

增訂化學工業

(10)

石油及頁岩

田中 芳才

張 資 仁

張 聲 祐 譯

土 瀝 青

市川 良正 原

張 資 平 原 譯

張 聲 祐 譯 修

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年間徹底修訂，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1988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，由鄒尙熊先生主持，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。

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. 氣化	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. 蠟凝液的反應	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. 霍邁液防火法	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. 油母頁岩之來源.....	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。在北美錫雪爾瓦尼亞 (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) 氏在錫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，是爲該地最初之油井。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（簡稱爲烴）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、鐳、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（Sabbatier）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固醇(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。