

化學工業大綱

下

冊

李世璿編譯

15138

上海新亞書店出版

化學工業大綱

李世璿編譯

新亞書店出版

內容提要

本書分上下兩冊。上冊敘述化學工業的基本問題，如工業用水、動力燃料、煤的分解蒸餾及煤渣、工業氣體；次討論矽酸鹽工業，包括陶瓷、水泥、玻璃等製造，酸鹼工業和電化工業，無機鹽類工業（包括海洋化學工業），及肥料。下冊專論有機化學工業，如石油及合成燃料、索料、炸藥，天然產品工業，包括油脂、油漆、肥皂、及表面活性劑、製糖及澱粉、發酵、農業去害劑、木材化學品、紙漿與製紙、製革及動物膠，高分子化學工業，如合成纖維、橡膠、塑膠，並敘述有機化學品、攝影材料、及香料和調味料等製造。

編號: 504

化學工業大綱

下 冊

李世瑤 編譯

★ 版權所有 ★

新亞書店 出版

上海河南中路159號

華成印刷所 印刷

上海華興路523弄14號

新亞書店 發行

1953年11月初版 23開203頁415千字

印數 1-20,000(15) 定價人民幣33,000元

上海市書刊出版業營業許可證出字第零號

下 冊 目 次

第二十章 石油工業343

石油及石油氣體的組分, 344; 天然汽油, 347; 煤油的產物, 348; 石油的精煉或製造, 350; 單元操作, 350; 單元程序, 354; 重整, 362; 烷化, 363; 氫合, 365; 異構化, 369; 氫壓或芳構化, 370; 頁岩油的製造, 371.

第二十一章 油脂與蠟374

植物油, 376; 動物油脂, 382; 蠟類, 383; 氫合作用, 384.

第二十二章 肥皂及其他表面活性劑388

製造, 389; 表面活性劑, 398; 甘油, 400; 甘油的製造, 400.

第二十三章 油漆、清漆、漆及有關材料407

油漆, 407; 色料, 412; 白色料, 412; 黑色料, 418; 藍色料, 419; 紅色料, 420; 黃色料, 420; 綠色料, 420; 棕色料, 421; 調色料與沉澱色料, 421; 金屬粉, 422; 補色料, 422; 油類, 422; 清漆, 424; 瓷漆與黑洋漆, 425; 漆, 426; 中國漆, 429; 印刷油墨, 429; 人造革, 430; 漆布, 431.

第二十四章 中間物、染料、及其應用433

中間物, 434; 硝化, 434; 藉還原的腓化, 436; 藉氫解的腓化, 439; 鹵化, 441; 磺化, 442; 水解, 445; 氯化, 447; 烷化, 449; Friedel-Crafts 反應, 451; 其他單元程序, 452; 染料, 453; 染料的製造, 461.

第二十五章 炸藥、煙火、及化學戰劑485

工用炸藥與軍用炸藥, 485; 軍用炸藥, 489; 工用炸藥, 497; 化學戰劑, 499; 煙火的製造, 506; 火柴, 507.

第二十六章 糖與澱粉工業509

糖, 509; 糖的製造, 509; 澱粉與有關產物, 520; 其他澱粉, 525.

第二十七章 發酵工業527

工業酒精, 529; 工業酒精的製造, 530; 無水酒精, 535; 釀酒, 538; 丁醇與丙酮, 543; 醇與醋酸, 545; 檸檬酸, 547; 乳酸, 547; 抗生素, 549.

第二十八章 農業除害劑554

殺蟲劑, 554; 殺菌劑, 566; 除莠劑, 568; 殺菌劑、防腐劑、消炎劑, 569.

第二十九章 木材化學品573

硬木蒸餾, 573; 製造, 515; 軟木的產物, 581; 木材水解, 585.

第三十章 紙粕與製紙工業588

紙粕的製造, 589; 紙的製造, 600; 紙版, 605.

第三十一章 合成纖維606

綢綢的製造, 606; 黏液法, 608; 鉤拔法, 612; 醋酸酯法, 614; 其他纖維, 615; 整理劑, 618.

第三十二章 塑膠工業620

熱固性樹脂, 627; 以纖維素為基質的熱塑性塑膠, 633; 熱塑性樹脂, 635; 蛋白質塑膠, 642; 其他樹脂, 643; 層壓品的製造, 645.

第三十三章 橡膠工業647

天然橡膠, 647; 製造, 648; 原料, 648; 製造手續, 649; 合成橡膠, 658; 製造, 659.

第三十四章 製革、明膠、及動物膠670

皮革, 670; 獸皮, 671; 製造, 671; 明膠, 679; 動物膠與膠黏劑, 682; 製造, 683.

第三十五章 攝影工業685

攝影工業, 685.

第三十六章 有機化學品699

硝化, 699; 酯化, 701; 氫還原的胺化, 703; 氫氧基的胺化, 703; 鹵化, 704; 磺化, 706; 水解, 706; 氧化, 708; 氮合, 710; 烷化, 711; 縮合, 713; 其他單元程序, 713.

第三十七章 香料與調味料工業719

香料工業, 719; 媒液, 720; 固定劑, 720; 香質, 722; 烷化, 726; 縮合, 727; 酯化, 729; Grignard 反應, 729; 鹵化, 730; 硝化, 730; 氧化, 730; 其他單元程序, 733; 香料配方, 735; 玫瑰香料, 736; 調味料工業, 737; 天然果類濃縮物, 737; 香味精的配製, 738.

第 二 十 章

石 油 工 業

石油在國防上是不可缺少的材料，過去僅將石油加以簡單的蒸餾，供作燃料；後來因為工業上的需要，又將簡單的產物加以化學處理和蒸餾，現在又進一步藉化學反應改變原油中各種化合物的分子結構，以便獲得更有價值的燃料和化學品。至於將來的發展，可能着重在合成液態燃料的製造。

石油工業在設計、操作、研究、和管理等各方面，都需要大量的化學工程師；過去簡單的蒸餾一般已為複雜的蒸餾所取代，工程上所需要的手續，包括無數大規模的單元操作和單元程序。

歷史——石油在紀元前 450 年已在波斯發現，我國古代稱它為“石漆”，唐代稱為“石脂水”，宋代稱做“火猛油”。蘇聯和美國在十九世紀初葉正式開採，其後波蘭(1875)、羅馬尼亞(1880)、印尼(1883)、以及緬甸(1890)等處均進行開採；我國甘肅曾於抗日戰爭期中(1941)開始發展，最近新疆中蘇合營的石油公司，亦正在籌設中。

合成的液態燃料工業，發源於德國，這是第一次大戰後的新發展。一為 Bergius 法，將煤氫合；一為 Fischer-Tropsch 法，利用合成煤氣製造液態燃料。我國對此二法均極注意，且已有相當的基礎，將來可能與西北的石油工業並駕齊驅。

頁岩油的產物，與石油相似，我國東北撫順頁岩油的提煉，在世界頁岩油工業上，堪與蘇格蘭相媲美。

石油的來源——關於石油的來源，科學家的主張不一致。無機學說中，有主張石油係由地下水與金屬的碳化物所成的乙炔聚合而成；但自然界中此種碳化物極為有限，由此極少量的碳化物變成石油，殊難令人

置信，所以現在一般傾向於有機學說。

有機學說中，有的側重植物或動物的來源，有的主張煤與石油有密切的關係；其中又有着重動植物或煤如何轉變成石油的學說。現在一般認為石油係起源於海洋有機質，後與沉積物相結合，固化於岩石，如石灰石、白雲石、頁岩、或沙石中。原始沉積物上有機質的濃度或不甚高，但石油可能各處移動而匯合於最有利於停滯的地點，例如背斜層中多孔性沙石之中，外面有不透油的岩層保護；或保存於沉積物的斷層中。Brooks^①氏曾下結論，石油不是平衡的混合物，它的組成極差參不齊，可能與其原始來源的物質有關；且認為脂肪油仍是石油的主要來源；他同意 140°F. 低溫為石油的生成溫度，隨後沉積岩中有機質起厭氧的腐敗分解（石油菌和硫磺菌的作用），由此脂肪酸失去二氧化碳，以致生成石油。

探礦——過去開鑽油礦，純賴僥倖的試探，可能 300 次中獲得成功一次；後由地質學家研究石油的來源與地點，並藉地球物理學家利用精密儀器，測定地質的結果，鑽井工作現幾已成為準確的科學，大約 70% 新井中可能獲得石油或天然氣。地球物理學家利用敏感的儀器，測定背斜層與沉積層的方法，即因背斜層的拱頂由於壓縮的結果，它的比重較周圍的岩石為大，而油與鹽沉積的比重，則較其他岩石為小（圖 1 說明油岩四周岩層的情況）；此種比重差，可藉儀器記錄地心引力常數的變化加以測定；並將此種結果繪成圖，即得引力測量^a探礦法。另一種方法，即於某一定間隔時間內，利用地震儀測定並計算各預定點上炸藥爆炸所生反射波的時間，由此而得地震測量^b探礦法。此外尚有地球電導與地磁測定法，但均不及上述二法的可靠。由此測定的結果，應用於試鑽油井，即可獲得新油場。

石油及石油氣體的組分

原油係由數百種不同的化學品，由甲烷以至瀝青所組成，大部分含烴

① "Science of Petroleum" Vol. 1, p. 52 (1938)

^a gravimetric survey. ^b seismic survey.

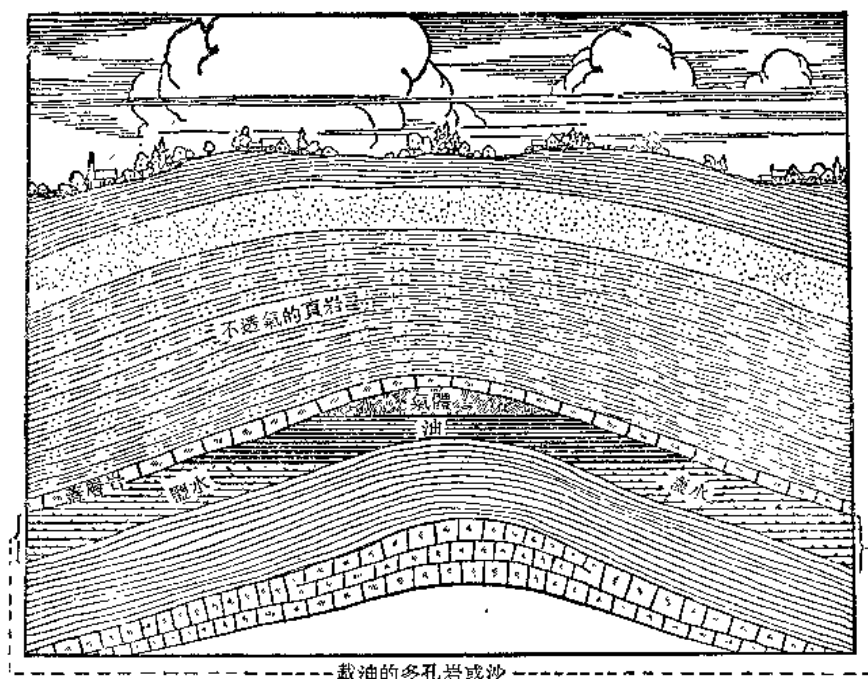


圖 20-1 天然石油源的情形

類(83-86% 的碳);但由元素分析而知其中亦含少量氮(0-2.5%)、硫(0-4%)、與氧(0-3.5%)^①。石油的精煉,即將其組成,按其性質,例如沸點與黏度,分成不同的部分。

烴類可分為二大類:

1. 開鏈或脂肪族化合物:

烷屬烴 C_nH_{2n+2} ——此類化合物構成大部分石油的主要組分。

烯屬烴 C_nH_{2n} ——此類烴在石油中含量甚低,有時不含有此系化合物。但熱裂法中產生大量烯屬烴;致汽油具有抗震性與化學反應性。

二烯屬烴 C_nH_{2n-2} ——原油中含有此類化合物極低,甚至無法檢驗之。

2 環型化合物,含:

環烷屬烴 C_nH_{2n} ——此系化合物具有與烯屬烴相同的實驗式,但為完全飽和體,環己烷 C_6H_{12} 即為一例。其含量佔大部分原油中的第

^① Nelson, "Petroleum Refinery Engineering", 1941.

二位。

芳香族或苯屬烴 C_nH_{2n-6} ——大多數石油中含此類化合物僅少量，而南洋羣島的 Borneo 和 Sumatra 所產的原油中含量則較多。此類化合物係由化學反應所造成，具有高度抗震性。

原油約可分作三類：

1. 石蠟基——此類原油主要含開鏈的化合物。
2. 環烷基——此類原油含高百分率的環烷屬烴。
3. 混合基——此類原油含大量的烷屬烴和環烷屬烴。

根據石油中所含油基的種類和比例，蘇聯 Stanikov 氏曾創議一種新的分類法，即把石油分成五類：

1. 甲烷油^a，含烷屬烴 50% 以上，和石腦油 30-40%。
2. 環烷油^b，含環烷屬烴 70%。
3. 中間油^c，係由甲烷油與環烷油混合而成。
4. 芳香族-環烷-石蠟油^d，係由等量的芳香族烴、環烷屬烴和烷屬烴三種油基所組成。
5. 芳香族-環油^e，主要成分為芳香族烴和環烷屬烴，僅含很少量的石蠟。

蘇聯的石油多數屬於第二類；美國賓西凡尼亞產的石油屬於第一類；中國新疆南部的石油多半屬於第三類，即第一和第二類混合而成的中間油。

石油常由精煉操作，即按沸距的高低，而分餾成各種部分，地下油源之分作天然氣和原油，即根據這種原理。精煉所得的部分約為：

1. 天然汽油和天然氣
2. 輕餾液，即輕油：

動力汽油

溶劑揮發油

^a methane oil. ^b naphthenic oil. ^c intermediate oil. ^d aromatic-naphthenic-paraffin oil. ^e aromatic-naphthenic oil.

煤油

輕爐油

3. 中餾液，即中油：

重爐油，柴油，氣油

4. 重餾液，即重油：

重礦油（藥用）

重浮油

蠟（供製蠟，絕緣材料）

潤滑油（廣大的沸距）

5. 渣油：

潤滑油

柏油（鋪路油）

燃料油

瀝青

石蠟油^a

焦炭

潤滑脂

天然氣積存於地下，或與石油共存一處，主要含烷屬烴類，由甲烷以至戊烷、二氧化碳、氮、若干氫及極少量不飽和烴類。天然氣可供作燃料或可取得天然汽油、液態氣、黑煙末、氮、氫、及一氧化碳；“濕氣”可供製造重要的化學原料，例如醋酸、乙烯、丙酮、甲醛、甲醇、與高級醇。

天然汽油——由天然氣取得的汽油，與直餾或精煉（由原油蒸餾）所得的汽油不同，前者稱為天然汽油，具有高揮發度，可與動力燃料相摻合，特別利於冬季內燃機的發動。

當油井中原油為天然氣的壓力所壓縮時，若干種較輕的組分氣化而成氣體，因此天然汽油的組成與特徵，即由原油的組成所決定。最早利用壓縮冷卻，後來改將天然氣通入含活性炭的吸收塔中加以收復；現在則用低沸點的氣油^b來吸收，然後用蒸汽加熱，提出汽油。若干新式工廠兼採壓縮與吸收法。所得汽油，於壓力下加以“穩定”或分餾，除去高蒸氣壓的輕組分，其含量約為原汽油的 10-30%，詳情可參閱圖 2 程序表。現在天然汽油工廠製造大量純粹異丁烷和異戊烷，以供乙烯、丙烯或丁烯的烷化，而得航空汽油；同時，由天然汽油穩定器中，獲得丙烷和丁烷，將此丙烷熱裂成丙烯，再經烷化則成高辛烷數的汽油；或起酯化

^a petrolatum. ^b gas oil.

而成硫酸異丙酯，再經水解成異丙醇，最後去氫而得丙酮。丁烷經去氫後，即得丁二烯，後者供製合成橡膠，或製丁烯以供烷化。

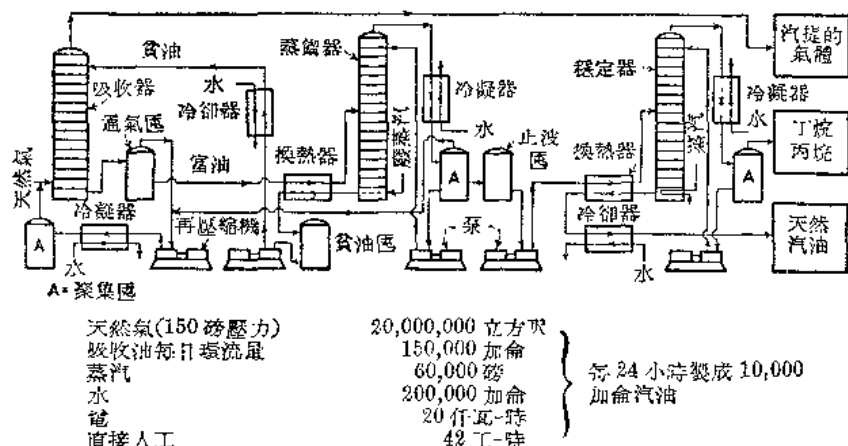


圖 20-2 吸收與壓縮法獲取天然汽油

裂解氣或煉油氣——天然氣中特別缺少不飽和烴類、氫及一氧化碳；但此類化合物存於煉油所生的裂解氣中。裂解法既可獲得大量不飽和的烴類，又可供各種化合物的綜合。裂解氣中的烯屬烴可供製造聚合與烷化的汽油、抗凍劑、炸藥、溶劑、醫藥、殺菌劑、樹脂、合成橡膠、及多種其他的產物。倘烯屬烴產量不足時，則可藉烷屬烴去氫製得之。

液化的石油氣——精餾器所得副產物，例如丙烷和丁烷，原是處理天然汽油的副產物，現在多供作液化的煤氣。一部分壓縮於圓筒中，運往農村；一部分供作合成燃料的原料。但燃料中含水量須有限度，否則發生凍結，致堵塞圓筒的氣化器。此種純煤氣的熱值頗高，常於應用前混以惰性氣體。

煉油的產物

輕餾液——此類輕油包括揮發油、精煉油、航空汽油、動力汽油、溶劑石油及煤油，其中以汽油最為重要。由於高壓內燃機的改進，燃料燃燒時發生震動，或突然起爆（可能因一部分壓制的燃料在火焰前端發生自燃所致），所以燃料中不得不加入某種物質，例如四乙鉛與巰化鐵供作

抗震劑。辛烷數^a即表異辛烷(2,2,4-三甲基戊烷)在其與正己烷所成混合物中供作燃料試樣而具同一震動性時的百分率。航空汽油具有辛烷數 100, 或 100 以上,多半藉摻和脂肪族與芳香族化合物及四乙鉛而得的結果。汽油中硫的安全含量,尚為未決的問題,大約含硫 0.2% 不致發生嚴重的腐蝕;一般規定不得超過 0.1%,但低比率的硫顯然可以減低四乙鉛的效應。汽油的顏色與其品質無關,多數煉油廠多加油溶性染料,以掩蓋裂解產物所呈的顏色^①。所謂揮發油^b,係指性質介於汽油與煤油之間的任何的輕油產物,多供作油漆和乾洗的溶劑。煤油一般供作燃料,有時可供點燈。輕爐油供作家用取暖的燃料。

中餾液——包括氣油、重爐油、裂解油料、柴油及吸收油,價較廉,所以煉油廠中多用此過量中餾物,供裂解或重整,成為裂解汽油。此液不易裂解,但可獲優良的產物。常摻和於重潛油中,以減低潛油的黏度,因此可供作燃料油。某種特殊的重揮發油,可供減低瀝青的黏度,以便供作鋪路的柏油。氣油原供增強人造煤氣的熱值,但現在多供作燃料,或裂解成汽油。柴油是特級的氣油。近年來用途日呈重要,但其黏度必須保持在嚴格的限度以內。最後,中餾液可供作殺蟲劑的溶劑。

重餾液——包括潤滑油、供各種用途的重油與石蠟。潤滑油的範圍廣泛,此處不及加以詳述。普通曾以黏度與黏度隨溫度變化(黏度指數)的數字,將潤滑油加以分類。其他如閃燃點、黏度、傾點、乳化性、及碳殘渣等試驗,對於應用亦極重要。

石蠟係按其熔點而分類,精煉的石蠟呈白色,可摻入硫酸除去臭味。

渣油——包括瀝青、燃料油渣、油膏、焦炭、和石蠟油。此類產物僅為普通煉油所得的副產物或殘餘物,石油焦炭供製電極、碳化鈣、油漆、與陶瓷。瀝青可供鋪路和掩蓋屋頂。瀝青的性質,可藉加熱至高溫,且吹入空氣使之局部氧化而呈顯著的變化,所得材料較普通瀝青為稠黏,並具更小的彈能,即所謂吹製瀝青^c,多供製造屋頂。極堅硬的瀝青可供

^a octane number. ^b naphtha. ^c blown asphalt.

① Egloff, Dyes to Reduce Loss in Acid Treatment, Oil Gas, J., 29, No. 42, 133(1931).

作煤磚的黏合劑。

油膏^a為多種不同的物質所組成，可分為三類：

1. 礦物油與固態潤滑油的混合物。
2. 蠟、脂肪、樹脂油與瀝青的摻合體。
3. 肥皂增稠的礦物油。

石油的精煉或製造

石油精煉的特徵，即將原油加工成為工業成品。最初的精煉包括初級蒸餾，所含化工原理為流體流動、熱傳遞、及蒸餾等單元操作。此類純物理的轉變，與化學反應配合，即得石油產物；且引起直餾汽油以外液態燃料的製造，即所謂裂解法。現在利用或不利用觸媒的裂解法，在石油工業中雖仍居最重要的地位，但近年來需要較好的汽油，或擬由石油中製造酒精、丙酮、或橡膠化學品，不得不大規模採用其他的化學變化，其中有烷化、異構化、聚合、氫合、環合、去氫，及酯化等法。

總言之，煉油工業已由原始分批蒸餾器，取得粗餾油^b，而發展為將原油經管餾器進入連續泡罩塔，分成各種成分。當然個別產物的處理，隨石油的基型而不同，瀝青基的處理，與石蠟基的處理各異。再者，設備的設計亦隨環境的不同而有差別，為適應近代大量汽油的需要，製造手續當然亦須適應於最高收穫量的獲得。

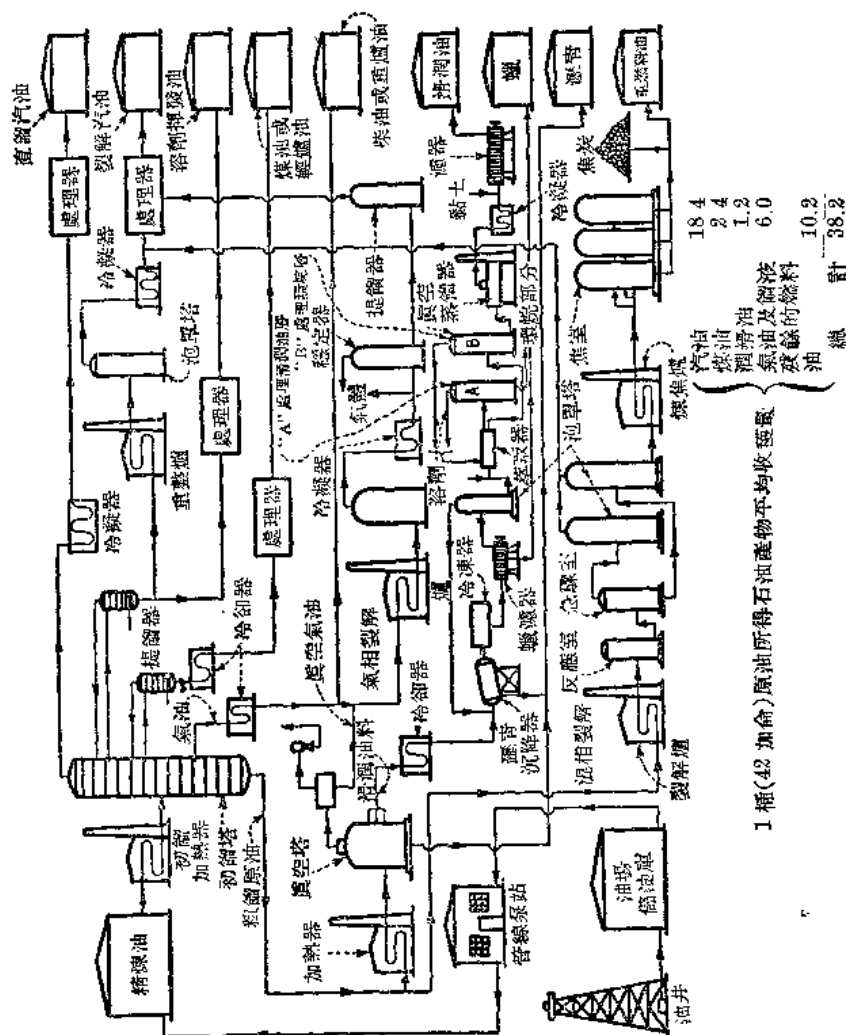
能的變化——石油精煉中所含能的變化，為機械能與化學能的變化。若干單元程序為放熱反應，但大部分為吸熱的，除裂解、蒸餾、及其他程序所需的熱能之外，尚需大量的機械能，以供泵送、壓縮等用途。

單元操作——理論上，煉油的方法似頗簡單，而實際上極為複雜。典型的煉油廠中須具(1)一座或數座蒸餾器，其中包括爐、管式加熱器、泡罩塔、汽提器、換熱設備、冷卻器、冷凝器；(2)各種貯油區；(3)分批或連續閉式攪拌器，以供除去含硫化合物而得適宜的顏色；(4)濾器；(5)原料油的攪和器與混合器；(6)接受原油的管系；(7)進料、轉送、與運輸所

^a grease. ^b tops.

用的油泵；(8)原料與產物的油區；(9)蒸氣收復系統及其附件。並設一動力廠產生蒸汽，電力，且供照明。

總言之，在此巨大的工業操作上，熱、能、及物質平衡極關重要，一切步驟均須在嚴格的控制下進行。



1 桶(42 加侖)原油所得石油產物平均收得量

圖 20-3 由油井到各種成品的一般總程序表

茲將較重要的單元操作，分列如下：

流體流動——石油工程師必須從水的流體流動，轉而注意油的流體流動。油與水的重要差異有二：即石油的黏度隨溫度呈巨大的變化，且

具廣大的黏度範圍，與對熱的敏感。

熱傳遞——此一問題較為複雜，因為缺少完全的數據，一般多用經驗的結果。操作上所需設備須經常保持清潔，以獲滿意的熱傳遞；通常利用大量冷卻水，使冷卻塔及用水處理的設備產生有效的操作。

蒸餾——此一單元操作與熱傳遞具有同一重要性，較舊的分批蒸餾法現幾已完全為連續法所取代。連續蒸餾即將原油泵入爐管中加熱，後令其於分餾塔中氣化，並在塔上數處蒸餾出沸點不同的部分；塔底抽出的渣油，再供真空或蒸汽蒸餾。圖 20-3 即表近代煉油廠，將原油分成各種部分，及每一部分再處理的全貌。煤油與揮發油部分含少量分開不完全的直餾汽油，此種汽油中較主要的汽油部分具有更高的揮發度，可於汽提器（僅含數板的短塔）中，吹入蒸汽除去之，汽油由汽提塔頂氣化而出，再回歸原油塔中。

吸收——吸收法一般使氣體或蒸氣組分中分出沸點較高的成分，所用吸收介質常為特種的氣油，例如天然氣中所收復的天然汽油。一般油區揮發出來的蒸氣，亦用吸收法加以收復；吸收的產物，則藉分餾或汽提法再行收回。

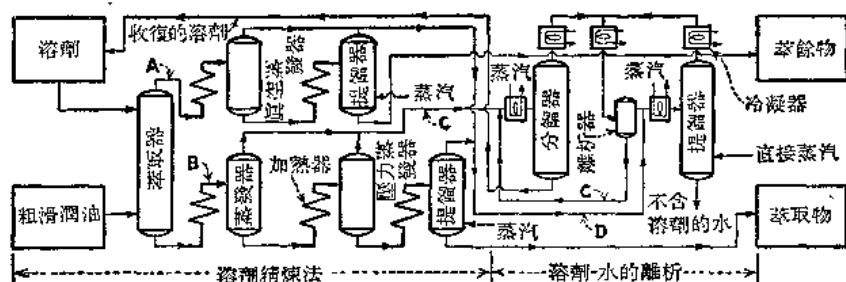
吸附——吸附與吸收的目的相同，例如天然汽油可藉木炭加以吸附；潤滑油中不良的顏色亦可用活性黏土吸附除去之；Fischer-Tropsch 法所得合成汽油，亦用活性炭吸附加以收復。

過濾——石蠟餾液的除蠟方法，即藉冷凍與過濾，壓濾機中所得的石蠟有冷凍油附着，經徐緩溫熱，油即由濾餅中滴去，並將石蠟再行淨化（我國煉油廠或用離心去蠟法）。黏土的接觸過濾，可供油類的淨化，同時供脫色（吸附現象）。

萃取——此法即藉另一液體的溶劑作用，除去液體中所含某種的組分。此種溶劑萃取法，對於潤滑油的再精煉，日呈重要。最新的發展，即由特殊處體的石油中，藉萃取法取得甲苯。潤滑油中所含黏度指數較低的烴類，及若干有色的物質，亦可利用此種處理除去之。一般採取逆流萃取法，其中含有兩種問題：即溶液平衡的獲致，與不混和的二相

之分離。

圖 20-4 表示潤滑油溶劑精煉法^①。將油與溶劑於萃取器中相混合。混合物分成兩層：一層富含溶劑，並含溶性不純物(萃取物)；另一層含少許溶劑及大部分高黏度的潤滑油(萃餘物^a)。



註釋：A = 潤滑油與溶劑； B = 溶劑萃取物的水
C = 為水所飽和的溶劑； D = 為溶劑所飽和的水。

圖 20-4 典型的溶劑精煉法——用糠醛為溶劑，並說明溶劑-水之分離與收復。

圖 20-4 所示的手續，含有下列的單元操作，所用溶劑即糠醛：

用糠醛連續的逆流萃取潤滑油料，溫度在 130 與 280°F. 之間，視所用的油料而定，備有適當的換熱器。

萃餘物與萃取物的連續分離。

藉真空蒸發由潤滑油中收復溶劑(糠醛)。

精煉油藉蒸汽蒸餾提出少量殘餘溶劑，而得濕糠醛，或糠醛水溶液。

萃取物經常壓或加壓蒸餾，收復溶劑(糠醛)，此種濕糠醛為收復的主要部分，經分餾而得乾溶劑，再供應用。

萃取物藉蒸汽提出殘餘的溶劑，而得濕溶劑；或溶劑水溶液。

最後將溶劑水溶液合併汽提出溶劑，初餾物經冷凍，並導溶劑入分餾器。

倘所用溶劑為糠醛，每日可供循環十五次，所受損失，不及總溶劑之 0.05% (見圖 20-5)。

其他常用的溶劑為液態二氧化硫、丙烷與甲酚、二氯-乙醚、酚及硝基

① Anon., Furfural Refining of Lubricants, *Chem. & Met. Eng.*, 47, 859 (1940).

^a raffinates.

