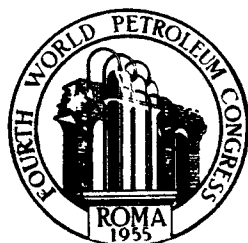




第四屆國際石油會議
報告論文集

石油工業出版社



第四屆國際石油會議

報告論文集

第五卷

上 冊

石油及頁岩油的加工

FOURTH WORLD PETROLEUM
CONGRESS

根據 CARLO COLOMBO PUBLISHERS

1955年羅馬版翻譯

統一書號：15037·326

第四屆國際石油會議報告論文集

第五卷

上冊

石油及頁岩油的加工

*

石油工業出版社出版（社址：北京六鋪炕石油工業部內）

北京市書刊出版業營業許可證出字第063號

北京市印刷一廠排印 新華書店發行

*

787×1092 $\frac{1}{2}$ 開本 * 印張12 $\frac{1}{2}$ * 插頁2 * 326千字 * 印1—1,000冊

1957年11月北京第1版第1次印刷

定價(11)3.20元

中譯本出版說明

1955年6月在意大利首都——羅馬召开了第四屆国际石油會議。被邀参加會議的有44个国家的著名学者、科学家和工程师。在会上討論了自1951年第三屆国际石油會議以来，石油工業在地質勘探、鑽井、采油、煉制、儲运以及油品应用和分析等方面的發展情况。會議共进行了10天。閉会后，曾將会上所宜讀的專題报告按照專業彙編成集出版。

这个报告論文集的中譯本是根據羅馬版原本并参考莫斯科版俄文本翻譯的。为了便利讀者閱讀，中譯本將分10卷出版：

- 第1卷——地質；
- 第2卷——地球物理勘探及測井；
- 第3卷——鑽井；
- 第4卷——石油及天然氣开采；
- 第5卷——石油及頁岩油的加工(上下册)；
- 第6卷——石油化学加工；
- 第7卷——石油及石油产品的性質和研究；
- 第8卷——油品的应用；
- 第9卷——煉油厂設備、金屬材料及其防腐；
- 第10卷——油品的儲运。

这部报告論文集对于我国的广大石油工作者以及其他有关工業部門中的工程技術人員和科学研究人員，都有很大的参考价值。



本卷上下兩册的翻譯工作，是由石油工業部北京石油煉制研究所（筹建处）技术室負責組織的，并且对全部譯文作了审查工作，特此致謝。

目 录

白色油的制造	V. 比斯克等(1)
意大利巴利(BARI)炼油厂和里翁(LIVOURNE)炼油厂的重建	U. 加拉第(25)
石油加工过程中尿素提取结晶	A. 山巴亞等(44)
若干新的分馏方法的发展	A. P. 柯邦等(54)
石油炼制中混合的基本原理	J. H. 魯斯頓(64)
炼油厂管式加热爐輻射傳热的研究	M. 傑尔彼施等(74)
脱蜡时压力对过滤速度的影响	A. E. 奥里雪克(93)
一个应用尿素提取碳氮化合物的新奇方法的中間工厂	L. N. 葛尔敦斯包尔富(98)
从印度石油中得到的洗后藍油之尿素脱蜡反应的研究	K. V. 葛泊瀾(106)
潤滑油連續滲濾	A. O. 波基拉等(119)
精制石油产品的新过程	A. 吉斯倫等(128)
奥托精制法, 低硫柴油之生产	J. W. 亥德等(138)
有关石油輕餾份脫硫的工艺和理論研究	V. 倍蒂等(145)
流体化临氢重整	C. W. 杜遜(168)
鉑重整的現况及前瞻	V. 汉士耳等(175)
卡特重整时異構化及脫氮作用所起的化学轉化	M. J. 福勒等(181)
石腦油的再生式鉑催化剂重整	J. K. 罗勃茲等(189)

白色油的制造

V. 比斯克, A. 克柳尔* 著

摘要 用于特殊潤滑、食品加工及制藥的高度精制的無色潤滑油，在英国的消耗量約为 15000 吨^①/年。这种油品是把特选的溶剂精制油用發烟硫酸洗滌而得。医藥用油的制造方法是：选择一个适当的餾份，用 200% 的液态 SO_2 抽提，然后将精制油用 20% 發烟硫酸洗滌（發烟硫酸用量为 60% [重量]，分四次加入），再經中和及白土精制。符合英国藥典标准的医藥用油的总收率是 55%。通常的檢查試驗指出，在加入約 35% 的發烟硫酸以后，精制基本上已很完全，但是为了能符合藥典上所規定的顏色和可碳化物質的試驗要求，还需要作进一步处理。油与硫酸接触以后用离心机分开，在中間及最后的中和以后，也用离心机將油与碱的醇-水溶液分开。磺酸（含皂 50%）是一种有价值的副产品，大部分在第一个精制循环中形成，在制造医藥用油时，它的产率約为 15%。文章中对白色油的其他制造方法也作了簡單的叙述。談到了白色油的試驗方法，尤其是关于可碳化物質和日光稳定性的試驗时，文中指出，將油品在碳極电弧下曝光所得的結果可以預測油品对日光的稳定性。

一、引言

在英国石油工業中，通常以“白色油”一詞称呼兩类完全不同的产品，按照現在已經过时而实际上也已經不用的一个意义，是把透明的石油产品——汽油、溶剂油和煤油称之为“白色油”；按另外一个意义，則称呼在潤滑油沸点範圍內餾出的無色潤滑油为“白色油”。这是目前英文里所用的定义[1]，也就是本文中所采用的定义。

“白色油”一詞到最近为止在英国还没有正规的定义[2]，不过目前已經有了初步的拟定，因为它关系到紡織工業工作者患癌病的問題[3]。

在这篇文章中“白色油”一詞所指的是任何一种 20°C 时粘度大于 20 厘沱[4]，無色的石油潤滑油，它的顏色應該不深于賽波氏标准的 +30，或者按其它标准与之相当的数值[5]。“医藥用油”（即凡士林油，下同。——譯者）一詞所指的是一种能同时符合于英国藥典中对“液体石蜡”和“透明液体蜡”所要求的規格的油[6]。

二、白色油的使用范围[7]

白色油是特殊的油品，由于其煉制过程非常复杂，所以价格很高。因此，它們的使用范围自然就被局限在一些用量較小而对純度的要求很高的地方。

属于这种使用范围的油，有医藥用油（內服用油）以及用于可能与人体接触的地方的油（譬如，在紡織工業中潤滑紡織机器上的錠子时，潤滑油会偶然地灑在皮膚上；又如頭髮油及其他化粧品油脂則是有意地塗在皮膚上。

癌病的起因近来很受重視。事实証明，与某种类型的含有致癌組份的矿物油相接触，是造成癌病的原因之一。現在已經証实[8]，深度精制后的矿物油，其中并不含有致癌組份；因此在英

* Lobitos Oilfields, Ltd., Ellesmere Port, Cheshire, England.

① 本文中所用“吨”系“英吨”，乘以 1.01605 即得“公吨”。

国已經規定，对某些紡織設備的潤滑[9]必須采用深度精制的矿物油(或采用脂肪油)。由于同样的原因和按照消費者的希望，用于化粧品工業中的矿物油，也經常要求其純度能滿足像对医藥用油所提出的要求[10]。

食品加工設備所用的潤滑油应当是白色油，因为大家公認[11]少量的矿物油落在食品中去是可能的。白色油常用来塗在干菓上以保持它們的香味，并且也用于貯存蛋类；为了在貯存温度下能有效地遮盖壳上的小孔，这些白色油应由含蜡石油制造；所采用的加工方法也应该保証維持其較高的傾点(5°C或者更高)。

石油油品可用作內服医藥是人所共知的，有关这点在另外的論文中有詳細的討論[12]。

虽然，很多类型的杀虫剂主要是由比較輕的(在煤油-粗柴油沸点範圍內)溶剂制成，但農業上用的杀虫藥剂中仍常常含有白色油。

有一个时期，白色油曾被推荐用作电气用潤滑油(变压器油和海底電纜用油)，但后来已經証实它們并不适宜于这些用途。

三、消費量的統計

近几年来白色油在英国的消費数据如下[13](以吨計):

年	医藥用油	医藥用油以外的白色油	总计
1949	6995	9297	16292
1950	6263	7655	13918
1951	8283	8193	16476
1952	5510	6578	12088
1953	6841	7779	14620
1954	5722	10299	16021

在1938年內白色油的进口量(战前的最后一年,在那时英国还不生产白色油)共計有(以吨計):

医藥用油.....	4074
医藥用油以外的白色油.....	5814
总 計.....	9888

現在，英国有三个生产白色油的石油加工工厂，它們实际上不仅滿足了國內的需要，并且还有大量的白色油出口。到目前为止英国进口的白色油数量是不多的。

四、精制的方法

白色油可以从含蜡或無蜡石油中制造出来。对大多数的用途來說，它的傾点并不要求規定得特別严格，因此，一般潤滑油所采用的脫蜡过程仍旧可以用于白色油的制造。

医藥用油只需滿足不很苛刻的濁点要求。但是，如果工厂对于石油来源能有較寬的選擇余地，那末最好采用不含蜡的石油。

已經指出，某些石油，譬如中东原油，似乎不适宜制造深度精制的白色油(例如医藥用油)；在加工这样的石油时，精制的困难可能与其中較高的含硫量有关。

白色油的制造是石油加工中的一个特殊的部分，因而詳細叙述加工过程的文献發表的比較少[14]。虽然，通常所用的过程比較簡單，而且自石油加工工業誕生以来基本上没有什么改变，但在實踐中仍旧碰到了一系列的困难。因此，可以相信，將在英国生产这种产品的三个石油加工工厂中之一所采用的生产方法詳細叙述，可能会引起一些兴趣。

首先將討論液体石蜡(凡士林油)的制造，因为它的制造与最复杂和最强烈的精制有关，而且

所得到的产品代表着工業上精制深度的極限。当然，精制深度是可以降低的，譬如在生产非医藥用白色油时就是这样，这将在以后提到。

1. 原油 按美国矿务局分类[15]，所使用的秘魯石油是属于环烷——中間型石油，其性質如下：

密度(15.6°C时).....	0.855	300°C 以前馏出%(体积).....	57
固体石蜡.....	0	瀝青質.....	0
含硫量(重量%).....	0.1	酸值, 毫克KOH/克(油).....	0.80

原油在蒸馏之前，先以稀苛性鈉溶液(濃度約2%)处理，以除去含在油中的大部分环烷酸，这样一来，送到蒸馏装置中去的洗滌后原油的酸值約为0.10。

2. 馏出物的制取 在兩段装置中进行石油的蒸馏。从常压段中拿出了大約50%(重量)的透明油品(汽油、溶剂油和粗柴油)，常压蒸馏的殘渣在減压塔中一直蒸馏到取得5%渣油为止。

自減压塔所得到的四个馏份中，采用佔原油重量大約为8%的輕潤滑油馏份，作为白色油生产装置的原料。它的收率是按照起动粘度来控制的(这个馏份的性質列于表3)。

3. 精制方法的选择 选择好原料潤滑油馏份之后，即須

解决有关酸洗方法的問題：应当直接洗滌所取得的馏出物呢，还是先以选择性溶剂精制馏出物(在这种情况下用液态 SO₂)来得合理呢？

实驗室研究的結果表明，后一方案較好。在实驗室小型装置中將馏出物直接酸洗，以及經過不同深度的溶剂預精制时得到的精制油再进行洗滌，在这几种情况下所需要的發烟硫酸数量的数据列于表 1[16]。

这些結果指出，在酸洗之前將潤滑油馏份以 200% 的液态 SO₂ 进行抽提最为适宜。在这种情况下(如果能估計到这个装置的負荷)，可以將最高的总收率和酸的节省以及有效地利用液态 SO₂ 抽提装置等优点相結合，这有着很重要的意义。

应当指出，虽然上面所說的，在实驗室預試驗中，以 200% 液态 SO₂ 精制过的精制油所得到的成品潤滑油的收率只有 46%，但事实上，如下所述，在工業装置中操作可以达到 55% 左右。这个差别主要是在小型装置中精制的困难所造成，但是，尽管如此却不能降低原始实驗室数据的价值。

表 1

指 标	原 料			
	餾出物	用下列数量的SO ₂ 抽提 后的精制油(体积%)		
		200	300	400
原料性質:				
密度(15.6℃时)	0.924	0.908	0.907	0.904
粘度(37.8℃时), 厘沱	119.6	99.8	92.4	91.3
粘重常数	0.868	0.849	0.848	0.844
苯胺点(℃)	84.8	93.6	94.2	94.4
为取得医藥用油所需發烟硫酸用量(重量%)	70	60	50	40
用下列發烟硫酸%(重量)洗滌的影响:				
30 { 折光指数	1.4895	1.4858	1.4850	1.4850
苯胺点(℃)	97.5	101.4	101.8	102.1
40 { 折光指数	1.4862	1.4848	1.4845	1.4850
苯胺点(℃)	101.0	102.8	102.8	102.9
50 { 折光指数	1.4850	1.4850	1.4850	—
苯胺点(℃)	102.6	103.3	103.1	—
60 { 折光指数	1.4852	1.4850	—	—
苯胺点(℃)	102.8	103.0	—	—
70 { 折光指数	1.4850	—	—	—
苯胺点(℃)	102.8	—	—	—
收率(对酸洗原料而言), 重量%	40	52	55	55
收率(对全部餾出物而言), 重量%	40	46	44	42

將原料先經 SO_2 抽提，然后把精制油再进行酸洗(現在一般白色油厂都这样做)，不仅提高了总收率，而且較之全部餾份直接酸洗还有着下列优点：(1)減低了酸的消耗量，在目前缺乏硫酸的时候，这就有着重大的意义；(2)由于在酸洗时所生成的酸渣量的減少和粘度的降低，減少了处理酸渣的困难；(3)在抽提时，某些芳香烴組份进入抽出物中表现为“損失”，事实上这部份物質还可以有各种用途，最坏也可以用作燃料，而在直接酸洗时这部分物質却完全得不到利用，而成为难以处理的酸渣。

制造白色油用的原料选择好之后，接着就須决定酸洗的方法。

4. 生产白色油的酸洗裝置 虽然，用發烟硫酸洗滌像潤滑油一类的复杂烴类混合物时的化学反应仍旧不很清楚，但显然是进行着芳香烴組份的磺化作用。这个作用引起了磺酸的形成。把它們分出来作为商品产品，对于不同精制方案的經濟分析是很重要的。除此而外，在洗滌时有 SO_2 放出，这証明有氧化过程發生。

当原料不变时，影响精制反应进行的重量因素是：油与發烟硫酸的比例、反应時間、反应温度、油与酸的充分接触和以后分离得是否完全，因此，必須保証精确地控制这些变数。

在設計上述裝置时，一开始就認定，如果应用能够自动控制流速和能改变反应時間及温度的連續反应系統，然后用高速离心机將油和酸分离；那末上面所說的这些要求就能得到最大限度的滿足。

上面提到的實驗室試驗已經指出，以發烟硫酸洗滌的方法制造医藥用油时，發烟硫酸的耗量是 60% (重量) 左右；分六次添加，每次加入 10%；在兩次添加發烟硫酸之間，油需要进行冷却。但是，相繼地加入这样数量的發烟硫酸，便引起了油品总酸值和有机酸值的增加[17]，当酸值达到最大值后，便又开始降低。这就說明，在相繼地加入發烟硫酸时，硫酸与先前形成的磺酸相互作用，結果既浪費了硫酸又損失了貴重的副产品，并且也降低了潤滑油可能达到的精制深度。

因此，在設計裝置时，油与發烟硫酸的接触，規定不得超过三段(段与段之間有中間冷却)，并且在离心机中分离之后应立即用碱中和。

油与酸先在离心泵中然后在孔板式混合器中进行接触。容量适当的反应器設在离心机之上。在进入离心机以前，反应混合物可以在反应器中停留其所需要的時間。因此，反应時間可能从 2 分鐘改变到 1 小时。

使反应時間大大地增加以至超过几分鐘並沒有發現。

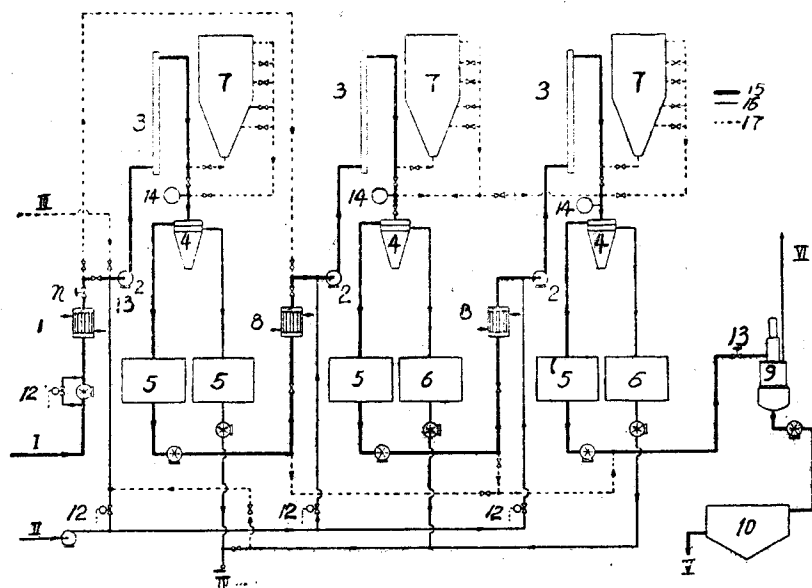


圖 1a 酸洗滌制造白色油的流程

1—加热器；2—接触器；3—孔板式混合器；4—离心机；5—酸性油受器；6—酸液受器；7—反应器；8—冷却器；9— SO_2 汽化器；10—吹气及沉降罐；11—温度記錄控制器；12—流量記錄控制器；13—压力控制器；14—温度指示器；15—潤滑油轉移綫；16—輔助綫(酸、酸洗綫)；17—反应組份的备用管綫。

綫路：I—潤滑油餾份；II—發烟硫酸；III—汽提后中性油去洗滌酸渣(返回綫)；IV—酸渣分出 SO_2 之后送去处理；V—去中和的酸性油；VI—去液态 SO_2 抽提裝置。

什么好处。虽然，在加入第一份發烟硫酸之后，增加反应時間便引起了潤滑油有机酸值的增高（这說明磺酸的生成量增加），但伴随着磺酸的增加却形成了很快固化而且难以处理的酸渣。当加入了將近 30% 發烟硫酸以后，再增長反应時間，則又引起了有机酸值开始降低，正如上面已經指出的一样，大概是發烟硫酸与先前形成了的磺酸相互作用的结果。

加入發烟硫酸之后的碱中和段是采用与發烟硫酸洗滌类似的设备进行接触和分离的。以苛性鈉的水-醇溶液作为中和剂。对于医藥用油的洗滌通常采用两个 [18]，有时是三个完整的循环 [18 A]。

分离發烟硫酸的离心机可以串联或并联工作。因为已經确定了一次加入 18% 發烟硫酸是比较适当的，所以在任何洗滌週期中，都保证了段数和發烟硫酸洗滌深度的极大灵活性。

除此而外，由于装置是連續操作的，就有可能应用逆向过程。此时新鮮的溶剂精制油首先在第一个循环的第一段內用从同一个循环中第二或第三段（或兩段一起）用过的酸（即酸渣）进行洗滌。但是，由于所生成的酸渣的性质，用这样过程（它可能減低大約 $\frac{1}{4}$ 的發烟硫酸消耗量）来精制粘度較液体石蜡为小的白色油（包括輕的液体石蜡）就更容易些。連續操作过程还可能进一步改

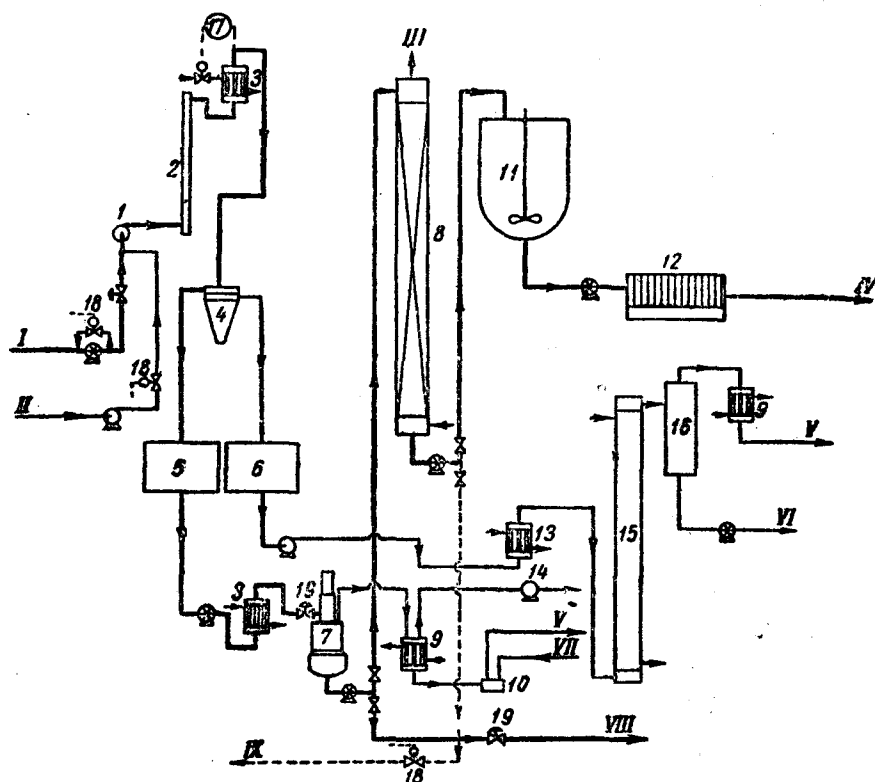


圖 16 連續中和与接触精制制造白色油的流程

1—接触器；2—孔板混合器；3—加热器；4—离心机；5—中性油受器；6—酸液受器；7—醇蒸發塔；8—醇汽提塔；9—冷凝器；10—冷凝液貯罐；11—白土接触混合槽；12—压濾机；13—預热器；14—真空泵；15—管式汽化器；16—分离器；17—温度記錄控制器；18—流量記錄控制器；19—压力控制器。

线路：I—酸性油；II—新鮮中和液；III—通大气；IV—商品油至貯罐；V—回收的醇至貯罐；VI—磺酸鹽至貯罐；VII—空气；VIII—去第二循环之前貯存之中性油；IX—汽提后的中性油返回到 № 1 接触器进行酸渣的洗滌。

善，以大大增加磺酸鹽的收率，这就是采用酸渣的洗滌。为此，將三循环过程中第一个循环的酸，用第一个循环中得到的中性油来洗滌。因为这个中性油已經是深度精制的产物，它与酸渣不会再有任何显著的作用，然而可以从酸渣中抽提出很多油溶性的磺酸。經这样洗滌之后，有机酸度較

高的中性油再回到中和段，在这里分离出所含的磺酸，然后再按照通常的次序通过过程的以后各段，以制取商品医药用油。流程见图 1a 和 1b 所示。

5. 酸、碱和接触精制 下面叙述一下自溶剂精制油制造液体石蜡油的典型洗涤过程。

(1) **第一个循环发烟硫酸洗涤** 如上所述，进入到白色油生产装置的精制油原料（将近 40 吨/天）是在 $30-50^{\circ}\text{C}$ 时以 200% 的液态 SO_2 精制后分离出来的产物。在抽提时生成大约 18% 的抽出油；其性质见表 3。洗涤在两个循环中进行，第一个循环中加入的发烟硫酸是 18% + 18%。进入装置中的油，先通过原料油加热器加热到 30°C 左右，在与硫酸作用时所放出的热量相配合之下，这样的加热便能保持油与酸的混合物在离心机入口处的温度大约为 50°C 。油与酸的接触将近 10 分钟。酸性油自离心机进入到接受器中，再从这里用泵打经冷却器送去进行第二段酸洗。

第一次加酸之后洗涤的损失大约是 8%，第二次为 5%。在第一个循环的第二段中酸和油的分离可以在两个并联工作的离心机中进行。由于减少了每一个离心机的负荷，所得到的酸性油总的酸值就比较小，这就使得该循环中以后的操作是有利的。当必要时，在这一段中也可以使全部液流通过一个离心机；因此，当所有的三个离心机中有一个在检修时，第一循环中油品的生产就不至于被中断。

在第二段离心分离之后，就要从酸性油中分出了它所溶解的 SO_2 。为了达到这个目的，最初是用在塔中吹空气的方法，现在则建立了减压汽化器，其优点为能回收 SO_2 ，从而大大地节省了 SO_2 的消耗，同时也减少了空气的污浊。油品总的酸值在汽化器中大约降低了 10%（譬如从 30 降低到 27）。

吹出 SO_2 之后，纯净的油品被输送到贮罐中，在这里吹入一些空气使细微的酸渣粒子聚结。这些酸渣粒子太小，不能在离心机中分离出去，而聚结作用则有利于它们的沉降，并且总的酸值也可以降低到 20（其中有机酸度为 9）。

酸渣的沉降在 50°C 左右进行。如果由于生产上的原因不可能立即把油送到第二个循环去洗涤时，酸性油在这个温度下长期地停留（在几天之内），对最后产品的质量并没有引起不良的影响。

将沉降后的油品进行离心分离的试验指出，将油品沉降并没有使总的酸值进一步降低很多，因此，这种使过程复杂化的辅助装置是不值得的。

在中和之前，降低油品总酸值之所以合理是由于下列原因：1) 减少了中和溶液以及为了以后分出醇类所需要的水蒸汽的消耗量；2) 防止了磺酸钠在转子上很快地积累；3) 降低了所得到的磺酸盐中无机盐的含量。

(2) **中间中和作用** 这一段是用苛性钠的醇-水溶液进行洗涤，其典型的组成为：苛性钠 5%，酒精 30%，水 65%。通常应用含有 94%（重量）乙醇和 5% 甲醇的工业酒精 [19]。即使是经过这样变性之后的酒精也还是需要加以仔细的化验，因为作为溶剂所采用的是含水的醇，使用比较浓而且比较贵的酒精是不必要的。

中和液的用量取决于沉淀之后油品的总酸值。按照油品总酸值和溶液之碱性来调节送入混合系统中中和液的量，并且从孔板式混合器中周期性地取出样品，借助于显色指示剂来加以控制。混合物的 pH 值维持在 8 左右。在进行离心分离之前，中性混合物先加热至 60°C 左右。第一循环中分离了中和液以后的精制油进入一减压汽化器以除去和回收仍旧残留在油中大约为 0.5% 的含水醇。汽化器的操作温度维持在 95°C 左右。

将这些含水将近 30% 的醇除去的主要目的是在以后的精制阶段中防止发烟硫酸被稀释和防止醇与发烟硫酸相互作用生成复杂的酯和其他产物。

(3) 第二循环發烟硫酸洗滌，最后的中和与接触精制 第二循环洗滌中，分兩次加入發烟硫酸，每次加入的量大約为进入第二个循环油品量的 16% (重量)，接着就是吹提 SO_2 ，中和 (为了减少中性油中的含皂量，这里采用了較稀的碱洗——3% 苛性鈉，30% 酒精，67% 水 [20]) 及最后蒸出酒精。为此，在減压汽化器中比較完全地除去了酒精之后，即在一塔內用空气吹出最后残余的醇，操作温度約为 95°C 。这样吹出来的少量的醇即被放到大气中。

第二循环洗滌之后的油品与白土在較低的温度下 (約 70°C) 接触，进行最后的精制。在容量为 4 吨的混合器中以吹空气和机械攪拌的方法使油与白土混合。温度高于 70°C 时可能使成品油帶有臭味。精制医藥用油时白土的典型用量为 2—3%。分离白土則采用普通的框式压濾机。將油的排出口封閉，而压濾机每一塊框都以裝有看窗的軟管与出口管相連接。这就有可能維持出口的压力，以便在必要时使油品循环；成品油被灰塵及其它物質所沾污的事故也就可以消除。可以通过看窗观察过滤情况，因而也就有可能及时地發現濾布的损坏。

6. 精制过程的一般数据和收率 現將医藥用油的精制方法和每一阶段的損失数据列于表 2。

表 2

原 料	精 制 方 法	損失(重量%)	
		以送入該段的原料計	累 計
餾出物	在 $30-50^\circ\text{C}$ 时以 200% (体积) 的 SO_2 抽提	18	18
溶剂精制油	第一循环發烟硫酸洗滌 ($2 \times 18\%$ 重量)	13	29
第一循环酸性油	苛性鈉的醇-水溶液中和	14	39
中性油	第二循环發烟硫酸洗滌 ($2 \times 16\%$ 重量)	7	43
第二循环酸性油	苛性鈉的醇-水溶液中和	1	44
中性油	3% 白土接触精制	2	45 [21]

表 3

指 标	餾出物	溶 剂 精制油	第一① 循环油	凡士林油 (按英国藥典規格)
密度 (20°C 时)	0.9183	0.9041	0.8908	0.8888
折光指数, n_D^{20}	1.5045	1.4940	1.4345	1.4330
粘度, 厘沱:				
在 20°C 时	542	401	288	258
在 37.8°C 时	132	108	84.9	78.3
在 98.9°C 时	9.17	8.65	8.04	7.69
苯胺点 ($^\circ\text{C}$)	85.2	94.4	103.6	104.4
賽波顏色	—	—	+22	+30
可碳化物質 (酸層的顏色按英国藥典試驗)	—	—	ASTM 8+ (不良)	2.8Y/1.3R (良好)

① 曾經用 5% 的白土处理以除去微量的皂类而制得純的油品供試驗之用。

7. 精制过程中油品性質的变化 表 3 中的数字可以說明精制过程中油品所發生的变化 (有些實驗室数据已包括在表 1 中)。

分子量是用实验的方法 (IP86/44) 和計算 [26, 1, 2] 确定的。所得的結果对所有的四种油品來說差別都很小 (大約 $\pm 5\%$)，取其平均数为 430。还测定了这四种油品的沸程，所得到的值是 $395-465^\circ\text{C}$ ，在实验誤差范围之內都是相符合的 [22]。

表 4

指 标	餾出物	溶剂 精制油	第一循环 洗滌油	凡士林油
粘度指数 [23]	12	33	55	55
粘重常数① [24]	0.864	0.847	0.832	0.831
关系指数 [25]	49.2	42.4	35.9	35.2

① 按 37.8°C 时之粘度計算。

表 5

指 标	餾出物	溶剂 精制油	第一循环 洗滌油	凡士林油
$\text{C}_{14}\%$ (芳香烴)	11.5	5.5	0	0
$\text{C}_{18}\%$ (环烷烴)	40	42.5	47.5	47
$\text{C}_{19}\%$ (烷烴)	48.5	52	52.5	53
R_A (分子中的芳香环数)	0.6	0.3	0	0
R_N (分子中的环烷环数)	2.9	3.0	3.2	3.1

根据这些試驗数据,在表4中列出了这四种油品的性質。

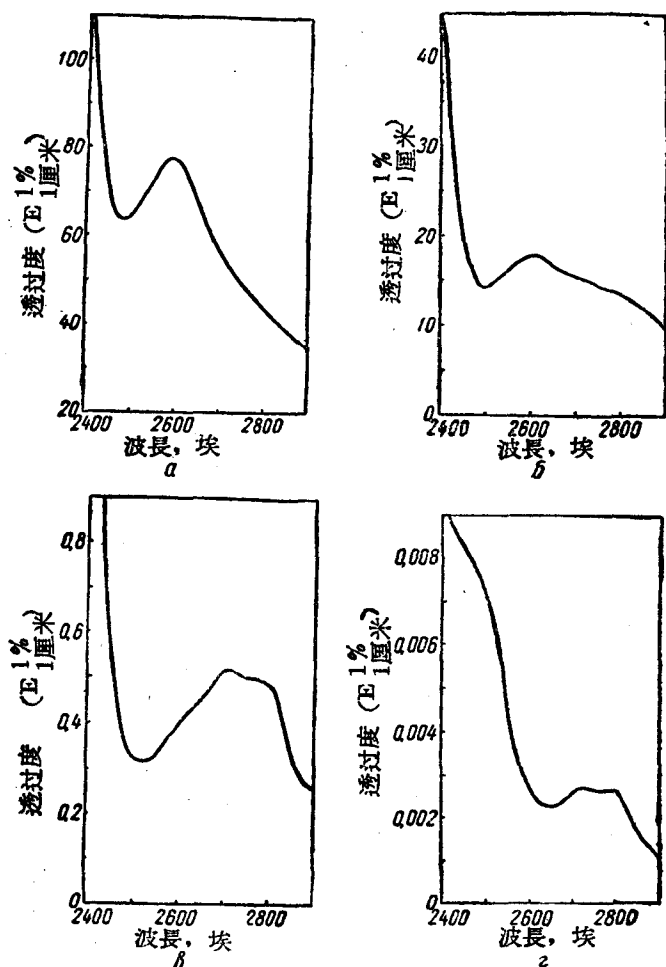


圖2 在制造白色油的不同阶段中油品的紫外光譜
a—餾出物; b—溶剂精制油; c—第一循环洗滌油; d—符合英国藥典要求的凡士林油。

物,比用来制造标准品种医藥用油的餾份要輕的多,这个餾份經 SO_2 抽提及脫蜡得到的过濾物(經摻合調节粘度之后)和成品白色油的主要性質見表6。

在这种情况下,精制的过程大体与制造医藥用油相似,其不同之处是只用一个循环洗滌。所述的这种輕質白色油的制造,是采用在 45°C 时用25%發烟硫酸洗滌。这个处理是分三段进行的。在第一段中利用另外兩段的酸渣混合物。第二及第三段精制則分別加入12.5%的發烟硫酸。中和及白土接触精制,則采用与制造医藥用油相似的条件。

9. 醇的回收 从中和段的离心机分出来的廢碱液,其中約含0.3%的碱(折合成苛性鈉),在蒸汽預热器中加热到約 100°C 之后,然后送到一級汽化器中,冷凝下来的稀釋醇(30—35%)回到貯罐中。就用这种濃度的醇来制备中和液,因此,沒有必要將酒精分餾,而酒精循环中水的平衡也就可以維持。換句話說,在含水醇中水的含量大致是不变的。中和反应生成的水以及所加入的醇和新鲜碱液中(45%)含有的水的量与回收磺酸鹽时一起除去的水量大致相等。

当然,在整个裝置中(連同磺酸鹽的回收段在內),不可避免地会有一些醇的损失,这种损失需加以补偿。所添加的醇的量約为所生产白色油的1—2%。

以三种方法进行了这种油品的族組成計算[26],發現所得到的結果十分相近。其中以 $n-d-M$ 法最为准确[26,3];用这个方法得到的数据見表5。

可以看出,除去顏色及焦性物質含量的变化之外,第一循环洗滌油和成品油的族組成及性質差不多是一样的。

这四种油的紫外綫光譜如圖2所示。显然可以看出,在第一循环洗滌油和成品油的曲綫之間有着極大的区别。

8. 工業用白色油的制造 为生产这样品种的油,采用含蜡原油是比較适宜(和生产医藥用油时所用的無蜡原油一样,也是秘魯原油)。从下面的指标看出,它的一般性質,除去含蜡之外,与低凝固点的秘魯原油極其相近。按一般分类,这种石油属于中間型石油:

密度(15.6°C 时).....	0.835
含蜡%(重量).....	3
含硫%(重量).....	0.1
在 300°C 以前餾出%(体积).....	60
瀝青質.....	0
酸值,毫克 KOH /克(油).....	0.5

由于这个油的酸值很小,在蒸餾之前不必进行碱洗,不过在生产过程中仍要向蒸餾裝置的油汽綫中注入碱液。

为制造白色油所切取的減压餾出

10. 磺酸鹽的分离和精制 分离和銷售制造白色油时所生成的磺酸鹽，有極其重要的意义，因为，这个物質可以广泛地应用于制造潤滑油的添加剂。因此，在不使成品油質量变坏的前提下，改变白色油的精制以保証提高磺酸鹽的收率，可以認為是完全合算的。

这个问题完全值得作一个專題报告，因此，在这里只簡略地叙述一下所应用的方法。

制取磺酸鹽的原料是中和段的廢碱液，如上节所述，从这种廢碱液中已預先除去了大部分的醇。

醇回收装置中的殘渣(即粗磺酸鹽)中主要的杂质是些無机物(硫酸鈉)。处理輕質油品时所生成的磺酸鹽，只用空气吹提并將酸性油沉降，就可使含皂約50%的最后产品中硫酸鈉的含量降到相当低(2—3%左右)，并且可以符合市場的要求。在制造較粘的医藥用油时，用空气吹提和沉降以后的無机酸值还相当高，因而，所回收的粗磺酸鹽含硫酸鈉高达8—10%。这部分硫酸鈉可用酒精除去，因为硫酸鈉不溶于酒精，就可以將沉淀的物質過濾掉；作为沉淀剂用的酒精可用蒸馏的方法，將其从磺酸鹽中除掉。

在第二循环过程中，典型的磺酸鹽(含皂約50%)收率，若以原料餾份計算，在制造輕質非医藥用白色油时为4%，而在制造液体石蜡油时为15%。在后一种情况下，磺酸鹽几乎是全部(14%)从第一循环碱液中得到的，而从第二循环碱液中仅仅得到1%。在制造輕質油时所得到的磺酸鹽的分子量約为420左右，而在制造液体石蜡时得到的則为500左右。

11. 酸渣的处理 在所有采用硫酸洗滌的过程中，处理酸渣是一个令人头痛的問題，因为它是另一个报告所要討論的題目[27]，这里就不作詳細的叙述。仅指出一点，即第一循环洗滌所得的酸渣是拿来燒掉的，而第二循环的酸渣則因其有比較大的流动性并且含有較大量的硫酸，或者將它燒掉，或者，如果可能的話，用来代替新鮮的硫酸去处理工業用油。

以前的文献中已經詳細地談过，来自白色油精制裝置的酸渣的收集罐是維持在較低的压力下的，分离出来的SO₂与酸性油減压汽提得到的SO₂一起被送到液态SO₂抽提装置去，这些SO₂完全满足了正常需要加入的SO₂量(91吨/年)。

12. 裝置的维护 从油中分离酸渣用的离心机，由不銹鋼(18%Cr, 8%Ni, 3%Mo)制的轉子和盖子所構成，因此，它的腐蝕率比較低。轉子是碟形的，一套轉子的使用期限約为3年，操作5年以后，轉子的某些零件就需要更換。

用高Ni-Cr合金鋼制的离心泵(帶有油封的填料箱)把發烟硫酸送到裝置中，在操作上是良好的。利用銳孔流量計与气动鼓膜閥可以很滿意地自动控制發烟硫酸的流速。不断以白色油貫通从銳孔板到流量計指示設備的管子，基本上可以解决流量計的维护問題。

輸送酸渣采用不銹鋼制造的轉子泵或是不銹鋼襯里的往复式。对这些泵的格蘭需要經常注意。

整个裝置的其他設備通常是用碳鋼或鑄鉄制造的。酸渣管和廢碱液离心机出口管綫有輕微的

表 6

指 标	过濾物	白色油	指 标	过濾物	白色油
密度(15.6°C时)	0.873	0.865	抽出油收率(重量%)	20	—
粘度(21.1°C时), 厘沲	33	30	未經精制的石蜡收率(重量%)	7	—
傾点(°C)	-15	-15	收率(对餾出物的重量%)	73	60
賽波顏色	—	+30			

腐蝕。

为了防止 SO_2 漏出，全部酸洗設備都保持在輕度真空之下(25毫米水柱)。因为，抽空系統中不可避免地会漏入少量空气，对輸送管道及抽气机必然会有微弱的腐蝕。但是，这个腐蝕速度并没有严重到必須用价格較高的耐腐蝕材料来代替便宜的材料的地步。

五、白色油制造过程的其他方案

1. 选择性溶剂精制 某些白色油并不需要符合藥典标准，因此就企圖單用溶剂抽提的方法来制造这种油品。这一工作是將輕質錠子油(20°C 时粘度大約为 35 厘沱)用液态 SO_2 进行深度的精制(SO_2 在 $-5/25^\circ\text{C}$ 时用量 $2 \times 450\%$ ，抽出液大約为 40%)，然后經過通常的白土接触精制，即能够得到顏色为賽波标准(Saybolt)+30 的成品油。但是，这样的油品在貯存时不够稳定，而且具有較强的螢光。要克服这些缺点仍然須要进行最后的酸精制。

2. 加氫 这个过程在文献[28]中已經討論过不只一次。但是，到目前为止还未用到工業上。它的优点是收率高；可是，值得怀疑的是，是否可能不經最后的發烟硫酸洗滌就可以得到醫藥用油。目前認為，即使是制造工業用白色油，也要在發烟硫酸补充精制之后才能达到臭味和螢光的要求。

3. 吸附过程 近年来吸附过程已經广泛地用于各种目的，也曾經過考虑应用吸附过程来制造白色油。最适宜的吸附剂，似乎是硅膠，利用硅膠基本上可以从餾份中分离出那些在选择性溶剂或酸精制过程中可以除掉的芳香烴和类似的組份[29]。然而同样認為，要直接得到醫藥用油，这种分离仍不够完全，还需要用發烟硫酸作最后的精制。

4. 加氫及吸附过程的一般评价 一般說来，可以認為，加氫和吸附过程所得到的油的性質与第一循环發烟硫酸洗滌后溶剂精制油所得到的油品很接近，但是对于醫藥用油还需要用發烟硫酸作进一步的處理。对于高品質的工業用白色油可能也是这样的情况。

加氫的优点是收率高，但另一方面，这个过程的投資也大。在吸附过程中，收率也同样有一些提高，并可得到芳香烴組份作为副产物以用于其他的目的，譬如制造磺酸鹽。

5. 其他方法 其他方法有 SO_2 精制[30]，以及借烴化反应进行精制[31]。

六、白色油的試驗

在这一节中所討論的只限于对白色油有特殊意义的一些試驗方法。白色油的生产过程中所采用的很多常規石油产品試驗方法就不再作补充的解釋和說明。

1. 可碳化物試驗(英国藥典) 醫藥用油的硫酸試驗，已經应用了很久。早在 1898 年發表的英国藥典中就已經提到这个方法，并規定酸層的顏色不应深于“淡褐色”。当时使用的是濃酸(將近 99%)，現在則采用 96% 的酸[32]。由此可見，过去的試驗方法比現在的严格。在其他国家的藥典中也規定了类似的試驗方法。大概要算美国藥典中規定的方法[33]应用最广。它所記載的酸的濃度較英国藥典所用的弱些，但搖动的方法規定得比較严格，因此，油和酸得到更好的混合，兩種試驗方法的結果是类似的。英国藥典关于搖动方法的說明是含义不明的，它所說的“尽可能剧烈地搖动”一語在主觀理解方面有很大活动的余地，再者，通常所用的方法是手搖，但是在試驗方法的說明中并没有規定不能用机械攪拌，如果机械攪拌很剧烈的話，那末在通常条件下通过試驗的油品，在这样强烈的攪拌下，就有可能不合格。

用两个藥典(英国和美国的)中提到的攪拌方法，及所規定的濃度差得很多的酸，对同一种液体石蜡进行比較試驗的結果，是很有趣的。

应该指出，很容易符合英国藥典要求的油，若采用美国藥典标准的搖动方法，并且保留了英国藥典規定的酸的濃度，則所得結果就極其接近允許的極限 6.5Y/2.5R（美国藥典中顏色的允許極限若以类似的方式表示，大約為 7.5Y/2.2R）。

从上面列举的数字看出，以美国藥典的方法得到的結果（2.3Y/1.0R）比英国藥典試驗方法所得到的結果（3.8Y/1.4R）要小很多。这样一来，虽然兩種規定的最大允許極限相近，但英国藥典的硫酸試驗要求就比美国藥典要求的稍微严格一些。

可碳化物質的測定对象虽然是医藥用油，但是，因为它能作为精製程度的指标，所以，也可以用来考察其他品种的白色油。对于非医藥用油，測定 1 厘米比色杯中酸層的顏色的一种有用的方法，是在劳氏比色計中利用 ASTM 标准染色片，这就保証以較大的間隔給出相当寬的測定范围。与英国藥典所允許的極限相应的顏色大約相当于 ASTM 讀数的 $1\frac{1}{2}$ —2。

对于白色油純度的評定，測定可碳化物質比測定顏色要精确一些。痕跡的雜質并不会对顏色發生影响；但在酸試驗中就会引起很清楚的变化。例如，以英国藥典的方法試驗一种凡士林油时，酸層的顏色為 5.1Y/2.4R，也就是沒有超出允許的范围。当混入 0.5% 透明錠子油（ASTM 顏色為 $\frac{1}{2}$ ）时，質量显著地降低到 9.7Y/3.7R，然而混合物的顏色与原始的医藥用油比較，几乎沒有变化（从 WOMA 3 到 WOMA 2—3，变化几乎不能觉察）。虽然某一种白色油其顏色与一种医藥用油没有什么差別，但酸試驗时通常要差得多，即酸層的顏色常常在 ASTM 讀数的 3—4 左右。

2. 固体石蜡試驗（英国藥典） 按英国藥典还包括一种类似濁点測定的試驗。在这个試驗中，脫了水的油品在 0°C 时保持 4 小时之后只允許出現少量的霧狀物（这种霧狀物的存在不能妨碍通过 2.5 厘米厚的油層清楚地辨識 0.5 厘米粗的黑綫）。虽然，对于無蜡石油而言，这个試驗并不会碰到什么困难，但是似乎沒有什么理由不能允許有較高的濁点（例如 10°C）[34]。对于医藥油来说，这种試驗在技术上好象是不必要的。

根据英国藥典所述，这个試驗应以脫水后的油品进行，因此它沒有給出关于含水量的指标。但是，有些消費者將所收到的油品进行这个試驗时，並沒有將油品預先干燥。在这样的情况下，霧狀物的出現可能是由于有少量的固体石蜡存在，也可能是由于水份在較高的温度环境下溶在油中，而当冷却时又析出来。这些水份的存在虽然沒有严重的影响，但在商業上常常要求油品在 0°C 时應該完全透明。霧狀物在这个温度下出現，其相应的含水量远低于 0.003% [35]。曾經發現，在油品仍然十分清澈的温度下（譬如 15°C 左右），過濾某些含有这么多水份的油品时，過濾油的濁点（由水份所引起）約可降低 5—10°C。这个影响的原因还不十分清楚，因为，油品是通过沒有白土的（少量可能粘在布上的白土除外）普通的棉織濾布過濾的。根据測定，溶解的水份可能被棉花纖維選擇性地吸附了，但有趣的是，当以烘干后的濾布（損失 5% 重量）进行試驗时，在過濾过程中脫水的效率并未發現有显著的改善 [36]。

3. 其他的試驗方法 上面討論的是在英国藥典中值得特別說明的兩個方法，藥典中其他的要求都是定性試驗，与普通应用于石油产品的試驗相类似。

英国藥典的試驗方法只适用于成品油而不能适用于工厂的生产檢查。对于工厂内部生产过程中的質量評價还需要研究出补充的标准 [37]。

酸的濃度	按下列藥典进行搖动时， 酸層的顏色	
	英 国	美 国
按英国藥典的酸(96.1% H_2SO_4)	3.8Y/1.4R	6.3Y/2.3R
按美国藥典的酸(94.5% H_2SO_4)	1.3Y/0.65R	2.3Y/1.0R

（酸層的顏色在 1 厘米長的比色杯內測定，以劳氏 [Loviband] 單位計）。

4. 液体石蜡的稳定性 在医药用油的试验方法上作了很多研究, 因为, 必须保证这种油品对光的高度稳定性[38]。在英国, 医药用油是放在透明的玻璃瓶中出售的。它常常要在商店的橱窗中长期的曝露在日光中[39]。在这种条件下, 如果发生某种气味或味道, 当然会引起消费者的不满。

(1) **液体石蜡对光稳定性的评定** 靠人的器官感觉来测定气味和味道可以作为评定稳定性的实际标准。这个指标的评定, 不可避免地是主观的, 而且取决于味觉与嗅觉器官的敏感程度[40]。这样的评定方法广泛地应用于食品工业中, 显然, 这里的问题可能比较容易解决, 因为, 毫无疑问, 确定一个产品具有令人觉察的气味要比确定它没有味道(或者像英国药典要求的那样, “几乎没有味道”)容易得多。

在日光下的曝光试验, 基本上是不适用的, 因为, 它需要很长的时间, 而这个时间又是不固定的, 通常与季节和气候都有关系。我们设法尽可能消除这些变数的影响, 这可以在油品试样旁边放一个日光记录器, 记录曝露在日光中总的小时数, 然后引入一系列的校正系数, 使其相当于“六月中旬日光照射的小时数”[41]。用这个方法可以得到合理的重复性, 我们发现, 一个符合英国药典要求的液体凡士林油试样, 平均应在“六月中旬的日光下”保持 50 小时而不致发生可觉察的气味。

医药用油对日光的稳定性与英国药典所规定的酸度试验之间似乎没有任何关系。

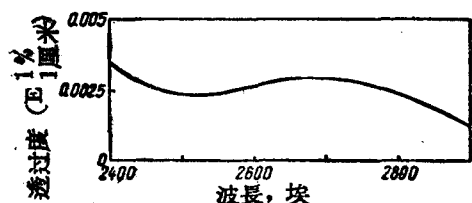


圖 3 凡士林油试样的紫外光谱

在实验室中, 曾经提出过各种方法来复制日光的影响。也曾试过水银灯的紫外光(圖 3)。虽然, 用这种方法有可能比较性地评价各种油品(以产生气味或颜色作标准), 但无论如何还是缺乏可靠的证据来说明, 以这种方法评定的各种油品稳定性的次序与其在日光照射下的相对稳定性相当。其它型式的在紫外綫范围之内辐射比较弱的光源, 看起来可以得到与日光

照射比较相符的结果。像 Mazda“S 1”型灯就是这样的光源, 它在美国的一些实验室中是很常用的[42]; 也可以采用在油漆及其他材料的老化试验中所用的碳棒弧光灯[43]。初步试验的结果指出, 应用这样型式的灯可以很快地得到结果, 而且, 所得油品稳定性的次序, 也与在日光中曝光一样, 这种灯照射 1 小时, 大体上相当于“六月中旬的日光”照射 2 小时。但是, 为了证实这一结论, 还必须继续现在进行着的进一步的工作。

在所提出来的评价医药用油对光稳定性的方法中, 特别应当指出紫外光谱的测定[44]。虽然, 在这些测定的基础上得到的结论, 看起来是可以应用在各种不同的油品, 但是, 譬如有这样一些油品, 例如从秘鲁石油中得到的油品, 在光谱中没有发现有綫状结构(見圖 2, 2), 因此, 所提到的基于这种方法的稳定性标准就不能应用于这种油。应当指出, 由石蜡基秘鲁石油得到的一种实验性液体石蜡, 其紫外光谱示于圖 3, 根据希奈尔曼(Schnurmann)[44]的见解, 它应当具有极高的对日光稳定性, 但事实上, 这个油样的稳定性却低于一般油品。

密德尔頓(Myddleton)指出[45], 对日光的稳定性与苯胺点以及溴价之间有着一定的关系; 但这些结果是从低粘度白色油(極大部分是非医药用油)得到的。

七、医药用油的抗氧化剂

按不久以前的要求, 医药用油应该是纯净的石油产品; 也就是说, 不含非烃类的添加物。但在 1950 年的美国药典中却允许向液体石蜡中添加生育素(tocopherol)作为稳定剂(最高添加量达