲低。汽油則有最高之熱值，一般在 12,000 卡以上。

熱值 Q 與比重 p 間之關係，則如次之實驗式所示：(Gurwitsch)

$$Q = 10.360 + 5600 \frac{1}{p} - 1$$

15. 燃點 藉一定之燃點試驗器，在與空氣相混作成可燃性混合物之程度，能使石油表面發生蒸氣之最低溫度，是謂燃點 (flashing point)。燃點試驗器計有阿北爾·便斯基 (Abel-Pensky) 試驗器及便斯基·瑪丁士 (Pensky-Martens) 試驗器兩種。前者以測定燈油之燃點爲主，而後者則以測定潤滑油、輕油、重油等高沸點石油之燃點爲主。此外尚有塔格里亞貝 (Tagliabue) 試驗器，亦常使用者。以上數者皆爲可以將試驗油密閉其中之油壺，故稱之爲密閉式燃點試驗器。此外有開放式油壺，是謂開放式燃點試驗器。

原油之燃點有在常溫以下或 0°C 。以下者，又有在 100°C 。以上者。總之，視其中有無低沸點之分餾油即可以判定其燃點之高低。汽油之燃點皆在 0°C 。以下，故一般不能測定。至於各種石油製品之燃點如次表所示：

石油製品之燃點

石 油 製 品	比 重 (d_{4}^{15})	燃 點 ($^{\circ}\text{C}.$)
燈 油	0.822	70
燈 油	0.797	50
燈 油	0.819	46
燈 油	0.811	56
燈 油	0.820	50
燈油 (信號燈油)	0.823	43
農業用發動機輕油	0.845	118
發 動 機 輕 油	0.838	40
輕 油	0.827	31
輕 油	0.846	70
輕 油	0.860	80
重 油	0.875	90
重 油	—	96
重 油	—	125
重 油	—	83
重 油	—	98
重 油	—	61
Spindle 油第 1 號	—	130 以上
,, 油第 2 號	—	160 以上
冷凍機油第 1 號	—	160 以上
冷凍機油第 2 號	—	170 以上
Turbine 油第 1 號	—	170 以上
,, 油第 2 號	—	180 以上
,, 油第 3 號	—	190 以上
Machine 油第 1 至第 5 號	—	140~180 及以上
內 燃 機 油 第 1 至第 7 號	—	170~220 及以上
Cylinder 油第 1 至第 3 號	—	200~270 及以上

16. 自燃點溫度 石油烴類與空氣或與氧氣之適當的混合氣體，縱不令與火焰直接相接觸，單加熱亦可以自燃，起燃燒作用。此種由間接加熱而起燃燒之最低溫度，謂之自燃溫度 (spontaneous ignition temperature)。此自燃溫度藉模亞 (Moore) 氏及田中、永井兩氏之改良法容易測定之。其詳細可參看田中、安藤兩氏所著「最近化學工業試業法」上卷 271~274 頁

田中、永井兩氏使用既改良之模亞氏裝置，燃燒鈎圓筒之容積為 14 c.c. 氧氣之流速為 0.6 c.c. sec.，試驗材料之注入量為 0.006 c.c.。由此實驗所測定各種烴類之自燃溫度，則如次表所示：

烴類之自燃溫度 (在氧氣中)

烴類	自燃溫度 (°C.)
機飛用汽油 ($d_4^{15} = 0.6962$)	310
燈油 ($d_4^{15} = 0.8203$)	267
己烷(純)	265
甲環戊烷(純)	329
環己烷(純)	318
異庚烷(稍不純)	290
庚烷(稍不純)	298
甲環己烷(純)	312
苯(純)	513(不發火)

(田中芳雄、永井雄三郎共測)

烴類之自燃溫度若在同一系，一般因分子量之增加而降低。芳香族烴類有最高之自燃溫度，環烷屬烴次之，烷屬烴之自燃溫度為最低。

以上所述結果乃在氧氣中所測定之自燃溫度。若在空氣中測之，則自燃溫度當更高也。

燃料重油在氧中之自燃溫度，據模亞氏之測定為 259°C.，土瀝青

之自燃溫度則為 260°C 。

又醇類與酮類之自燃溫度極高。醚類之自燃溫度則甚低。據著者等之測定，約為 200°C 。

17. 屈折率 石油之屈折率 (refractive index) 因其成分而各不相同。烷屬烴之屈折率一般較環烷屬烴為低。環烷屬烴又較芳香屬烴為低。若一般言之，屈折率乃因分餾油沸點之上昇而增加。

烴類之屈折率可用阿北屈折計 (Abbe refractometer) 或普爾富里希屈折計 (Pulfrich refractometer)，在 15°C ，或 20°C ，藉光線以測定之，記作 n_D^{15} 或 n_D^{20} 。若在其他溫度所測定之屈折率則仍須記入其溫度。

今試就數種之原油示其屈折率如次表：

原 油 比 重	屈 折 率
翻雪爾瓦尼亞原油	0.7531 1.4247(n_D^{15})
翻雪爾瓦尼亞原油	0.7624 1.4330
奧克拉霍瑪原油	— 1.4650(n_D^{20})
蘇聯原油	0.7780 1.4377
蘇聯原油	0.8047 1.4471
蘇聯原油	0.8165 1.4559
日本新潟西山高町原油	0.831 1.4679(n_D^{15})
日本北海道原油	0.886 1.5012

18. 旋光性 原油及分餾油一般稍賦旋光性，或為左旋性，或為右旋性。有原油雖為左旋性，但其高沸點分餾油則為右旋性者。此種旋光性似與其根源有關係。有人主張此種性質，乃起因於由植物樹脂或蛋白質之分解而生成之氨基酸 (amino acid)。惟最切近事實之說則為起因於在生物體中普遍存在之脂蠟脂 (stearin) 類之分解生成物。但不能謂旋光性完全起因於脂蠟脂之分解物。在種種程度上，此種旋光性與樹脂

類、環烷屬烴酸、硫化物、氮化物等亦有相當之關係。

19. 介質常數 介質常數又稱透電常數 (dielectric constant)。石油之介質常數極小，如次表所示：(據 Winkelmann 氏)

石油製品及烴類	介質常數
己 烷	1.864
辛 烷	1.929
癸 烷	1.967
石 油 醚	1.779
燈 油	1.92~2.26
潤 滑 油	2.13

為比較上之便利計，茲錄水及苯之介質常數如下，即前者為 76，後者則 2.28，可供參考。

20. 介質強度 介質強度 (dielectric strength) 者乃從高電壓之物體對於發放火花之電流之抵抗力也。此在變壓器油或電鍵油等為重要之性質。此種性質因微量之水分或浮游物之存在而大受影響。促起放電所必需之電壓因試驗器及試驗方法而不同。故當測定此種性質時之電極之大小，形狀及距離必須一定，並須適當調節其溫度及加於電壓之速度。普通距離 2.5 mm.，直徑 2.5 cm. 之電極，若為普通商品，其放電所需之電壓為 22,000 ~ 40,000 v.。

21. 導電係數 石油之導電係數 (electric conductivity) 極小。今略舉二三種石油之導電係數如下：

石 油	導 電 係 數
正粗汽油 ($d_{15}^{15} = 0.695 \sim 0.705$)	$(2 \sim 4) \times 10^{-95}$
實驗室用粗汽油 ($d_{15}^{15} = 0.670 \sim 0.710$)	$(1.1 \sim 1.8) \times 10^{-14}$
潤滑油	10^{-12}

石油中若混有他種物質時，則導電係數愈見增加。例如加以4%之酒精時，則揮發油(naphtha)之導電係數由 10^{-15} 增加至 10^{-10} 。若加以1%之醋酸時，則由 10^{-14} 增加至 10^{-10} 。又若混入鎂質肥皂或其他肥皂液時，則導電係數益見增加。例如原有導電係數為 2×10^{-12} 之揮發油，若與0.05%之鎂質肥皂相混合，則表示約 10^{-10} 之導電係數。

22. 帶電現象 石油分餾油，特別為汽油，當應用之時，常表示帶電現象(electrification phenomena)。用汽油乾洗絹絲或毛織物之時，剛從汽油中引起之織物之帶電現象甚明顯。此現象乃起因於織物之摩擦現象及汽油對於電之絕緣作用之結果。此種帶電之織物常使與之相接近之物體起火花放電之現象，由汽油蒸汽之引火而釀成火災，甚為危險，須注意也。若將通過汽油之金屬管放置於水櫃之中，則帶高電壓之電荷，其一部分在水櫃中放電。霍爾德(Holde)氏置金屬網之圓筒於水櫃中，使與驗電器(electroscope)相連結，測定其電壓達4,000 v. 以上。但因管之金屬不同，其電壓亦異。測定最大電壓在鐵為4,000 v.，在黃銅為3,500 v.，為鋁為2,900 v.，在銅為2,000 v.。通流於金屬管中之汽油流入水櫃時，所以生帶電現象者，乃起因於汽油之噴霧狀之結果。因液體化為微細之粒狀而噴霧時，則生帶電現象也。惟僅藉此事象不能說明在不同之金屬管中發生異樣之電壓。——即不能說明霍爾德氏之觀察。同時汽油與金屬間之摩擦電亦似為帶電現象之原因，可以之說明上述之帶電現象也。

第二節 化學的性狀

1. 總說 石油為各種烴類及其他微量成分之混合物，則已如上述。關於此等各成分之化學的性狀亦已如第三章所說明。故石油之化學的性狀大體可視作其主成分之各種烴類之性狀之綜合，而本項所有內容

多屬前章之重複，今惟就一般事項略作簡單的記述而已。又石油之熱分解 (cracking) 則當在第七章中詳述之。

2. 氧化 石油在一定之高溫度與氧急激相化合而起燃燒之化學現象也。關於燃燒則當於次項詳述之。

在尋常溫度之下，石油亦起氧化作用。此時不見燃燒現象，即不發光或熱，惟與空氣中之氧相化合而起氧化作用而已。石油氧化之第一步乃由石油中之不飽和烴類攝取空氣中之氧分子，而生成不安定之過氧化物。其次更藉自身之氧化作用，將所攝取之氧之一半，供給與其本身。因此種繼續氧化之結果，故進展至於聚合作用。例如二烯屬 (diolefins) 烴類之此種傾向特別強烈。即在飽和烴類，亦因溫度之上昇，放出氫而與氧相化合，促成烴類之聚合作用。

此種緩慢的氧化實際上常引起重要的關係。例如汽油，特別如分解汽油常因精製之不充分，而含有微量之二烯屬烴，因時日之經過遂聚合成沈澱物，浮游於汽油之中。故汽車及飛機所使用之汽油，常因此沈澱物填塞其向氣化器噴發之管嘴 (nozzle)，致發生障害。又潤滑油特別在高溫度之潤滑油因其逐漸氧化，起聚合作用，引起在工業上種種之不利。燈油及石蠟之變色亦係氧化之結果。又石油土瀝青之中有所謂吹氣土瀝青 (blown asphalt)，乃利用氧化及聚合之製品。

3. 燃燒 例如汽油蒸汽一類之可燃性氣體，若混以適量之空氣或氧，則其混合體之一部以電火花或火焰而發火，向四方傳播時，是為燃燒，此乃極普通之化學的現象。

一般在可燃氣體與空氣之混合氣體中，若火焰作極薄層而傳播之時，則在該層所進行之前面尚為未見燃燒之混合氣體，其後方則為已燃燒之氣體。故燃燒層乃漸次向未燃燒之混合氣體部分進展，此種現象謂之火焰之傳播 (flame propagation)。

此種可燃物分子之燃燒，乃與氧分子相衝突而起化合之反應。若在常溫中兩者無論衝突至若干次數亦不起燃燒現象，即不見火焰之傳播。但在火焰傳播之前面，可燃物分子若與氧分子相衝突，則立即相化合而燃燒。在火焰前面之可燃物分子何以獨能活性化至如此之程度。關於此項問題，有種種之學說。著者與永井雄三郎氏自 1926 年以來曾就氫之燃燒為研究，因推定火焰因燃燒而達到極高之溫度，故其中有多數具有極大之能 (energy) 之分子與火焰前面之氫分子相衝突，遂使後者活性化。此種理論不僅適用於氫，亦可以適用於一切可燃性氣體之燃燒；且以此理論可以充分說明各種之現象也。

火焰與未燃燒混合氣體之境界決非劃然的平面。此界面實有急激的變化，惟尚有連續性。又在未燃燒之部分為尋常溫度。但在火焰前部之溫度則極高，其間雖起急激的變化，但仍不失其連續性火焰，藉無間斷之輻射及傳導而向外部失去其熱，即向火焰前面尚在常溫之未燃燒之混合氣體中，亦因傳導而失去其熱。若火焰中之燃燒速度，換言之，即熱之發生速度小，則火焰熱之發生因熱之損失而減殺。結果，即減殺在火焰前面未燃燒分子之活性化程度。火焰終至在途中消滅，即火焰不再傳播。反之，火焰之溫度愈高，則火焰中之活性分子數愈增加，因之在火焰前面可燃物分子之活性化程度亦增加，火焰之傳播乃益見容易（即增加其傳播速度）。

在可燃混合氣體中，因火焰之連續傳播，故其火焰溫度有一最低極限。若在此極限以下，火即在途中消滅。此最低極限之溫度謂之火焰傳播溫度。故當求可燃物之火焰傳播溫度時，惟求該燃燒極限混合氣體之火焰溫度即可。在可燃氣體與空氣之各種燃燒可能率中，可燃氣體容積百分率之最大及最小限是為燃燒極限。混合氣體即在此兩極限之間有種種比率不一之混合物。但惟藉點火始能起燃燒之現象。

欲直接測定火焰之溫度頗為困難，且不精確。故燃燒極限混合氣體若能完全起燃燒反應，並無熱之損失；此時所算出極限混合氣體之火焰溫度，較之普通火焰傳播溫度略高。但在種種研究上，可以使用此溫度，吾人特稱之為理論火焰傳播溫度。因火焰在此溫度可以傳播，故為火焰所必需之理論溫度之最低值。此種理論火焰傳播溫度因可燃物之種類而各不相同。滑特(White)氏及原著者(田中芳雄)等所測定各種可燃物之理論火焰傳播溫度則如次表所示：

可燃氣體之理論火焰傳播溫度

可燃氣體	理論火焰傳播溫度(°C.)	可燃氣體	理論火焰傳播溫度(°C.)
甲 烷	1465	乙 炔	1155
乙 烷	1410	甲 醇	1480
戊 烷	1450	乙 醇	1440
苯	1420	乙 醚	1450
甲 苯	1470	丙 酮	1480
乙 烯	1380	醋 醛	1410
丙 烯	1355	氫	1090
丁 烯	1400	二 硫 化 碳	710

據上表，一般烴類、醇、醚、酮、醛等之理論火焰傳播溫度皆在 $1,450^{\circ}\text{C}$. 附近。獨氫與二硫化碳之此種溫度最低。此即示明氫及二硫化碳之容易燃燒也。由上述觀之，一般石油類蒸氣之理論火焰傳播溫度可視為 $1,450^{\circ}\text{C}$.，當無大誤。

關於汽油及其他石油性燃燒材料之燃燒，須待論述者，乃火焰速度及其支配事項及內燃機關內之火焰傳播事項。此等研究太偏專門，茲略。

4. 硫酸之作用 原油及分餾油，含有似受強硫酸作用而生成之物質，是即硫酸之化合物，本應存在於硫酸中者，故知烷屬、環烷屬等飽和烴類亦稍能溶解於硫酸中，因引起石油之損失。若增高溫度則飽和烴類

亦漸次受若干之作用而增大其損失。由強硫酸之洗滌雖可以除去分餾油中所含不純物之大部分，但不能得完全之精製油。故有用成分亦因一部分之物理的及化學的作用結果而損失。加強硫酸（93~94%）於原油及分餾油中而振盪之，則溫度上昇，其上昇率視原油及分餾油之成分如何而決定。不飽和烴類或富於容易受硫酸作用之其他成分，則溫度之上昇率甚大。未精製之分解汽油及分解燈油之類，其上昇溫度亦甚高。

5. 鹵素之作用 石油之分餾油若與氯素相作用，則大部分被氯素所取代。此時發生氯化氫。此種氯化作用無需藉賴觸媒作用，在加溫之狀態，即極易進行。由是黏滯性益見增加。此即表示起聚合作用。此時之聚合似由 HCl 之分離而生成不飽和化合物之結果也。即此時之氯化實為製造合成油之第一步。從此氯化油，可以行脫氯作用。

原著者等曾研究固形烷屬烴之氯化作用。正烷屬烴之氯化愈進行，則比重及黏滯性愈增大，熔點則愈降低。此時若加少量酸性白土於氯化烷屬烴，行加熱脫氯作用，則可得黏滯性甚大，熔點甚低之烴類混合物。

原著者等曾就氯化烷屬烴作脫氯之試驗，結果，測知加無水氯化鋁或酸性白土類，共同加熱，則更容易脫氯。又在氯化烷屬烴中，加入苯、甲苯、萘，或其他芳香族化合物，再加無水氯化鋁，共同熱之，使其發生脫氯縮合之作用，由是可製取優良之潤滑油。

6. 硫之作用 加硫於石油中再加熱之時，即發生硫化氫而起聚合作用。磺脂（petrolatum or vaselin, $C_{19}H_{40} \sim C_{21}H_{44}$ ）之高級分子量化合物，若與硫相作用，則在 $80^{\circ}C$. 開始反應。己烷等則在 $200^{\circ}C$. 以下不起作用。反應之最後生成物為土瀝青狀之物質。

7. 無水氯化鋁之作用 無水氯化鋁， $AlCl_3$ (anhydrous aluminum chloride)，其對於石油之作用早已為人所熟知。近年則多由重油製造汽油之麥卡飛 (McAfee) 氏之方法為基礎。又布朗里 (Brownlee) 氏藉

無水氯化鋁，使高級之不飽和汽油起聚合作用，而合成特殊之重質潤滑油，獲得特許專利權。

以無水氯化鋁為觸媒，使烯屬烴起聚合作用，可製合成潤滑油。此製造法近已工業化矣。所得潤滑油，品質極佳。著者等曾以濃厚苛性鈉液加入頁岩油中，加熱，除去其中之氮化物、氧化物及其他不純物質；結果，獲得之精製頁岩油中含有多量之單純烯屬烴。再以無水氯化鋁為觸媒，使發生聚合作用，並行抽餾 (topping)，以除去其輕質油，可得優良之航空潤滑油。

故知無水氯化鋁對於烴類之作用為合成的同時亦為分解的。

8. 蟻醛液的反應 石油若與蟻醛液 (formalin) 相混合，並以強硫酸處理之，則生黃色以至褐色之沈澱。此沈澱多由芳香族烴類及不飽和烴類而生成。此種反應在定量分析上極不確實，惟可以供定性之用。但關於沈澱物之組成，則尚無所知也。

第五章 採油貯油及送油

第一節 總說

天然產石油尙未加以特別之精製，唯以簡的方法已除去其中相當量之水分及土砂者，謂之原油(crude petroleum, crude oil)。

石油作油層埋藏於地層中，故當採油時，須有適當之機械裝置及方法以掘鑿油井，達至油層時即可，在古昔所用石油多係自然流出於地表者。至現代則深掘地層作成油井(oil well)，藉適當之方法以採取原油。油層中若含有高壓煤氣，則藉煤氣之壓力，原油向地面噴出，是謂之自噴井。但此種噴油並非能永久繼續。若煤氣之壓力漸衰，則噴油停止，最後唯有用適當之方法以採油。

所採得之原油，必須藉陸路或海路輸送之於製油廠或其他地方。須輸送之原油爲量甚大。故原油之輸送實爲石油工業上極重要之事項。近年來之輸送原油多藉鐵管、油槽車及油槽船等。在陸路則用鐵管。在海路則用油槽船。其輸送能率皆甚優良。對於石油工業之發達有極大之貢獻。又原油及石油製品之貯藏亦爲重大之事項。特別如汽油及其他富於揮發性成分之原油或製品之貯藏，尙多須待研究之點也。

第二節 鑿井及採油

1. 總說 採取原油，須在埋藏有石油之地方鑿掘油井，此爲最重要之事項。

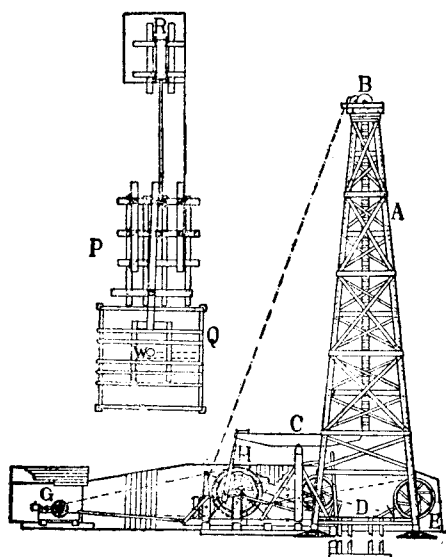
鑿井法有手掘法與機械掘法之兩種。前者如普通之掘井方法，專使用鶴嘴、鋤頭等器械，爲原始的鑿井法，費用雖省，但每日之掘鑿速度甚

遲，且不能掘進 300 公尺以上之深度。故在現代罕有採用此種手掘法者矣。

現代一般之鑿井法皆採用機械掘法，此種掘井法又分為三種：即（1）為繩掘式，（2）為迴轉式及（3）為水壓循環式之三者。今試分述之如下：

2. 繩掘式鑿井法 此在馬尼拉麻繩，或鐵索 (wire rope) 之一端繫以有相當重量的掘鑿器。此掘鑿器之前端附有尖錐鑽，其他一端則掛於高檣頂之克朗滑輪 (Crown pulley) 上。繫於掘鑿器上之繩索與藉機械之力為上下運動之槓樑 (working beam) 相連結，因其作上下運動，故掘鑿器亦向地面作上下運動，其尖錐遂衝擊地層而逐漸深掘。若掘進

愈深，則繩索愈延長。高檣則有木造及鋼鐵造兩種，高約 15~30 公尺。此因油井之深度而各有不同。



第 1 圖

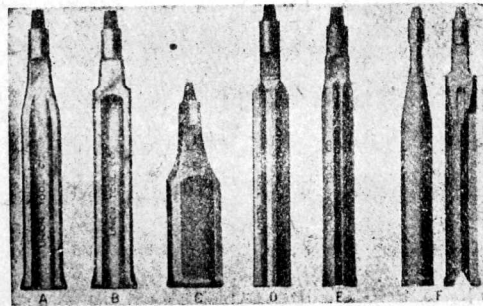
愈深，則繩索愈延長。高檣則有木造及鋼鐵造兩種，高約 15~30 公尺。此因油井之深度而各有不同。

第 1 圖示繩掘式鑿井裝置之大概。A 為檣，B 為克朗滑輪，C 為槓樑，D 為油井口部分。從 C 之右端懸垂繩索器於地中。E 為布爾輪 (Bull wheel)，鑿井用繩索之一端即捲於此輪上。F 為帶輪 (band wheel)，藉 G 蒸汽機而迴轉 H 之壁特曼 (Pittman) 桿，由是轉動使 C 作上下運動。連結於 C 之他一端之繩索亦從之作上下運動。

P 乃示油井之基礎平面圖。W 爲油井，Q 爲槽，R 爲蒸汽機之基礎。掘鑿器由承繩孔(rope socket)，錘桿(sinker bar)，試錘機(jars)，螺錐龍頭(anger stem)，及錐鑽(bit)等構成之。至連結順序則繩索藉承繩孔與錘桿相連結，以下按試錘機、螺錐龍頭及錐鑽等之順序，向下方連結，遂成掘鑿器。

此等掘鑿器之長度及重量因油井之口徑及作業狀態而有不同。

繩掘式鑿井所使用之錐鑽具有種種形狀。一般爲鋼鐵製，長 4~14 英尺（一般爲 7~8 英尺），其表面有面幅頗寬之溝。當錐鑽作上下運動之時，此溝可以使井底之液體容易移動故也。第 2 圖即示數種之錐鑽。

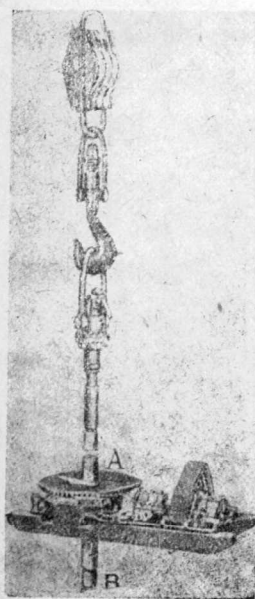


第 2 圖

當掘進中，若有必要，須插入鐵管使之下降。鐵管之前端附有具尖刃之抵壓器(casing shoe)。井深愈增加，爲抵抗地壓計，漸次插入小徑之鐵管。若在工事進行中，忽遇水層，則須臨時中止掘鑿，而注入水泥，或藉其他方法行防水作業。

3. 水壓迴轉式鑿井法 水壓迴轉式(hydraulic rotary system)乃至近年始見發達之機械。其原理與用錐向木材上穿孔相同。即在迴轉之中空鐵管之一端裝置錐鑽，藉錐鑽之旋轉而掘鑿地層；且在鐵管中壓

入泥水，以促進掘鑿。又藉流水以洗錐鑽之尖端，將岩屑泥土搬出至地表，或塗塞坑壁以防止其崩壞。



第 3 圖

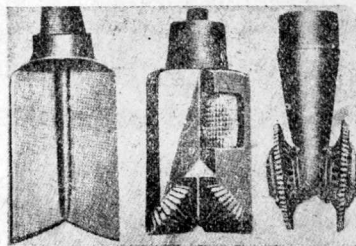
此法先在地面建立高 30~40 公尺之槽，在槽底部中央置迴轉器。此迴轉掘鑿器貫通能迴轉之迴旋臺 (turn table) 之中央，附有掘鑿用鐵管。其下端則裝置有錐鑽。第 3 圖即示其主要部分。圖中 A 為迴旋臺，藉動力而迴轉，通過迴旋臺之中央，裝置有掘鑿用鐵管 B，此管可以深入地層中。其下端固着有錐鑽，藉迴旋臺之迴轉，鐵管亦迴轉。故錐鑽迴轉而向地層中進掘。

掘鑿鐵管極堅牢，其內徑為 4~6 英寸，懸於槽頂之滑輪上。因錐鑽之推進，同時藉唧筒由鐵管外部輸送泥水，使由錐鑽之小孔向坑底噴出，再通過鐵管外側上昇，流出坑外。

迴轉式所用錐鑽有種種之形狀，如第 4 圖所示。

本式之鑿井法適用於軟地層及容易崩壞之油田，最為便利，推進速度亦頗大。

4. 水壓循環式鑿井法 水壓循環式 (hydraulic circulating system) 乃將迴轉式之泥水循環適用於繩掘式之鑿井法。即以繩掘式鑿掘油井，垂下鐵管，在管頭部裝置攪轉器 (circulating head)，通過繩索；且將循環泥水



第 4 圖

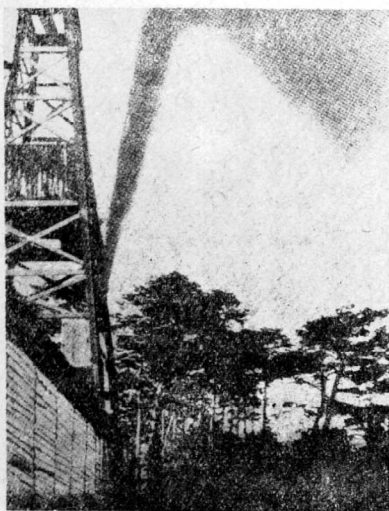
導入管內。泥水達入坑底，洗刷岩屑後，再流出於鐵管與坑壁之間而上

昇，被排出於外部。

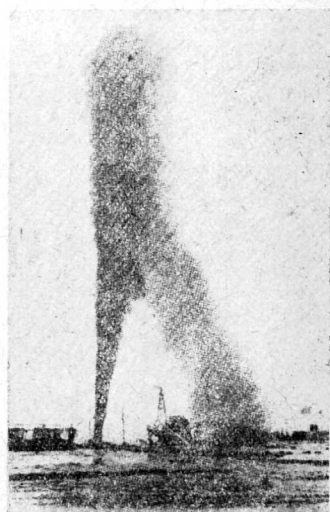
鐵管常垂於槽下與坑壁不相染着。

此方式乃應用於不能用迴轉式掘鑿之地方。即地質稍多阻礙之地多用此方式之掘鑿法。

5. 採油 當鑿井時，錐鑽若達至油層時，油層受煤氣之高壓而向上噴發。此種油井名爲流井 (flowing well)。若噴出特別多量原油之油井則特稱之爲噴油井 (gusher)。日本之最大噴油井爲秋田黑川之第五號井 (第5圖)。加利福尼亞省撒塞特 (Sun Set) 油井之 Lake View 第二號亦爲噴油井 (第6圖)。



第 5 圖



第 6 圖

噴油井有噴油極猛烈之例。槽、掘鑿器、鐵管等常因原油之噴發而高飛至於遠方，或被破壞，同時亦見砂土之飛騰。若此時因噴油而引起火災，則將不可收拾，損害甚大，不可不慎也。故若遇油井之噴出，必須

敏捷統制噴油之壓力，嚴防火災之發生。關於此等預防工作之機械裝置及方法，種種不一，因非屬本篇範圍，擬從略焉。

噴油井之噴發決不能長期繼續。故須講求所以汲取原油之方法。現今所常用之汲油法計有(1)吊桶(bailer)汲油法，(2)用唧筒汲油法及(3)空氣汲取法(或稱氣體汲取法)之三者。原油混有土砂之時，不能使用唧筒汲油，故改用圓筒形之吊桶，使之上下起落，汲取石油。唧筒汲油法則使用細長之鐵管，藉動力使鐵管上下，抽取原油入鐵管中而排出之。至第三之空氣汲取法(air lift process)或稱氣體汲取法(gas lift process)乃在油井之內部及外部裝置鐵管，再壓入空氣或其他氣體於其中，推壓原油向油井鐵管內，使之上升。此乃原油內混有多量之水時始使用之之方法也。

第三節 貯油

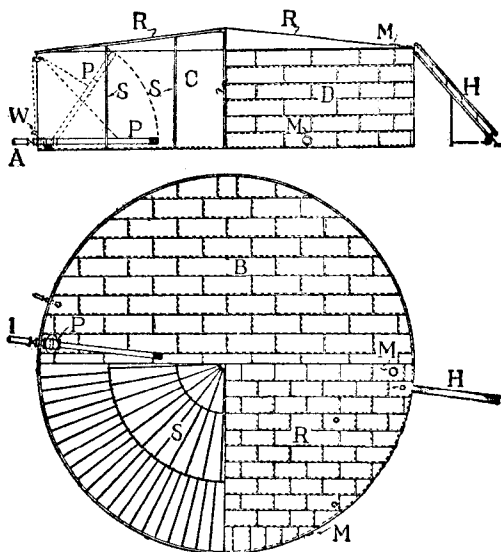
1. 總說 既汲取之原油，須先貯藏相當之時日，然後輸送之至於製油所或其他地方。即在製油所亦須設法貯藏，不能立即加以精製及裝罐。其實已製就之石油仍須有適當之貯存所也。

貯油器有油槽(oil tank)及油窖(oil reservoir)兩種。

2. 鋼製油槽(steel tank) 此亦分兩種。一為貯存原油者，一為貯存已精製之製品者。兩者一般相同。唯前者比後者稍大形而已。又特殊之製品則有與原油槽不同之特殊油槽。

油槽一般用鋼板製之。其形狀如第7圖所示，為甚矮之圓筒狀。上圖為正面圖(左半部C示內部，右半部D則為其外觀)。下圖為平面圖。R乃從槽頂所望見之平面圖(plan)。其一部分S則由槽內仰望上方所見之圖形。其放射線即示支持槽頂之支桿。又B部分則示已除去槽頂之底部。其側面底部裝有流水管。若原油中含有水分，即分離沈於

下部，可以使之流出。又另設有原油之輸入管。此外尚裝有活動管（swing tube）P，則備原油須流出時之用。P管藉絞盤機（winch）可以上下運動。M為孔道（manhole）。H為昇降梯。鋼製油槽之容量約25,000~80,000桶。近年新建設之油槽亦有達178,000桶者。標準油槽之大小度量如次表所示：



第 7 圖

公 用 容 量 (桶)	直 徑 (英 尺)	高 度 (英 尺)
100,000	135	40
80,000	120	40
65,000	115	35
55,000	115	30
35,000	93	30
30,000	86	30
15,000	66	25
10,000	54	25
5,000	48	25
1,000	20	20

鋼製油槽如上所述一般用鉚釘接合鋼板構成之。近年則有用氧乙炔焰或電熱銲接鋼板構成之者。

3. 貯藏汽油之鐵製油槽 貯藏汽油或其他富於低沸點成分之原油之油槽，亦用上述鋼製油槽。唯在形狀上除直立圓筒形之外，尚有橫

臥之汽鍋式(boiler)油槽,在此等油槽因油之蒸氣壓甚大及外界溫度之影響,油槽內之壓力常起變動。故油槽頂縱令極堅密,亦常因石油蒸氣之洩漏而損失。即溫度上昇時,油面蒸氣遂膨脹而促進石油之氣化。故通過管之縫合部以求蒸氣之出路。若溫度下降,則蒸氣凝縮,內部壓力因之低減。此時外氣由管之接合部侵入,而使內部之壓力平衡。故因溫度之變化,或為蒸氣之洩漏,或為外氣之侵入,交互而起,有若吾人之呼吸作用。結果,石油逐漸損失,且有引起火災之危險。由汽油油槽之損失程度,視汽油之揮發程度,油槽之構造及氣溫等不同,而有大小之差異。據美國製油所蒸發防止會(Refinery Evaporation Conservation)之報告,在容量55,000桶之標準鋼製油槽中,汽油(57.8°~64.7°A. P. I.)一年間之損失平均4.7%云。

為防止由此種呼吸作用而起之石油損失,曾講求及實施種種之方法。唯此處擬從略焉。

水頂油槽(water top tank) 此在水槽頂下面建造8~10英寸之平坦槽頂,裝入深6~8英寸之水之油槽也。

撒水油槽(water sprayed tank) 此為冷卻油槽。在油槽頂裝有撒水器之油槽。此種方法較之水頂油槽為省費,且效力亦較佳。據斯密特(Ludwig Schmidt)氏之報告,在三個容量250桶之密緻之鋼製油槽中,裝滿59.5°A. P. I. 汽油,加以實驗,則其結果如下表所示:

汽油之損失

損 失 量 (桶)	撒 水 油 槽	水 頂 油 槽	非 冷 卻 油 槽
4月24日~6月6日間之損失	0.45	0.63	1.54
6月6日~7月17日間之損失	1.08	1.48	2.09
全 損 失	1.53	2.11	3.63
損 失 率 (每 月)	0.32	0.32	0.55

據其他報告，撒水油槽與普通油槽之汽油損失，每一個月間為0.22及0.32%。

施有特殊塗料之油槽 黑色表面較白色表面容易吸熱。此為一般所熟知。故貯藏富於撥發性石油之油槽外部以塗布白色為宜。在各種塗料中，以鋁油料(aluminium paint)為最有效。

狄康(W. T. Deacon)氏在同樣之油槽外部塗布異種之顏色。且在同一條件之下，曝之於日光中，然後測定其內部之上昇溫度，則如次表所示：

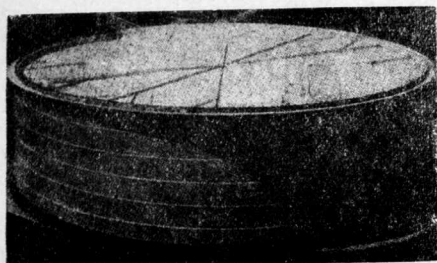
塗料之顏色	上昇溫度 (°F.)
黑色	54
淡灰	26.3
白色	22.5
鋁塗料	20.5

若為頂部極緻密之鋼製油槽，其容量為55,000桶，裝入37.4°A. P. I. 原油，放置一年之久，然後試驗其蒸發之結果，則如次表所示：

塗料之顏色	一年間之蒸發%
黑色	1.24
紅色	1.14
灰色	6.99
鋁塗料	0.83

絕緣油槽 (insulated tank) 此乃將油槽之槽頂使與熱相絕緣之方法，亦有大效。若並使油槽之周圍與熱絕緣，則在經費上甚不經濟，且不如槽頂受熱影響之大。故現今之絕緣法僅施之於油槽頂部。

浮頂油槽 (floating roof tank) 此乃使可浮動之槽頂與油面相接觸。因油面之上下，槽頂亦隨之上下。結果，在油面上不容有油蒸氣之



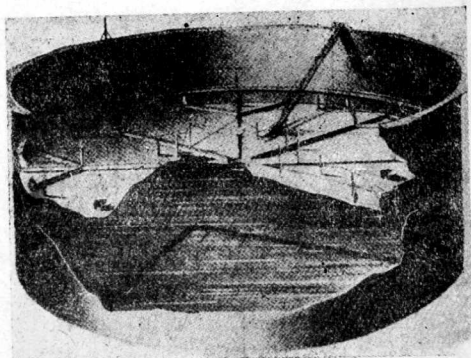
第 8 圖

存在。故無普通密閉式油槽所具之缺點。因後者當溫度上昇之時，石油蒸氣膨脹，從間隙逃出，氣溫低降，則石油蒸氣凝縮而減壓。結果空氣乘隙侵入。至浮頂油槽可以防止上述之缺點，適於貯藏汽油。第 8 圖為密

閉式油槽之外觀。第 9 圖則為浮頂式油槽之構造。

此種浮頂式油槽不單可以防止由呼吸作用而來之損失，且當汽油出入之時，亦能防止其損失。普通能挽回損失之 90% 以上。

有呼吸袋之油槽 印第安那州美孚油公司之油槽則以三個為一組。在各油槽之上部，以管與一氣袋相聯結。



第 9 圖

溫度上昇則壓力增高。此時石油蒸氣進入氣袋中，氣袋遂膨脹。又溫度若下降，則壓力減少，氣袋中之石油即回復至油槽之中。由此方法，可以防止石油蒸氣之損失。氣袋即呼吸袋 (breather bag)，用特製之棉布加塗膠漆製成者。對於 80,000 桶容量之鋼製油槽四個，用 18,000 立方英尺之呼吸袋一個。藉此方法，每月所損失之汽油量可減少至 0.04%。

呼吸屋頂油槽 (breather roof tank) 呼吸屋頂油槽乃因蒸氣之容積之增加，其槽頂可以稍向上方膨脹之裝置也。若超過槽頂之膨脹限度，蒸氣容積過度增加時，則設置有壓力調節活片 (pressure relief valve)

以逗洩蒸氣。按此方法，55,000 桶容量之油槽約可以膨脹至 10,750 立方英尺之容積。

4. 鐵筋混凝土油槽 除上述諸油槽之外，尚有鐵筋混凝土之油槽。此油槽有種種之利點，但不能移轉，是其缺點，且建設費亦大，故多不利也。

此種油槽一般為垂直壁之圓筒形或傾斜壁之方形。至建設地點又有地上、半地上及地下之三種；而建設於地上者有種種便利之點，大小亦不一定。據設計者之經驗，以 7,200 桶以下為最佳。實際上現在既有 55,000 桶之大鐵筋混凝土油槽。唯由混凝土壁之浸透而損失之油量頗大，須注意也。故對於混凝土之混合成分、混合率、施工法等有加以考慮之必要。關於汽油或富於低沸點成分之原油之貯藏，在混凝土油槽之內面必須施以適當的耐油性塗料。例如稀釋 40° Bé. 之水玻璃於適當之水中，每一晝夜塗布三回，雖非永久，亦極有效。例如用最優之假漆 (super varnish)，混入比重稍大之汽油中，作成塗料，盛入於噴射器中，加以每一平方英寸六十磅之壓力，向內壁噴射塗布，亦有效。此亦為每一晝夜塗布三回。對每二百平方英尺，需要一加侖 (gallon) 之塗料。又在塗布最優之漆以前，有先塗布氫矽酸鈣之 7.5% 溶液者。其量每 100 平方英尺為一加侖。關於塗料，此外尚多研究之餘地也。

5. 鐵筋混凝土油池 (concrete-lined reservoir) 鐵筋混凝土油池，較之上述鐵筋混凝土油槽更為廣大，且常建築於地平線下面，直徑一般在 500 英尺以上，容量為 500,000 ~ 1,000,000 桶。例如加利福尼亞之貯油池為長 785 英尺，寬 467 英尺之橢圓形，深 23 英尺，面積計有 $9\frac{1}{4}$ 英畝 (acre)，可貯藏原油 1,045,000 桶。但近年更建築有容量 2,500,000 桶之巨大油池。

油池之屋頂由鐵筋混凝土造成之。又有由木材建造者。在其上部

則敷以土瀝青或煤焦油或小砂礫之混合物。又有屋頂覆以便利瓦(roofing)之油池。此種屋頂不易抵抗內部而起之壓力，故僅用之於重油之貯藏。

第 10 圖乃示巨大之鐵筋混凝土油池在構築中之全景。



第 10 圖

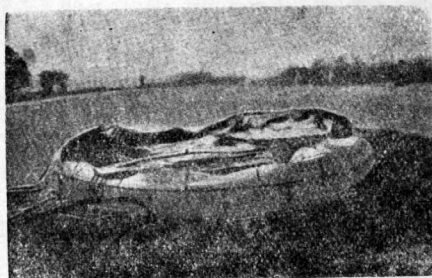
第四節 石油油槽之防火

1. 總說 在油田地方或製油所之油槽，常容易失火而引起重大之損失。火災常由一油槽傳播至於其他油槽。美國石油地方之油槽每年由火災所蒙損失為量甚大，而其火災則多起因於雷電。此因油槽並非完全堅密不透氣體，故在油槽附近之爆炸混合氣體起感電作用而爆炸。

第 11 圖示某油槽之火災狀態。第 12 圖則示火災後之鋼製油槽之



第 11 圖



第 12 圖

狀態。

第 13 圖爲 1933 年二月六日加利福尼亞省長濱 (Long Beach) 地方之錫那爾山 (Signal Hill) 油田之大油槽因爆炸而發生大火災之狀況。



第 13 圖

爲防止石油油槽之火災，油槽屋頂之堅密不透氣爲最重要之條件，此時將口徑四英寸之管，導石油蒸氣於安全距離之地點，則油槽可獲安全。頂部貯水深約 6~8 英寸之水頂油槽，及如前所述藉呼吸作用以防止石油蒸氣損失之油槽，在防止火災一點，均爲重要之油槽。

2. 霍邁液防火法 有所謂霍邁液法 (Foamite process) 爲防止火災之一應急方法。此種液體乃含有黏質物之碳酸氫鈉溶液與硫酸鋁液兩者之混合液。當火災時可將此液傾流於油面上，使相混和，由是發生不燃性之重質二氧化碳，且因黏質物之溶液而化爲泡沫因較油爲輕，被覆於油槽內之油面，遮斷油面與空氣間之接觸，故能消火。此種黏質物乃由某種植物所浸出者，是即謂之霍邁液，爲 American-La France and Foamite Corporation 之專賣品，推銷頗廣。

此兩種液體之調製混合率如次表所示：

霍邁液調製法(重量%)

第 一 號 液	第 二 號 液
霍邁液 3%	硫酸鋁 11%
碳酸氫鈉 8%	水 89%
水 89%	

以上兩液以等容積相混合時發生氣泡。氣泡之容積約等於兩液混合容積之八倍。欲撲滅在燒燃中之油面，每一平方英尺需要上述溶液各一加侖。若油面有障礙物或有風之時，須使用各二加侖以內之上述溶液。最大火災之時則需要各五加侖，始能安全。調製上述兩種液體藏貯之於各別油槽中。又藉通管連結唧筒廠與油槽。當火災時，須立即用唧筒將兩種液體分別輸入於油槽頂部外側之小混合室中，兩者等量使之相混，然後流布於油面。霍邁液之第二號液有腐蝕金屬之性質，不能貯藏之於鋼製油槽中，普通使用木製之油槽。

又輸送各液之唧筒之最小能力對於油面 20 平方英尺須能每分鐘輸送一加侖。以此種原則為基礎，對於具有種種直徑之油槽各液所用唧筒之最小能力如次表所示：

霍邁液唧筒之能力

有保護可能之最大油槽直徑(英尺)	各液用唧筒能力(每分加侖數)
120	565
115	520
93	340
80	251
60	142
50	98
40	63
30	36

又對於一油槽，霍邁液之裝置數及混合器噴出口之大小，因油槽之大小而有差異，茲表示之如次：

霍邁液裝置之設備數

油槽之直徑(英尺)	噴出口之大小(英寸)	霍邁液裝置數
18	0.5	1
25	0.5	2
35	1	1
50	1	2
55	1.5	1
85	1.5	2
75	2.5	1
120	2.5	2
140	2.5	3

火撲滅之後，泡逐漸消失。所餘溶液沈於油槽底，可特別析出之。

第五節 送油

1. 總說 關於原油或石油製品之輸送若為量不多，例如普通之洋油則用鑛鐵洋油桶（五加侖）。另用木箱可以藏納兩鑛鐵洋油桶，便於輸送。又有用鋼製桶者。皆藉火車、輪船、汽車及其他運搬方法而輸送。但石油製品為量若大，特別如原油等之輸送，則不能使用上述方法，須另覓更為迅速及能率較大之方法也。

輸送多量石油之方法在現代（1）為鐵管線，（2）油槽船及（3）油槽車。

2. 鐵管線送油 在陸地輸送多量之原油時，現代多在地中敷設鐵管，使石油循流其中，猶之自來水管之送水也。吾人稱此方法為鐵管線送油（pipe line oil transportation）。此種送油方法最為經濟。此方法以鐵管連結油田之油槽與製油所之油槽。因送油量不同，鐵管截口之徑有 4、6、8、10 及 12 英寸等種類。若油田與製油所之距離過遠時，則在

其間之適當地點，設置連絡唧筒站 (pumping station)，至少須裝備二個油槽與一個唧筒，以爲轉運石油之用。此種連絡唧筒站數因唧筒之壓力，土地之狀況，及原油之性狀等而不同。兩站之距離在 12~60 英里之間。

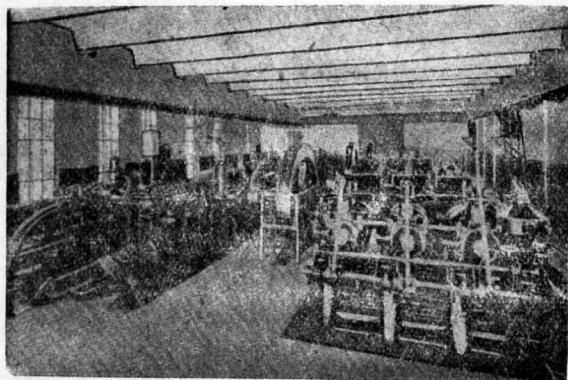
藉鐵管線所能輸送之原油量，因鐵管之大小，原油之性狀，原油所受壓力及壓力之減少，土地狀況等而大不相同。一般之輸送量大約如次表所示：

鐵管之大小及送油量

鐵管直徑(英寸)	作用壓力(磅)	一日之送油量(桶)
4	900	4,200
6	800	10,800
8	700	21,000
10	600	25,000
12	500	49,000

連絡唧筒站最少必須備兩個油槽，已如上述，即由一個油槽接油，另一油槽送油，互相交替也。

唧筒之運轉使用蒸汽機或狄賽爾機(Diesel engine)。第 14 圖即示



第 14 圖

明推動多數水平式唧筒之狄賽爾機之大唧筒站之內部狀況。

連絡唧筒站間之距離與鐵管線之摩擦固有關係，而與原油之性質，特別與黏滯性有關係。此外與溫度亦有關係。關於鐵管線之摩擦若加以理論的考察，問題極為複雜。在美國一般所採用之 38° Bé. 之原油，當送油之際，求得其摩擦 p 之實驗式如次 (F. M. Towl 式)。

$$p = \frac{9 B^2}{d^5} \dots\dots\dots (1)$$

d 為鐵管之直徑 (英寸)， p 為對於每十英里之鐵管每一平方英寸之磅數， B 則為每一小時之桶數。

由 (1) 式，

$$B = \frac{d^{2.5}}{3} \sqrt{p} \dots\dots\dots (2)$$

由 (1) 式每增加 3° Bé.，則 p 可減小 2%。反之，每減少 3° Bé.，則 p 增加 2%。

故在 (2) 式，如上例，對於 B 之值須施以 1% 之補正。又關於溫度之補正，實際上較之零下 60°F. 高 10°F. 或低 10°F.。故加 1° 於 Bé. 度或從 Bé. 度減 1° 即可。

加利福尼亞省之原油為極重之濃稠原油，不能適用上舉公式，柏爾 (A. F. L. Bell) 氏在 60°F.，就 14.5 Bé. 之加利福尼亞省土瀝青基原油，加以實驗，求得結果如次：

$$p = \frac{32768}{d^5} \left(\frac{9}{t-440} \right)^2 \sqrt[3]{B^4}$$

上式中之 p 為摩擦損失 (每一英里對於每一平方英寸為一磅)， d 為鐵管之直徑 (英寸)， t 為溫度 (°F.)， B 為每小時之桶 (42 加倫) 數。

上式之第二項，假定為 40°F.，則原油不能流動，即 $B=0$ ， $p=\infty$ 。

對於鐵管大小， $\frac{32768}{d^5}$ 之數值如次表所示：

鐵管大小(口徑之英寸)	$\frac{32768}{d^5}$
12	0.132
10	0.32768
8	1.00
6	4.214
4	32.0

對於 14.5°Bé . 以外之原油, 假定 60°F . 以上每 10°F . 增加 Bé . 度 1° , 則可以適用上舉之實驗式。

鐵管送油之理論與普通水力之理論不符。因普通之公式不含有表示黏滯性影響之數值也。鐵管送油法須依據黏稠, 且為亂流之流體法則。關於此等理論, 讀者可參讀下舉兩書。

Uren: Petroleum Production Engineering, 1924, p. 548~566。

Bell: American Petroleum Refining, 1924, p. 322~340。

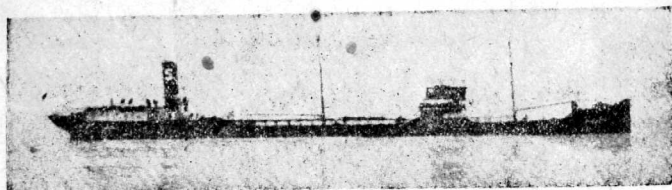
3. 油槽車送油 原油之一部分常藉鐵道油槽車 (railroad tank car) 而送油。石油製品之大部分則藉鐵道油槽車或油槽汽車輸送之。鐵道油槽車乃在車臺上裝置有油槽 (即水平式圓筒形油槽), 可以沿鐵路輸送至於各地方。油槽汽車者則在汽車上裝置有油槽者。

日本所用鐵道油槽車之原油積載量有七噸、十噸、二十噸不等。美國所用者尤大。若用此方法以輸送多量之原油殊不經濟。故現今祇用之於石油製品之輸送矣。

若為汽油之油槽車, 因其蒸氣壓甚大, 故對於油槽車之構造、設備及處理須特別加以注意。

4. 送油油槽船 若兩地以海洋相隔, 則用油槽船 (tank boat, tank ship, tank steamer) 以輸送原油。此種輪船乃具有可以直接灌入原油之特殊裝置之船, 外觀上船體甚扁矮, 一見即知其為油槽船。第 15 圖即

其外形也。



第 15 圖

動力機多使用蒸氣機、蒸氣輪機、狄賽爾機等。此外尚有無線電、電燈、冷藏庫等各種文明的設備。至燃料則大體使用重油。

現今油槽船之最大者爲 15,000 噸，即有輸送 4,000,000 加侖以上之原油之能力。

第六章 原油之蒸餾

第一節 總說

一般直接使用原油之例甚罕。卽有見使用者，亦限於特殊之原油。一般皆將原油加工製造，使變爲更有價值之石油，然後能成合理的經濟的有利的工業品。

精製原油之第一步工業在排除混存於原油中之水分，卽行脫水作業。其次則爲蒸餾作業。此項工作乃藉沸點之差異，分割若干之混合成分。一般類別之爲汽油、燈油、輕油及重油等。然後就各分類再加以分餾，是卽所謂再餾 (redistillation)，卽再詳細類別爲各種汽油，各種燈油，各種輕油，各種重油，各種潤滑油；最後施以化學的精製，遂成爲完美的工業品。按原油之成分加以適當的處理又可以製成固體之石蠟、礦脂、土瀝青等。

故知原油之蒸餾爲精製之最初手段，最重要之作業也。若最先不能行完全之蒸餾，則在後段之各種化學的精製作業上頗多困難，損失亦多，且耗費之化學藥品亦大，而所得製品仍非精良之工業品也。

第二節 原油之脫水

1. 總說 地中油層普通皆含有若干之水，故汲出之原油常與水相混和。在大多數之例，若靜置原油，則大部分之水分皆沈積於下部，可以分離而出。唯尙有少量之水分(1~2%)殘留於原油之中，特別在黏滯性愈高之原油中，則水分之量愈多。此等水分大部分作不溶狀態浮泛於油中，卽作乳化狀態。其中尙有微量則可以溶解於原油之中。因原油之性

質不同，有含水極多量達 50% 以上者。一般雖作不溶狀態，但亦有特例。例如某種原油含水達 50% 以上，在水中作極強頑之乳化狀態，不易分離而出。若屬此種作極安定的乳化狀態之水分將妨害蒸餾，極為困難。故在蒸餾之前，必須先施脫水作用(dehydration)。關於安定的乳化狀態之水分，其脫水作用頗費手續，耗費亦大也。

原油或石油製品之脫水法，一般實際上所用者有兩種。一為加熱法。其次為電法，是為最主要之脫水法。此外尚有離心分離法、濾過法及化學法，唯屬次要耳。

2. 加熱脫水法 水分若作比較的粗粒存在於原油中之時，因原油之黏滯性甚大，若僅藉靜置之方法，則水分之沈降甚遲，而需要甚久之時間。故須行減小原油黏滯性之方法，即略加熱至 30~90°C.，使水分沈降。此項加熱脫水法藉種種裝置舉行之。若所含水分甚少量，則可將原油直接裝入蒸餾器中加熱，水分即沈降於器底分離而出，此時即須停止加熱，從器底排出其水分，然後繼續加熱使之分離。

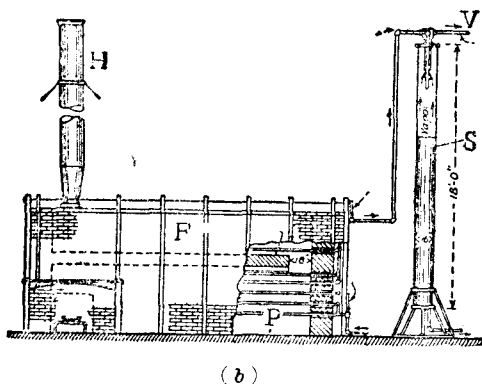
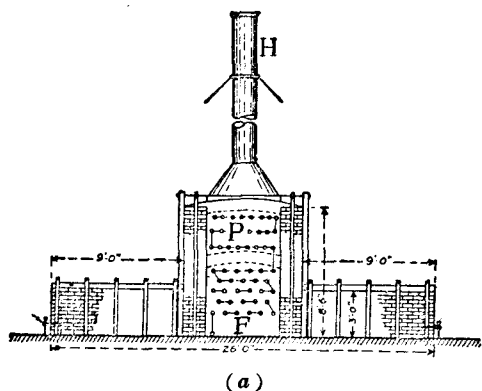
一般常使用之最經濟的方法乃在原油油槽底附近裝設蛇管，廢蒸氣或殘留於蒸餾器中之熱油（即器中殘油）即由此蛇管排出。其次將原油適當加熱，可以從器底排去已分離之水分。

尚有特別之脫水裝置，在豎圓筒（例如直徑六英尺高二十英尺）底灌入相當水量，達至一定之高度。在此圓筒內再設蒸氣蛇管，通過蒸氣，將水加熱至 70~90°C.，由上部注入原油，藉下部之熱水而增熱，然後在適當之高度採取原油。取出之後，再靜置之，即可以脫水。

將原油加熱至 100°C. 以上之溫度，使其含有水量之全部或一部分汽化，此亦一種之脫水法也。

米律夫(Milliff)氏法乃在直徑三英尺高二十英尺之豎圓筒底，設有直徑三英寸之有孔蛇管。此蛇管具有多數口徑 $\frac{1}{16}$ 英寸之孔。由圓筒

口裝入原油。在蛇管中則送入預先加熱至約 550°C . 之空氣。原油由是增加其溫度。水之一部化為蒸氣，一部分則與石油蒸氣從圓筒頂同時發出，流入冷凝器中 (condenser)，即分離為水與石油兩部分，容易析出。又在上述之圓筒底亦有一部分之水從石油分離而出，可以隨時析出之。尼瓦達 (Nevada) 石油公司之脫水裝置如第 16 圖所示 (a 圖為正面圖，



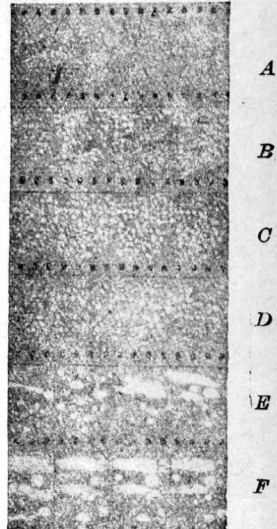
第 16 圖

b 圖為側面圖)，在 F 爐中設置有彎曲之鐵管 P (長 1,080 英尺，管口直徑三英寸)，原油即通過此鐵管。在 F 爐中則燃燒重油。鐵管受熱之後，油溫增加至適當之溫度，然後導至豎圓筒形之分離器 S 之頂上，向其中噴出。水蒸氣及一部分之油蒸氣則經過 V 管而發出，通至冷凝器，遂分離為水與石油之兩部分。沉集於分離器 S 下底之熱原油尚含有水分，可裝入油槽，靜置之，即可以使其中之水分離而出。H 為爐之煙囪。

3. 電脫水法 上述加熱法雖屬簡單有效，但需要比較多量之燃料。故在多數之例極不經濟。又常因特殊之原油具有頑固之乳化狀態，則上

述之加熱法實不適用。此時須採用電脫水法，極有效，且為經濟的方法也。

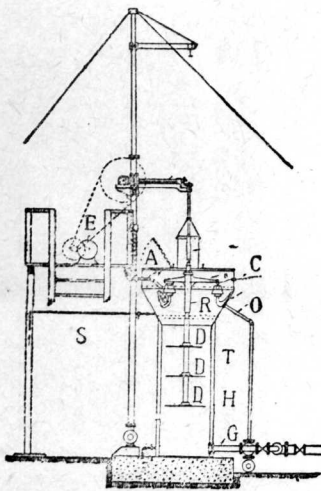
若通高壓交流電於油水乳化液中，則水之微粒子因靜電力而凝集為粗粒，故容易分離而沈降。第 17 圖 A 示未經電處理之原油中之水微粒子。B 示通電流後之初期狀態。C、D、E 為漸次接近末期之狀態。至 F 則為最終狀態。通電之後愈久，則水粒愈大。



第 17 圖

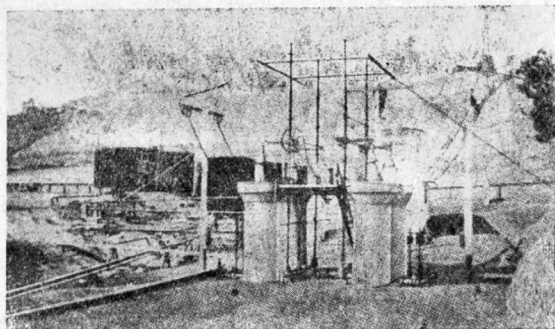
此法稱為柯特勒爾 (Cottrell) 氏方法，1911 年由柯特勒爾、史備特 (Speed) 及賴特 (Wright) 三氏獲得專利。此種之電脫水法，其裝置為圓筒形之機器，一端為電極，其他一

電極則在中央能旋轉之旋轉軸 (裝置有圓板) 上。此兩極存在於 5,000 ~ 13,000 v. (一般為 11,000 v.) 電壓之電道中。故在機器壁與旋轉軸圓板之間作成極強之電場。水粒若作鏈狀而排列之時，在此兩極之間隙能充分放電。第 18 圖示其內部構造。第 19 圖則其外觀也。



第 18 圖

圖中 T 為機器之主體，作二重壁之圓筒形，直徑三英尺，高八英尺，普通以 2~8 個為一組。此壁為陰極。上部中央有金屬製之輻構 (spider)，藉 C 而通電流，通過輻構裝置，有旋轉軸 R，藉 E 之電動機而徐徐旋轉。在此旋轉軸上有三個至五個之金屬製圓板 D，圓板之直徑



第 19 圖

須與機器本體之周壁間有適宜之間隙(電流間隙H)。機器上部覆有蓋,不令雨水降流其中,啓A蓋,即可以窺見其內部狀態。原油從F輸入器中,充滿至器之上部,通過兩極之間,水粒既增大之原油從G流出,入於油槽中,靜置之,則水粒愈粗大而沈降於器底。O為溢出管。原油藉通過S蒸氣管之蒸氣而增加至適當之溫度(50~80°C.)。電流間隙H一般為2~6英寸,圓板則一般用第十二號之示計鋼板,或用其他金屬板二三枚所合成者。

電脫水法多見用於加利福尼亞省及墨西哥灣沿岸地方。每一機器每日可以處理300~1,600桶之原油,使之脫水。但一般亦因原油性質,含水分狀態,及水量而大有差異。

4. 其他之脫水法 除上述之脫水法以外,實際上亦有用遠心分離法者。此又分為兩種。一為沙普勒斯式之離心分離器(Sharples' super-centrifuge)。一為都拉禾(De Laval)式之精油機(oil purifier)。兩者皆為旋轉極迅速之堅牢金屬圓筒。原油通過其中,因離心力之作用,水分趨向外外部,而石油則集於中心部,再藉適當之構造,可以使兩者相分離。此方法現在仍用之於原油或製油之脫水工事也。

此外尚有化學的方法，或溶解包裹水微粒子之薄膜，或加入能中和負有電荷之水粒之物質。前者之方法用醚或醚與二硫化碳之混合溶劑。後者之方法則用鹽酸或三氯化鐵等水溶液，亦有加黏土類、矽藻土及其他固形物於原油中，行濾過之方法者。

但在此等方法中，除離心分離法以外，皆不適用於原油之脫水。

第三節 蒸餾理論

1. 總說 原油本為各種碳化氫之複雜混合物。因沸點之差異，加以蒸餾，可以類別為種種之油類，則已如前述。蒸餾者，乃在蒸餾鍋中將原油加熱，先蒸發其蒸氣壓較大之成分，然後及於蒸氣壓較小之成分，由是所發生之石油蒸氣逐漸通過冷凝器而冷卻，再液化為油。故按此方法可以析出由大蒸氣壓至小蒸氣壓間之種種分餾油。

其次，再將製得之分餾油加以反覆蒸餾而精製之，分餾為更小區分之精製油，以供需要。

在蒸餾法中因沸點之差異，析出二種以上之分餾油之蒸餾謂之分餾 (fractional distillation)。將餾出油加以再次之蒸餾者謂之再餾。從原油或分餾油，使其所含之低沸點分餾油完全餾出，其他大部分則留置於鍋中之分餾法謂之抽餾 (topping)，其主要目的是在從特殊之原油析出汽油及燈油等。其殘存於釜中者則用作燃料油或原料油。

蒸餾在常壓之下舉行者謂之常壓蒸餾 (atmospheric distillation)。但在尋常氣壓之下高沸點分餾油之一部有分解之虞。故須在與真空相近之高度減壓之下行之。此時高沸點之分餾油可以在比較低溫度蒸餾而出。是謂之真空蒸餾 (vacuum distillation)。為防止高沸點分餾油之分解，尚有其他方法，即其蒸餾中將水蒸氣輸入於蒸餾釜中者。由是高沸點之分餾油可以在比較的低溫度蒸餾而出。是謂之水蒸氣蒸餾 (steam

distillation)。與真空蒸餾相反對，有加高壓行蒸餾者，此時石油之沸點上昇，起熱分解 (cracking) 作用，高沸點分餾油變為低沸點之分餾油；藉此方法可以從輕油或重油等高沸點分餾油製造汽油。此種蒸餾謂之熱分解蒸餾 (cracking distillation)，或單稱熱分解。

將原油或其他原料油裝入蒸餾釜中行蒸餾之後，取出其釜底之殘油，另裝入原油或原料油再行蒸餾之。此種不連續的蒸餾方法謂之單獨蒸餾 (batch distillation)，或稱不連續蒸餾 (discontinuous distillation)。反之若用特殊之裝置，一方面無間斷輸灌原油或原料油，一方面則常取出釜底之殘油，即行連續的蒸餾，是謂之連續蒸餾 (continuous distillation)。現今之原油蒸餾工業皆採用此種連續蒸餾法。至單獨蒸餾法則多用於小規模之原油蒸餾及一般分餾油之再餾。

上述蒸餾有種種之方式，故需要種種之特殊蒸餾裝置及設備，而此等裝置及設備亦各有特殊形式及構造。

原油之蒸餾及分餾油之再餾實為精製石油之最重要工程。多種製品之品位亦大體可由此蒸餾法決定之。然後用化學的方法或其他方法，即可以完成石油之精製。蒸餾之適當與否與其後之精製難易有重大之關係。本節僅論述一般蒸餾理論。至分解蒸餾則當讓之下節也。

2. 劃溫蒸餾(分餾)之理論

(A) 混合液之蒸氣壓 石油乃以揮發分不同之液狀碳化氫類為成分之混合物，若加蒸餾，即可以分割為若干類之分餾油。因在某一溫度，若某成分之蒸氣壓較氣壓為極大之時，即由沸騰而汽化。又若某成分之蒸氣壓較氣壓為小，則其汽化程度亦甚小。故可以分餾為種種之分餾油也。因溫度之上昇，石油成分之蒸氣壓遂漸變為與氣壓相等，故逐次沸騰。至關於蒸氣壓之物理學的說明，則為公知之事實，茲從略焉。

關於純化合物因溫度之變化而起之蒸氣壓變化，可按次之克拉齊

郎 (Clapeyron) 氏方程式求之。

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L}{(V - V_0)t} \dots\dots\dots (1)$$

式中之 p 示蒸氣壓， T 為溫度， L 為分子氣化熱， V 及 V_0 為蒸氣及流體之分子容積。

若考究混合液體之蒸氣壓當有下述之三例：即 (a) 完全混合之例，(b) 一部分混合之例，(c) 不相混合之例。

(a) 完全混合之液體 最簡單之例乃完全相混合之兩成分存在於混合液中者。此時不起何等之化合作用或分子會合作用。又兩成分之分子略相類似，而各成分之分壓等於：各純成分之蒸氣壓乘在混合液中該成分之摩爾 (mol) 率之積。混合液之全壓等於其成分之分壓之和。

今假定兩成分為 A 與 B。A 之蒸氣壓為 P ，混合液中之 A 之分壓為 p ，混合液中之 A 分子率為 x ，則成立下式之關係。

$$p = Px$$

同樣，假定 B 之蒸氣壓為 P' ，混合液中 B 之分壓為 p' ，亦成立下式之關係。

$$p' = P'(1-x)$$

此式名羅爾法則 (Raoult's law)，為一般所熟知者。凡屬石油之例，大體從此法則。

若當成分相混合之時，起化合或分子會合之作用，其結果發生容積變化，溫度變化等之現象，則不能成立上述法則。即在此時混合液之全壓較之依據上述法則之成分分壓之和，或為大，或為小。此因成分不同而有差異也。例如酒精與苯之混合液屬於前者。水與氯化氫，丙酮與三氯甲烷等之混合液則屬於後者。在前者具有可以表示最大蒸氣壓之成分混合率，此混合物沸點較其他任何成分者為低，故稱之為最低共沸混

合物。(參看第四章第一節第十三項)後者則具有最小蒸氣壓之成分率，特稱之為最高共沸混合物(azeotropic mixtures of maximum boiling point)。

關於石油之成分大體從羅爾法則，故生成上述之最低共沸混合物之傾向，在芳香族或環烷屬烴與烷屬烴類之混合物極微小，實際上可以忽視之也。至乙醇(酒精)、甲醇等醇類與石油之烴類相混合時，可作成最低共沸混合物。例如乙醇之沸點為 78.3°C ，苯之沸點為 80.2°C ，兩者之最低共沸混合物(乙醇重量 32.27% 與苯重量 67.73% 相混)沸點則為 68.24°C 。關於此等理論可參看第四章第一節第十三項。

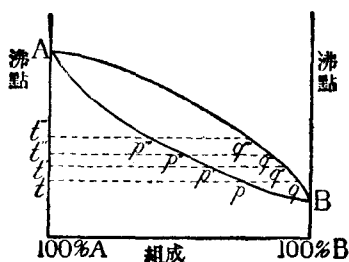
(b)一部分混合之液體 此時全蒸氣壓在同一溫度較任何成分之蒸氣壓為大。故此混合物之沸點較之任何成分者為低。

(c)互不相混合之液體 水與苯，水與石油等皆為互不相混合之液體，各成分皆有其固有之蒸氣壓。故雖混存於同一之容器中亦與該溫度相應而各發出其獨立的蒸氣壓。故兩混合液之蒸氣壓等於兩成分固有之蒸氣壓之和。混存液之沸點亦小於其各成分之沸點。若在輸入水蒸氣而行蒸餾之蒸氣蒸餾，該石油即在極低溫度而沸騰蒸餾而出。此即蒸氣蒸餾之原理。

(B)完全相混合之成分所作成之混合液之蒸餾 互不相化合亦不表示分子會合作用之成分能互相完全混合者，亦如石油之例。唯此時關於蒸餾有稍加考究之必要。

今假定有 A 與 B 兩成分。A 之沸點較 B 之沸點為低。今將此混合液加熱蒸餾之時，其所發生之蒸氣富於低沸點成分 B。如第 20 圖所示，縱軸表示 A 及 B 之沸點，橫軸表示其組成(此雖為摩爾%，但視作重量%亦可)。此時混合液之沸點與組成之變化如 $\widehat{A_p B}$ 曲線所表示。又由此混合所發生之蒸氣組成與溫度之關係則如 $\widehat{A_q B}$ 線所表示。今假定

在一點 p 之組成混合液，其沸點為 t 溫度，此時最初所生蒸氣與 q 相當，此明明富於 B 成分。其殘餘溶液缺乏低沸點成分，即較原有混合溶液之沸點為高。最後達至 p' 點，則在 t' 溫度沸騰，與之相平衡之蒸氣則以 q' 表示之。其所發生蒸氣繼續不斷流入冷凝器中，而液化為液體。若此種作業繼續不斷，則混合溶液之組成與沸點之關係，沿 \widehat{ApB} 曲線而向 A 進行，即可由曲線之上之 $p' p'' p''' \dots$ 等點表示之。又發生之蒸氣之組成與溫度之關係則由 \widehat{AqB} 曲線之上之 $q' q'' q''' \dots$ 諸點表示之。



第 20 圖

如上述，最後所殘存者雖富於 A 成分，但為量甚小。就於此例，若加以逆的考察，即將兩液之混合蒸氣加以劃溫的冷卻，最後所殘留之蒸氣富於低沸點之 B 成分。

由混合液 p 所發生之蒸氣 q ，如上所述，富於沸點低於 p 之分餾油 B。若將此 q 蒸氣液化，再行加熱蒸餾，則其最先發出之蒸氣更富於低沸點之分餾油。又或將蒸氣在適當之溫度使之行部分的液化時，則殘存於蒸氣之部分為富於極低沸點之成分。故反覆行蒸餾之後，高沸點成分與低沸點成分益相分離而相距甚遠也。

(C) 精餾 反覆蒸餾雖可以精細區劃高沸點與低沸點之成分。但作業時間因之延長，耗費亦大。故近年來一般採用精餾塔 (rectifier, fractionating tower)。此塔乃一極高之圓筒，內部設備有數段之棚，施以種種裝置，目的乃在使蒸氣與液體能容易相接觸；由蒸餾釜發出之蒸氣即被導至此塔底而上升塔內。當上昇途中，其一部分在各棚上冷凝為液體，滿溢之後，即向下流。由下部常有熱蒸氣流入，上昇塔之上部。停

貯於各棚之油液受熱，遂蒸發其中所含之低沸點分餾油。故在塔之各棚蒸餾與部分的冷卻並行。其結果略與反覆蒸餾相同。在塔之最上層之棚中所有油液極富於低沸點之成分。愈低段之棚中所貯油液則愈富於高沸點之成分。在精餾塔頂上發出之蒸氣則為最富於低沸點成分，流入冷凝器中之後，可以使之充分冷卻。

以上為石油之一般蒸餾（分餾）及精餾之理論大概。

3. 水蒸氣蒸餾之理論 當汽油行再蒸餾之時，藉間接水蒸氣及直接水蒸氣而加熱，並非直接用火以加熱也。此時之水蒸氣蒸餾之理論目的僅在緩和釜內汽油之加熱，及使其加熱獲得安全而已。至如重油分之高沸點分餾油之再餾及在原油蒸餾之末期，則有用火加熱者；但亦有直接輸送水蒸氣行蒸餾者。此時之水蒸氣蒸餾之目的乃欲在成分沸點以下之溫度行蒸餾，可以防止高沸點成分之分解，且促進其蒸餾。

此方法乃在蒸餾釜之油中，直接吹送過熱水蒸氣，可以促石油蒸氣之發生，然後在冷凝器中冷卻之，由是藉比重之差可以分割水與分餾油。至蒸餾溫度則視吹進之水蒸氣量而有變化。普通工業上，在不致起熱分解之最高溫度，施行蒸餾，可以節約應吹送之水蒸氣重量。

假定今有不互相溶解之 A, B 二液，其混合物之沸點為 t 溫度。在此溫度之兩液之蒸氣壓為 P_A, P_B 。又各在蒸氣狀態中之分子量為 M_A, M_B ，及由混合物化為蒸氣而餾出之 A 與 B 之重量為 W_A 與 W_B ，則成立次式之關係。

$$\frac{W_A}{W_B} = \frac{P_A M_A}{P_B M_B}$$

故已知在兩液混合物之沸點之蒸氣壓及兩液之分子量時，即可以知兩液之餾出率。

但在石油之蒸餾，則將蒸氣鍋中之高壓飽和水蒸氣導入蒸餾釜中，

減低其壓力至於與常壓相近，然後逐漸輸送。此時水與石油同時能多量存在於液體狀態中，不僅與能相混合之上式略有差異，且因水蒸氣之膨脹，溫度雖低降，但尚在過熱狀態中，即輸入於油中者為過熱狀態之水蒸氣也。今假定在 T 溫度輸過熱水蒸氣於石油中。在此溫度石油蒸氣壓為 P_B ，水蒸氣之蒸氣壓為 $760 - P_B$ ，因得下式所示之關係。但 W_A 為水蒸氣之重量。

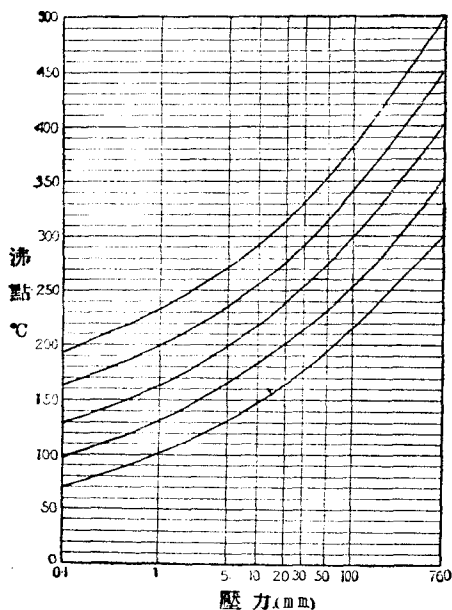
$$\frac{W_A}{W_B} = \frac{(760 - P_B) \times 18}{P_B M_B}$$

上式乃表示使用 T 溫度之過熱水蒸氣之水蒸氣蒸餾所餾出之水蒸氣重量與餾出油之理論的比率。但在實際上則使用更多量之水蒸氣。

當原油之蒸餾，從汽油部分餾出完了時起，因水蒸氣之輸入蒸餾釜中，進行蒸餾，水蒸氣量遂逐漸增加。又水蒸氣之使用量因原油之性質而有差別。普通對於餾出油為 25% 以下。但在不含低沸點分餾油之重原油之例，則有達 35% 者。

4. 真空蒸餾之理論 沸騰原係物質之蒸氣壓大於空氣氣壓時所起之現象。一切石油製品之蒸氣壓，若不適當增加其溫度，決不能達到與大氣壓相近之數值。故在普通蒸餾必須加熱至於極高之溫度。若大氣壓低減，則在低溫度可以起沸騰現象。真空蒸餾者，乃極度減少蒸餾鍋內部之壓力，至與真空相近，使石油在低溫度起沸騰現象之蒸餾也。故高沸點成分在比較的低溫度即可蒸餾，而防止其分解。因有此方法，故潤滑油之製造在近年益見改良矣。

關於代表的分餾油，因壓力之低減，沸點亦隨之低降之理論的曲線，據史丹斯奈達 (Steinschneider) 氏之研究，則如第 21 圖所示 (J. Inst. Pet. Tech., p. 520, 1925)。橫軸表示壓力 (mm.)，縱軸則表示沸點 ($^{\circ}\text{C}$.)。



第 21 圖

據上舉曲線，在大氣壓一氣壓之下，以 400°C . 而沸騰之某種石油，在 100 mm. 則以 300°C . 而沸騰，在 10 mm. 則以 255°C . 而沸騰。若達到高度真空之狀態，則稍減少其壓力，亦可以看出沸點之低降，甚為明顯。故知石油之真空蒸餾，若僅以較常壓稍低之氣壓，實不能使沸點有顯著之低降。在工業上之高度真空必須在 25 mm. 以下之真空也。

在某種重量極大之釜底殘油之蒸餾，據修爾慈 (Schulz) 氏之數字，則如次表所示：

釜底重質殘油之真空蒸餾

真空度 (絕對壓 mm.)	300°C . 之餾出量 (%)	初 餾 溫 度 ($^{\circ}\text{C}$.)
40	30	235
25	50	225
15	68	215
5	94	185

石油烴類，若沸點愈高，則愈容易因熱而分解。至其開始分解之溫度因烴類不同而有差別。一般視作在 $300 \sim 320^{\circ}\text{C}$. 之間，當無大誤。但潤滑油之蒸餾必須加熱至分解溫度以上，故分解程度甚激烈，須藉水蒸氣蒸餾方法以防止之。此時須使用極大量之水蒸氣，此在經濟上及作業

上皆極不利。但在高度真空行蒸餾時，則 cylinder 油一類之重油，在大氣壓之下，縱令以 500°C . 為沸點，但如第 21 圖之曲線所示，加以約 20 mm. 之壓力而蒸餾之，約在 320°C . 即可蒸餾而出，甚為便利也。

修爾慈氏之真空蒸餾裝置乃在 25 mm. 以下之減壓而蒸餾者。在蒸餾末期變為約 3~1.5 mm. 之高度真空。按此方法，則潤滑油之蒸餾可不致起熱分解現象。故分餾油之燃點與黏滯性同樣增高，色澤亦佳，在以後行化學的精製時亦較容易，且損失甚小，有時且無需用化學的精製也。

第四節 蒸餾裝置附屬裝置及作業

1. 總說 蒸餾之種類甚多，已如前節總說中所述。欲適當行此等蒸餾法，必須有適當之蒸餾裝置及適當之作業。

單獨蒸餾則使用單獨蒸餾鍋，此乃適用於小規模之原油蒸餾及分餾油或釜底殘油之再餾。連續蒸餾則使用連續蒸餾之裝置，此亦有種種之形式，大體適用於原油之蒸餾。又分解蒸餾亦藉特殊之裝置可以連續的行其蒸餾。此外水蒸氣蒸餾、真空蒸餾等或適用於單獨的蒸餾，或適用於連續的蒸餾，各有其獨特之裝置。

以蒸餾原油或原料油為主而加熱之蒸餾釜之部分，從來專使用大型之水平式圓筒釜，即所謂櫃鍋(tank still)。在今日雖亦見採用，但近年多傾向於管狀鍋(pipe still)，因此種器具乃由周圍加熱而能使原油或原料油迅速流進此長鐵管之中而增高其溫度；此多應用於抽餾、常壓蒸餾、真空蒸餾及分解蒸餾等。

又近來精餾塔亦極發達。由是可以充分收蒸餾之效果。在石油工業上，熱經濟本為最重要之事項。故關於熱之節省須特別注意。為減輕熱之損失計，切不可濫耗石油蒸氣、分餾油、釜底殘油等所有之熱量，而須

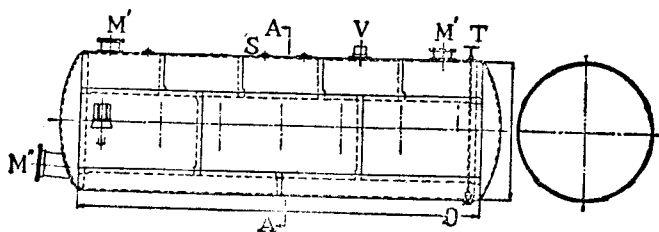
利用之以預熱原油或原料油。故普通有設備各種巧妙之熱交換器之必要。又最後為冷卻石油計，裝設有種種效率甚佳之冷凝器。

此外在特殊之蒸餾有特殊之裝置。近年來此項機器可謂日新月異，甚為發達。就中表示最神速之進步者厥為分解蒸餾裝置。普通分解鍋之加熱部皆屬多管式之管狀鍋，裝置於加熱爐中，由周圍加熱，以熱管中之油。其附屬機器如各種之反應塔、精餾塔（此等亦各有種種之特別名稱）等，甚為發達。關於分解時之壓力，例如克羅斯（Cross）氏式有達 45~70 kg. 者。又分解方式亦有液相分解與氣相分解之別，各有其獨特之裝置也。又近來有用二氧化矽觸媒之接觸分解法。

石油工業之前途與石油化學之進步同樣，有待於製油裝置之發達，特別如蒸餾裝置之發達，尚甚多也。

本節唯略述最普通之蒸餾裝置及其附屬裝置。關於分解裝置則詳述之於第七章中。

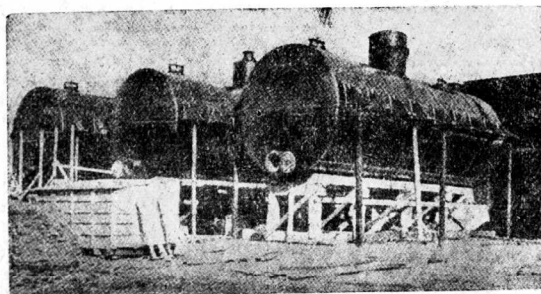
2. 圓筒鍋（櫃鍋） 圓筒鍋又稱櫃鍋（tank still），或稱殼鍋（shell still），為大形之圓筒。其中有豎形者，有水平式者。現今則多用水平式圓筒鍋。此鍋用鉚釘接合鋼板或用鎔接法接合鋼板製成之。底部受火熱最強，容易損壞，故須用整塊或至多二枚之鋼板製成之。接合縫數愈少愈佳，厚約 $\frac{1}{2}$ 英寸。第 22 圖左圖示其正面，右圖則示 A-A 之斷面圖也。



第 22 圖

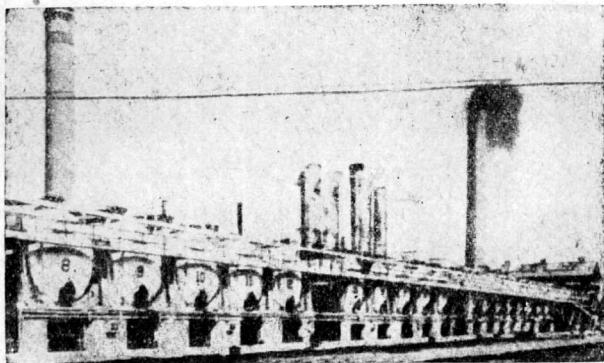
圖中之 T 爲煤渣塞，O 爲殘油之流出口，V 爲石油蒸氣之出口管 (vapor pipe)，M 爲孔道 (manhole)，S 爲水蒸氣輸送管之插入口，兩端爲鏡板，向外部凸出。若容量爲 600 桶，則直徑 12 英尺，長 36 英尺，V 之直徑 12 英寸，M' 之直徑 18 英寸，M'' 之直徑 24 英寸，O 之直徑 4 英寸，S 之直徑 2 英寸。

此圓筒鍋可安置於爐內。第 23 圖爲此種圓筒鍋之外觀及其在裝置準備中之狀況。



第 23 圖

第 24 圖則示多數圓筒鍋相排列之外觀。



第 24 圖

美國之水平式圓筒鍋之尺寸及容量如次表所示：

水平式圓筒鍋之尺寸

容 量 (桶=24 gal.)	全容量 (桶)	直 徑 (英尺)	長 (英尺)	蒸氣出口管 (直徑之英寸)	加 熱 面 (單獨蒸餾平方英尺)	加熱面(連續蒸 餾平方英尺)
180	214	8	24	8	183	274
350	416	10	30	10	294	440
615	725	12	36	12	428	643
1,000	1,150	14	42	14	588	880
1,200	1,416	15	45	15	675	1,010

一般鍋筒之長約當直徑之三倍為便。石油蒸氣出口管之直徑須能充分自由向冷凝器噴射，使石油蒸氣及水蒸氣（若為水蒸氣蒸餾之例）不受逆壓為宜。據種種之經驗，對於每小時每加侖之分餾油蒸氣出口管之面積，最少須在 0.17 平方英寸以上。

當行蒸餾時必須有能充分傳達熱之面積，是為加熱面。在連結蒸餾鍋之連續蒸餾，鍋之半周常受加熱作用。此時蒸餾速度頗大。例如就於每平方英尺之加熱面，每小時可得 2.5 加侖之分餾油。反之，在單獨蒸餾，底面之加熱，常較上述之例為小。因蒸餾之進行，油面低下至半圓周以下。此時有過熱分解之虞。一般加熱僅及於全周之三分之一。故其蒸餾速度較之連續蒸餾為遲。

水平式圓筒鍋若適用之於單獨蒸餾之時，其預計之原油蒸發面積為： $\frac{2}{3} \times$ 鍋之直徑 \times 鍋之長度。一般蒸發面積每一平方英尺，每一小時之餾出油量為 1.27 ~ 1.71 加侖（平均 1.50 加侖）。在連續蒸餾油常充滿鍋內之半分以上。故蒸發面積可視作：鍋之直徑 \times 鍋之長度。故蒸發面積每一平方英尺，每一小時之餾出油量亦較多，約為 2.5 ~ 3.3 加侖。

上述之數值一般因石油性質，作業方法及其他原因而有若干之差異，則固無俟論也。

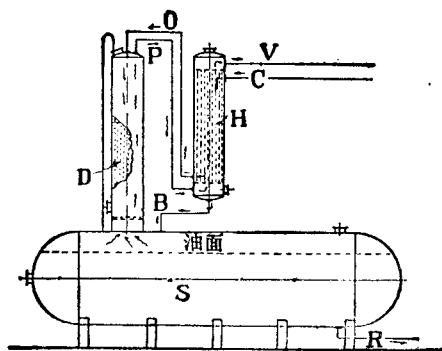
水平式圓筒鍋之加熱有併用火與水蒸氣者。此時在鍋底裝備有直接水蒸氣管，可以由是輸入水蒸氣。

此種圓筒鍋一般與分餾管 (dephlegmator)、熱交換器等相連結，再與冷凝器相連絡。若行單獨蒸餾，則藉熱交換器將已預熱之原油輸入蒸餾鍋中，再從下部加熱，經過冷凝器而餾出。此時常須測定油之比重，每達到適當之比重，即須暫停其餾出，而使其分別流入於不同之油槽中。普通按汽油、燈油、輕油等之順序而餾出。存留於鍋中者則為重油。此可移之於其他蒸餾鍋，加以單獨蒸餾。又遇必要時，可行真空蒸餾以製造各種之潤滑油。一般從燈油分餾而出之時起，輸送少量之水蒸氣於其中，以促其蒸餾之進行。迨至高沸點成分之餾出時，可愈增加其水蒸氣量。

圓筒鍋與蒸餾管、熱交換器及冷凝器之連絡狀況，可參看以下所舉種種蒸餾裝置之圖樣，不難明瞭也。

水蒸氣蒸餾鍋 水蒸氣蒸餾鍋 (steam still) 者，普通藉間接蒸氣與直接蒸氣而行蒸餾之蒸餾鍋也，故有間接蒸氣管與直接蒸氣管之設備。一般適用於汽油之再餾。有水平式圓筒鍋與豎形圓筒鍋之兩種。前者在大體上與前項所述者相同。此種蒸餾鍋不需用爐，又周圍可以保溫。第 25 圖即示水平式圓筒形之水蒸氣蒸餾鍋略圖，且解明蒸餾管及熱交換器之附屬狀況。

圖中，S 示蒸餾鍋，原料汽油即裝入此鍋中，然後輸送水蒸氣其中而行蒸餾。汽

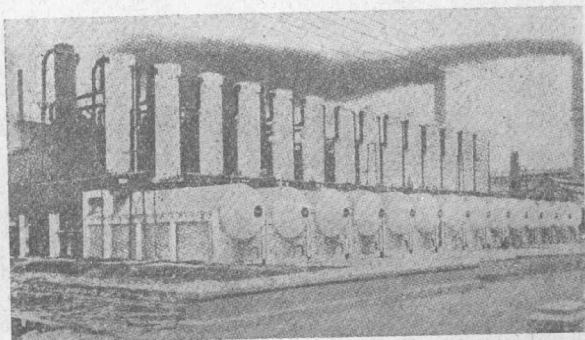


第 25 圖

油蒸氣如箭符所示，流入蒸餾管D之中。此時因種種之抵抗物（例如堆積有瓷磚之塔），當蒸氣上昇之期間中，比較高沸點之部分即凝縮而化為液體，再流入鍋中。即以行部分的冷縮及簡單的精餾為目的。既精餾之汽油蒸氣，經過P管，進入於H之熱交換器，對於由C管輸入之原料汽油加熱，再經過V管入於冷凝器中而冷卻。已預熱之原料汽油則藉熱交換器經過O管而流入蒸餾管D之上部，由是流入鍋中。

在熱交換器，汽油蒸氣之既液化者為沸點稍高之油液，由B管再流入於鍋中，R則為鍋底殘油之流出口。

第26圖乃上述蒸餾鍋多數相排列之外觀。

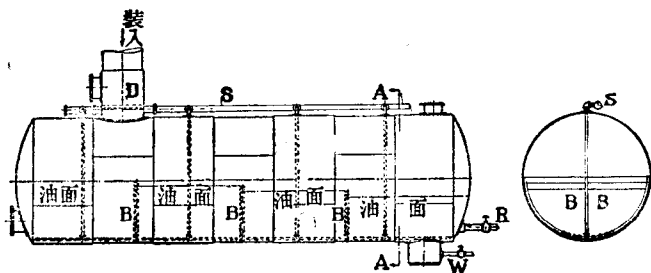


第26圖

近年行汽油之再餾者多不用如第25圖所示之蒸餾管(D)，而代以精餾效率更優良之精餾塔，可以採集各種沸點範圍不同之汽油。

以上所述，皆依據單獨蒸餾之說明也。

連續的水蒸氣蒸餾圓筒鍋 有使用水平式圓筒鍋一座，可以使汽油行連續的再餾者。此種鍋之構造藉堰板(baffle)區分為若干室，例如區分為四室。堰板之高度按順序而有變化。故從一方面繼續不斷輸入原料汽油，在他一方面繼續不斷溢於下部，其構造如第27圖所示，左邊示正面圖，右邊則示A—A之橫斷面。



第 27 圖

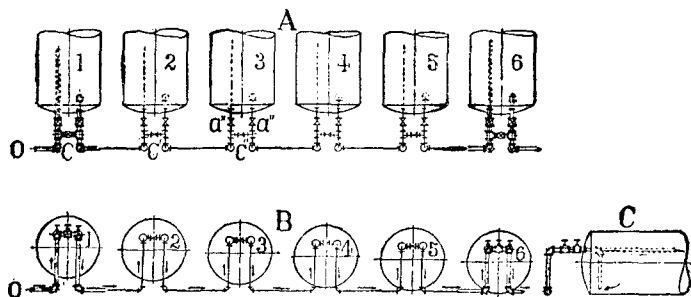
圖中之 B, B, B 堰板區分鍋之下部為四室，且堰板高度由左至右逐漸低減。故存在於各室中之原料汽油之液面在左邊者高於在右邊者。原料汽油從 D 之蒸餾管頂上輸入於左室中，滿溢之後，逐次流入右邊各室。S 為水蒸氣管，由是分歧之直接水蒸氣管則設製於各室之下部，水蒸氣可從之輸入。既蒸發之汽油蒸氣與水蒸氣上昇 D 塔，經過熱交換器而流入冷凝器，此與第 25 圖所示之例相同。R 則為鍋底殘油之流出口。又各堰板之底部開有小孔，冷凝水可由是向右方流出而總匯於 W 排水管。

3. 連續蒸餾鍋 此項蒸餾鍋乃適用於連續的蒸餾作業。一般用之以蒸餾原油。計有兩種：其一為連結前項所述之水平式圓筒鍋數個；其二則為管狀鍋。

(A) 連結水平式圓筒鍋之連續蒸餾鍋 此項複蒸餾鍋一般連結 5~12 個水平式圓筒鍋，按高低順序而建設者。從最高之第一鍋輸入原油後，按順序流入於其次之各鍋，至最後之鍋遂變為殘油而流出。各鍋各有獨立之焚口而加熱。又由第一鍋至第二鍋、第三鍋、…… 鍋內油溫亦益見增加。最後之鍋須加熱至較其他各鍋為最高之溫度。由各鍋所蒸發之石油蒸氣通入各別之冷凝器而冷卻。故在第一鍋所得分餾油之沸點最低。至最後右邊之鍋所得分餾油之沸點最高。

又在各鍋各設有蒸餾管而行精餾，且附設有熱交換器以收集石油蒸氣之熱量，而供之於原料油中。從最後鍋流出之鍋底殘油溫度最高，通過熱交換器，可以預熱原料油也。

第 28 圖乃示此種連續蒸餾鍋之略圖。A 為其平面圖（示鍋之半部）。B 為其正面圖。C 則為其側面圖（亦示鍋之半部）。



第 28 圖

原油從 O 管流入第一鍋而受蒸餾，其次入第二鍋受較高溫度之蒸餾，由是按順序在以下各鍋中受更高溫度之蒸餾。若在途中遇某一鍋發生障害時，則閉其活瓣而另開中間之活門（平時則緊閉者），直接送原油於相隔之鍋。例如第三鍋若發生障害時，則閉 $a'' a''$ 而開放 C'' ，則原油可以由第二鍋流入第四鍋。

蒸餾鍋中，原油之動向如圖中之箭符所示。

連續蒸餾鍋較之單獨蒸餾鍋為有利者有下述三點。

(a) 在單獨蒸餾，每行一回之蒸餾即須冷卻蒸餾鍋一次，然後再加熱，故耗費燃料甚多。至在連續鍋則在中間期無須冷卻，可以節約燃料。

(b) 在單獨蒸餾鍋，其因冷熱而起之膨脹及收縮作用較為激烈，故鍋容易破損。至連續鍋可無此弊，故保存期較久。

(c) 連續蒸餾鍋可以減縮一定量原油之蒸餾期間，故可以增加工

廠之能力。

(B)管狀鍋 管狀鍋 (pipe still) 乃近年來始見發達者，適用於原油之蒸餾、重質油之熱分解、抽餾等。又汽油之再餾亦使用此管狀鍋，皆為連續的作業也。

管狀鍋乃鐵管數十條互相聯絡而收集於加熱爐中。原油或原料油在此等既加熱之鐵管中，以急速度而流通，由是可以受適當溫度之加熱。既受加熱作用者為油蒸氣與液狀油之混合物，若導入之於適當溫度之室中，可以區分為蒸氣與油也。

管狀鍋之理論 在管狀鍋，原油乃在加熱鐵管中流通而受熱，故研究油之流速與加熱之關係為最重要之事項。

液體在管中流動，若流速甚小時，則以中心部之流速為最大，愈接近管壁則流速愈小，接近壁之部分液體靜止，其距中心之距離若相等，則流速亦相等。故知液體在管中乃取以多數之同心圓筒而相重合之狀態，或靜止，或流動也。此現象謂之流線型流 (stream-line flow)。若加壓力於液體，則流速愈增加，至最後則雖再增加壓力，亦不增加其流速矣。但超過此點，再加壓力，則流速忽再增大。唯此時之液體取亂流之狀態，是謂之亂流型流 (turbulent flow)。由流線型流轉變為亂流型流一點上之速度名曰臨界速度 (critical velocity)。在此速度以上，液體皆取亂流型之狀態。故液體在管中作渦狀而奔流。

在流線型流之例，加熱管中之液體外周部之圓筒，受平均溫度以上之加熱，起局部的過熱作用，油遂分解。但在第二之亂流型流之例，管壁之熱移向於油之全部，因之局部的過熱現象較少發生也。

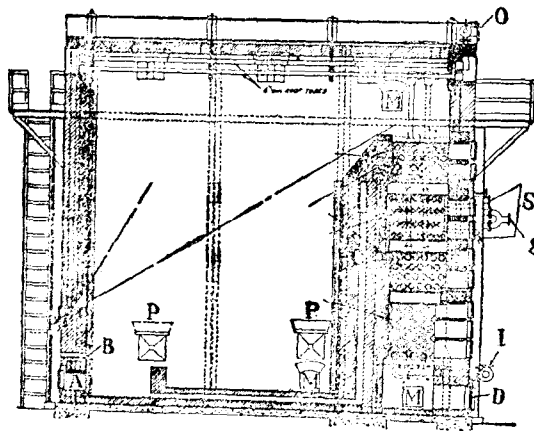
如上述，故管狀鍋之設計以能超過臨界速度發生亂流型流為原則。通過一定大小之管內，引起亂流型流之最小油量與重油黏滯性有關係。黏滯性小者較之大者，其最小油量較小。黏滯性小者，其最小油量與管

之大小無何等重大之關係。近來之管狀鍋皆設有熱交換器，原油可以由受預熱作用。故流入管狀鍋中之原油黏滯性可減小。結果以想像外之少量之油，能作成亂流型流也。

因原油在加熱管中進行，油溫益見上昇，且發生蒸氣。此種狀態之變化可以增加在管中流通之油之容積，同時亦增加其流速。例如管狀鍋入口處之流速為每分 150~180 英尺。但因條件不同，在出口處可以達到每分 50,000 英尺之流速。

關於管狀鍋之加熱，常利用熱之輻射、傳導及對流。藉輻射，既燃燒之燃料及灼熱之耐火物所生之熱線可以達至加熱面。又由燃燒生成物而生之熱可藉對流作用而利用之。由上述諸作用所受取之熱，藉管壁之傳導而供給於油中。輻射熱線作直線狀，其強度與距離之自乘作反比例。但輻射熱線閉鎖於爐中，故起反射作用。

現今之加熱爐之形式有三種：(1)輻射加熱式(radiant heat type)；(2)防護輻射加熱式(shielded radiant heat type)及(3)循環加熱式(recirculation type)。



第 29 圖

輻射加熱式為最普通者，專利用輻射熱向管狀鍋加熱之方式，例如羅斯達(Foster)式管狀鍋之加熱爐是也。其構造如第 29 圖所示。

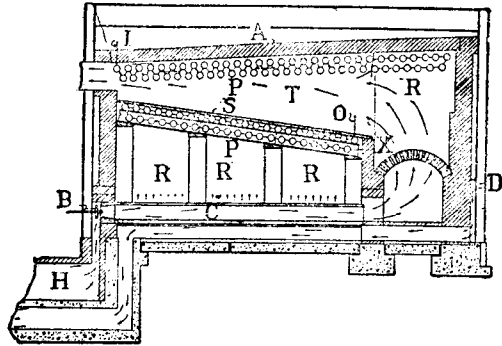
原料油由 I 注入，往復於多數之加熱管中而流向上方，更經過頂部之加熱管，由 O 流出。頂部之加熱管即藉輻

射熱而加熱。但在C之對流壁 (convection bank) 後面之加熱管,則藉由上部分行之燃燒熱氣而受熱,即藉對流作用而受熱也。又D為阻尼器 (damper)。M為孔道 (manhole)。P為視孔。S及S'為過熱蒸氣之出口及入口。A為燃燒用之空氣入口。B為焚口 (burner)。

又加熱管之外部包裹有鑄鐵製波狀環,以增大其加熱面積,防止油之局部的過熱,及防備鐵管之氧化。

防護輻射加熱爐乃利用輻射熱更為均等者,可以遮護最高溫之燃燒氣體。碳化矽 (carborundum) 爐即為其一種。此爐乃在碳化矽製之隧道中行燃燒,碳化矽壁因是灼熱,即藉其輻射熱以熱加熱管。第30圖即碳化矽爐之斷面圖也。

圖中C為碳化矽所製之隧道, B為煤氣或油之焚口,由是將燃料輸入C中而燃燒之。由



第 30 圖

此碳化矽隧道之壁向外部發放輻射熱, R R R 部為輻射熱部。在S絕緣壁之下方,設備有多數之加熱管,藉由下方送來之輻射熱而加熱,將原料油導入此等加熱管中,遂受熱而從O口流出。

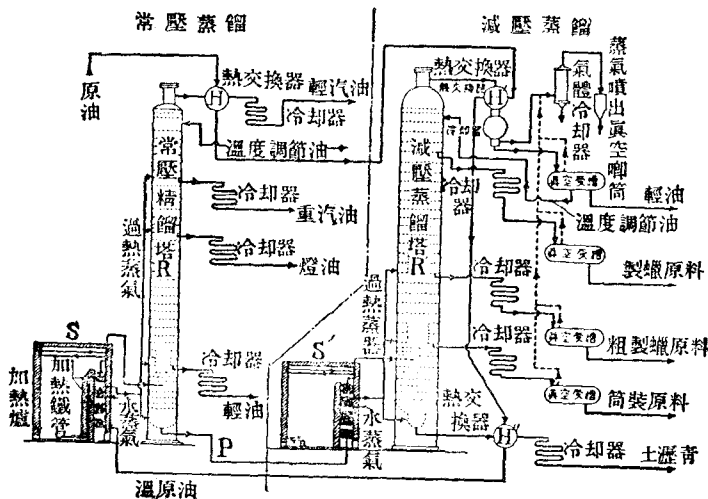
在碳化矽隧道中既燃燒之氣體經過拱門而流向上部。在扁平之拱形頂部,設備有多數加熱管,即藉此燃燒氣體而受熱。原料油由I輸入,則藉對流而受熱,再由X流入下面之加熱管,受碳化矽隧道之輻射熱而加熱,最後亦由O口流出。D為冷空氣之入口,空氣受熱之後而進入於吹風器 (blower) 及預熱器中。既預熱之熱風即從H輸入焚口。

碳化矽對於熱之抗力極強，且亦極容易透熱，因此碳化矽窯道內之溫度極高，燃燒良好，過剩之空氣量亦適宜不多，故可以藉輻射而起之平熱以熱加熱管。因過剩空氣量甚少，故加熱管亦不致多起氧化作用。結果熱之效率甚佳。

循環加熱式乃為防阻管之過熱計，使燃燒氣體循環及混合煙道氣體之一部，以減低燃燒氣體溫度之方法也。

管狀鍋之諸式 管狀鍋有種種之型式。最進步者即前述之霍斯達式管狀鍋(Foster pipe still)。

(a) **霍斯達式管狀鍋** 此蒸餾鍋之蒸餾系統圖如第 31 圖所示，由常壓蒸餾裝置與減壓蒸餾裝置之二組構成之。將原油先在常壓蒸餾裝置行常壓蒸餾，再將鍋底殘油在減壓裝置行減壓蒸餾，由是可以連續分別析出各種之分餾油。



第 31 圖

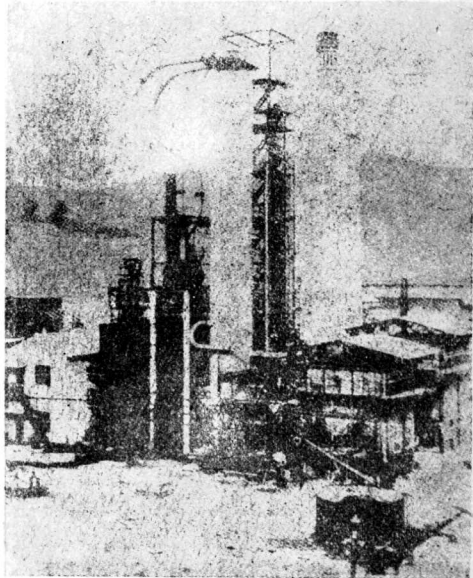
用唧筒輸送原油，經過 H 之汽油蒸氣熱交換器，H' 之輕油蒸氣熱

交換器，及 H'' 之鍋底殘油熱交換器，先受預熱作用，其次進入常壓管狀鍋 S 中（第 31 圖），充分加熱之後，流入常壓精餾塔（atmospheric tower） R 之底部，而上升至塔上部。此時高沸點成分先液化而流至塔之下部，低沸點分餾油則上昇。故在塔之中部可以採集數種之分餾油，即汽油、燈油、輕油等。其存留於鍋底之殘油則藉 P 管經過熱油唧筒，而進入於其次之減壓管狀鍋 S' ，再加熱，遂流入於減壓精餾塔（vacuum tower） R' 之中。此減壓精餾塔與蒸氣之注射式（jet）真空唧筒相連結，故其內部之壓力大減，一般氣壓約 50 mm.。常壓精餾塔之鍋底殘油即向此塔噴出，在減壓狀態中，受精餾作用，最輕之輕油蒸氣從頂上噴出，入於熱交換器 H' 之中，向原油供熱，經過冷卻器而入真空槽。在塔之途中可以採集種種之分餾油，即製蠟原料 cylinder 油（cylinder stock）等，殘留於底部者則為土瀝青（asphalt）。此分餾油經過 H'' 之熱交換器，向原油供熱，再經過冷卻器，以適當之溫度而排出。不論在任何精餾塔，若向油中輸過熱蒸氣，則輕質油再蒸發。

在精餾塔之頂部，為調節油蒸氣之溫度計，以汽油為調節油，作霧狀噴入即可。

第 32 圖乃日本石油公司下松製油所之霍斯達式管狀蒸餾也。

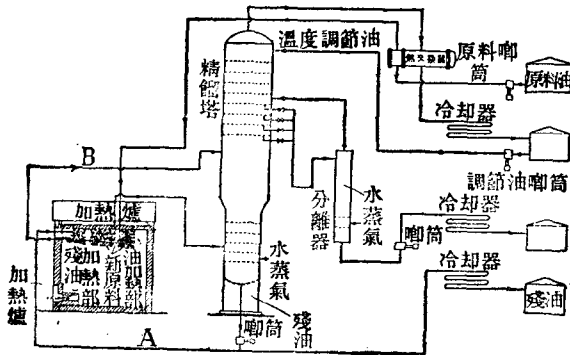
霍斯達式蒸餾裝置若與從來之圓筒鍋相比較，則(1)



第 32 圖

蒸餾原油量極大；(2)作業費用極節儉；(3)燃料極經濟；(4)發生之碳素量甚微，容易清理；(5)起熱分解之程度甚小，故分餾成績優良，一般無再分餾之必要，收油率甚大，品質亦佳；(6)加熱管內之油量甚小，故無因漏油而引起火災之危險。

(b)斯密士勒司里式管狀鍋 此種管狀鍋適用於汽油之連續的再蒸餾。汽油之再餾一般用水平式或豎式之圓筒鍋，即行單獨蒸餾，或用如第 27 圖所示水平式圓筒鍋之連續的蒸餾；但皆係藉間接及直接之水蒸氣而加熱蒸餾也。至斯密士勒司里 (Smith Leslie) 式乃使用直接用火之加熱爐之管狀鍋，便於連續的再餾汽油之裝置也。其蒸餾系統大體如第 33 圖所示。



第 33 圖

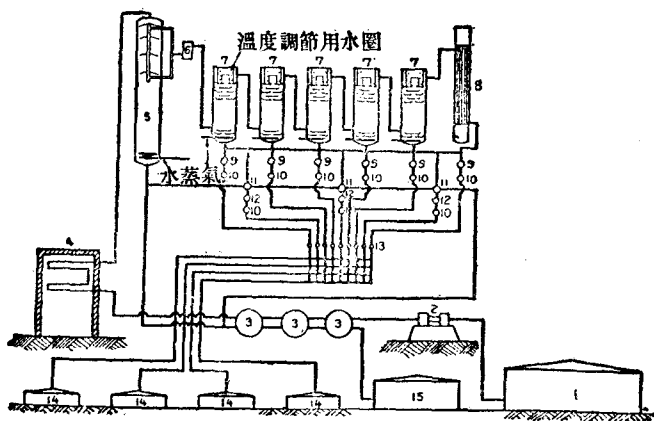
在圖中，原料油藉輸送唧筒送至熱交換器中，其次轉入在加熱爐中之管狀鍋內，受熱至於適當之溫度。加熱爐愈大愈佳，管則因輻射熱及對流熱而加熱，並防止原料油之過熱。又原料油之流速亦愈大愈佳。在管狀鍋中既適當加熱之油，轉入於精餾塔中，汽油即在此中受精餾作用。由下部而來之鍋底殘油之一部，藉 A 管送至加熱爐。其既再加熱者則由 B 管送入塔內，亦起加熱作用。又作業中所使用之唧筒中之排棄水蒸氣亦可

輸入鍋中，使發生水蒸氣蒸餾作用。又為調節上昇至塔頂部之汽油蒸氣溫度計，使汽油作霧狀噴出。藉此作用，既精製之汽油蒸氣經過熱交換器，將其所含熱量供與尚黏着於鍋壁之原料油，然後至冷凝器中而冷縮。

又在精餾塔之傍，設有分離器，充填有拉席希氏環（參看下面第五項），將停貯於精餾塔內之適當分餾油注入於分離器內，由其下部輸送水蒸氣，使之蒸餾。此時低沸點分餾油回復至上塔上，重質汽油則在其下部分離而出，藉唧筒送之至冷卻器中，然後輸進於重質油油槽中。在精餾塔下部之鍋底殘油一部分送入加熱爐中受熱，再流入精餾塔，則既如前述。其他一部則經過冷卻器輸進油槽中。

本式對於汽油之再餾能力甚大，燃料亦省，且可以節約修繕費及勞力，甚有利之裝置也。

(c) 杜藍波式抽餾器 此乃日本山口縣德山地方海軍燃料廠所創之管狀鍋(1920)，特稱之為 trumble topping plant，乃從原油或重油抽出其中所含輕質油之分餾器，重質油則殘留於器底，可以行連續的蒸餾之裝置也。其蒸餾系統圖如第 34 圖所示。



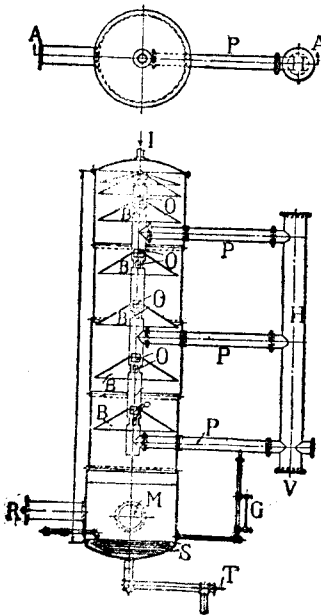
第 34 圖

圖中 1 之原油油槽中之油藉唧筒 2 導至熱交換器 3 之中，受預熱作用後，再進至管狀鍋 4 之中，受適當之熱後，即由蒸發塔 (evaporator) 5 之頂上噴出。蒸發塔為極高之圓筒，在其內部有數枚之笠狀堰板 (baffle)。既加熱之原油流布其上作薄層，故容易分離為蒸氣與液體兩者。又輸送水蒸氣於塔底，則積集於塔底之重油能蒸發其中所含少量之輕沸點分餾油。故重油由下部流出經過熱交換器 3 而進入於重油油槽 15 之中。輕質分餾油之蒸氣則在塔之中央部從蒸氣管分離而出，通過分離器 6，再通過蒸餾管 7。其次輸送水蒸氣於蒸餾管底，蒸發其中之輕質油。其停集於下底之油分則經過冷卻器 9，分水器 10 及視器 13 而進入於油槽 14 之中。最後從蒸餾管發出之蒸氣，在冷凝器 8 之中冷縮後，亦進入油槽中。若停貯於蒸餾管中之油需要再餾之時，則可導至

重汽鍋 (reboiler, 參看第七章第三項) 11, 藉殘油之熱而行蒸餾。

以上所述蒸發塔之構造，如第 35 圖所示。上圖為平面圖。下圖為 A—A 之切面圖。

在圖中受熱之原油從 I 注入在數段之笠狀堰板 B 之上，流布作薄層而下降。在此期間中發放輕質油之蒸氣。此蒸氣從 O 口流出，經過口徑十英寸之管 P，再轉入口徑十六英寸之管 H (vapor header)，而由 V 流出轉進蒸餾管中。又 R 為殘油之流出口，M 為孔道，S 為水蒸氣蛇管 (口徑四英寸)，穿有多數小孔 (孔徑 1.5 英寸)。T 為熱電偶 (thermocouple)。



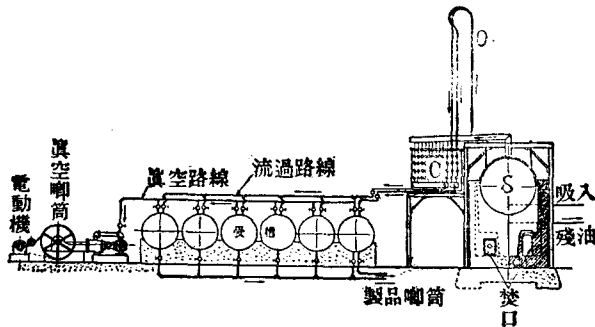
第 35 圖

G 爲示計玻璃板 (gage glass)。

又既改良之蒸發塔乃建設有同樣構造者兩座。通過第一蒸發塔之後，再通過第二塔也。

4. 真空蒸餾裝置 真空蒸餾之理論大概如本章第三節第四項所述。唯實際上所用真空蒸餾裝置種種不一，有修爾茲氏式、有赫克曼 (Heckman) 氏式、有霍斯達氏式等。最後之霍斯達氏式裝置則既如前述，乃連結常壓蒸餾與真空蒸餾之裝置也。

(A) 修爾茲式裝置 此種裝置如第 36 圖所示，其作業則屬單獨蒸餾也。



第 36 圖

圖中之 S 爲真空蒸餾鍋，乃水平式圓筒鍋，鏡板向內面凹曲，由電熱鎔鋅鐵板製成之。內部設有丁字形支柱，可以抵抗外壓。其上部無圓頂部 (dome)，設備有口徑十二英寸之蒸氣管十條，可以促進油蒸氣之奔入冷凝器 C。蒸餾鍋之尺寸爲直徑 2.74 米，長 9.15 米。

上述之十條蒸氣管與冷凝器之蛇管相連絡，但在途中向上部突起，作倒 U 字形之直立管 O (口徑四英寸)，向上直立突出之後，再下降與其他兩列之蛇管 (口徑六英寸) 相連絡。此種裝置可以從蒸氣管內特別分出輕質油之蒸氣，較之其他部分，能在高真空狀態中析出之也。

加熱於蒸餾鍋之爐內部，兩側各有一列之隧道狀燃燒室。在此室中燃燒重油或煤氣。燃燒性氣體一部分由上部之間隙流出，一部分則從燃燒室後面進入爐中，加熱於蒸餾鍋。火焰可以不直接觸及鍋底。

冷凝器則為平行蛇管式。一切皆由電熱鍍錫鐵板製成之，可以防備蒸氣之流出。

每一座蒸餾鍋須附設油槽五座或六座，皆為水平式者，直徑 2 米，長 4.9 米，由電熱鍍錫鐵板建造之。鏡板則向內面凹曲。鐵板上附有示計玻璃，內部則設有加強之支柱。此等油槽一面與一真空唧筒，其他一面則與冷卻管相連絡。

真空唧筒乃水平式三段真空式活塞唧筒，以五十馬力之電動機而運轉，每一晝夜有排出 54,000 立方英尺油量之能力。

此裝置適用於潤滑油之蒸餾，有下述之四利點：

(a) 分餾油不混入分解之油，故無再餾之必要。又品質優良，當化學的精製時，藥品之使用量甚少，是其長點。

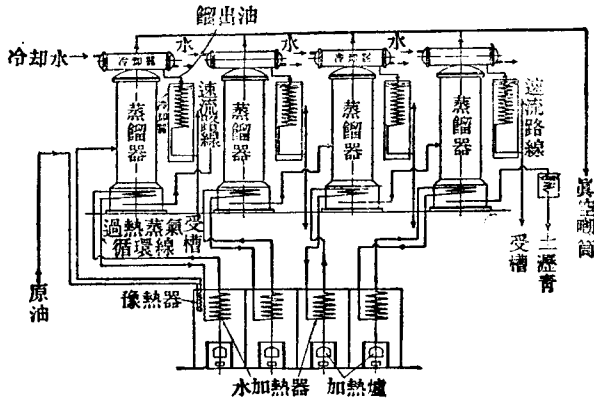
(b) 潤滑油之黏滯性大，燃點甚高。

(c) 製品之收得量甚多。

(d) 殘存於鍋底之土瀝青亦品質優良。

(B) 赫克曼式真空蒸餾裝置 此種裝置乃適用於從原油製取潤滑油。其作業為連續式。第 37 圖即示其蒸餾系統之大概。

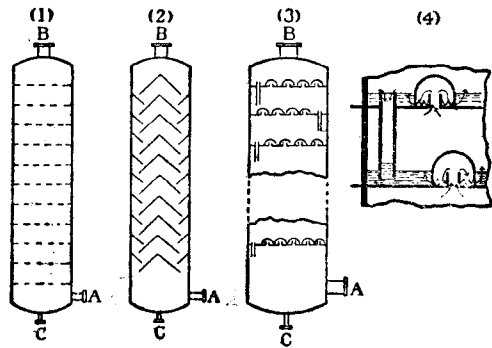
原油經過預熱器之後，進入於第一蒸餾鍋，受下底之間接過熱蒸氣而蒸餾其釜底殘油，入於第二蒸餾鍋中，受同樣之蒸餾。最後從蒸餾釜底流出土瀝青。各蒸餾釜皆有冷卻器。此冷卻器且各與真空唧筒相連結。餾出蒸氣則在冷卻器中受冷縮作用。各蒸餾釜之加熱溫度不同，最後一釜之溫度約 400°C 。真空唧筒為活塞式，絕對壓力在 $2\sim 5\text{ mm}$ 之間。本式乃使過熱蒸氣起循環作用而行蒸餾也。



第 37 圖

5. 精餾塔 精餾塔如本章第三節第二項中所述，為頗高之圓筒形塔。在塔中設多數之棚，並充填抵抗物。由蒸餾釜中發出之石油蒸氣即導入此塔中，使之上升，由是行部分的冷縮，既液化之分餾油，從各棚溢出而流於下部。且因受上升石油蒸氣之熱而蒸發各棚之輕質油分，同時石油蒸氣反起部分的冷縮液化作用，而流於下部，反覆蒸餾至數回之久，皆得同樣之結果。藉此方法，比較可以行精確的分餾作用。故知精餾塔乃藉其中之各棚行部分的蒸餾及凝縮也。欲使精餾為愈見有效，則所設之棚數愈多愈佳。

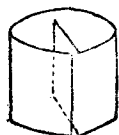
精餾塔中之棚之構造亦有種種。最簡單者，由穿多數小孔之鐵板構成之。但尚有其他種種之設計。第 38 圖略示其二三之例也。



第 38 圖

(1) 棚為有孔板，(2) 棚為笠狀板，(3) 棚形稍複雜，具有溢流管及螺旋帽(cap)，擴大之則如(4)所示。此式為最有效之構造。

除上述之外，有裝入特殊充填物之充填式精餾塔 (packed tower)。例如以相當之間隔堆積薄瓷磚。但此種構造常妨礙石油蒸氣之上升與



第 39 圖

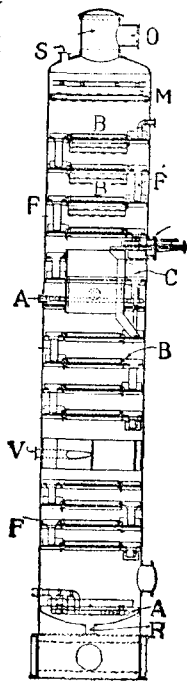
凝縮石油之下降兩者間之均衡。唯有抵抗最小之部分始有通過可能，是其缺點。故隨意裝入金屬製或瓷製之拉席希氏環 (Raschig ring) 反為有效。拉席希氏環之形狀如第 39 圖所示。

現今認為最有效者乃如第 38 圖之(3)所示之裝置。此時下方之石油蒸氣，有潛在棚中之凝縮油下面，而通過之作用。通稱為巴布爾塔 (Babble tower)。又構造複雜且極有效者則有霍斯達、惠拉兩氏塔 (Foster-Wheeler tower)，設備有霍斯達式管狀鍋，第 40 圖即示其內部之構造。

圖中之 B 為巴布爾皿 (Babble trays)，其作用與前述之螺旋帽相同。下為流溢管，油蒸氣在管狀鍋受熱後，由 V 進入塔而上昇，受精餾作用，再從 O 排出。停積於下釜底之殘油藉水蒸氣之作用，再蒸發輕質油分，而由 R 向外流出。C 則為採取分餾油之部分。此外 A' 為水蒸氣管。S 為安全栓接合部。M 為油霧捕集裝置 (mist extractor)。

6. 冷凝器 冷凝器 (condenser) 乃冷卻石油蒸氣，使之凝縮為油狀之裝置也。若蒸餾時使用水蒸氣，則須同時冷縮石油蒸氣與水蒸氣。

水蒸氣之物理的性質比較為一般所熟知。至於石油蒸氣不獨另具有不同的潛熱，且須藉種種之作業，在



第 40 圖

製油上之設計仍屬試驗的工作也。

關於石油蒸氣之冷縮 (condensation), 從石油蒸氣可奪取之熱量, 依下述各條件而決定, 即: (1) 油蒸氣之冷卻, (2) 油蒸氣之凝縮 (液化), (3) 在適當溫度冷卻餾出油之作業如何。第一項之油蒸氣之冷卻, 當其進入冷凝器中時, 一般具過熱之狀態者甚罕。當使用水蒸氣時, 對於其凝縮溫度以上之過熱, 須深加考慮。第二項之油蒸氣之凝縮 (液化) 為極不安定之作用。因其以潛熱為原因也。關於 (3) 之作業則比較可以作精確之決定。又其熱量則起因於可起冷卻作用之溫度及比熱。

又關於冷縮之問題, 在蒸餾途中若直接輸送水蒸氣, 則更為繁難。即因水蒸氣之加入, 油蒸氣溫度必低下而使水蒸氣冷縮。又水蒸氣之使用量因各工廠及油之性質而大有差別。在直接用火之鍋中蒸餾原油時, 若流出汽油, 則不使用水蒸氣。從燈油餾出之時起, 可輸少量之水蒸氣。從燈油、輕油餾出之時起, 則增大其輸送水蒸氣量。至石蠟分餾油流出之時, 則需要最大量之水蒸氣。一般作水蒸氣液所需要容量約當全餾出量之 $\frac{1}{4} \sim \frac{1}{2}$ 。故關於冷凝器設計, 須預備相當寬大冷卻面積。

在冷凝器中所用冷卻劑一般用水。此時須加考慮之條件為水量、水溫 (冷凝器之入口及出口) 及冷卻面積。

兩物質間之熱移動與兩者之溫度差異成正比例。關於此項, 乃就其平均溫度為考察。今假平均溫度差為 θ_m , 則成立次式之關係。

$$\theta_m = \frac{\theta_i - \theta_f}{\log_e \frac{\theta_i}{\theta_f}} = \frac{\theta_i - \theta_f}{2.3026 \log_{10} \frac{\theta_i}{\theta_f}}$$

θ_i 為兩流體間之最初溫度之差, θ_f 為兩流體間之最終溫度之差。

又既知藉冷凝器而不同之熱移動率, 則在理論上大體可以算出移動熱量、冷凝器之冷卻面積及用水量等。

冷凝器有浸水蛇管冷凝器(submerged coil condenser)、管狀冷凝器(shell and tube condenser)、注射冷凝器(jet-condenser)、空氣冷凝器(air condenser)等數種。

(a)浸水蛇管冷凝器 此乃在方形鐵槽中設備有鐵製蛇管，通水於鐵槽中以冷卻蛇管，石油蒸氣則流通蛇管中，使之冷縮。此種冷凝器又名匣式冷凝器(box condenser)，亦有兩種：一為連續蛇管式冷凝器(continuous coil condenser)，乃接續多數之鐵管為一條蛇管，其構造形式如第 41 圖所示，左圖為其正面圖，右圖為其側面圖。

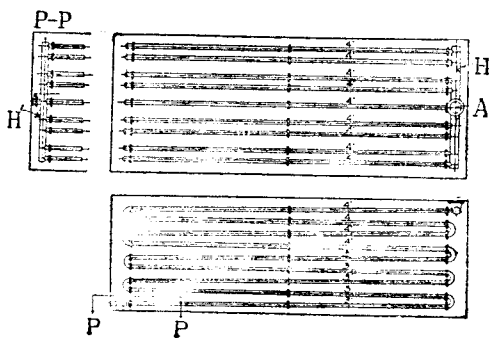


第 41 圖

圖中之 A 為油蒸氣之入口，在此入口附近，管口較大，漸深進，則漸小。如圖所示，最初之部分為口徑十二英寸之管，以下按

10, 8, 6, 4 英寸之順序而減小。此種方式之冷凝器最普通，亦最便利，但需要多量之水。

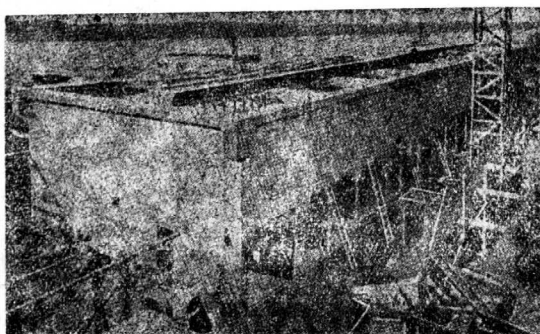
其二為平行蛇管式冷凝器(parallel coil condenser)，由一條基管分枝為多數之平行鐵管，最後再集結於一條之基管，其構造形式如第 42 圖所示。上圖為平面圖，下圖為正面圖，左邊上圖為 P—P 之斷面圖。圖中之 A 為油蒸氣之入口。H 為最初之基管，口徑為十英寸。H' 為最後之基管，口徑為六英寸。此方式較之前者不獨容易裝換鐵管，



第 42 圖

且能縮其全體為小形，是其便利之點。唯欲使石油蒸氣從基管平均分配於各分歧管，頗不容易。又若其中有一管閉塞，亦不易發現。

蛇管一般在鐵槽中浸水，但亦有浸於鐵筋混凝土之水槽中者，第 43 圖即其例也。



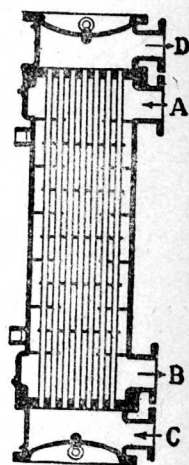
第 43 圖

(b)多管式冷凝器 此乃將多數之鐵管收入於一圓筒內之構造。第 44 圖即示直立式管狀冷凝器之一例。

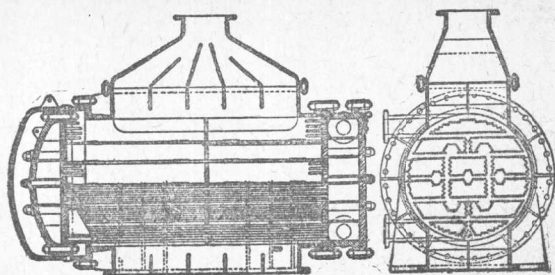
在圖中，石油蒸氣從 A 流入，冷縮為油之後，從 B 流出。至冷卻劑之水則由 C 輸入，上昇細管中而從 D 流出。

在多管式冷凝器之最重要條件是在使油蒸氣與冷水能充分相接觸，故管之通路愈多曲折愈為有效。在此種冷凝器中，以霍斯達惠拉冷凝器為最有效。故為一般所常用。霍斯達惠拉冷凝器為水平式，第 45 圖即示其縱斷面及橫斷面。

所有多管式冷凝器之利點是在其容積小，且無需多量之水，即能發生效果。但若遇停电等發生障礙，給水停止之時，冷凝器中之水溫急激增加，結果汽油之損失甚大，



第 44 圖



第 45 圖

且有引起火災之危險，是其缺點。故對於此等短處須預為之作預防準備也。

(c) 注射冷凝器 此乃將作冷卻劑之水直接向油蒸氣中噴射，適用於真空蒸餾或佛萊銘 (Fleming) 式分解蒸餾等。熱之移動極容易，是其長點。但因油與水之直接相觸，冷縮油常因水而起乳化作用，且欲將油冷卻至適當之溫度，需要多量之水，是其缺點。故當初期之設備費不充分之時，有多量冷水之時，或當真空蒸餾之時，則以使用此種冷凝器為有利。

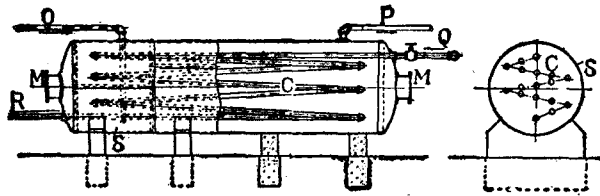
(d) 空氣冷凝器 此乃以空氣代替水為冷卻劑也。空氣較之水，為熱之不良導體。故較之使用水之時，需要極大之冷卻面積。又因氣候而受影響，溫度之調節亦甚困難，是其缺點。唯以空氣為冷卻劑，可以不需要何等之費用，則為其有利之點也。故對於高沸點分餾油之部分多用空氣凝器，使之冷縮，再回至蒸餾釜中。

7. 熱交換器 石油工業上所使用之熱交換器 (heat exchanger) 乃將高溫度之油蒸氣或油熱供給與低溫度油之裝置，即在前述之冷凝器，其應用水者改用須加熱之石油時之裝置也。用此種熱交換器可以防熱之損失及節約燃料。

熱交換器亦有種種形式。其主要者有蛇管式熱交換器 (shell and

coil heat exchanger)、二重管式熱交換器(double pipe heat exchanger)、多管式熱交換器(shell and tube heat exchanger)等。

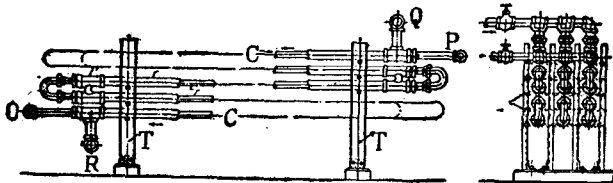
(a)蛇管式熱交換器 此項裝置之一般用途乃將釜底殘油之熱供給與原油也。在水平式圓筒之中，設置有鐵製之蛇管，殘油即通流其中，用以熱圓筒中之原油。第 46 圖即示此種熱交換器之構造。左邊為縱斷面圖。右邊為橫斷面圖。



第 46 圖

圖中之 S 為圓筒(shell)，由 O 口輸入原油，受熱之後，則從 P 流出。在圓筒內設備有蛇管 C。由 Q 灌輸熱殘油於蛇管中，而從 R 流出。在此種熱交換器熱之移動甚遲緩。此因接觸面對於容積之比甚小，且冷油(原油)之流速極小故也。在圓筒途中設有堰板以增原油之流速，甚有效。

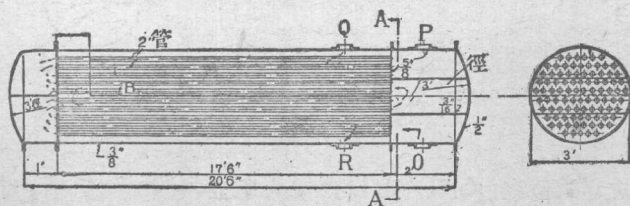
(b)二重管式熱交換器 此種熱交換器乃鑲嵌有大小兩種管之二重管，原油流通於內管中，在反對之方面則為外管，其中通過熱油。其構造如第 47 圖所示，左邊為正面圖，右邊為側面圖。



第 47 圖

由 Q 導入熱油，在外管內（即內管外）流通冷卻之後，由 R 流出。在反對方向，由 O 輸入原油，流通於內管 C 之中，受熱之後，由 P 流出，進入蒸餾釜中。T 為鐵製之支架。在本式熱交換器油之速度大於前者。故其熱之交換較前者為優良。普通內管口徑二英寸，外管三英寸，或內管三英寸，外管四英寸。

(c) 多管式熱交換器 此與多管式冷凝器有同樣之構造。第 48 圖乃示多管式鍋底油熱交換器之一例。左圖為縱斷面。右圖為 A—A 之橫斷面。



第 48 圖

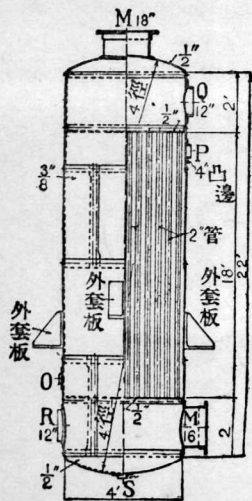
此熱交換器如圖中所示作圓筒形分為三室。左室又以堰板分為二室。右室以同樣方法分為三室。又中央室亦以堰板 B ($\frac{3}{16}$ 英寸) 區分為二室。但在一端能互相通。在此中央室中有多數之蒸汽管 (boiler)，口徑僅二英寸，並與左右二室相聯絡。釜底熱殘油由 Q 輸入，通過多管之周圍，再經過箭符所示之道路而由 R 流出。冷原油則由 O 輸入通過管中，在箭符所示之方向反覆往來，受釜底殘油之熱而加溫，終至由 P 口流出。本式裝置之一例即如上圖所示。

因附有堰板，故原油及釜底殘油之流通更多迂迴而延長其路徑。近年來之設計皆集中於此一點。故熱交換之作用日益有效。本式較之前述諸式雖屬比較的小型，但熱之移動優良，接觸面亦大，且當清理及修繕之時，並不繁難，是其優點。故現今之熱交換器有純限於多管式之概矣。

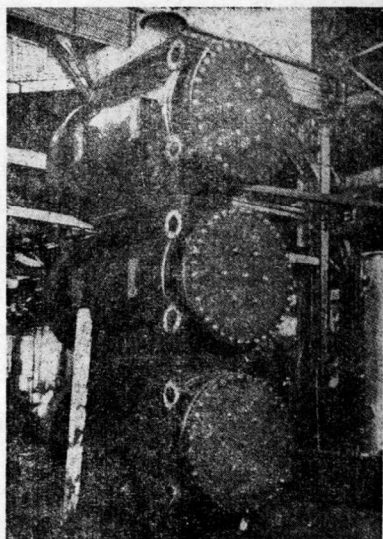
利用油蒸氣之熱之蒸氣熱交換器亦有種種之形式。但現今多採用多管式矣。第 49 圖即示其一例，乃應用於水蒸氣蒸餾釜之熱交換器也。圖之左邊為正面之外觀，右邊則示其斷面圖。

此項熱交換器如圖所示為直立圓筒體。O 為冷油之入口。P 為既加溫之油之出口。Q 為蒸氣之入口。R 為其出口。S 為凝縮器之流出口。現今所使用者內部構造更為複雜，故其結果亦更為有效。

第 50 圖示羅斯達惠拉式蒸氣熱交換器之外觀。



第 49 圖



第 50 圖

第五節 原油之蒸餾及分餾油之再餾

1. 原油之蒸餾概况 既脫水之原油輸入於水平式圓筒鍋 (tank still) 或連續蒸餾鍋中，加以蒸餾。若用水平式圓筒鍋 (參看前節第二項) 行單獨蒸餾之時，原油量約當全鍋容積之 $\frac{4}{5}$ ，由下方加熱，使之蒸

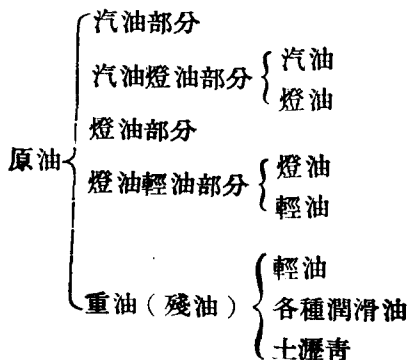
餾，即可。一般從汽油分餾完畢之時即開始輸送水蒸氣於其中。因蒸餾之進行高沸點之分餾油餾出愈多，則輸送之水蒸氣量亦愈增加。當蒸餾完結時，殘留於釜底之重油通過冷卻槽而冷卻，再通過熱交換器亦受冷卻作用，最後流入於貯油槽中。其次重新加入原油，開始第二次之蒸餾。

若為多量之原油蒸餾，則使用連結多數水平式圓筒鍋之連續蒸餾鍋（參看前節第三項），舉行連續蒸餾。最後由釜底析出之重油通過熱交換器，供熱與原油之後，流入於油槽中。又近年多使用管狀鍋以蒸餾原油。杜蘭波式抽餾器及霍斯達式管狀鍋（參看前節第三項）等即屬其中之主要的裝置也。

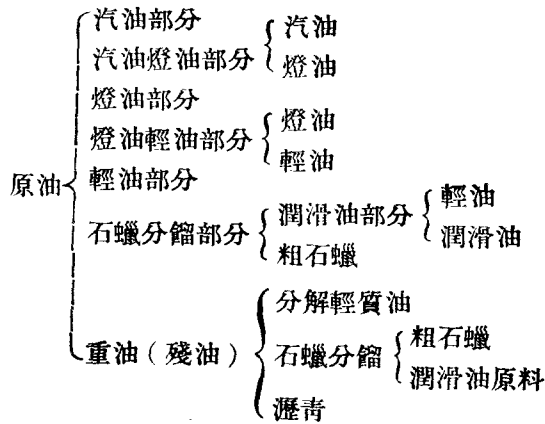
2. 原油之分餾 分餾原油可以得如何種類之分餾油，完全視原油性質及所需製品而各不相同。使用霍斯達式管狀鍋之蒸餾裝置單由一回之蒸餾即可以得各種之分餾油。此等分餾油無需一一加以再蒸餾。至若使用圓筒鍋，則不論其為單獨蒸餾或連續蒸餾，對於各分餾油，多數須加再餾。

今就於使用圓筒鍋而行單獨蒸餾之例，示其分餾法之大要，則如次表所示。

(A) 土瀝青基原油



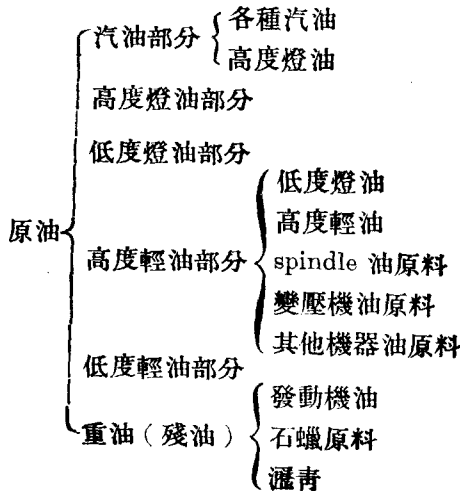
(B) 石蠟基原油

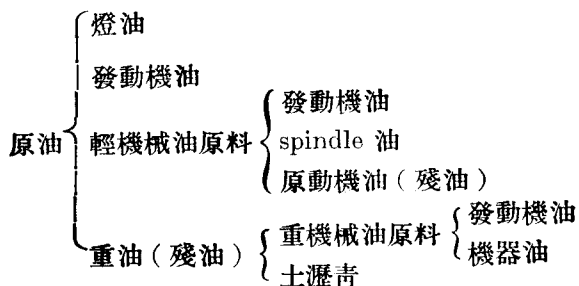
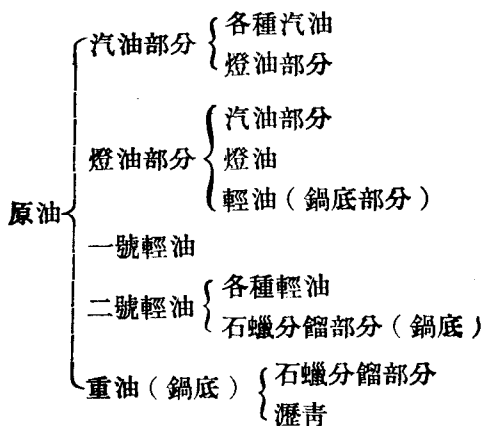


上舉之分餾法僅示其大體。本來因原油之性質，所需之製品種類，工廠之習慣等之差異而各有其最適應之分餾法也。

今試就日本所產原油為例，表示其分餾油類如下：

(A) 由利原油[混合基原油(29° Bé.)]



(B) 豐川原油 (土瀝青基原油)(C) 西山、東山、大面原油 (石蠟基原油)

原油之分餾非必須限於上述之分餾法。上舉 A, B, C 三例均為分餾法中之一例而已。又由此等分餾油至所需之製品之間，若有必要時，仍可以反覆加以再餾。此外尚可加以硫酸洗滌，鹼類洗滌及其他必要的精製法。

3. 分餾油之再餾 汽油之再蒸餾，一般使用單獨水蒸氣蒸餾圓筒鍋，連續水蒸氣蒸餾圓筒鍋，特殊管狀鍋，例如斯密士勒司里氏式管狀鍋等，由是可以分餾沸點範圍不同之數種汽油。不論何種之蒸餾鍋，皆

附屬有精餾塔。

燈油可以立即加以化學的洗滌，或行再分餾之後，始加以洗滌。至其再餾則與原油或汽油之再餾相同。

重油、機械油原料等高沸點分餾油之再蒸餾則使用單獨圓筒鍋，輸送水蒸氣而蒸餾之，或使用真空蒸餾鍋亦可。當機械油原料之水蒸氣蒸餾時，需要多量之水蒸氣，對於餾出油之比約為 50~60%；有時且需要更多量。故一般以使用真空蒸餾較為有利也。

第七章 石油之分解蒸餾

1. 總說 在石油化學尚未十分發達以前，既知石油有因熱而起分解之現象。當 1792 年時代，在英國已有從石油製造燈用油之討論。其後關於此問題，有道爾頓(Dalton)、法拉第(Faraday)、柏特羅(Berthelot)、西里曼(Sillman)等學者之研究。紐傑西(New Jersey)之某製油廠，當蒸餾重油之時，曾以偶然之原因，由熱分解作用製得多量之燈油。阿特偉(Atweed)氏發明在常壓之下行分解蒸餾，能增加燈油之收量，因而獲得美國之特許專利。1865 年，楊格(Young)氏為增高蒸餾溫度計，特增加壓力以行分解蒸餾，亦獲得英國之特許專利。其後至 1886 年，邊頓(Benton)氏將原料油通入裝置於爐中之鐵管中，加以 370~538°C. 及 500 磅之壓力，施行分解蒸餾，效果甚大，亦獲得美國之特許專利。以上兩種特許專利之分解蒸餾法，乃在石油蒸氣未進入冷凝器以前，除去其壓力。但 1890 年杜瓦(Dewar)及勒德笏(Redwood)兩氏之美國特許專利蒸餾法，則在加壓之下行蒸餾及冷縮作用者也。

在現代汽油之需要日益增加，僅採取天然原油中所含之汽油，無論如何不足以供一般之要求。故近來由重質油之分解蒸餾(熱分解)以製造汽油之研究及特許，盛極一時。吾人常接得此類之紀錄及報告也。就中在工業上足稱最成功之方法厥為巴棠(W. M. Burton)氏之方法，為美孚油公司所採用，業已工業化之蒸餾法也。其實此項方法並非何等特別新異之蒸餾法，在巴棠氏以前已有多人提出討論者。故當其請求特許專利之時，有人加以非議。唯在實際上使用此種分解蒸餾法在工業生產上獲得實在之效果者，則應歸功於巴棠氏也。

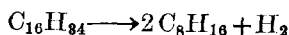
巴棠氏之最初方法乃使用水平式之圓筒鍋裝原油於其中，每一平

方厘米加五仟克(kg.)之高壓以行分解蒸餾。但其後尚有種種之改良的裝置。故在巴棠氏方法以外尚多其他種種之方法及裝置陸續出現，而獲得專利之特許。但輓近作石油之分解蒸餾之先進者有達布斯 (Dubbs) 氏法及克洛斯 (Cross) 氏法。此等方法乃不用從來所慣用之圓筒式分解鍋，而代之以具有加熱管之管狀鍋，並加以高壓。近來之分解蒸餾裝置幾完全更換管狀鍋矣。故自達布斯與克洛斯兩氏之方法以下，尚多類似之形式及方法，即其附屬的諸般設備及裝置亦日見改良發達，至今日，不僅應用之於重油之分解蒸餾，即輕油、燈油等之分解蒸餾亦多採用此種方法與裝置矣。因今日航空事業與汽車之發達，汽油之需要日益增加，故唯有藉此種分解蒸餾以製造所需之汽油而已。特別在最近，除從來之原料油之液相分解法之外，在工業上亦既完成所謂氣相分解法。即就於氣相油施以熱分解，可以製取汽油。由此氣相分解法所製得之汽油可使用於高壓縮比之內燃機關 (antiknocking) 性之高度汽油也。故藉石油之分解蒸餾，可以製取沸點更低之分餾油，以汽油為主。此項作業在現今之石油工業上實佔有重要之部分。

2. 石油之分解蒸餾理論 石油之分解蒸餾之目的，乃就於比較的重質油，施行熱分解，以製取多量之液狀輕質油 (即汽油) 也。其主要的化學反應之本態不外由高分子量之烴類之熱分解而變為低分子量之烴類之意義。若加以更詳細的考察，則在分解蒸餾之作業間，不僅起上述之分解作用，並且發生種種之化合及分子內轉換等作用，至為複雜。

關於烴屬烴類之分解蒸餾之機構，據哈巴氏 (總合初期諸研究者之業績之人) 之意見，則烴屬烴類可以分解為分子量更小之烴屬烴類與烯屬烴類兩者。若分解溫度有如石油氣體之生成，溫度極高，例如 $600 \sim 800^{\circ}\text{C}$. 之時，則烴屬烴之分子甚小，烯屬烴之分子甚大。若溫度低於上述溫度之時，則兩者之分子大小約略相等。藉分解蒸餾而製造汽油

之際之主要反應則屬於後者。此外尚發生不飽和生成物之聚合及氫素之分離等作用。此說大體與近年之多數研究相一致。例如關於十六烷 ($C_{16}H_{34}$) 之熱分解有哥特 (Gault) 與赫塞爾 (Hessel) 兩氏之研究 (Ann. Chim., Vol. 11, 319, 1924)。據兩氏之研究, 則在 $470^{\circ}C$. 以下不起分解作用。在此溫度, 十六烷分解為分子約略相等之烷屬烴與烯屬烴。若在更高之溫度, 則分解為分子數頗小之烷屬烴。在 $470^{\circ}C$. 生成少量之氫素。至 $540^{\circ}C$. 則氫素益見增加。下式即示明由烷屬烴分子可以生成二分子之烯屬烴與一分子之氫素。



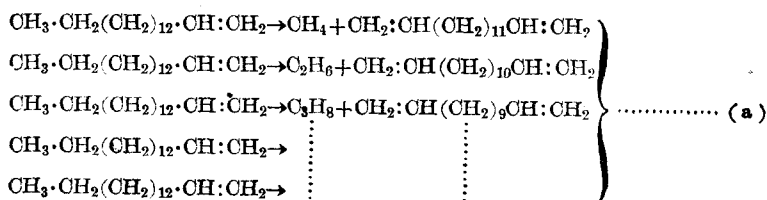
又上舉諸學者且謂烯屬烴最少有一部分, 當熱分解反應之際, 變為閉鏈式之環烷屬烴。

不獨烷屬烴類, 即一般之烴類, 分子量愈大則愈容易分解也。

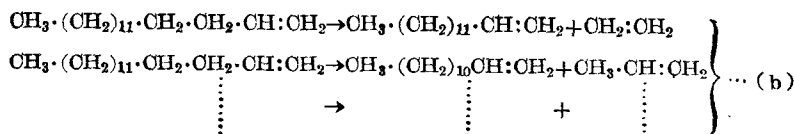
關於環烷屬烴之熱分解, 從來之研究僅限於比較的低沸點成分之分解, 此固不得已之事也。當熱分解之際, 一般推定環戊烷當變化為更安定之環己烷, 環己烷又藉減氫作用而生成苯或其同族體, 或破壞其環而變為烯屬烴或烷屬烴。又當熱分解之際, 壓力若甚高, 則藉減氫而生成多量之芳香族烴類。在常壓之下環最容易破壞。此則為多數學者所承認者。環烷屬烴其分子量之大者, 關於熱分解尚無所知。此等烴類當係燈油及燈油以上之高沸點分餾油之主要成分。故在此方面之研究實至重要。其具有長側鏈之環己烷或環戊烷, 在熱分解之溫度下, 其長側鏈分解而變為高分子量之烯屬烴, 其環核仍然存在, 且具有飽和之短側鏈, 此亦為一般之推定。又二環式或多環式之成分亦似因熱分解而分離, 變為單環式之環烷屬烴類。分解汽油較之直接餾出之汽油比重稍高者, 即因其成分中含有比較多量之環烷屬, 芳香族及烯屬等烴類。若根據上述之推定, 則分解汽油之有此性質, 實屬可能。由分解蒸餾而生成之芳香

族烴類以苯及甲苯爲主。此等烴類在普通之熱分解溫度，爲極安定之化合物。但分子量若愈增加，則其安定度愈減小。此族化合物在 500°C，仍屬相當安定。故當分解蒸餾之際，藉原料油中之芳香族烴之分解，似無生成苯之可能。

關於烯屬烴類之生成，如上所述，似起因於烷屬烴類之分解及環烷屬烴類之環之破壞。烯屬烴既發現於分解油中則爲既明瞭之事實。至烯屬烴類當熱分解之時起如何之變化，則論爭尙多。例如當十六烷之氣相分解時，若溫度較低，則所生成之氣體大部分爲飽和之氣體。此爲哥特 (Gault) 與阿齊贊 (Altchidjan) 兩氏之研究，當以下述之方法說明之。即十六烷之分子分離爲：在與二重結合相反對一端生成小分子量飽和物，而遺留二烯屬之烴類也。



又因溫度之上升，在氣體中發見有不飽和化合物及氫素。此則可以次述之化學變化說明之。即與上述者相反對之一端有小分子量不飽和化合物之分離，而本身則變爲烯屬烴而存留也。



總之，烯屬烴之長鏈在比較的低溫度之時，從其一端失去小分子量之飽和化合物。若在比較的高溫度之時，則在反對之一端失去小分子量之不飽和化合物。故其母體或作二烯屬烴類，或作烯屬烴類而存留。

蒸餾時使用壓力之主要理由。又壓力常促進因容積減少而起之化學反應。例如由烯屬烴類至複烯屬烴類之聚合，添加氫素作用，及由乙炔至苯之合成等化學作用常因壓力而較容易進行也。

藉高壓氫素之存在而行熱分解之柏吉斯 (Bergius) 氏之方法，使用壓力之效果尤為顯著。無觸媒之時，其效果雖不明顯。但若有適當的添加氫素之觸媒，則熱分解與氫素之添加反應同樣極為明顯。結果增加分解油之收量，且其品質亦甚優秀也。此現象乃起因於不飽和烴類之聚合作用，並且可防止其分解為焦煤之傾向也。

當熱分解時，因時間之延長可以增加低沸點物質之生成量。此為當然之事實。在輕油、循環油及釜底重油之分解蒸餾，勒司里與樸霍夫 (Potthoff) 兩氏所示汽油收量與時間（五小時以內）之關係曲線大體等於直線。故承認熱分解反應可以一次式表示之。時間對於分解反應之進行有重大的影響，此可由現代工業上所使用之分解蒸餾法，皆將原料油加熱至分解溫度以後，即導入保溫室，在此室內雖不見何等之加熱，但熱分解仍急激進展一事證明之也。

分解溫度與原料油之分解蒸餾有重要之關係，亦甚明瞭。普通參考其他條件，以 $430 \sim 500^{\circ}\text{C}$. 為最適宜之溫度。既生成之汽油之化學的性質與分解溫度之關係，則頗重要。例如分解汽油之不飽和成分量隨分解溫度之上昇而增加。二烯屬烴之量亦因過度之高溫而增加，但有一定之限度。

溫度上昇及於分解速度之影響，曾經諸家之研究，勒司里及樸霍夫 兩氏之研究，反應速度因溫度每增加 12°C . 即增加一倍。

當熱分解之際，分解裝置之材料亦似有多少之接觸作用。故某種分解蒸餾法有專使用此類特殊觸媒者。（以能營明顯之接觸作用之材料為主）藉此方法則分解更為容易。由是可以生成優良之高辛烷值之汽油。

其主要之觸媒爲酸性白土或活性白土，又或以類似的人工矽酸鋁爲主體，在約 420~500°C.，輸送原料油之蒸氣，使其起熱分解。

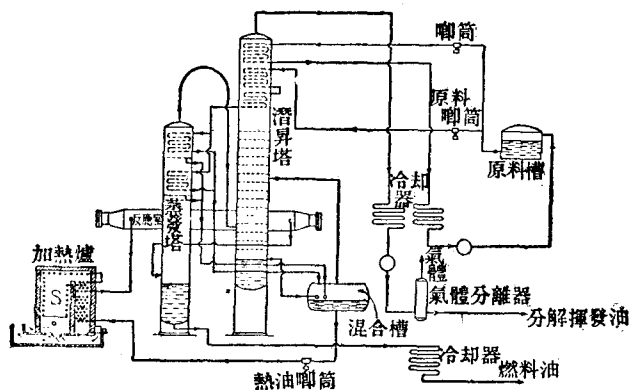
未經精製之分解汽油，除含有烷屬、環烷屬及香芳族等烴類之外，尚含多量之烯屬、二烯屬等不飽和烴類。故將此種汽油在高壓之下加熱時，其性狀發生若干之變化。例如由氣相分解法所生成之汽油，在 68 氣壓之下，加熱至 300°C.，經六小時之久，以後則減少其中之不飽和烴而增加環烷屬烴及汽油分。同時增加其熱效率壓縮比 (antiknocking) 之性質。

3. 近代分解蒸餾之諸式 現今一般所採用之分解蒸餾方式屬於液相分解式者，有克羅斯氏、達布斯 (Dubbs) 氏、增慶士 (Jenkins) 氏、霍模士曼梨 (Holmes-Manley) 兩氏等之方法及槽管法 (tank and tube)。屬於氣相分解式者有德富羅勒 (De Flores) 氏及李蒙 (Leamon) 氏等之法及迴轉式 (Gyro) 法。又或使用特殊觸媒，在高壓氫中行高溫度之加熱分解，同時使之進行加氫之反應，即可以製取多量之分解油，且品質優良。此爲柏吉斯氏所創始，因無其他適當之名稱，一般即稱之爲高壓加氫分解法 (hydrogenation)。

今試就最主要之分解蒸餾而記述之。

(a) 克羅斯式分解蒸餾法 此爲 1920 年始在美國工業化之分解蒸餾法。此法較之其他分解蒸餾法須使用極高度之壓力，行熱分解，即一般使用 45~70 kg. 之高壓。故常以輕油及燈油爲原料油。本式之全裝置大略如第 51 圖所示。

圖中之 S 爲管狀鍋，設置於加熱爐中。此加熱管則藉輻射熱而加熱。近年多採用碳化矽爐者。原料油在加熱管中通過，加熱至適當之溫度時，即向反應室 (reaction chamber) 噴出。反應室以極堅牢之實鍛 (solid forge) 鋼構成之，橫臥於水平之位置，亦有稍作傾斜之位置者。



第 51 圖

今試舉其一例之大小，性能如次。即內徑 3 英尺，長 42 英尺，壁厚 3 英寸，破壞壓力 640 kg.，重量約二十七噸。在反應室中起主要之熱分解作用，其次減小其壓力而進入蒸發塔。此塔直徑 6 英尺，高 40 英尺，鐵板之厚約半英寸。一部分凝縮貯集於底部，經過冷卻器，受冷卻之後，變為燃料油而流入油槽中。在蒸發塔之上部，設有調節溫度之蛇管，原料油流通其中，可以調節油蒸氣之溫度。此油蒸氣，其後進入於巴布爾塔中，上昇各棚之上。巴布爾塔直徑 7 呎 5 吋，高 60 呎 9 吋，油蒸氣之一部分凝縮停集於下部，轉入混合槽中，而與曾通過蒸發塔上部之原料油相混合。此混合油再由熱油唧筒送入於管狀鍋中。

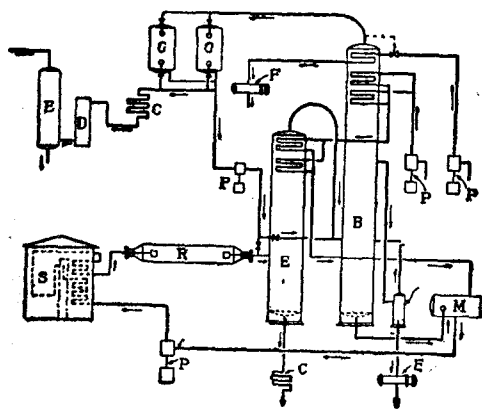
上昇至巴布爾塔之油蒸氣，受流通有原料油之調節蛇管之冷卻，至於適當之溫度。最後在冷卻器中受冷卻而液化，再藉氣體分離器與未凝縮之氣體相分離，而進入於汽油油槽中。亦有在未送熱蒸氣（由反應室發出者）於蒸發塔之前，先使之通過巴布爾塔下部之蛇管，加熱於停貯其中之石油而蒸發其所含之低沸點分餾油。一般稱此部分為重汽鍋（reboiler）。

一般以 42~48 kg. 之壓力行熱分解。在反應室中之溫度約 460~490°C.。在反應室出口處有減壓蓋，將壓力減小至約 7 kg. 而進入蒸發塔中。

本式在近年尚附加有所謂格勒氏塔 (Gray's tower) 之裝置。又附設有抽餾原油及靜置分解汽油之裝置，即除去極輕成分之裝置等。

格勒氏塔中充填有酸性白土或漂布土，分解汽油蒸氣即通過其中。故在氣箱中之不純物皆為白土所吸收。即格勒氏塔乃以除去不純物為目的之裝置也。

第 52 圖為克洛斯氏式分解蒸餾裝置附屬有格勒氏塔者也。



第 52 圖

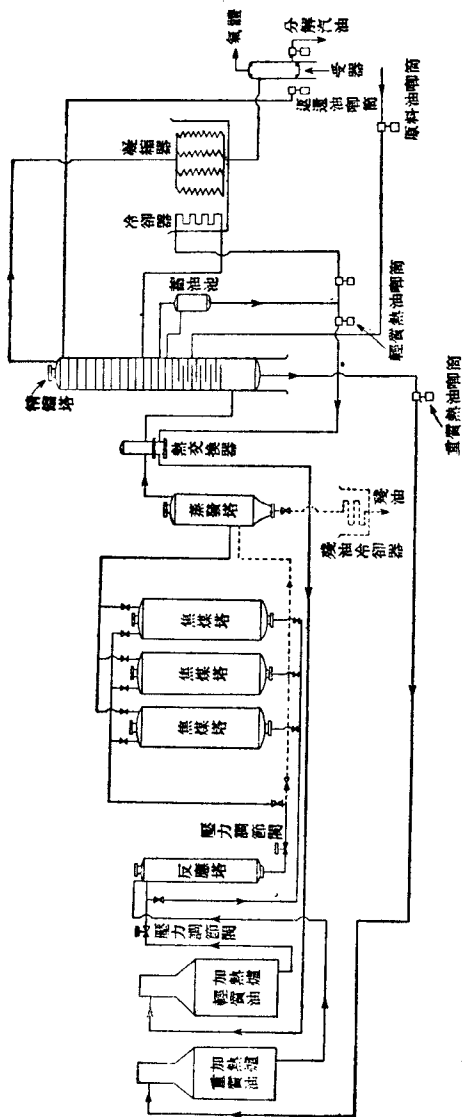
圖中 GG 為格勒氏塔。汽油蒸氣由巴布爾塔 B 進入格勒氏塔中。其次在冷凝器 D 中冷卻之，然後藉氣體分離器 E 區分為煤氣與汽油。S 為管狀鍋。R 為反應室。E 為蒸發塔。M 為混合槽。P 為唧筒。F 為冷卻器。

(b) 達布斯氏式分解

蒸餾法 此法使用甚早，即在今日，亦加以改良而使用之，但非昔日之舊態矣。

此式之裝置，每一平方釐米，加 10~14 kg. 之壓力，並加熱至 450~480°C. 而行熱分解。所用原料油多屬重油及輕油。前者較後者需要更高之壓力。至近年有使用極高壓之裝置者。

第 53 圖示達布斯氏式分解蒸餾裝置（舊式）之圖解。

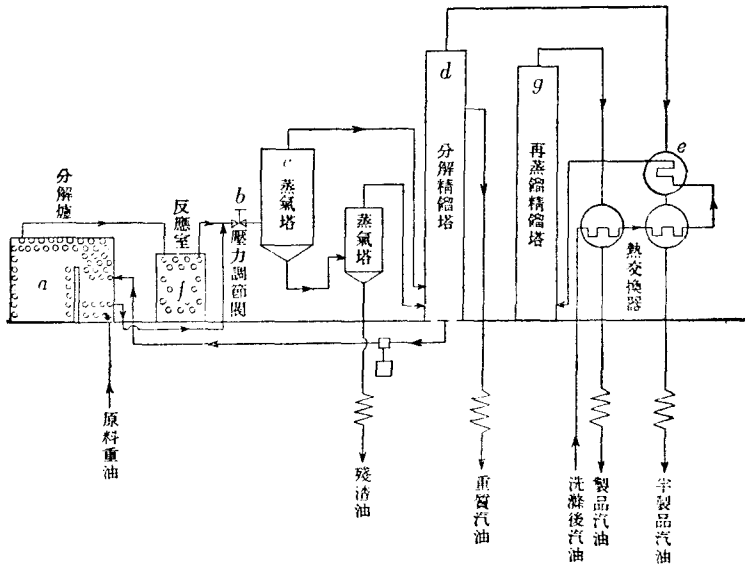


第 54 圖

(第 29 圖)之裝置者。即有加熱爐及管狀鍋之作用，可以利用輻射熱。反應室為一高塔，備有輕質油加熱爐及重質油加熱爐，各以其最適宜之條件而分解。又由反應塔可以通至任何一個焦炭塔 (coke tower)，以分離重質油分，其作業之壓力有達 20 kg. 者。第 54 圖為新式達布式分解蒸餾裝置之系統圖。

(c) N. N. C. 式分解蒸餾法 本式為日本石油公司所設計，第 55 圖為此式之略圖。今日該公司之各工廠皆有此種建設。

使原料油(例如重油)通過加熱爐 a 中之低溫加熱管，先在低溫部預熱至 300°C.，原料油遂與從加熱爐中之主要加熱管所流出之分解蒸氣相混合，藉壓力調節瓣 b 而減低壓



第 55 圖

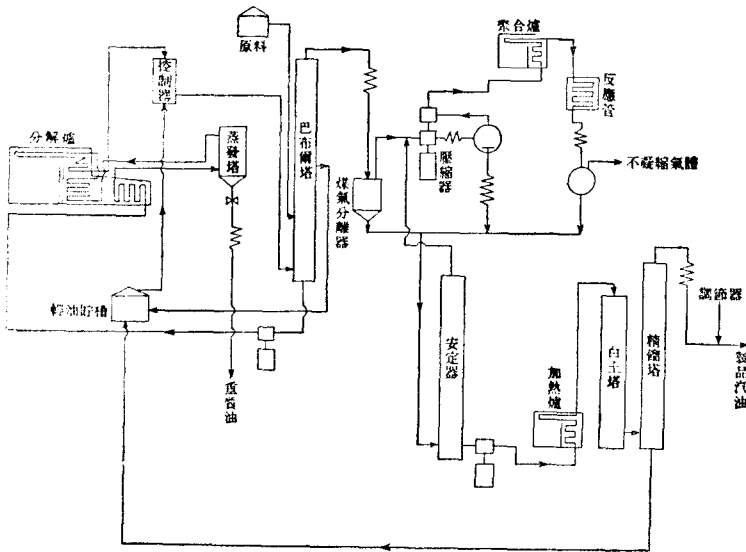
力，入蒸氣塔 *c* 中。在蒸氣塔中分出重質油，分解蒸氣則流入精餾塔 *d* 而被精餾。至汽油部分從頂部噴出，經過熱交換器 *e*，其次入冷縮器，遂得半製品之汽油。輕油部分則由下面流出，再通過加熱管，加熱至 460°C ., 然後入反應室 *f*，保持其溫度而完成其分解，再出反應室，與預熱之原料油相混合。至此項情形與上述者相同。

加熱管內之壓力約為 30 kg ., 但藉壓力調節瓣之作用，幾能保持常壓。又此裝置附屬有再蒸餾精餾塔 *g*，其作用乃在將洗滌後之汽油再蒸餾且加精餾，而作成製品也。至熱源則利用分解餘熱及其他餘熱。由蒸氣塔流出之重質殘油，可為重油燃料，或充其他分解裝置之分解原料。

按本式通過加熱管者僅屬輕油分，生成焦煤之例極少，故得進行長期之連續作業。又受高壓之部分僅為加熱管及反應室之管，故作業亦甚安全。

中熱之。壓力約為 28~42 kg.。其次藉調節瓣減低其壓力至 2~3 kg.。由加熱管噴出之油蒸氣溫度約 500°C.。經過調節瓣後之油蒸氣與預熱後之輕油相混合，而進入蒸氣塔。重油則由下底流出。輕質油蒸氣經過熱交換器而入巴布爾塔，遂被精餾，再經過格勒氏塔及小型精餾塔；其次又經過同樣之白土塔、小型精餾塔，然後進入煤氣分離器，析出其煤氣。此種裝置無反應室。

(f) 迴轉式氣相分解蒸餾法 本式屬氣相分解法。其系統圖如第 57 圖所示。



第 57 圖

一般用輕油或經過抽餾之原油為原料油。先將原料油導入於巴布爾塔中，與其中既凝縮之再循環油相混合，由底部流出而進入利用分解爐餘熱之預熱爐加熱至約 400°C.。其次入蒸發塔，析去重質油，僅有油蒸氣流入分解爐之加熱管，熱之至約 580°C.，遂受熱分解作用。分解之

油蒸氣流入統制器中，與由輕油槽流入之輕油相接觸而冷卻，遂停止分解反應。溫度降至約 320°C ., 共同流入巴布爾塔之底部。由巴布爾塔頂部流出之分解汽油及分解煤氣，則藉冷卻器、煤氣分離器而相區別。分解煤氣再藉壓縮器 (compresser)，先壓縮至約 25 kg., 分離其液化部分。至第二段，再壓縮至約 60 kg., 即進入聚合爐，加熱至約 530°C ., 藉反應管而受聚合反應。其次，藉冷卻器及煤氣分離器而區別聚合汽油及不凝縮之煤氣。此時分解汽油、加壓液化汽油及聚合汽油三者，共同流入安定塔。由是將安定塔煤氣驅入於聚合裝置中。由安定塔流出之汽油再受熱至約 $230 \sim 240^{\circ}\text{C}$., 以約 70 kg. 之壓力，使從上部至下部之方向通過白土塔，以液相而被精製為汽油。此汽油再經過精餾塔而受冷卻凝縮，並藉調節器 (inhibiter) 混和其適當分量，遂獲得製品。

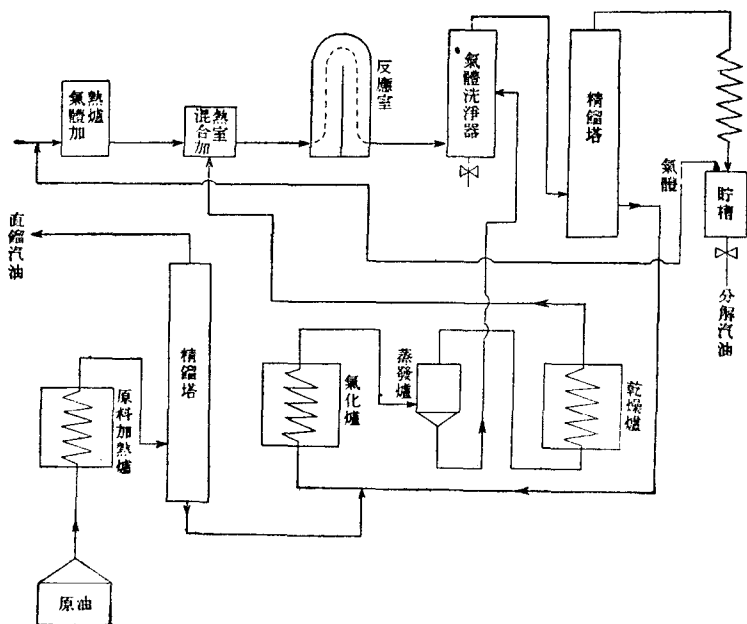
凝縮於精餾塔底部之油與由巴布爾塔中央部流出之輕油分，同樣輸送於輕油槽中，可用作統制器之混合油。在本式之裝置，因調節油蒸氣之溫度，須加少量 (3% 以下) 之水蒸氣。在初期之迴轉式裝置，曾使用氧化鐵為觸媒。至在新式裝置，則不使用觸媒。

本式裝置可以製取高辛烷值之汽油。

(g) **德富羅勒式氣相分解蒸餾法** 在高壓之下，將分餾油導入於加熱管，以高速度使之通過，即在此通過期間中氣化及作氣相熱分解之方式也。

原料油先通過熱交換器 *B* 而進入混合室 *M*，在此室與從加熱管 (設置於加熱爐 *H* 之中) 而來之分解蒸氣相混合，然後入於蒸餾管 *D* 之中。大蒸餾管內部為增加抵抗設有堰板及堰棚。汽油蒸氣及不凝縮氣體由上方流出，經過冷凝器 *C* 而入於分離槽 *S* 之中，區分為煤氣與汽油兩者。

在蒸餾管之汽油蒸氣發出部與混合室 *M* 之連結部之中途，可以析



第 59 圖

氣化部分與非氣化部分之重質油分途得相區別。氣化油蒸氣則經過乾燥爐，除去其油狀部之痕跡，然後導入於混合加熱爐中，此時與由高熱爐流出之高熱循環煤氣相遇，藉熱煤氣所有之顯熱而分解。至分解溫度則按可能分解之油蒸氣性質、油蒸氣溫度、高熱循環煤氣之溫度及油蒸氣與高熱循環煤氣之混合比率等，而決定之。當通過反應室之期內，即完成其分解反應。其次，藉煤氣洗滌器 (scrubber)、精餾塔、貯槽等而區別分解煤氣、分解汽油及殘油。上述之分解煤氣，一部分可利用之為加熱用循環煤氣 (cycle gas)。

(i) 添氫分解蒸餾法 此法乃以高壓氫素之條件而分解蒸餾石油也。最初由德人柏吉斯氏創始之，不久遂獲得世界工業界之注意。氏最初以 100 kg. 之高壓氫將石油加熱至 $400 \sim 450^{\circ}\text{C}.$ ，使行熱分解 (Ber-

gius: Z. Angew., p. 341, 1921)。其後，關於此項蒸餾法，在各國亦見有多數研究之發表。但多數之研究皆證明在 400°C . 125 氣壓之下，需要數小時之久，輕油亦僅吸收 1% 重量之氫而已。唯使用適當之觸媒，則可以吸收更多之氫。原著者研究頁岩油或石油類，在高壓氫下之熱分解，測知若有酸性白土與金屬觸媒同時存在時，可以促進氫化分解，並產生多量之輕質油。總之，當石油類之熱分解時，若有氫之存在，且使用適當之觸媒，則可以減少碳及凝縮煤氣之生成量，即增加高辛烷值汽油之收量也。氫 100 氣壓以上，分解溫度以 $420 \sim 500^{\circ}\text{C}$. 為適當。但因原料油之種類不同，分解溫度亦有差異，則無俟論矣。

1929 年紐傑西美孚石油公司與德國 I. G. 染料公司相提攜，圖石油之氫化分解工業之發達，結果在美國各地建設數所之實驗工廠。

該公司之方法乃將原料油與壓縮氫相混合，經過熱交換器，然後通過管狀加熱器而加熱，再進至具有觸媒之反應室，即在此室中起氫素化分解作用。壓力約 200 氣壓。生成物經過熱交換器而入於冷卻器中，其次進至高壓分離器，分離為油分與氣體。

在此種氫化分解所使用之主要觸媒為釩及鎢之硫化物，以塊狀或片狀，充填於反應筒之棚上。

(j)接觸分解法 按此方法乃以適當之溫度，在充填於反應塔內之觸媒層中，使原料油蒸氣作短時間之通過，而進行分解也。其次，再新其觸媒之活性，同樣通過原料油蒸氣。即必須以最活性狀態之條件使用觸媒。熱分解藉為吸熱反應，至觸媒活性之更新，則由碳質之燃燒而起之發熱反應也。故反應爐之熱量調整，實最重要。原著者等曾以天然產矽酸鋁（即酸性白土或活性白土等）為觸媒，而研究接觸分解。

接觸分解上所用觸媒成分與分解性能有重大之關係。在比較低溫度，例如 $400 \sim 450^{\circ}\text{C}$. 之接觸分解，以富於二氧化矽之白土類 (SiO_2 ：

$\text{Al}_2\text{O}_3=5:1 \sim 10:1$) 爲適宜。若在 $470 \sim 500^\circ\text{C}$., 特別在 520°C . 以上之高溫接觸分解, 則以富於三氧化二鋁之白土 ($\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3=1:1 \sim 4:1$) 爲適宜。在高溫接觸分解生成富於芳香族化合物之汽油。在低溫接觸分解則生成大部分由異烷屬烴(iso-paraffins)、異烯屬烴(iso-olefins)等組成之汽油。至原料油中之硫化物, 則藉接觸分解, 大體分解爲硫化氫與碳化氫。

按此分解法所得之汽油, 經過適當精製之後, 獲得辛烷值 $70 \sim 82$, 0.1% 之加鉛辛烷值 $90 \sim 95$, 皆爲優美之航空燃料。

本方法之裝置, 須設置數座之反應塔, 保持適當之溫度, 並以適當之觸媒片劑充填塔之內部, 在加熱爐內使之氣化, 且使既加熱至適當溫度之原料油(燈油或輕油)蒸氣通過其中。至一定時間後, 即停止通油, 而使水蒸氣通過其中, 再輸入空氣, 燃燒既沈澱之碳, 然後再通送水蒸氣。其次, 再通送油蒸氣。佛德利式爲低溫接觸分解, 但每 $12 \sim 15$ 分鐘, 即須改換觸媒, 其調節熱量則在熔融鹽(硝酸鹼與亞硝酸鹼之共融體)之循環, 可以迅速調節熱供給及熱吸收。

其次, 將生成之汽油再循環於同一裝置中, 以聚合其不飽和成分。又用鎳之觸媒, 可以進行適當之低溫加氫作用。

除上述諸方法外, 最近有在反應塔中噴射微細觸媒於油中, 而進行熱分解之方法。又有用輪迴分離器以分離觸媒與汽油之方法。在反應塔外, 亦得使觸媒之更新, 此可以連續進行接觸分解, 是其有利之點也。

接觸分解在今日尚屬發達之初期, 今後當有充分發達之希望也。

第八章 石油分餾油之化學的精製

第一節 總說

藉前章所述各節之分餾法所得分餾油，尚含有不純物。故在多數之例，尚須加以更適當之精製，然後可輸送之於市場中也。此項精製法因製品之種類不同而有差異。就中以化學的精製法為最重要。化學的精製法者乃用適當之化學藥品，應用分餾油之化學作用而排除其中所含不純物之謂也。但同時在工業上之作業，必須併用物理學的作用，則固無俟論矣。

須從分餾油中排除之物質，因石油製品而不同。例如芳香族烴類在汽油中固屬有用成分，但在燈油中則視作不純物，須除去之。一般容易氧化之物質或不安定之物質，又如樹脂質、土瀝青質、酸性物質、硫化化合物、氮化合物等皆為不純物，須由一般之製品除去之。欲除去此等不純物，即須用化學的精製法。

現今普通所用之化學的精製法為西里曼 (Silliman) 氏所提出之方法 (1855)。即先用強硫酸洗滌，其次則用氫氧化鈉洗滌之方法。此方法雖有許多之缺點，但從工業上及經濟上之見地觀之，在今日仍為普通之化學的精製法，而見歡迎於一般工業家也。此外對於特殊之製品別有特殊之精製法。但仍與上述硫酸及氫氧化鈉之洗滌法同時併用。尚有利用酸性白土或漂布土之吸附性以精製石油製品者。但亦可與上述之洗滌法相關聯而適用之。

從來之化學的精製法為不連續的作業。最近有連續的精製法適用於汽油、燈油、輕油等分餾之精製，特別以精製汽油時為極有利。

第二節 硫酸洗滌

1. 使用硫酸之精製理論 對於分餾油之強硫酸作用極為複雜。因發生二氧化硫之氣體，此即暗示硫酸有氧化作用，又分餾油中之土瀝青質可以溶解於硫酸中。藉硫酸之精製，可以發生下述之種種作用，即：(1) 硫化物、樹脂質及氧化物之一部可溶解於硫酸中或沈澱；(2) 氮化物及二三不飽和烴與硫酸相化合，溶解於硫酸中；(3) 不飽和化合物之一部起聚合作用，入硫酸中；(4) 芳香族烴類起磺酸化作用，亦入於硫酸中；(5) 某種不安定之碳化氫起氧化作用。

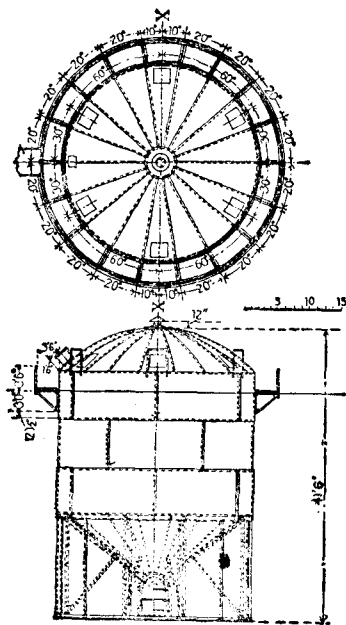
如前所述，在常溫及短時間中，烷屬烴類及環烷屬烴類不受強硫酸之作用。但分餾油中含有可受硫酸作用之成分，故多少可以溶解於硫酸中。芳香族烴類在普通之精製作業之條件，受強硫酸之作用者極罕。但使用發煙硫酸或增高其溫度時，即起磺酸化作用。如分解油之例，芳香族烴與烯屬烴共同存在時，兩者之間因硫酸而起縮合作用 (condensation) 對於烯屬烴之硫酸作用稍為複雜。即低分子量之烯屬烴變為烷基硫酸，再由加水分解而生成醇類，及一方面起聚合作用。前者之大部分入於廢硫酸中，後者之一部分雖入於廢硫酸中，但大部分則入於分餾油之中。在聚合物中以二分子聚合物佔其大部分，多分子聚合物之生成則甚微量。又此種二分子聚合物，較之原來之烯屬烴類，對於硫酸甚安定。主要部分則入於油中。但黏滯性大於烯屬烴，故烯屬烴類中除分子量之低者以外，或不受硫酸之作用，或作聚合物，大部分存留於殘油中。其他之不飽和化合物一般藉硫酸而起聚合作用，故結果或被排除，或變化為更安定之形態。

總而言之，分餾油之硫酸處理，如上所述，大都為化學的變化至為明瞭。唯在另一方面因硫酸作用亦起膠質沈澱〔例如武北羅德 (Ubbe-

lohde)氏所謂 Oleozol]。此種物理的現象亦構成精製效果之一部。

2. 硫酸洗滌作業 以硫酸洗滌分餾油而精製之之方法有單獨式與連續式兩者。後者在今日專適用於汽油及燈油等低黏滯性之分餾油，且其作用較前者為溫和。關於連續式精製法則如別項所記載，茲不贅。

施行硫酸洗滌之裝置為硫酸洗滌槽，或稱硫酸處理器 (acid agitator)，敷有鉛膜之鐵製巨大直立式圓筒也。其大多數在下部作圓錐形。其附屬裝置則有注油管、水管、硫酸導尿管、空氣吹送管、攪拌裝置、水蒸氣管等。亦有鹼類洗滌兼用之裝置。第 60 圖即示洗滌槽之構造。圖中之上圖為平面圖，下圖為正面圖。

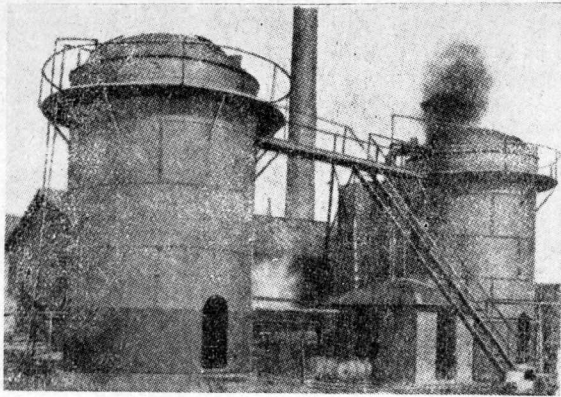


第 60 圖

第 61 圖則示洗滌槽之外觀。

又除上述者外，若所處理之製品為汽油等之時，則常用密閉之水平式圓筒（與水平式蒸餾鍋同樣之物）。在橫貫中央之軸上，裝備有攪拌用之羽葉，迴轉中央之軸即可以起攪拌作用。若僅為汽油則尚有其他之考案。

洗滌槽之容量為 150~5,000 桶，先注分餾油於槽中，次加以適量之強硫酸或混有發煙硫酸之強硫酸，然後轉動攪拌機，及輸入空氣而加以高度之攪拌。經過相當時間之後，則靜置之使其中之廢酸沈澱，從下底流出。若為潤滑油，須充分分離其中之廢酸，故可加入微量之酸性白



第 61 圖

土、水及濃厚之氫氧化鈉液等，使相混和。

3. 硫酸之強度及分量 所用硫酸普通為 66 Bé. 之硫酸(93%之 H_2SO_4)。但因分餾油不同，有參加發煙硫酸於強硫酸中者，即使用更濃厚之強硫酸。一般就於同一絕對量之硫酸。若濃度不同，則濃度愈大者之精製效果亦愈大。但其濃度亦有一定之限度。若使用濃度過大之發煙硫酸時，不僅油量將受損失，且因之着色，反不容易除去其中之不純物也。普通 98~100% 之硫酸為最有效。

硫酸之使用量因硫酸濃度及所需之精製程度不同而有差異。若為一般汽油，有可無須硫酸洗滌者，或用極微量之硫酸恐在 1% 以下。但在分解汽油則需要 1.5~3% 之硫酸。在燈油則需要 2~3%。潤滑油需要更多量之硫酸，為 6~8%。但潤滑油所需要之硫酸亦因其種類而不同。若為流動之石蠟類，則須使用極多量之硫酸。關於所需要之硫酸量在各工廠皆預為試驗，以決定其適量。燈油雖可加以充分之硫酸洗滌，至汽油及潤滑油等則縱令使用充分多量之硫酸亦非必能常達到理想之效果也。例如以充分之硫酸處理汽油，反將除去其中之芳香族及烯屬之

烴類，不適於作內燃機之燃料。又若以過激之硫酸處理潤滑油，亦將減小其黏滯性與油性 (oiliness)。凡此等性質實有加以充分之考慮也。

4. 硫酸洗滌之溫度 以硫酸洗滌分餾油時，一般以常溫加入硫酸，使與油徐徐相混合。由是溫度稍為增高。至其上升之度數，因分餾油之容量、成分、硫酸之濃度、混加量、混加速度及攪拌方法等之差別，而有不同。但一般溫度為 $5 \sim 10^{\circ}\text{C}$ 。特別如汽油等之例，常見溫度之上升。故在混加硫酸以前，須略冷卻汽油之溫度。在潤滑油之例，因黏滯性甚大，硫酸常不能充分混合，且廢酸之分離亦比較不完全，故有預先稍增高其溫度之必要。但若溫度過高則變為暗色不良之製品。

5. 攪拌及靜置之時間 由攪拌之後靜置之時起，至廢酸分離時止之時間長短，即分餾油與硫酸相接觸之時間長短，因種種之條件而有差異。若概言之，則低沸點分餾油所需之時間較短，高沸點分餾油則需長時間也。例如汽油僅需要數分鐘。至潤滑油則需要一小時或一小時以上。分餾油與硫酸之接觸固須極其充分完全。但若作過度之接觸，則廢酸中之不純物再溶解於油中。然則費盡苦心既加精製之石油反化為不良之製品矣。故經適當攪拌混和之後，必須從速使廢酸沈澱，並使之能完全分離，始有效。在黏滯性較大之潤滑油，較為困難，廢酸之大部分雖既沈澱，但廢酸之微粒子尚浮游於油中。為要使其急速沈澱，可混加少量之酸性白土以吸收之，即比較容易沈澱。此外，混以微量之油酸 (oleic acid)，環烷烴酸等亦極有效。又或加少量之水或濃厚之氫氧化鈉亦可。

6. 混加硫酸之方法 當加硫酸於分餾油中之時，與其將所需要之量全部一時加入，不如分割為數部分逐漸混入之為愈。即每加一部分之硫酸立即除去其廢酸，然後再加入第二部分之硫酸。將所要之全量硫酸加完之後，可以製取最高度之精製品。

混和法有二方式：一為攪拌裝置；一為從底部輸送空氣之方法。前

者較之後者更能達到充分之混合，且作業亦較簡單。但有不利之點，即油略起氧化而着色也。又因空氣中之水分，硫酸為所稀釋，故稍減小其效力。特別當洗滌汽油之時，因其蒸氣之揮發，頗為損失，或鉛膜之邊因氧化而腐蝕等，是其缺點。但此等不利之點得藉機械的攪拌方式以防止之。唯須注意者，在此方式有混合不完全之傾向，故攪拌時需要極大之動力。其結果則攪拌裝置常見損壞，且較之輸送空氣之方法手續繁瑣，甚不便利也。

現今除處理汽油之外，一般使用輸送空氣之方法矣。至汽油則或用密閉攪拌式方法，或用連續式精製法。又處理汽油之最良法則使用普通之直立式混合槽而密閉之，不令有微隙之空氣流通。此時由下部流出之汽油與硫酸之混合物，藉循環唧筒送至混合槽頂部而噴出。即對於汽油與硫酸之混合物有此類使循環混和之裝置。唧筒在 40~50 分鐘之間可以使全汽油作一循環。用此方法，汽油之損失甚小，而混合程度亦甚完全，且硫酸亦不至如輸送空氣方式之容易受淡化作用。本裝置在上部備有水管供洗濯之用，即除去廢酸之後，須用噴水行洗濯作用，故以此種裝置為便。

第三節 苛性鈉洗滌

1. 苛性鈉洗滌之理論 硫酸洗滌之後，須從速使廢酸沈降。其次用少量之水洗滌之。又其次用苛性鈉液洗滌之。但如汽油之例，有省略其中間之水洗滌者。又重質分餾油較之汽油，其廢酸分離之結果良好，故可無需加水洗滌。普通立即行直接之鹼液洗滌。

苛性鈉洗滌之目的乃在中和尚浮游於油中之廢酸，既溶解之烷基硫酸、環烷屬烴酸、酚類脂肪酸及其他之酸性物質；而作成肥皂。此等肥皂可溶解於廢苛性鈉液中，故容易排除之。

在此項洗滌時須注意之事項即容易生成油水之乳化狀態。因酸性物質藉鹼液之中和而生肥皂，具有乳化劑之作用故也。此時之乳化劑為鈉肥皂，故吸附於油水之界面，且在水中為可溶性，能減低水之界面張力，因之形成水中油乳化體（參看第四章第一節第四項）。但在工廠之實際工事上則與上述理論的結果正相反對，而生成油中水乳化體。在此項鹼液洗滌之例所以發生與理論相反對之結果者，乃因石油之量大於水者甚多，且鹽類亦極多量之影響也。故乳化體之種類適得反對之結果。鹽類多量之時，乳化體之種類變為水中油乳化體。例如加硫酸鈉之時，則逆轉為油中水乳化體。若再加以分析，則又變為水中油乳化體，此經阿伊列斯(Ayres)氏之實驗所證明者也。

一般推想：此種鹽類之作用當與膠質狀肥皂粒之大小有關係。

總而言之，在鹼液洗滌應注意之重要事項是在防止乳化體之生成。因此須稍增高其溫度以行鹼液洗滌。此時可以減小油之黏滯性，廢苛性鈉液之分離亦較容易，膠質肥皂粒體亦減小而增高油水間之界面張力。又在常溫可以使極強之乳化劑之磺酸(sulphonic acid)分解。例如某種之磺酸在 40°C . 即可分解，故失去其乳化劑之作用。

若既起乳化現象則有種種補救之法，即或在長時間中輸送空氣於其中，然後靜置之或加以酒精或丙酮，或又混以環烷屬烴酸或油酸。由是可以破壞乳化狀態。若藉上舉諸法仍不能挽救時，則唯有採取最後手段，加硫酸其中，使變為酸性，分解其肥皂，而以水洗濯之，然後重新施以鹼液之洗滌。

用環烷屬烴酸或油酸等弱酸可以破壞乳化狀態，實為有興味之問題。凡依據乳化劑而起之最安定的乳化狀態，必須有一定適量之乳化劑。若乳化劑過濃厚，則乳化狀態反為不安定。此因肥皂水溶液之界面張力在某一溫度為最小。超過此溫度，則肥皂粒子增大其容積，減小對於表

面張力所發生之影響，表面張力遂再增加之結果也。

又環烷屬烴酸之鈣、鎂及鐵等之鹽類在石油中爲可溶性物質。故所用之苛性鈉或水之中須以不含鈣鹽、鎂鹽或鐵鹽者爲佳。一般以預先精製苛性鈉及水爲宜。

2. 苛性鈉洗滌作業 既如前所述，經過硫酸之洗濯後，以水洗濯既除去廢酸之分餾油，或不經水之洗濯即加苛性鈉溶液藉機械的攪拌或輸送空氣而混和精製之。此時所用洗滌槽與硫酸洗滌時所用者相同，有即用硫酸洗滌槽者，亦有別置苛性鈉洗滌專用槽者。後者之例無需敷設鉛膜。又苛性鈉洗滌之混和槽須設備間接水蒸氣管。

洗滌汽油及燈油時，苛性鈉之濃度無何等重大之影響。一般使用 $15 \sim 30^\circ \text{Bé.}$ ($10 \sim 25\% \text{ NaOH}$) 之水溶液。又因工廠不同，有使用 2% 之溶液者。若爲潤滑油比較重質之油，則有乳化之虞，故須使用更稀薄之溶液。例如使用 $4 \sim 5^\circ \text{Bé.}$ (約 $2 \sim 3\% \text{ NaOH}$) 之水溶液。苛性鈉之所需量，在汽油等輕質油之洗滌時，使用過剩量亦無不可。但洗滌重質油則僅能使用極僅少之過剩量也。又若爲輕質油，可在常溫行鹼液洗滌。至若石蠟分餾油及潤滑油等重質油之洗滌，則一般藉間接水蒸氣加熱至苛性鈉液之沸點附近。

鹼液洗滌完成之後，靜置之以排去其廢苛性鈉液，再加水洗濯。若爲重質油，則加熱之後，再加水洗作業，最後靜置之，使起沈澱作用而析出所需要之油。在潤滑油之例最後保持 $60 \sim 80^\circ \text{C.}$ ，輸送空氣於其中，蒸發其水分，遂得澄清之油。

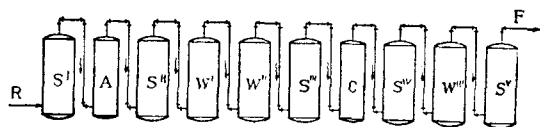
第四節 連續式精製法

以上所述之化學的精製法爲不連續式。至近年有使用連續的作業以進行硫酸洗滌及苛性鈉洗滌者。此方法頗爲發達。關於低沸點分餾油

特別如汽油之精製，用此連續式精製法較之從前之方法，獲得更良好之結果。故採用此連續式者益多。此外燈油、輕油及潤滑油之精製，亦逐漸有採用連續式之傾向矣。由是，得增高工廠能率及減小精製之損失。

汽油若用連續式精製法，有最大利點，即蒸發損失為量甚微，又硫酸及苛性鈉之使用量亦極節省。

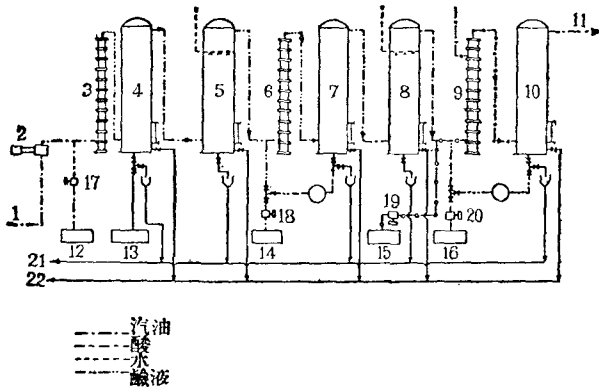
此方式由多數之密閉槽構成之，注入硫酸苛性鈉液及水等，由各槽底部導入汽油而從槽頂部排出，再從次槽之底部輸入。按此順序，經過各槽中，藉其中之洗滌劑而精製之。其構造大體如第 62 圖所示。



第 62 圖

如圖所示，分餾油由 R 進入於 S^I 之沈澱槽，水分及不純物即沈積其中，其次轉進 A 之硫酸洗滌槽中，通過 A 槽後，則轉入 S^{II} 之沈澱槽中，廢酸即在此槽中沈澱。其次進入 W^I 及 W^{II} 兩個水槽，行洗水作用，然後進入 S^{III} 槽，油遂與水相分離。又其次進入 C 之苛性鈉洗滌槽，行苛性鈉液之洗滌，在 S^{IV} 之沈澱槽中，廢苛性鈉液沈澱而析出。其次進 W^{III} 之洗水槽中，受水之洗濯。最後進入 S^V 之沈澱槽，排去水分，所得精製汽油即從 F 流出。其作業途中須繼續不斷從 A, C, S^I , S^{III} 排去沈澱廢渣。

連續式精製法之其他裝置有所謂孔穴混和器 (orifice mixer) 以代上圖所示之洗滌槽。目的在使油與洗滌劑能充分相接觸。其構造乃在管內部穿數個小孔，並裝置多數之板。又應用其他之管嘴 (nozzle) 加壓力於洗滌劑與油，使通過管嘴，即極能相混合。第 63 圖略示本式之配置。



第 63 圖

在圖中，由 1 導入汽油，藉唧筒 2 輸送至孔穴混和器 3 之中。同時從硫酸槽 12，亦藉唧筒 17 輸入於 3 之中，使與汽油相混，輸送至於廢酸洗滌槽中(4)。既洗滌之廢酸則入 13 廢酸槽。其次汽油輸入 5 之水槽，從上部撒水以洗濯之，又其次在 6 之孔穴混和器中與從苛性鈉槽而來之苛性鈉液相混和，其次轉入 7 之廢鈉洗滌槽，此廢鈉遂分離而出。又其次在 8 之水槽中受水洗作用，若有必要，則在 9 之孔穴混和器與其他藥品，例如由 15 流來之硫黃油，由 16 流來之脫硫液(doctor solution)相混合，然後流入 10 之脫硫油液洗滌槽。最後既精製之汽油遂從 11 流出。21 則為廢水。

第五節 特殊精製法

上述用硫酸及苛性鈉液之化學的精製法為最普通之方法。在工業界行之既久，即在今日亦常見採用。此外尚有二三之特殊精製法，或單獨舉行，或與前節所述諸方法相連結而作業。關於此等特殊方法試略述之如次。

1. 史特辣科德法(Stratcold process) 哈羅蘭(Halloran)氏曾創以低溫度洗滌汽油之方法。史特拉霍德(Stratford)氏則創有接觸器離心分離法(contactor-centrifuge process),此法乃併用汽油與強硫酸之混合器及用超離心分離機以分離廢酸之方法也。至本項所述史特辣科德法即連結哈羅蘭氏之方法與接觸器離心分離法之精製法

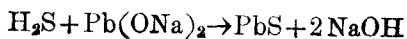
先以低溫度(0°C. 以下)在接觸器中,完全混合硫酸與汽油,其次以超離心分離機分離廢酸。將硫酸分為三次,按上述方法,施以三段之處理;然後將曾經硫酸處理之部分加以水洗,再加苛性鈉,共同混合於其他接觸器中,其次靜置之,以分離廢鹼液。若尚須加以精製時,最後再付蒸餾

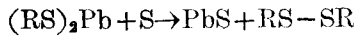
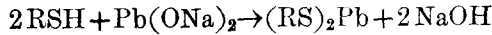
此方法之利點:乃硫酸及鹼之消費量較少,僅半數而已足,精製上之損失亦小,故可獲取多量之製品,亦不損及其鎮震(anti-knocking),且可防阻橡膠之生成,藉其他方法亦容易脫臭,從廢酸收回硫酸亦稱便利,製品不着色,需要工人數亦較少。原著者曾參觀美國加利福尼亞州某工廠,其達布斯式分解汽油即應用本方法,每日可處理汽油6,000桶,而僅用工人一名。

2. 亞鉛酸鹽法 亞鉛酸鹽法(plumbite process)為脫硫法之一種,即加亞鉛酸鈉溶液於石油分餾油中而洗滌之,可以除去硫化物之一部,特別適用於分解汽油為有效,一般在普通硫酸精製法之次,即施此種亞鉛酸鹽法。

亞鉛酸鈉之分子式為 $\text{Pb}(\text{ONa})_2$, 其製取法乃將氧化鉛溶解於苛性鈉水溶液中,達至飽和之程度即可。此即前節所述之脫硫液也。

在分解汽油中含有硫化氫、游離硫、硫醇、有機性硫化物、二硫化物、噻吩等。在此等硫化物中,硫化氫及硫醇可與脫硫液相反應。





即硫化氫與脫硫液相反應生成黑色之硫化鉛而沈澱。硫醇則與脫硫液相反應而生黃色沈澱(分子量小者)及可溶物(分子量大者)。此等物質為烷基硫醇鉛 $(\text{RS})_2\text{Pb}$ ，與游離硫相作用，變為硫化鉛之沈澱烷基二硫化物。後者溶解於石油之中，即硫化物之一部分再回復於石油之中。如上之例，稍加硫即容易生成硫化鉛，故頃刻之間即生黑色沈澱。若不加硫，則黑色沈澱之生成極遲。當脫硫試驗之際，所以加游離硫於脫硫液中者目的即在使其溶液立即發生黑色沈澱也。但在工業上以脫硫液精製汽油時，則無加游離硫之必要。

如上述，故知以亞鉛酸鈉液(即脫硫液)精製分解汽油，不過除去其中所含硫之一部分而已。即除去有特別臭氣之硫醇或使之變化為其他之化合物。故所得之精製汽油可無不快之臭氣。唯分子量較大之硫醇不與脫硫液起反應而存留於汽油中，因蒸餾之結果，再發生臭氣，須注意也。

當施行上述之方法時，行硫酸洗滌之後，再加水洗。其次使與脫硫劑相混和，攪拌之後，行第二次之水洗，然後靜置之，可以提出上等燈油；或加少量之游離硫而攪拌靜置之，除去其沈澱，最後用水充分洗滌之。若在使用脫硫液之前，行苛性鈉之洗滌，其次用水洗滌，則結果更佳。最後行水蒸氣蒸餾。

在裝置上，一般用普通洗滌槽(agitator)或在最後使用如第六十三圖所示之連續精製法。

3. 次氯酸鹽法 此方法乃使用次氯酸鈉(sodium hypochlorite)或次氯酸鈣(calcium hypochlorite)溶液以洗滌石油之方法。此亦以除去分解汽油中之硫，使為清芬之製品為目的。前述之脫硫液僅能與硫化

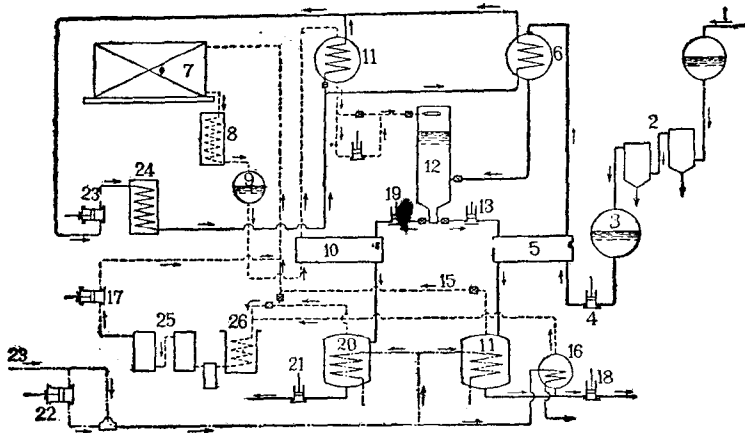
氫及硫醇相作用。至次氯酸鹽方法則與其他之多數硫化物，亦能相反應，而有效。即以氧化作用使硫化物氧化，其氧化生成物之一部能溶解於水或鹼液之中，其他一部分則沈澱，容易排出之。但對於噻吩則幾完全不起反應。至次氯酸鹽類之製取法乃以氯通過苛性鈉溶液或消石灰溶液中即可。當精製石油時，此次氯酸鹽以保有鹼性為宜。若為酸性液則將生成氧化物及促起氯化作用，甚不便也。藉此方法，雖可以除去硫化氫及一部分之硫醇，但噻吩及游離硫則不能除去。

施行此方法之後，必須加鹼液洗滌，因可以完全除去氧化生成物也。

4. 愛德列奴氏方法 此方法為愛德列奴(Edeleanu)氏所創，在低溫度以亞硫酸液洗滌石油之方法也。用此方法可以溶解並除去芳香族烴類，二個或二個以上之雙鍵結合之不飽和烴類及大部分之硫化物。最重要者乃從燈油除去其中所含多量之芳香族烴類。原來富於芳香族烴之燈油，當點火時，發生多量之黑煙，甚為不便。故用此方法不僅可以製得優良之燈油，在另一方面且可以收回芳香族烴類。近來有使用液體亞硫酸與苯之混合液，可從潤滑油分溶解除去其中之不良成分。此外，尚有他種溶劑亦逐漸見採用矣。

此方法須先充分冷卻亞硫酸與燈油而混和之。燈油中之不純物即溶解於亞硫酸中而區分為兩層。溶液有不純物之亞硫酸，藉蒸發與不純物相分離，同時再液化亞硫酸之蒸氣而使用之。此方法之系統如第 64 圖所示。

半製燈油分由 1 入於油槽中，2 為濾過器，其中貯充有乾燥氯化鈣與食鹽之混合物，燈油經過其中受乾燥作用後，轉入於 3 之貯油槽中。其次藉唧筒 4，經過第一熱交換器 5，而轉入冷卻器 6 之中，冷卻至所需要之溫度，例如 -10°C 。同樣，在 7 之亞硫酸蒸氣冷凝器中，既受冷



第 64 圖

縮而液化之亞硫酸再在 8 之冷卻器中受冷卻作用，而集積於亞硫酸液槽 9 之中。由是進於第二熱交換器 10，再略受冷卻作用，然後進入於 11 之冷卻器中，冷卻至所要之低溫度而後止。又由 6 而來之冷卻燈油入於 12 之混和器中，由上部則導入上述之冷卻亞硫酸，在此混和器中備有水平規尺，下部則有示計玻璃，由是可以精確察知液中之反應。

在最初期間，亞硫酸容易為燈油所吸收，不見有何等之變化。但因亞硫酸之漸次飽和，即見暗色雲狀物上昇而變為濃褐色。此種變色乃含有芳香族煙類之亞硫酸液之分離之結果。故兩液層之分離藉水平規尺可以明瞭。在下部既分離之亞硫酸，藉唧筒 13 而排出。同時由上部繼續加入亞硫酸排出液入於熱交換器 5 之中，以冷卻比較高溫之燈油。其次進入於亞硫酸蒸氣器 14 之中，受內部加熱蛇管之加熱，亞硫酸即蒸發，經過 15 之管，進入冷卻器 7 之中，受冷卻，再液化而貯集於亞硫酸液槽中。由是，如上所述，再起循環作用。在 14 所殘留之排出物尚含有少量之亞硫酸，故輸送之至 16 之補助蒸發器中，並藉亞硫酸唧筒輸送所

殘留之亞硫酸氣於冷凝器 7 之中。其次，則用唧筒 18 排出所殘留之排出物。

既精製之燈油，藉唧筒 19，經過第二熱交換器 10，進入於第二蒸發器 20 之中，加熱之後與排出物同樣處理之，並追出亞硫酸。精製燈油則由唧筒 21 抽出。

22 為蒸氣機，藉由 23 送來之水蒸氣而運轉本裝置，即利用其廢蒸氣以熱蒸發器。又藉壓縮機 23，冷卻器 24 輸送亞硫酸液以冷卻 6 及 11，為蒸發亞硫酸液也。又 25 為乾燥器，26 為冷卻器。

此項溶劑精製法有應用之於製造高級潤滑油者，即從潤滑油分餾部分精製更純粹之潤滑油也。此項溶劑計有亞硫酸液與苯之混合液，丙烷甲酚混合液(Duo-Sol 法)、呋喃甲醛(furfural)、苯酚、硝基苯等種類。在芳香族化合物之潤滑油中，含有不良之成分，可藉此等溶劑而溶解除去之。

5. 吸附法 現今多用富於吸附性之固體物質以精製分餾油。將石油分餾油之蒸氣加熱至於比其沸點更高之溫度時，使與水礬土 (beauxite) 相接觸，即可以脫硫。又矽膠凝體 (silica gel)、漂布土、礬土 (alumina) 等亦有同樣之作用。但皆不能除去硫化物之全部。在日本普通使用酸性白土以吸收硫化物，因酸性白土之吸附力極大也。

漂布土、酸性白土等不獨可以吸收石油中之硫化物，且亦能吸收樹脂質、土瀝青質、環烷烴酸氮化物等。又烴類本身亦為所吸收。據古爾偉齊 (Gurwitsch) 氏之研究，酸性白土等之吸收烴類乃按烷屬、環烷屬、芳香族不飽和族之順序而逐漸增大其吸收之強度。又此等物質之吸收皆為選擇的吸收。

酸性白土或漂布土從分餾油中所吸收之物質，若使用多量之溶媒或加以具有更強之親和力之物質於酸性白土中，則再由吸收劑游離而

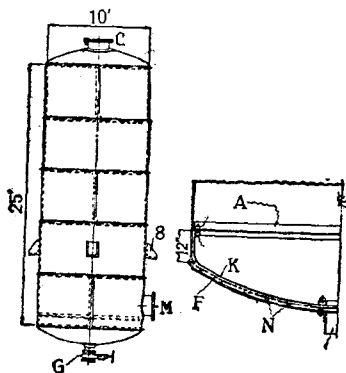
出。但被吸收之物質，因吸收而起聚合或類似之變化，致使溶解度發生變化，變為不溶性物質之時，則不能藉上述手段以取出被吸附之物質，即在此時，此等物質對於白土之吸附非可逆性。

酸性白土，如上所述，對於石油烴類作選擇的吸附，一般分子量愈大，則吸着力愈強。故通過酸性白土或漂布土層以濾過石油之方法亦與分餾法相同。因色、比重、黏滯性及其他性狀之差異而分劃為各種類。

用酸性白土或漂布土以精製分餾油之方法中，最重要者計有：(1) 流通濾過法 (percolation)；(2) 混和濾過法 (contact filtration) 及氣相吸附法 (vapor absorption)。

(a) 流通濾過法 此法乃在直立圓筒形之濾過槽中充填粒狀之酸性白土或漂布土，從上部送入既經硫酸洗滌及苛性鈉洗滌之分餾油，使通過白土層，流向下部。此時其中之不純物遂為白土所吸收。既精製之分餾油則從下方流出。若遇必要時，可從周圍向濾過槽加熱。

濾過槽為八分之三英寸鐵板所製，底部備有虛底 (有孔底) 在底面之上鋪張棉布，然後充填粒狀白土。第 65 圖即示其裝置。



第 65 圖

如圖所示為大型之濾過槽，可以裝填 50 噸之白土，由上部之 C 口送入。廢土從 M 口排出。既濾過之石油則由 G 管流出。F 為虛底。K 為鋪設之棉布。B 為支柱 (bracket)。N 螺釘。A 為隅鐵。

濾過速度因分餾油之黏滯性，內部之溫度，白土粒之大小，白土層之高低及精製程度等而有差異。一般油之通過時間最短亦需要一小時；故須參酌此等情形而調節其濾過之時間，

過速亦非所宜。此時可以活門G調節之。白土層高度如上圖所示之濾過器中約高十五英尺。但若處理石蠟時，則白土層更低。

白土之作用若達至極度衰弱之時，即須停止油之輸送，而輸送壓縮空氣以推壓分餾油。最後加入汽油以溶解其中之油。又不輸送壓縮空氣而直接加汽油洗滌之亦可。若汽油變為無色之時，即輸入水蒸氣以追出汽油。其次排出廢白土。故如上述之例可以完全收回汽油也。廢白土經過焙燒之後仍可使用。

若濾過圓筒內之白土尚新時，則既濾過而流出之油色甚優秀。但白土之吸附力漸次衰弱。故脫色力亦漸減小。結果，流出色澤不良之油。故用此方法便於製造種種不同之製品。又因使用之白土為粒狀，故用溶媒以抽出之，再加焙燒，仍可使用。此方法適用於固形石蠟之脫色及重質潤滑油之精製，甚有效力。因後者之行硫酸洗滌時，重質成分之損失極大故也。

(b)混合濾過法 此法乃在分餾油中混入粉末狀之酸性白土及漂布土，而用壓濾機 (filter press) 行濾過之方法也。在日本之油脂工業即曾用此方法，僅需輕微的化學精製之石油，亦用此法。又用此方法常可以完全省去化學的精製。其次，亦有略加硫酸洗滌之後，省去鹼性洗滌而立即用白土精製法之例。且因白土為粉末狀，故較前法為有效。唯其廢白土不便加以焙燒，不能再用，是其缺點。

混和石油與粉末白土之後，一般輸送空氣於其中（若忌氧化時，則用機械裝置以攪拌之），然後通過管狀加熱器加熱，其次藉適當之壓濾機以濾過之。

(c)氣相吸附法 此法先氣化分餾油，在氣態中藉酸性白土、漂布土或水礬土之吸附作用以除去其中之不純物。此方法專用於除去分解汽油中之樹脂原料（二烯屬烴類）、硫化物、色素等。主要之實用裝置為

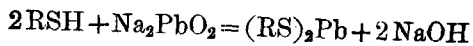
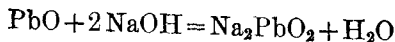
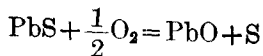
格勒氏塔 (Grayés tower)。

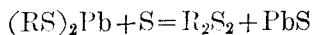
本裝置為直立圓筒，其構造之一例，內部之上部為開口之筒，在筒內部裝填粒狀白土 (30~60 mesh)，將石油蒸氣送入於內外兩筒之間隙。其次向內圓筒加熱，蒸氣即在間隙中上昇。從上部進入內圓筒中，通過白土層，精製之後，從底部流出而入於冷凝器中。外圓筒則保持其外側溫度。除上述構造之外，尚有他種之構造。但無論任何種構造皆藉石油蒸氣之自熱，向白土加熱。近年來將此種裝置附屬於各種之分解蒸餾裝置，使由精餾塔流來之汽油可以通過此項圓筒 (氣相吸附法用器)，如第 52 圖所示。

6. 氯化鋅法 此方法為拉曼 (Arthur Lachman) 氏之研究結果，乃用濃厚之氯化鋅熱液處理汽油之方法也。主要目的為除去汽油中之橡膠質。

按此方法，從洗滌塔下面輸入汽油蒸氣，從頂部注入氯化鋅熱液，兩者在塔內部相接觸。此時氯化鋅液中含有有可能生成橡膠質之不飽和物質之聚合物，從塔之底部流出。其次，靜置此液，除去其中之聚合物，再用水稀釋此氯化鋅液至適宜程度，可再使用。

7. 硫化鉛法 此方法適用於分解汽油之脫臭。其基本原理：乃在強苛性鈉液中浮游硫化鉛而作成混合液，用此混合液連續的處理分解汽油也。唯對此混合液，須繼續不斷供給一定的微量空氣，使硫化鉛液能連續的活性化。同時，又將充分量之硫化鈉液導入於混合液中，由是得分解其生成於硫化鉛混合液中之着色性鉛鹽，而變為硫化鉛。其化學反應約如次式所示：





即在分解汽油中之硫醇(mercaptan)，藉空氣中之氧而氧化，變為硫化鈉，遂使汽油脫臭。

8. 氯化銅法 此為分解汽油之精製法用既滲浸氯化銅之矽藻土，在氣相期中處理汽油。又可直接用氯化銅水溶液洗滌汽油；但須先將苛性鈉液等洗滌汽油。

9. 黃土法及其他方法 原著者等曾使用天然黃土，在約 300°C. 處理氣相之汽油，可以減少其含硫量至 0.01% 以下。用此方法，因汽油種類不同，其效果亦有差異。其次，輸送空氣於廢黃土中，燒去其所含之硫，而使之再新，仍可使用。

此外，汽油之脫硫法，尚可用陶土(kaolin)、水礬土(beauxite)等處理氣相之汽油。

第九章 石蠟

第一節 總論

石蠟(paraffin wax)乃天然石油中所含主要部分,在常溫爲固形之烴類,爲量頗多。但因原油之種類不同,其含量亦異。在特種之原油中,有不合此項石蠟者。含有天然石蠟者不獨限於石油,在某種植物性芳香族油類中,亦含有之。又由油母頁岩之乾餾所得之頁岩油中,及由煤炭之低溫乾餾所得之低溫煤塔(tar)中,亦含有此項石蠟。現今之商品石蠟大體從石油製取之。其一小部分則從頁岩油及低溫煤塔製造之。石蠟之用途甚大,在工業上及國防上皆爲重要物品也。

第二節 石蠟之化學的組成及性狀

1. 石蠟之化學的組成 馬北里氏謂在商品中其最低分子量之石蠟分子式爲 $C_{23}H_{46}$, 且在 $C_{29}H_{60}$ 以內之各成分亦能分離而出。故知石蠟之主成分乃直鏈狀之烷屬烴類。氏又研究在副雪爾瓦尼亞油井所產之石蠟棒(rod wax), 知其爲 $C_{35}H_{72}$ 分子式以下之烷屬烴類, 熔點 $76 \sim 77^{\circ}C$ 。又克拉夫特(Krafft)氏研究由褐煤乾餾油所得之石蠟, 知其熔點爲 $93^{\circ}C$, 且爲在 $C_{48} \sim C_{50}$ 以下之多種成分之烷屬烴類, 而以之與既知成分之烴類相比較, 因斷定天然石蠟乃安定之正烷屬烴類也。又佛蘭西斯(Francis)、瓦特京斯(Watkins)及瓦林頓(Wallington)三氏研究由蘇格蘭之頁岩油所製取之石蠟(熔點 $55^{\circ}C$), 在高真空室中蒸餾之, 反覆至二十一次, 因得七種之分餾蠟, 但與克拉夫特氏之合成蠟之性質不符, 故斷定其爲非正烷屬烴類。又加片塔(Carpenter)氏研究

由緬甸原油所製取之石蠟，知其為 $C_{21}H_{44} \sim C_{34}H_{70}$ 之間之烷屬烴類。又從油井所得之棒蠟亦製得熔點 $96.5^{\circ}C$. 之烴 ($C_{57}H_{116}$)。原著者與小林良之助兩氏曾研究從石油、頁岩油及低溫煤渣所製得之石蠟，皆為同族之正烷屬烴，且在結晶學上及光學上證明之矣。由上舉種種研究，吾人可得而推定者，則從各種原料所精製之石蠟大體皆為各種之正烷屬石蠟也。

原著者與藤澤健三兩氏又研究中國撫順之頁岩油，在其分解溫度以下之溫度 ($300^{\circ}C$. 以下) 使用鎳觸媒，藉氫之添加作用可以增加固形石蠟之量，並減少其蒸餾殘渣 (瀝青)。又藉硫酸之作用，可以減少洗滌之損失。故斷定此等化學的性質乃由於高級高度不飽和烴類達到飽和之結果。又高級高度不飽和烴類若非加以極度之加氫，則在未達到飽和以前之途中，成為某種不飽和度之比較安定之油分。

2. 石蠟之性狀 一般認為構成石蠟之各種正烷屬烴類之物理的性質大都根據克拉夫特與喀斯加德 (Gascard) 兩氏所研究之合成烴類之結果。一般欲純粹析出石蠟之成分而求知其性質，實至難也。

石蠟對於種種溶媒之溶解度曾有多數之研究。即石蠟極容易溶解於汽油及苯之中。融點愈高則其溶解度愈減小。其在醚中之溶解度則較上述諸溶媒尤小。對於酒精之溶解度更小。石蠟在酒精中之溶解度據拉琪斯特 (Lagerquist) 氏之研究，則如次表所示：

石蠟在酒精中之溶解度

溶 媒	溶 解 度 (對於溶媒每 100 c.c. 之克數)	
	石 蠟 (融 點 $44^{\circ}C$.)	石 蠟 (融 點 $54^{\circ}C$.)
絕 對 酒 精	0.077	0.016
99% 酒 精	0.060	0.006
95% 酒 精	0.019	0.004

石蠟在各種溶媒中之溶解度，因其種類不同而略有差異。此因其成分有差異之結果也。又在同一試料，因試驗之條件不一，亦發生若干之差異。

烷屬烴類之熔點、沸點、比重等與烴類之分子量成正比例。有側鏈者則較之與之相對應之正烷屬烴有更低之熔點及沸點。但在比重上則不表示此種關係。

石蠟之比重頗為複雜。此因石蠟或包藏有空氣，或在異樣之條件下而作異樣之結晶形故也。但一般因融點之上升而增大其比重。拉庫信 (Rakusin) 氏研究由格羅斯尼 (Grosny) 原油所製之石蠟，在 15°C. 之比重則如次表所示：

石蠟之比重 (15°C.)

石	蠟	比	重 (15°C.)
石	蠟 (熔點 50°C.)		0.8101
石	蠟 (熔點 59°C.)		0.8377
石	蠟 (熔點 69°C.)		0.8974

恩格拉 (Engler) 氏研究商品石蠟之比重知其為 0.896 ~ 0.943。

布桑 (Bushong) 與奈特 (Knight) 兩氏研究石蠟之比熱則如次表所示：

石蠟(熔點 50°C.) 之比熱

測	定	溫	度	比	熱
		52			0.5700
		68			0.5798
		80			0.5974
		100			0.6307
		0			0.47
		-200			0.12

石蠟之體積膨脹率大體皆就高熔點之製品爲測定。據古爾偉齊氏之研究爲 $0.000842 \sim 0.0005108$ 。氏又研究熔融狀石蠟，當凝固時縮小 $11 \sim 15\%$ 之體積。最近加片塔氏研究各種石蠟之膨脹係數，在 $0 \sim 100^\circ\text{C}$. 爲 $0.001 \sim 0.009$ ，在熔點則爲 $0.01 \sim 0.07$ 云 (J. Inst. Pet. Tech., Vol. 12, p. 301; 1926)。

關於石蠟之結晶亦有多數之研究。茶羅西基 (Zalozieki) 氏謂石蠟有結晶性與非結晶性兩者，稱前者爲正石蠟，後者爲異石蠟。又因蒸餾結果，後者可以分解爲正石蠟與低分子量之烯屬烴類。由此觀念，因稱結晶性石蠟爲焦性石蠟 (pyroparaffin)，稱非結晶性爲原性石蠟 (protoparaffin)。但古爾偉齊氏等則否定非結晶石蠟之存在。氏等謂此等似非結晶之石蠟實起因於妨害結晶性石蠟起結晶之膠狀物質之存在也。又由既受熱作用之石油所產之石蠟結晶與未受熱作用之石油所產之石蠟結晶其品形有別。

茶羅西基氏所謂原性石蠟究竟存在否？又否定其存在之古爾偉齊氏之學說是否正當？尙有待於今後之研究也。至未受熱作用之原油中，有結晶性之正石蠟之存在，則爲既確定之事實。至若所謂非結晶石蠟，即極微細之結晶質原性石蠟是否同時存在？又是否因妨礙正石蠟結晶之膠狀物質之存在而變爲所謂非結晶性之石蠟等問題，則尙須深加研究也。

僅以石蠟結晶形之差異實不能斷定其爲異種之石蠟，因油之黏滯性，油中之固形烴屬烴之濃度，冷卻溫度（結晶速度）等皆可以左右結晶形也。著者等曾就頁岩油石蠟及石油石蠟，按熔點分劃法，分劃爲熔點範圍極狹之部分，並藉酒精溶液使之結晶。若石蠟之黏滯性大時，生成針狀結晶。若其黏滯性小時，則生成板狀結晶。若溶媒爲石油亦得同樣之結果。一般石油系石蠟，由其石蠟分餾油使之結晶之時，常生成針

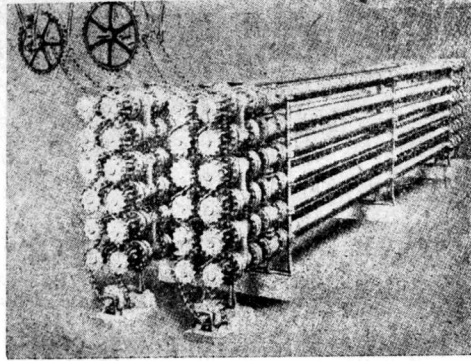
狀結晶。但臺灣產之石油系石蠟，由其石蠟分餾油使之結晶時，則生成板狀（鱗片狀）結晶。此因與石蠟分餾油成分及其黏滯性有關係。黏滯性大時，結晶傾向針狀。黏滯性小時，則傾向板狀；且與固形石蠟之濃度亦有關係。總而言之，固形石蠟之板狀及針狀結晶乃能互相轉換者。又在種種之條件下，從石蠟之酒精溶液使石蠟結晶成種種之形態，加以研究，結果各晶形皆以正菱面體為基體，而作成平行連品及其他晶羣。其菱面角為 110° ($\pm 1^\circ$) 及 70° ($\pm 1^\circ$)。此正菱形結晶作複屈折，結晶軸與光學彈性軸相平行，因決定其為正斜方晶系之結晶。

第三節 石蠟之分離及精製

1. 總說 石蠟之沸點範圍一般與潤滑油之分餾部分相當。故潤滑油分餾油或其釜底殘油中常含有石蠟，必須從潤滑油除去此等石蠟。至除去之方法因原油之性質而不同。最初先集含石蠟分餾油而冷卻之，使結晶成石蠟，然後濾過之，使分離為軟蠟與半榨油。軟蠟可藉發汗法，使石蠟結晶間所含油分作發汗狀而滲出，因除去之（蠟下油）。結果所得之粗硬蠟再加以精製及脫色，是為精製之石蠟。

2. 軟蠟之分離 將含蠟油送入冷卻機(chilling machine)而冷卻之。冷卻機亦有種種之大小。其中一例為徑口六英寸及八英寸之雙層鐵管，連結十四條長三十六英尺之此種鐵管而成。在內管之內部通過含蠟油。在內管與外管之間則通過由冷卻機流來之冷卻液——氯化鈣水。但其流向則與含蠟油之流向相反。由此方法將含蠟油冷卻至 $-6\sim -10^\circ\text{C}$ 。但因含蠟油凝固，故在內管之內部設螺旋式整刷機(comber)使常移動凝結中之含蠟油。第 66 圖即示法爾(Fahl)氏式之雙層管冷卻機。

此外尚有加幫德爾(Calbondale)氏式雙層管冷卻機，格勒(Gray)



第 66 圖

氏式圓筒冷卻機等。

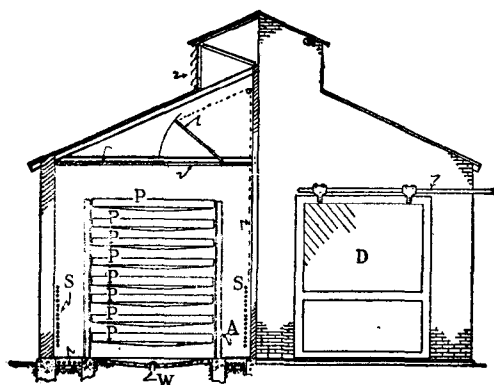
在石油工業上所使用之冷凍機有吸收式與壓縮式兩種。一般多使用前式。但在石油工廠則漸次有廢止水蒸氣原動機之傾向。故有漸趨向壓縮式之傾向。前式乃使用濃厚之鉍水，藉發生器(generator)以發生鉍氣。其次加以冷卻液化，又其次使之膨脹氣化，而利用此時之低溫。壓縮器之原理亦相同，但使用氨氣，故無需用發生器。

藉冷卻機所冷卻之含蠟油其次輸入於壓濾機(filter press)而受壓榨，此時需要 350~400 磅之壓力，且時間在 100 小時以上。壓濾機較之普通工業所用者為大型，且多壓榨板。例如各以有孔鐵板之框(直徑 48 英寸，厚 $\frac{1}{2}$ 英寸)各二百六十枚相重疊，在有孔鐵板兩面則鋪張麻布，由是所榨出之油名曰半榨油，尚含有少量之石蠟，故再以冷卻機冷卻之，以壓濾機壓榨之。結果生成全榨油與低度軟蠟。當第一次之壓榨殘留於壓濾機之部分謂之高度軟蠟，以之與低度軟蠟相混合，是為製造硬蠟之原料。

3. 硬蠟之調製(發汗法) 由上述方法所得之軟蠟含有 45~50% 之油分，故其次以發汗法(sweating)改造軟蠟為硬蠟。此法先熔融軟

蠟，入於發汗皿中，再使之固化。其次徐徐加熱，使其溫度上昇，由是油分從石蠟結晶之間隙流出，有如人體之發汗，從石蠟滴落，油分即以此情形與結晶相分離。

發汗皿(sweating pan)爲方形之淺鐵皿，其底作方錐體，多數之此種皿以上下之方向相疊積，收集於一溫室之內。發汗皿之大小亦種種不一。今試舉其一例則爲幅寬八英尺，長二十英尺，邊部深約八英寸，中央部深約十四英寸。近年有使用更大型者。發汗皿之底附近，在水平位置鋪張有五十網孔(mesh)之黃銅絲網，在網之上部設有 $\frac{3}{4}$ 英寸之鐵製蛇管，在網之下部別設有同樣之水蒸氣蛇管。第 67 圖即示發汗室之構造。其左邊示內部設備，有相積疊之發汗皿八個爲一組；右邊則示外部之扉，普通以 6~8 個之發汗皿爲一組。每發汗室收容一組或二組之發汗皿。



第 67 圖

圖中之 P 爲發汗皿。D 爲扉。S 爲發汗室中之水蒸氣管，所以加溫於發汗室者也。W 爲排水溝(drain)，A 爲皿之支柱。

先入水至發汗皿之網之最高部，然後用唧筒輸送熔融狀軟蠟至其上，使達至 1~6 英寸之厚。在網以上之蛇管中，通流冷水以凝結軟蠟，

其次排去其水。於是軟蠟殘留於網上。其次閉鎖發汗室之入口及其他向壁間之水蒸氣管，流通水蒸氣以徐徐增高室中之溫度。例如每小時間增高室溫 1°C 。又在網上之蛇管中灌流藉自動調節機以調節溫度之沸水，而逐漸增高其溫度。此時油及低融點之蠟分作油狀滴下，是為蠟下油 (foot oil)。其殘存於網上者為粗製硬蠟。其融點與發汗溫度約略相同。發汗之最終溫度愈高，則硬蠟之熔點亦愈高。但其收量則減少。普通所製之石蠟為 40°C ., 52°C ., 54°C ., 56°C . 等。發汗操作完成之後，向室內及皿內之水蒸氣管充分通以水蒸氣，熔融其硬蠟使流入於貯槽之中。

4. 粗製硬蠟之精製 粗製硬蠟行硫酸及鹼液洗滌之後，用酸性白土處理之，經精製脫色之加工後，遂成為純白色之精製石蠟。

施行硫酸洗滌之洗滌槽，則既如前述 (第 60 圖)，周圍及底部皆為二種，通以水蒸氣即可以增加其溫度。又在底部設水蒸氣蛇管。在外部則有保溫之差異。當行硫酸洗滌時，粗蠟之溫度為 $70\sim 80^{\circ}\text{C}$ 。其次則加以稀薄苛性鈉溶液之洗滌。又其次則行沸水洗滌。最後吹送空氣以乾燥之。有時可省硫酸洗滌，單施以鹼液之洗滌即可。

經過化學的洗滌之後，則行吸附法之精製。在日本多用酸性白土。在歐、美各國則多用漂布土也。此時採用流通濾過法。濾過時之溫度一般為 $70\sim 80^{\circ}\text{C}$ 。白土層之厚普通為六英尺以上。

石蠟之完全脫色若甚困難時，可用骨炭或活性炭即可以達到目的。著者亦曾應用鎳觸媒，藉高壓氫氣加熱於精製石蠟，可以使之完全脫色。此時所消費氫氣量並不多。此種脫色之原因乃石蠟中所含微量不飽和物之加氫或還原也。

第四節 石蠟之用途

石蠟之用途甚廣。其中最重要者為蠟燭、細燭 (taper)、蠟紙、謄寫

版原紙、電絕緣物、擦地板蠟油、擦鞋油、封蠟、保護金屬劑及模型材料等。又比較柔潤之石蠟，則用作浸潤火柴枝之材料。

製造蠟燭有單用石蠟者，有攙以工業用之硬脂酸、氫氧化硬脂酸、加爾諾巴蠟 (Carnauba wax)、地蠟 (ceresin) 等材料者。後者之目的是在增高蠟燭之熔點及減少其透明性也。關於石蠟之透明性，研究甚多，但未必與含油量有關係。有同屬一油量，但其透明度有大相懸殊者。在熔點以下之溫度長久加熱時，可以增加其透明性，此或係起因於石蠟結晶漸次成長而改變其方位也。

第二篇 天然煤氣

天然煤氣如其名所示，爲產出於天然界之氣體。產生於天然界之氣體中，有可燃性之氣體，亦有非燃性之氣體。普通所能利用者爲可燃性天然氣體，特稱之爲天然煤氣，實佔天然氣體之主要部分。此種天然煤氣產出於石油地方，煤田地方及沼澤地方。就中，最重要者爲產於石油地方之天然煤氣。今試述其大概如次。

掘鑿油井有不產出石油而完全產出天然煤氣之煤氣井者。例如近年在中國臺灣錦水油田發見之大煤氣井是。又在油井中亦有與石油共同產出之天然煤氣。此時常同時採集石油與煤氣，貯藏之於煤氣池中，特稱之爲油井煤氣(casinghead gas)。

油井煤氣及在石油地方產出之天然煤氣，一般與石油有關係，故其成因實與石油同樣。在地中與原油相接觸之煤氣含有石油中之低沸點分餾油。當用唧筒吸取原油之時，壓力減小，故煤氣中含多量之石油蒸氣。在沼澤地方之天然煤氣乃起因於有機物之腐敗，故與石油無關係。

第一章 天然煤氣之成分

1. 總說 天然煤氣之主成分爲甲烷(CH_4)，因產地不同，所含之其他石油烴類蒸氣量亦有差等。產於沼澤地方之沼氣即所謂甲烷，其主成分爲 CH_4 ，但與石油地方之天然煤氣不同，不含重質石油烴類之蒸氣。其單獨由甲烷而成立之天然煤氣，特稱之爲乾煤氣(dry gas)。其含有可以凝縮爲汽油之石油蒸氣者則稱之爲濕煤氣(wet gas)。從此種濕

煤氣可以收回其中所含石油蒸氣，作成汽油而利用之。此稱為天然汽油 (natural gasoline)。又天然煤氣雖可直接利用之為燃料或燈用煤氣，但濕煤氣則以收回其中之汽油後，以其殘餘煤氣為燃料或燈用煤氣較為有利。此外天然煤氣亦可經不完全之燃燒而凝集其黑煙以製造煤黑 (carbon black)，或各種之溶劑及其他化學藥品。

2. 天然煤氣之成分 天然煤氣之成分亦種種不一。今試就其代表者之成分表示如下：

天然煤氣之成分

	CH ₄	重烴類	CO ₂	N	H ₂ S	熱值(B. T. U.)	比重
(1)	86.7	9.5	1.7	2.1		1,100	0.63
(2)	96.5		1.4	2.1		1,028	0.58
(3)	67.6	31.3		1.1		1,302	0.71
(4)	6.6	91.1		7.3		1,765	0.99
(5)	66.2	1.0	30.4	7.4		1,724	0.85
(6)	23.6	69.7	2.5	1.3	2.9	1,548	0.91
(7)	51.3	10.4	0.1	38.2		740	0.76

上表乃示世界上之天然煤氣之代表型，因產地不同而成分亦異。日本及美國之天然煤氣一般屬於(1)至(4)。中國臺灣之天然煤氣則屬於(1)。至於(5)，含有多量之氧化碳；(6)則含有硫化氫，得克薩斯 (Texas)所產之一部天然煤氣即屬此類；(7)富於氮，故有屬非燃性者。天然煤氣可得而利用之性質即其可燃性，故以富於烴類者為佳，特別富於重質烴類者為佳；此種煤氣比重甚大，故測其比重可以略推知其性質。但從天然煤氣究竟可以收回若干之天然汽油，則須賴實驗為決定也。

第二章 天然煤氣之利用

第一節 從天然煤氣收回天然汽油

1. 總說 天然煤氣中含有汽油蒸氣者即濕煤氣，可以從之採集汽油。其為量過少者，在工業上無甚價值。若能獲得相當量之汽油，則在工業上為有利，可以進行此種作業。一般若從 1,000 立方英尺之天然煤氣可以採集 0.25 加侖之汽油，則為有利，可加以工業的作業。但此種值限亦與土地狀況、汽油市價、天然煤氣之採集法等有關係。總之，汽油之採收率愈大則愈有利，此固無俟論也。以下擬略述採集天然汽油之狀況。

2. 採集天然汽油之諸式 從天然煤氣採集天然汽油之方式亦有種種。即(1)為壓縮式；(2)為吸收式；(3)為吸附式。壓縮式乃壓縮天然煤氣而冷卻之，使之液化，汽油即可以分離而出。吸收式則令天然煤氣通過輕油或重油中，則天然煤氣中所含汽油蒸氣將為輕油或重油所吸收，達到飽和程度之後，蒸餾該輕油或重油即可以餾出汽油。殘存於鍋中之輕油仍可供吸收法之用。第三之吸附式乃使天然煤氣通過活性炭中，此時汽油即附着於活性炭。其次送水蒸氣於活性炭，可以逐出汽油，使之凝縮成油液。

以上所述三式中，第一之壓縮式最適於處理富有汽油之天然煤氣。其他兩方法則適用於含汽油比較缺乏之天然煤氣也。又上述三方法亦可使之互相連絡而利用之。例如使用壓縮式以收回汽油，其殘餘之煤氣則再藉吸收法以處理之，可以再收回汽油。

3. 壓縮式天然汽油採集法 此方法乃加壓力於天然煤氣，使壓縮煤氣中之重烴類之分壓達至在操作溫度時之各烴類蒸氣壓以上之方法

也。此時蒸氣壓較小之煙類遂凝縮。蒸氣壓本因溫度之降下而減小，故以冷卻壓縮煤氣為最有效。又因天然煤氣之壓縮而發熱，故冷卻作用更加重要。結果，由凝縮而分離之汽油量因溫度壓力，天然煤氣之成分等不同而有差異。

煤氣之壓縮與冷卻普通分兩段舉行：第一先加適當之壓力以壓縮天然煤氣，其次則加以冷卻，由是汽油遂分離而出。第二則將所殘留之天然汽油加第二段之壓縮與冷卻，第二汽油遂分離而出。第一段行壓縮時，所用之壓力一般約五十磅。第二段之壓力則為 150~300 磅。因壓力之增加，汽油之分離量亦益多。此時所分離之成分為沸點極低之煙類，混有多量之丙烷與丁烷，故為蒸氣壓極大之汽油。又當處理及貯藏之時，因氣化而損失之量甚大，且用之於內燃機頗多不利。又使用一定限度以上之高壓，則沸點極低之成分亦將凝縮。此實不利於汽油之收回。但因特殊之目的，亦有須收回上述丙烷等之例外也。

一般施行第二段之壓縮及冷卻之後，再在同一壓力之下低減其溫度。其次分離汽油。最後則以吸收式方法處理其殘餘之煤氣。

今試略述操作之大概。用洗滌器 (scrubber) 除去由油井所汲出之天然煤氣中之水分、塵埃，然後導之至壓縮機以低壓汽筒加以五十磅之壓力而壓縮之。最後則移至於低壓冷卻器中以冷卻之。此器裝置為一鐵製長蛇管，輸送壓縮煤氣於其中而在其周圍撒水，有如雨注，以冷卻之。由是比較高沸點之煤氣遂凝縮。在第一分離槽中與煤氣相分離而流入於貯槽中。其次將第一分離槽之煤氣導至壓縮機之高壓汽筒中，加以 150~300 磅之壓力，壓縮之後，移入高壓冷卻器中而冷卻之。此亦與前述之冷卻裝置同樣。由是沸點較前稍低之汽油遂凝縮。在第二分離槽中與煤氣相分離。此時，此中之煤氣則通過膨脹冷卻器 (expansion cooler) 之內部管中 (口徑四英寸)，而入於第三分離槽，汽油遂分離而出。煤氣則

再流出，通入於膨脹冷卻器外部管中(八英寸)，此時因管漲器(expander)之作用而急激膨脹，將內部之管(口徑四英寸)冷卻至冰點以下。

由上述操作所遺留之廢煤氣，藉吸收式之方法，更可以收回汽油也。

又在第三分離槽中所分離之汽油為沸點極低之成分，故與沸點較高之汽油相混合。最後之煤氣，所謂乾煤氣，可供燃料之用，又可利用之以製造煤黑及其他藥品。

4. 吸收式天然汽油採集法 此方法乃在輕油或高沸點汽油中通過天然煤氣以吸收汽油成分之方法。若以輕油為吸收油之時，在其後可蒸餾之以收回汽油。作釜底殘油之輕油可再利用之為吸收油。若用高沸點汽油為吸收油時，通過適當之天然煤氣後，其汽油仍可使用。一般與前述方法相同。

吸收式乃使用極高之直立圓筒形吸收塔(absorber)，其大小之一例為 4'6"×30' (或 5'×38')。吸收油從頂上注入。煤氣則由底部導入。又煤氣從頂部排出，吸收油則由底部流出。

吸收塔之內部充填有石及其他抵抗物，並有特殊之構造，以使煤氣與輕油之接觸更為完全。

吸收作用本因壓力而增加。故上述吸收塔之構造至為堅牢。在加壓之下送入煤氣，使能充分進行其吸收作用。一般加以 250 磅或以上之高壓。在日本之常用壓力為 100~200 磅。

吸收油從吸收塔通過濾過器(trap)，再轉入管槽(vent tank)中，於是壓力低降，遂從吸收油發生煤氣。其次通過熱交換器，入於蒸餾釜中受蒸餾作用而發生汽油。蒸氣流入於冷凝器中，遂凝縮。至蒸餾鍋則一般使用附有蒸餾塔者，以水蒸氣而加熱。既失卻汽油之釜底殘油(輕油)進入熱交換器加熱於須注入蒸餾鍋之吸收油(吸收汽油者)，而自

爲冷卻，其次再在冷卻器中充分冷卻之，藉唧筒再輸至吸收塔中。

由蒸餾塔所發生之汽油蒸氣，在精餾塔中受精餾作用，再入冷凝器，在壓力稍高於大氣壓之氣壓之下，受冷縮作用，煤氣再入壓縮機，轉入冷凝器而受冷卻，以收回其中所含之汽油。

5. 吸附式天然汽油採集法 此方法乃在固體吸附物之上，通過天然煤氣，使選擇的吸收其中所含汽油蒸氣。其次在固體吸附物上，通過水蒸氣，使發生所吸附之汽油，再通至冷凝器而冷縮。普通所用固體吸附物爲防毒面具所使用之活性炭。此外尚使用酸性白土或其他無機物，唯在工業上尚未見成功耳。

若爲極富於汽油之天然煤氣則不能應用吸附式之方法。此吸附式唯適用於汽油貧弱之煤氣。尚有用其他補助的方法，從既採取汽油之殘油煤氣再收回汽油者。

今略述其操作方法如次。先導天然煤氣於吸附塔中。此塔爲頗高之直立圓筒形，在其中部充填有粒狀活性炭，使天然煤氣充分通過其中之後，即輸入水蒸氣，由是所吸收之汽油與水蒸氣一同由塔流出，導之至於冷凝器中，再入於分離槽，汽油與水遂分離而出。其次中止水蒸氣之輸入，再導入天然煤氣。

如上述之例爲行連續的操作，並使其吸附作用更爲有效計，最少需要吸附塔二座，最好有三座。因之第一塔既充分導入天然煤氣之後，則向第二塔導入天然煤氣。此時在第一塔輸入水蒸氣，使發生汽油。汽油之發生告終後，適爲第二塔之飽和時期，須輸入水蒸氣以蒸發汽油。同時向第三塔導入天然煤氣。由此第三塔排出之廢煤氣通至第二吸附塔，以冷卻及乾燥塔內之活性炭。第二期則向第一塔輸入天然煤氣，向第二塔輸入由第一塔排出之廢煤氣，向第三塔輸入水蒸氣。按此順序施行循環連續的操作，週而復始。

第二節 天然煤氣之其他利用

天然煤氣除由是收回汽油之外，尚多其他用途。在現今實際所用者以外，須待研究之用途亦不少。煤黑及二三種化學藥品之製造，在工業上既見應用。就中須要研究之重要事項，第一為同時由天然煤氣採集煤黑與氫之方法，第二則由天然煤氣（甲烷）製造苯及各種有機藥品之合成法。

1. 由天然煤氣製造煤黑之方法 此法現今所用者，乃藉煤氣燈（gas burner）之燃燒，減少其空氣之供給，可以生成煤煙，使與冷卻面相接觸，然後刮取此等碳末。製造煤黑之裝置有旋轉圓盤式（disc process）、鐵板式（plate process）、旋轉圓筒式（roller process）及溝槽式（channel process）等方法。就中以溝槽式為最盛行。但論其原理，皆不外為天然煤氣之不完全燃燒也。藉此等現行方法，由1,000立方英尺之天然煤氣僅可製取0.8~1.5磅之煤黑，並且不利用藉燃燒而生之熱量，因之損失大部分之氫及碳。

由天然煤氣所製取之煤黑較之普通之油煙更為微細。普通煤煙粒之直徑平均 $0.3 \sim 0.4 \mu$ (10^{-3} mm.)，而煤黑粒之直徑為 0.15μ 。

煤黑之用途為印刷油墨、塗料、汽車車胎充填料、碳電極、黑鞋油、黑色複寫紙等之製造。

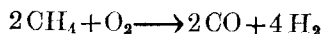
由天然煤氣製造煤黑之現行方法為頗幼稚之方法，則既如上述。若其主成分為甲烷，藉熱分解可以製造優良之煤黑與氫時，則更為有利。就天然煤氣行高壓放電作用，同時可以生成煤黑與不飽和烴類。故利用後者可以製造醇類等化合物。據日本山口文之助氏之報告，利用鎳及氧化鎳之觸媒使天然煤氣通過其上，可以生成活性碳。

2. 由天然煤氣製造各種之化學藥品 在天然煤氣中所含 甲烷 或

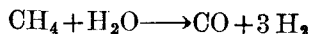
乙烷，若與氯相作用，可以製造四氯化碳、三氯甲烷、氯甲烷、氯乙烯等。此等方法現在相當盛行，但其在操作上之調節頗為困難，而生成物之分離亦非容易。故尚須待相當之研究也。

藉甲烷之氧化可以生成甲醛。關於此項化學作用有滂 (Bone) 氏與惠拉氏 (J. Chem. Soc., p. 536, 1902) 之研究及布勒耶 (Blair) 氏與惠拉氏 (J. Soc. Chem. Ind., 303, T. 1922) 之研究。藉此方法，在理論數字上可以收得約 60% 之甲醛。但因需要長時間。故此方法尚未見工業化。

尚有其他方法可以使天然煤氣變化為甲醛。即天然煤氣 (甲烷) 氧化分解之後，變為一氧化碳與氫。其次由是合成甲醇，然後再氧化之為甲醛。由甲烷之氧化而生成一氧化碳與氫之方法，計有兩種。一為直接氧化法，即：



其次為藉水蒸氣之氧化法。



據日本久保田勉之助氏之研究，使用還原鎳為觸媒，由甲烷與水蒸氣可以製造一氧化碳與氫。此時若使用最良好之助觸媒，即加少量之氧化鎂，熱度約 1,000°C.，則可以使甲烷完全變為一氧化碳與氫。在高壓之下，將此混合氣體通過適當觸媒之上，可以合成甲醇。至由甲醇製造甲醛則為現今一般所行之方法也。

3. 天然煤氣之燈用及熱用 天然煤氣之見用於燈火及生熱，由來已久。在天然煤氣中其乾煤氣之主成分為甲烷，故其火焰之光輝不亮，須使用白熱之煤氣燈罩。若含有汽油成分者則雖不用燈罩亦有光輝。故可以之直接供燈用。

天然煤氣現今多利用之於生熱。其熱值因天然煤氣之成分而不同。例如每一立方英尺有 750 ~ 1,200 B. T. U.。現今在出產天然煤氣地方之工廠，多使用天然煤氣以生熱。

第三篇 頁岩油

第一章 頁岩油工業總說

1. 頁岩油與油母頁岩 頁岩油 (shale oil) 乃乾餾油母頁岩 (oil shale) 所得之礦油也。其主要成分與由煙類所製得之石油極相類似。

一切之黑色頁岩 (black shale) 因有碳質之存在，故呈黑色，藉加熱雖可以生成可燃性煤氣及油，但一般稱為油母頁岩者乃在工業上可以成為礦油原料之頁岩也。此種油母頁岩產於世界各地。就中最主要之產地為英國蘇格蘭及中國撫順。

2. 英國之頁岩油工業 蘇格蘭之油母頁岩在英國早已利用之於工業上，即由此頁岩以製取礦油是也。在英國本國完全不產石油，唯在蘇格蘭可從此種油母頁岩製取礦油，是為該國之唯一燃料油。在英國之此種工業實濫觴於前世紀之中葉 (1847)，而創設此工業者則為契里 (Kelly)地方之楊格 (James Young)氏。但楊格氏最初所使用之原料並非油母頁岩，而實屬於煤炭類，即為膠石炭 (boghead) 或褐燭岩 (torbanite)。由此等原礦之乾餾可以生成多量之石油。每一噸可以製取 100 ~ 130 加侖之石油，故為極有利之工業，可無疑也。唯此種原礦在該國產量不多，至 1862 年已完全採盡無遺矣。其次所利用者即為油母頁岩。英國因其內地完全不產石油，故此種頁岩油工業亦頗發達而有利，為一般所重視。此種油母頁岩之含油量實不及膠石炭。例如最初所使用之油母頁岩每噸僅能製取四十五加侖之石油。但因其發生氨氣，故利用硫酸吸收之，可以製造硫酸銨，是其利益。

因富礦之日見減少，故不能不將比較貧弱之礦加工製煉，加之自1865年以來，美國之石油工業日見發達；其次又有俄國石油工業之發展，故蘇格蘭之頁岩油工業，漸苦於無法與外國之石油工業相競爭。當1871年時，英國原有五十一家之頁岩油工廠，至1880年，則減少為十九家。至第一次世界大戰當時，其數愈減少。迨至大戰告終，因受外油之壓逼，遂陷於窮境。當時之主要五工廠即 Broxburn Oil Co., Youngs Paraffine and Light Oil Co., Oakbank Oil Co., Pumpherston Oil Co., Ross and Co., 乃相聯合，組成一大托辣斯(trust)，改名為蘇格蘭石油公司(Scottish Oils Ltd.)。其總公司設於格拉斯哥市以製造頁岩油。惟現今(1933年時)該公司亦已停止頁岩油之製煉，而專從事於外國原油之精製矣。

英國頁岩油工業之所以無利益者，因油母頁岩之採掘耗費過鉅，由是蒸餾所得之頁岩油，其成本較石油之成本過大。蓋其油母頁岩深埋於地中，採掘方法完全與採煤之方法相同，需要同樣鉅大之採掘費也。

第二章 油母頁岩

1. 總說 油母頁岩爲褐色、黑褐色或黑色之岩石，有剝離爲片狀之性質。若加熱，即發生可燃性氣體。加以乾餾，則生成類似石油之油狀物。其產油量之大者達 10% 以上。當乾餾之際，除產油之外，尚產生不凝縮之可燃性煤氣爲副產物。又藉石油之溶劑，雖可以浸出油母頁岩中所含之油分，但爲量甚微，或僅有痕跡而已。故知油母頁岩中含有一種可以生成石油之母體物質，藉加熱作用，石油遂從此母體物質分離而出；吾人稱此母體爲油母（kerogen）。即油母頁岩乃含有油母之頁岩，加熱之後，即由油母產出石油，決非石油以油之形態含於油母頁岩之中也。

2. 油母頁岩之產地 油母頁岩在天然界中分布極廣。但在工業上可得而利用者必須限於一地方，而爲產量極爲豐富之油母頁岩。因由油母頁岩所得之有機成分，一般爲量極小，大部分皆屬廢物。故若須投巨額之運搬費實爲經濟上所不許也。

歐洲之油母頁岩產地計有西班牙、法國、德國、奧國、匈牙利、意大利、保加利亞、塞爾維亞、土耳其、蘇聯、挪威、瑞典、英國之蘇格蘭及諾霍克等地方。就中以蘇格蘭爲最主要之產地，則既如前所述，其埋藏量約五萬萬噸云。由是所採得之油量平均約當油母頁岩之 10%，且有更豐富者。在諾霍克（Norfolk）地方之油母頁岩，其產油量更大於蘇格蘭所產者，但含硫之量甚多，而氮之收量則甚小，是其缺點。其可以充製煉材料之埋藏量約一億噸云。

蘇聯愛沙尼亞共和國之油母頁岩亦爲富礦，其採油率在 30% 以上，且可以充製煉材料之埋藏量實達十五億噸以上。在該地方各種採油法

皆曾加研究。

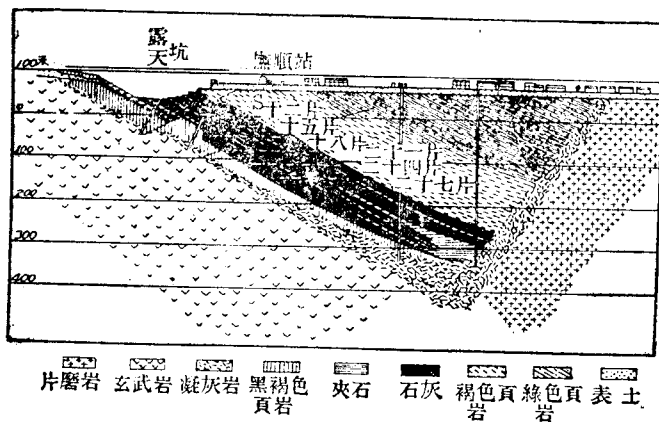
此外其他比較重要之產地則如次：

(a) 美洲 在加拿大有諾伐斯柯茶(Nova Scotia)、紐布龍斯偉克(New Brunswick)、魁北克(Quebec)、安塔利奧(Ontario)，在美國有科羅拉朵(Colorado)、猶他(Utah)、匯奧明(Wyoming)、尼瓦達(Nevada)、加利福尼亞等省。在南美洲則有巴西、祕魯等國。

(b) 亞洲 除最主要產地撫順之外，有緬甸、泰國及澳洲之新南威爾斯、塔斯馬尼亞、新西蘭等。

3. 撫順之油母頁岩 撫順本為煤之名產地，礦區東西約長 16 公里，南北約寬 2.5 公里，乃亞洲有名之天然寶庫，煤量極豐富。

撫順煤田之煤層屬第三紀，其露頭發現於煤田之南境，平均成 25~30 度之傾斜，而沒於北方沖積層之下。煤層愈趨向東方，則愈薄。在東端最薄之處為 18 米，在西端最厚之處為 132 米，平均 39 米。此中煤之埋藏量約十億噸云。此煤層之上層為暗褐色之油母頁岩層，厚約 450 尺，其埋藏量約 54 億公噸，採油率在 2~12% 之間，平均為 6%。日本帝國



第 68 圖

主義者侵佔東北時，曾在撫順設立頁岩油製煉工廠，經營古城子露天採掘所得之油母頁岩，由八十座之乾餾爐施行乾餾，年產約 50,000 噸之重油，此外尚製造石蠟、硫酸銨、瀝青、焦煤等。其殘滓，即廢頁岩，則作充填礦坑之用。

第 68 圖乃示撫順煤田古城子露天採掘附近之地層斷面圖，圖中 S 爲油母頁岩層。

4. 油母頁岩之根源 在油母頁岩中，油母作緻密之分布。其滲浸有石油之頁岩，則極罕觀。故不能用溶劑提取其油分。一般推定，此油母爲不溶解於溶劑中之高分子化合物。但若加熱至適宜之溫度，則分解而分裂其聚合，變爲烴類。此即加以乾餾，即分化爲頁岩油及分解煤氣之原因。油母既爲頁岩油之母體，故能決定油母之成分，即可知油母頁岩之根源。唯在今日，油母之成分尙未見明瞭也。因產地不同，油母頁岩之性質亦略有差異。故推定：其根源亦非完全相同。若就廣義的分類，油母頁岩得大別爲次述之四種：

(a) 石油從外部浸潤頁岩，故藉蒸發或其他變化可以成爲油母頁岩。

(b) 煤炭質頁岩。

(c) 褐燭岩含有膠石炭、油母頁岩、蠟炭(cannel coal)等。

(d) 正格之油母頁岩。

在上述四種中，(a)藉溶媒之浸潤可以產生瀝青質(bitumen)，至(b)及(c)則否。縱令有之，亦爲極微量。唯有藉乾餾始能採集礦油。最後之(d)始爲真正之油母頁岩也。

上舉四種油母頁岩之根源並不同一。(a)之根源與石油相同。(b)及(c)之根源則與煤炭相同。至(d)之根源則尙待研究也。有一部分

之學者主張當頁岩生成之際，瀝青質同時即混入其中，因構成油母頁岩。

撫順之油母頁岩與煤炭共同產出，且混有關葉、草類等之碳化物，故一般深信其根源與煤炭相同，為植物生因也。加之在撫順地方並不產出石油，故亦可推定其與動物根源之石油不同，而以植物化粉之孢子為其根源。美國之伊里諾伊省、印第阿那省、奧哈約省、肯塔基省等之油母頁岩亦同樣以植物孢子為其根源也。

總而言之，一般多以植物為油母頁岩之根源。但因產地不同，有主張其為藉石油浸潤之石油根源說，亦有主張與石油同時生成之動物根源說者。

5. 油母頁岩之性質 關於油母頁岩之性質，今試述其外觀、比重、溶解度、乾餾狀態、採油量等如下：

(a)外觀 蘇格蘭產之油母頁岩為具有黑色光澤之岩石。撫順產者則呈暗褐色而無光澤。又前者之條痕為黑色，而後者之條痕則為褐色。但不能以色澤判定其採油率。例如暗褐色之撫順產油母頁岩其採油率雖低於蘇格蘭之油母頁岩，但美國產之油母頁岩亦呈暗褐色，而採油率則高於蘇格蘭之油母頁岩。唯一般所可斷言者，凡黑色之油母頁岩皆富於固定碳也。油母頁岩之硬度為2~3。

(b)比重 油母頁岩之比重與乾餾爐之設計有重大之關係。即在一定容積之乾餾爐，比重大者較之小者可以容納更多量之材料。蘇格蘭產油母頁岩之比重為1.70~1.85，而撫順產者之比重為1.80~2.27(平均2.0~2.2)。

(c)溶解度 油母頁岩之溶解度因溶媒之種類及油母頁岩之種類而各不相同。今試將對於各種溶媒之數種油母頁岩表示之如次：

油母頁岩之溶解度(%)

油 母 頁 岩	二硫化碳	三氯甲烷	丙 酮	苯	醚
撫順產(甲)	0.15	0.18	0.81	0.31	0.15
撫順產(乙)	0.18	0.17	0.29	0.45	0.16
蘇格蘭產	2.04				1.66
美國肯塔基省產	0.02	0.14		0.06	
美國猶他省產	0.76	1.05	0.53	0.91	0.75
美國科羅拉多省產	1.85	2.41	1.33	2.23	
美國薩奧明省產	1.27	1.75	1.22	1.73	

由上表觀之，吾人可知油母頁岩對於溶媒之溶解度皆屬微量，但加熱至相當程度亦可以增加其溶解度。

(d) 乾餾狀態 將油母頁岩置乾餾甌中，加以乾餾之時，油母分遂分解，最後化為石油蒸氣及可燃性煤氣。若導之於冷凝器中，則石油蒸氣冷縮變為石油，此時油母分解而生石油之溫度，因油母頁岩之種類而有別。但一般在 410~450°C. 之間。麥琪(McKee)與賴德(Lyder) 兩氏曾就美國科羅拉多所產油母頁岩加以研究，其所含之油母在 400~410°C. 變為固體或半固體之瀝青質。若再增高其溫度，則分解而生成石油。即由油母中經瀝青質，最後生成石油也。其後關於撫順產之油母頁岩，據木村忠雄氏之研究，亦獲得同樣之結果。至採油量之最大溫度則在 500~600°C. 之間。但此溫度似因乾餾裝置及加熱速度等不同而略有差異。撫順產之頁岩在 410~590°C.，大體起吸熱反應。至 590~900°C. 則起發熱反應。

(e) 收油率 由乾餾而收得之油量，因油母頁岩之種類乾餾裝置及乾餾溫度等而有差異。蘇格蘭之油母頁岩每噸為 16~40 加侖。據 1914 年英國礦山局統計，其收油率平均二十二加侖。若以油之比重為 0.88，則對於油母頁岩之收油率適為 8.67%。撫順產油母頁岩之收油率其與煤層相近之下層為最劣，約 1~2%。但其上部之頁岩層之收油率最優，

約為 12%。平均收油率為 5.5%。若所採上部頁岩居三分之二時，則平均收油率為 6%。

6. 油母頁岩之成分及分析 茲將油母頁岩之元素分析例示之如下表：

油母頁岩之元素分析

油 母 頁 岩	C	H	O	N	S	灰 分
撫 順 產	11.4	2.17	7.0	0.52	0.63	77.1
撫 順 產	12.2	1.95	11.1	0.52	0.70	73.6
蘇 格 蘭 產	20.0	3.90	7.1	0.70	1.50	66.8

油母頁岩之成分與採油率有關係，中國撫順產之油母頁岩之成分大概如次表所示：

油母頁岩之成分及性質(撫順產)

採 油 率	3.0 %	6.0 %	8.0 %
比 重	2.3	2.11	2.02
揮 發 分	14.6 %	18.0 %	20.0 %
固 定 碳	2.6 %	3.8 %	4.7 %
氮	0.37%	0.52%	0.55%
硫	0.3~1.51% (平均 0.70%)		
熱 值	約 1,420 Cal.		

又油母頁岩之乾餾分析及乾餾煤氣之成分，仍以中國撫順產之油母頁岩為例，則如次表所示：

油母頁岩之乾餾分析(撫順產)

粗	油	6.29%
氨	水	9.47%
煤	氣	4.24%
殘	渣	80.00%
殘 渣 之 灼 熱 減 量		12.00%

油母頁岩乾餾煤氣之分析(撫順產)

二	氧	化	碳	及	硫	化	氫	30.00
重			煙				類	5.90
			氧					3.10
一	氧		化				碳	4.50
			氫					40.20
甲							烷	7.30
			氮					9.00

燒滓即各種灰之成分平均如次表所示：

油母頁岩之灰之成分

	(1)	(2)
SiO ₂	61.59	61.69
Al ₂ O ₂	23.36	23.55
Fe ₂ O ₃	7.91	11.08
CaO	1.60	1.54
MgO	1.27	1.04

第三章 頁岩油之製造

1. 總論 頁岩油之製造乃將油母頁岩入於乾餾爐中，加熱之後，而收集其所發生之油蒸氣，不凝縮之煤氣、氮氣等之混合氣體。油蒸氣及氮氣可藉適當之裝置收回之。不凝縮之可燃性煤氣則通過煤氣加熱爐，受預熱作用，然後再導入至乾餾爐中而燃燒之，是即油母頁岩之乾餾。蘇格蘭式之乾餾爐為外熱式，即將上述之熱煤氣導至乾餾爐之雙層壁之間，加熱於內部之頁岩也。至於內熱式者，則為將上述熱煤氣，由乾餾筒之底部側壁，輸入內部，以乾餾油母頁岩也。

由上述操作所得之粗油，再施以蒸餾及其他精製法，即可以製成種種之石油製品。以蘇格蘭式之乾餾爐所製得之頁岩油為原料，加工精製，曾製成汽油、燈油、輕油、潤滑油、礦脂、石蠟、焦煤、硫酸銨等，供給市場。

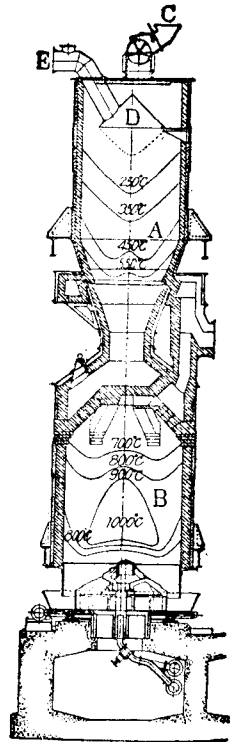
2. 內熱式乾餾爐與乾餾方法 就熱經濟上言，內熱式乾餾爐極為有利，日帝國主義者在撫順製煉頁岩油時即採用此式。其構造如第 69 圖所示，由乾餾筒 A 與煤氣發生爐 B 構成之。前者位於後者之上部。二者以內徑 1.8 米之圓筒相聯絡。乾餾筒之內徑為 2.6 米，高 5.5 米，內壁環結有耐火磚之鐵筒也。下方作漏斗狀。在此漏斗狀中間之周圍，設置有熱煤氣輸送口。又在乾餾筒之上部有油母頁岩之輸送口 C，每次可以輸送一定量之頁岩。在油母頁岩之落口附近有 1.8 米之圓錐狀筲 D，頁岩循此筲頂靜落至於下部，因此可以減少由筲內部進至 E 管之煤氣中之侵入塵埃。

與乾餾筒下部相連絡之煤氣發生爐，內徑 3.06 米，高 6.4 米，在爐底備有旋轉爐格，為偏心圓錐狀，在其表面穿有多數之小孔，孔徑為

六毫米，以供鼓風爐輸送煤氣之用。下部置有灰盆，滿盛以水，高熱之燒滓，即灰皆落於此盆中。此須時加火叉以攪拌之，又因熱灰之落下而發生之水蒸氣，亦轉入於爐中。由是可以供給鼓風爐所需蒸氣之 65%。

上述之乾餾筒乃油母頁岩受熱之後發生石油蒸氣之主要部分。至下部之煤氣發生爐則有使頁岩中所含固定碳（由乾餾筒輸入）氣化之作用，並作成熱煤氣。此外亦賦有使氮變化為氨氣之作用。

上述作用之適當進行，全藉乾餾筒及煤氣發生爐內部溫度之調節。至其等溫層則大約如第 69 圖所示。在乾餾筒中，油母頁岩約在 350 ~ 550°C.，被乾餾而發生油蒸氣。此油蒸氣與下部之煤氣以約 140°C. 之溫度，即由煤氣出口流出。其次由上部而來之頁岩入於煤氣發生爐中，藉鼓風爐而燃燒，達至高溫度，再藉水蒸氣之導入，生成水煤氣。至煤氣之成分則如次表所示：



第 69 圖

煤氣之成分

	發生爐煤氣	循環煤氣(含乾餾煤氣)
二氧化碳 %	17.5	20.0
氧 %	0.20	0.20
一氧化碳 %	6.0	5.5
氫 %	15.5	18.0
甲烷(含重烴類) %	2.5	6.0
氮 %	58.3	50.3
熱值 (卡)	810	1170

上述乾餾用煤氣乃由外部循環進入於內部。此外尚有藉發生爐煤氣及所輸送之蒸氣之顯熱以行乾餾者。

今試略述內熱式乾餾爐之乾餾方法。最初由採掘地用礦車(蒸汽機車)運來油母頁岩之巨塊,先由壓碎機(crusher)破碎之至5厘米大小,再用振動篩篩取其1厘米大小以上者,藉昇降器送至乾餾爐之頂部。小片狀之頁岩則與廢頁岩(即燒滓)同作充填礦坑等之用。

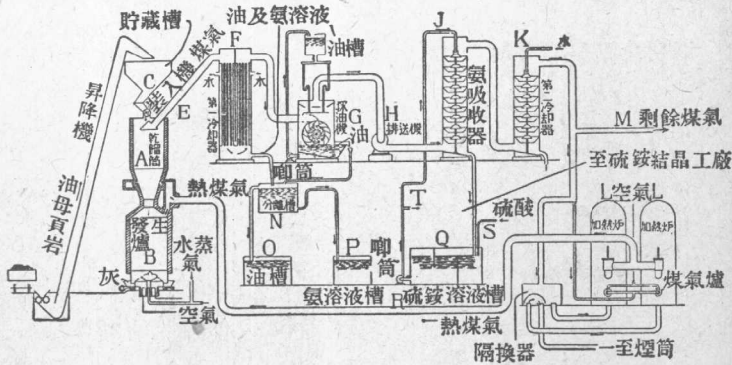
將既破碎之油母頁岩送入乾餾筒中,然後由底部側壁之煤氣輸送口吹送約 600°C .之熱煤氣,油母頁岩遂受乾餾而發生油蒸氣。尚可保留有固定碳及氮成分之頁岩則落入於下方之煤氣發生爐中。由此底部輸入空氣及水蒸氣,使生成發生爐煤氣。此等氣體進至乾餾筒中,可以補助乾餾作用。由乾餾筒所發出之煤氣及蒸氣,經過冷卻器、採油機、氨氣吸收器等,收回頁岩油及氨氣之後,其餘不凝縮之煤氣則被導入於加熱爐中,分出一部分而燃燒,以增加燃燒爐之溫度。其餘之煤氣受約 600°C .之預熱與由發生爐流來之煤氣相混合,再輸至乾餾筒中。

由乾餾筒以約 140°C .之溫度而發出之蒸氣及煤氣之混合氣,先入於第一冷卻器F中冷卻至約 70°C .。其次進入採油機G。油遂分離。此為梅杜拉氏之輪攪機(disintegrator)。由油槽V注同樣之油於旋轉翼上,以洗去其中之煤氣,再過裝填有鐵機屑之環狀濾過層,以濾取頁岩油。此油貯於O油槽中。氨液則貯存於P之中。煤氣則藉排送機(exhauster)H輸送於氨吸收器(ammonia absorber)J之中。此為一直立塔,從上部撒布硫酸性之硫酸銨溶液,使氨氣從下面上昇,在途中有多數之有孔棚,故煤氣與硫酸銨溶液可以作完全之接觸,煤氣中之氮遂與硫酸相化合。硫酸銨若達到 40°Tw .之濃度,則可由T管輸送之於結晶室,藉真空裝置熱至膠凝程度,最後遂結晶。

由上述所生之煤氣再入於第二冷卻器K之中。由上方撒水,如雨之

下注，冷卻至約 40°C. 之程度，以減少煤氣中之水分。其次將此煤氣之一部在加熱爐 L 中燃燒之，其大部分由是加熱，遂由 R 管作為熱氣，被送輸至於蒸餾筒中。其餘煤氣則由 M 管送至其他部分，用之於蒸汽鍋之加熱，及粗油之蒸餾等。

第 70 圖即略示上述之諸裝置也。



第 70 圖

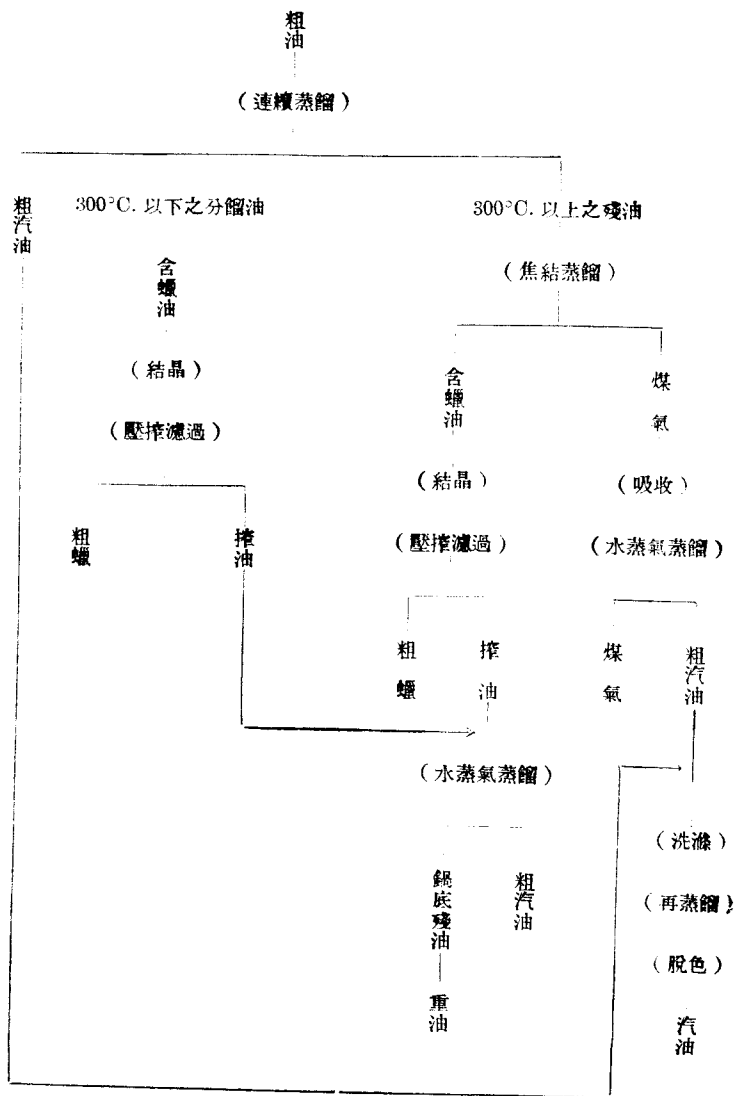
3. 頁岩粗油之製油法 由乾餾爐所得之粗油，因乾餾爐之構造及操作條件等不同，而異其性質。日帝國主義者當時在撫順製出之頁岩粗油之性狀，則如次表所示：

粗油之性狀

比	重 (15°C.)	0.909
凝	固 點	36°C.
至 275°C. 之	分 餾 油	15.8%
同	上 (40 mm.)	26.9%
至 300°C. 之	分 餾 油 (40 mm.)	36.1%
殘	留 分	46.7%
石	蠟 (熔點 51°C.)	16%

此粗油因時日之經過而氧化聚合，遂生成沈澱物。故上表所示之性狀亦發生變化。例如比重及凝固點增大，殘留分亦增加，則此粗油變為

劣質之油矣。至其原油之處理工程大概如次表所示。括弧內則操作工程也。



先以連續蒸餾鍋蒸餾粗油。日帝國主義者當時所用之各鍋為直徑 2.9 米，長 7.2 米之圓筒。水平鍋共有七座相連絡。在流通此七鍋之間，餾出 300°C . 以下之分餾油約 55%。各鍋之容量為二十四噸。至蒸餾燃料則使用由乾餾爐流出之餘剩煤氣。又在各鍋設備預熱器。除第一鍋之外，其他各鍋皆須輸入 280°C . 之過熱水蒸氣，其量約當分餾油之 5% 前後。從第六鍋流出之油之溫度為 $300 \sim 320^{\circ}\text{C}$. 此油即流入焦結蒸餾鍋(coking still)中。由第一鍋流出之分餾油含有少量之汽油。由第二鍋流出之油特稱之為綠油(green oil)，為石蠟之原料。

焦結蒸餾鍋為直徑 3 米，高 2.4 米之壺型，計共二十八座，乃收集由連續蒸餾鍋最後鍋流出之油（溫度在 300°C . 以上者），蒸餾之至焦煤為止。故輸送 280°C . 之過熱蒸氣，其量約當餾出油之 5%，由是可生 50% 之綠油，30% 之赤油，10% 之焦煤，10% 之煤氣，及有若干之損失。赤油脫水之後，與粗油相混，再進入於連續蒸餾鍋中，受蒸餾。當其在焦結鍋中蒸餾之時，生成少量之分解汽油。

由連續鍋及焦結鍋流出之綠油即含蠟油，在粗蠟工廠中冷卻至 0°C .，以十臺之壓機製成融點在 45°C . 以下之粗蠟油分，藉抽餾作用而分出汽油及粗汽油。其鍋底殘油則付之真空蒸餾，可製造重油及粗軟蠟。粗汽油按通常方法加以精製。尚有一部分粗油，則藉達布斯式分解蒸餾之，以製造分解汽油。

粗蠟精製工程之概要與石油石蠟之精製工程相同，唯比較稍為困難而已。次表乃略示精製工程之概略。但因種種事情之關係，常略變更其操作順序。例如將榨油之一部分加入於第一下蠟中，使共同蒸餾。括弧內則示操作工程。

粗蠟之性狀

含蠟率	50%	水分	痕跡
融點	45°C.	夾雜物	痕跡

精蠟之性狀

種類	融點	種類	融點
(1)	135°F. 以上	(3)	125°F. 以上
(2)	130°F. 以上	(4)	120°F. 以上

焦煤之性狀

		(1)	(2)
水分		1.93%	1.12%
固定碳		89.42%	92.08%
揮發分		7.68%	6.38%
氧		0.87%	0.42%
硫		0.87%	0.59%
熱值		8136 卡	8230 卡

汽油之性狀

比銅熱初	重 (d_4^{15})	0.7344	陰 (恩 格 拉 性 瓶)
板 試 驗	試 驗 驗		
10%		65°C.	
20%		90°C.	
30%		102°C.	
40%		110°C.	
50%		117°C.	
60%		125°C.	
70%		132°C.	
80%		143°C.	
90%		156°C.	
90%		174°C.	
乾全殘	出 點 量 油	194°C.	
		217°C.	
		98.9%	
		0.5%	

在上舉諸製品中，重油含有極多量之不飽和烴類，特別因時日之經過，氧化聚合而生成不溶性沈澱物之不飽和成分，頗佔多量。此即與石油系重油相異之點也。故不能長久貯存之為燃料重油，是其缺點。

由粗蠟之精製，可得精蠟及重油。因有多量之高度不飽和烴類及其氧化聚合物附着於粗蠟之上，故當精製時，較之石油，石蠟之精製尤為困難。又此時所得重油較之由精油所採製者，品質優良，比較能耐久藏，此因既施以再蒸餾也。精蠟略呈純白色，因時日之經過，較之石油系精蠟容易變為黃色。但此種變色得藉精製法防止之。

焦煤可供家庭燃料用或工業燃料用，品質至為優良。若以之作電極材料則揮發分及氯化物過多，不甚適宜。故欲以之為電極材料，則當乾餾時，須加注意以防頁岩粉末之混入，或將此焦煤再加以適當之熱煉亦可。

上舉汽油乃由粗油之抽餾及焦結蒸餾鍋所發生之煤氣凝縮而成者。其量約當粗油之千分之十五，用作汽車燃料，至為適宜，因其揮發性不足，故不適於飛機之燃料。

由頁岩油製造航空潤滑油之一例，乃以粗輕油為原料，加少量之稀硫酸作預備處理，其次加濃厚苛性鈉液熱之至 120°C ，由是得完全除去其中有機鹽基及酚類。若有必要，可再付蒸餾。其次，按通常方法加無水氯化鋁，在 80°C 起聚合反應後，再用白土精製及減壓蒸餾，使餾出適當量之不反應飽和烴類。其殘留鍋底者即所需之航空潤滑粗油，最後加氫或用其他方法加以精製，即可。所得航空潤滑油，黏度(210°F .) $80\sim 110$ 塞波特秒（測色計測定），黏度指數在 95 以上，對於熱之安定度極大。

又上述之餾出飽和油為最適宜之狄賽爾油(Diesel fuel)，無色無臭，若加熱分解，再令其起與上述同樣之聚合，亦可得極優良之航空潤滑油。

本方法之特徵：乃將原料油與極濃厚之苛性鈉液共同加熱至高溫，可除去其中之不良成分，而精製為含有烯屬烴之精製油，再加抽餾，可使其起聚合作用。