

煤和頁岩液体產物的 理化性質

苏联 Д·К·柯列罗夫著

石油工业出版社

煤和頁岩液体产物的 理化性質

苏联Д.К.柯列罗夫著

顧伯鏐等譯

石油工业出版社

364444

內 容 提 要

本書收集了有关頁岩油和煤焦油以及它們的蒸餾产物之物理化学及热工学性質大量实验材料。包括：沸点，比重，粘度，比热，蒸发热和蒸汽压等。

所提供的数据本身极感兴趣，可作为求得一系列关系的基础。根据这些关系，只要知道任一组分或复雜混合物的比重及其蒸餾数据，就可能确定它們的物理化学及热工学性質。

本書可供高等工业学校学生，企业工程技术人员，頁岩加工、煉焦化学、石油加工、有机合成、塑料和合成橡膠諸工业的科学研究和設計机关的工作人员参考。某些热工专业的学生与工作者，也能在本书中得到对其专业有用的与所需的知識。

書中所列图表公式，均系根据苏联所产頁岩油与煤焦油的大量实验数据編制而成，頗有实际价值，在应用到我国所产的頁岩油与煤焦油时，須根据具体情况参考运用之。

Д.К.КОПЛЕРОВ

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЖИДКИХ-СЛАНЦЕВЫХ И
КАМЕННОУГОЛЬНЫХ ПРОДУКТОВ

根据苏联国立石油燃料科技書籍出版社1951年列宁格勒版翻譯

統一書号：15037·3

煤和頁岩液体產物的理化性質

顧伯鐸等譯

石油工业出版社出版（地址：北京大柵欄石油工部局內）

北京市書刊出版業營業許可証出字第083號

石油工业出版社印刷厂印刷 新华書店發行

787×1092 $\frac{1}{16}$ 開本 * 印張12 $\frac{7}{8}$ * 271千字 * 印2,331—333.0册

1956年1月北京第1版第1次印刷

1958年9月北京第1版第3次印刷

定价(9)2.70元

序

Д. К. 柯列罗夫在本書中提出了極為丰富的實驗數據，这些實驗數據均係在研究頁岩与煤在熱加工時各种產物之物理化学及熱工學性質之後獲得的。在各章中，廣泛地論述了頁岩油与煤焦油及其加工產品之各个方面的特徵，如比重^①、沸點、比熱、蒸發熱、粘度、導熱性、蒸气压等等。

但是這本售價值与意义，尚不僅在於它有大量和詳細的測定（其中很大一部分都是作者親自作的）。如果只是这样的一部著作，則一般說來，它的用处还是比较小的，因为產物的性質（尤其是二次產物），視其來源及其生產条件的不同，而有極大的变化。柯列罗夫著作的價值与意义，就在於書中所列出的全部實驗數據，可作为液体產品物理化学与熱工學性質諸關係的結論性的以及驗證性的材料。从所導得的这些關係中，就使著者有可能相当準確地預見頁岩与煤加工時所得各种液体混合物的性質，这些性質是正確地進行加工工藝过程，尤其是進行生產設計時所必需知道的。

本書著者合乎邏輯地採用了兩個方法，从而就使得確定十分複雜的、有時甚至連組成也不清楚的液态混合物的許多性質之間的關係，也有了可能。第一个方法是使混合物特殊的「單体化」，亦即將混合物的性質數據，当作某些假想的純物質的性質來看待。Д. К. 柯列罗夫的主要成就，就在於他指出了：只要根据混合物最簡單的兩種特性，即根据它們的蒸餾与比重測定的數據，就有可能來進行这种「單体化」。

第二个方法是將一般的物理化学規律用於这种已經「單体化」了的複雜混合物。这些定律，为特魯頓法則、愛塔維施法則等等。如众所知，特魯頓法則以及与之類似的一些規律，將物質諸性質之間的關係，用某种常數的形式表示出來。这些常數的數值虽然是有些變動的；但是對於同一類的物質而言，它多少是帶有一致性的。將複雜的混合物如柯列罗夫所建議的那樣加以「單体化」之後，就有可能在其允許的變動範圍內，得出这些常數的準確數值，从而利用特魯頓公式，就能够得到準確度很高的複雜混合物蒸發熱的數據。

与此類似的方法在現代曾在石油工藝中得到了成功的实际应用。Д. К. 柯列罗夫的著作，則將这种測定重要物理化学与熱工學性質的計算方法，加以進一步的發展，並且準確地应用到兩個新的工業領域，即頁岩加工工業与煉焦化学工業。但是 Д. К. 柯列罗夫著作的價值尚不止於此。也許，許多他所導出的規律對於其他的有机化学工業也是頗具兴趣和有用的，因为在有机化学工業中需要处理与利用組成複雜的液体混合物。这些工業包括有机合成、塑料及合成橡膠等許多工業。

Д. К. 柯列罗夫的著作，無疑地尚需加以進一步地擴充与改進。但是，就這本售價的目前情况，可以肯定地說，它对廣大的讀者是能够有所裨益的。

Н. 斯米尔諾夫

① 或譯重度。

前 言

很早以前，就有人注意到了有可能从天然的固体可燃物在熱加工時所得到的各种產物中，製取馬達燃料以及其他許多宝贵的化学產物。

波罗的海沿岸礦區頁岩的加工，是列寧格勒城市煤气化的基礎。这样就形成了一个大量頁岩焦油的真正來源，这些頁岩焦油需要加以綜合的利用。

在苏联的各个地區中，怎样利用就地所產的燃料这一問題引起了人們日益增長的兴趣，这就使頁岩焦油与煤焦油及其蒸餾產物的化学加工有了進一步發展的远景。

焦油蒸餾工廠中所有的重要設計、熱工檢查与生產的改進，如果缺少了原料、中間產物以及它們的最終蒸餾產品的熱工學上与物理化学性質的數據，那是不可想像的事情。

但是，關於这方面的文獻記載極為貧乏，远不能滿足从事於这方面工作的工程技術人員日益增長的需要。在各种不同的化学工業著作中，零星地載有一些不完整的資料，但是在实际上，如果要应用这些資料，則極不方便。甚至在煉焦化学那样一門已有多年發展歷史的巨大工業中，到現在还没有關於高温煤焦油及其蒸餾產品的熱工學与物理化学性質的可靠而普遍的評定方法。

作者力圖將頁岩与煤熱加工後的液体產物之熱工學与物理化学性質綜合起來，成为一种在工業計算中应用起來比較方便的形式。本書引用了在全苏頁岩加工科学研究所(ВНИИПС)物理化学實驗室中在作者領導下所進行的專門研究的材料。

作者同時又收集了全苏頁岩加工科学研究所中其他工作同志所作的有關頁岩液体產物性質的各种試驗材料。此外，文摘中所介紹的文獻資料，亦廣為搜羅。

本書所涉及的問題範圍很廣，在有些問題上，試驗材料的可靠程度往往也很不一致。由於對於頁岩油与煤焦油蒸餾產品的熱工學与物理化学性質的研究工作做得非常有限；又由於这些產物的組成十分複雜，並且迄今尚未清楚地掌握住，因而要想得出这些焦油及其蒸餾產物的性質間的綜合關係，是一件頗為困難的事情。本書的錯誤之處，在所不免，並且無疑地會存在許多缺點。但是作者仍希望此書對於从事頁岩油与煤焦油化学加工工業的工程技術人員，能够多少有所裨益。

Н. И. 斯米尔諾夫教授為本書惠予校閱，於此深表謝意。

目 錄

序	1
前 言	2
緒 論	5
第一章 頁岩油与煤焦油蒸餾產物之一般工業特性	8
第 1 節 表示特性的方法	8
第 2 節 用比重和沸點來表示產品物理化学特性和熱工學性質的理論基礎	16
第 3 節 頁岩及煤的液体產品的特性	23
隧道式爐焦油	28
發生爐焦油	31
室式爐焦油	32
第 4 節 含氫量	34
第二章 比重，密度的溫度係數，密度的校正值以及膨脹係數	37
第 1 節 比重	37
酚類及含酚類餾分的比重	43
第 2 節 混合物的比重	47
第 3 節 密度的溫度係數	54
酚類的密度溫度係數	65
第 4 節 密度的溫度校正值	65
第 5 節 體積膨脹係數	68
第三章 分子量与沸點	72
第 1 節 沸點	72
第 2 節 分子量	77
酚類与含酚餾分的分子量	90
第四章 比熱	94
第 1 節 計算公式与以熱卡計量得之結果	94
第 2 節 計算比熱的綜合關係	108
第 3 節 酚類的比熱	115
第五章 蒸發潛熱	117
第 1 節 計算公式与熱卡計量得之數據	117
第 2 節 滴狀液体蒸發潛熱的計算	124
第 3 節 酚類的蒸發潛熱	125
第 4 節 含酚餾分的蒸發潛熱	128
第六章 粘度	129

第 1 節 加熱溫度對焦油粘度之影響	129
第 2 節 混合物之粘度	132
第 3 節 頁岩液體產品之粘度	135
第 4 節 粘度隨溫度之變化	141
第 5 節 酚類之粘度	149
第七章 熱傳導	149
第 1 節 石油產品之經驗計算公式及對某些研究之評價	149
第 2 節 液體熱傳導之理論計算法	153
第八章 蒸汽壓	158
第 1 節 碳氫化合物之蒸汽壓	158
第 2 節 頁岩焦油蒸餾產物之蒸汽壓	160
第 3 節 不含氫氧基的物質之蒸汽壓	168
第 4 節 酚類之蒸汽壓	173
第九章 焦油之蒸餾	174
第 1 節 焦油對熱的穩定性	174
第 2 節 低壓下沸點之換算	179
第 3 節 一次蒸發曲綫	200
第 4 節 眞沸點蒸餾曲綫	207
第十章 等張比容與分子折射	210
第 1 節 液體的分子折射、表面張力與其性質間之關係	210
第 2 節 表面張力數值之測量	213
第 3 節 頁岩產品之表面張力	215
第 4 節 滴狀液體之等張比容及其分子折射	220
参考文献	226

緒 論

在可燃性頁岩中，含有大量不能燃燒的礦物成分(灰分)，因之可燃性頁岩是一種低級的燃料。頁岩中礦物質的含量多少，相差很大。例如，巴爾哈什藻煤幾乎完全是有機物質；而另一方面，有的頁岩中礦物質部分甚至超過 90%。

可燃性頁岩的礦物質部分並不是與原生的有機物質直接連系在一起的，而是由遠古的地質年代裏積聚的浮游生物所覆蓋的湖沼中的軟泥沉積而成。這些沉積所具有的偶然性質，就決定了頁岩有機物中礦物質部分在含量上有極大的差異。

高灰分的可燃性物質在自然界中的儲藏量，一般總認為遠遠超過了固體燃料的儲量。自然，在工業發展的初期，總是首先開採那些便於直接使用的可燃性礦物，亦即那些灰分含量很少的燃料。

後來，由於經濟上和政治上的情況，就迫使人們對於高灰分燃料的利用日漸予以注意。由於逐漸開始找到了這些高灰分燃料合理利用的方法，因而不止一次地使得人們重新考慮那些原先認為沒有什麼使用價值的礦藏在工業上的利用問題。技術發展的整個過程使人確信：高灰分燃料將成為地方性工業動力來源的重要基礎。可燃性頁岩就是一種地方性的高灰分燃料。

由於列寧格勒城市的煤氣化，蘇聯已開發的油母頁岩產地之一的波羅的海沿岸的頁岩礦區，正以最大的工業規模進行頁岩的生產。所採用的加工方法係保證生產生活用煤氣與頁岩油。後者可以作為汽車和柴油機燃料的原料，並可從中得到某些化學產品，它的蒸餾殘油則可以作為燃料油。

頁岩油是一種很特殊的原料。全蘇頁岩加工研究所所作的研究工作表明：要利用石油加工的方法來加工頁岩油時，需要經過慎重的考慮。在大多數情況下，由於頁岩油組成和性質的特徵，它的加工問題必需用完全另外一套辦法來處理。

石油工業的發展曾經經過了相當長的道路。這方面所獲得的成就，是和石油碳氫化合物、石油及其餾分的化學性質與物理性質等方面巨大的科學研究工作分不開的。現在，有供工程設計人員與生產技術人員用的十分豐富的專業文獻，這些文獻可以供製作裝置與設備的物料平衡和熱平衡之用，也可以供研究其他問題與建設石油加工工廠之用。現在人們很難想像，如果一旦沒有這些科學研究資料，石油加工工業將會陷於怎樣一種困難的境地。

但是目前年青的頁岩加工工業正處於類似這樣的狀態。特別是關於將頁岩焦油加工為液體燃料的這一方面。如果說工藝問題本身，在某種程度上，還只在科學研究實驗室內得到詳細的研究，則關於頁岩產物的熱工學與物理化學性質，幾乎是沒有任何數據可言。在個別化學研究中所作的十分貧乏的材料，也沒有什麼特殊的價

值，而只是为了補充标定某一特定產物而進行的。不同的作者用極為不同的方法來進行物理化学性質的測定。甚至这些貧乏的材料中，大部分的數據也都是不可靠的；或者不过是对所得結果一种主觀的估計，因而在实际的与科学的領域中，無法应用。

由於缺乏關於頁岩和煤的液体產物之熱工学与物理化学性質的綜合數據，所以在頁岩油与煤焦油的加工工業中，許多工藝計算採用了石油工業中通用的計算公式，虽然計算的結果常常与已有的試驗材料顯不相符。本著作試圖將近二十年來对頁岩油、煤焦油及其蒸餾產物的熱工学与物理化学性質的研究結果加以綜合，同時也對於在焦油加工工廠中工藝計算時，应用石油工業中已通用的計算公式的可能性作一估計。

根据作者的意見，大部分已發表的工業參考文獻之主要缺點为缺少对實驗材料的批判性的說明。參考文獻中迄今存在着互相矛盾的、不可靠的与不準確的數據，如果利用这些數據就會導致錯誤的結果与結論。

各种不同研究方法的可靠性，首先決定於其理論的研究程度。對於这一方面來說，並不是所有的研究方法都是處於同一情況的。其中有一部分有堅實的理論基礎，可以相當可靠地估計所得實驗數據的準確程度。但是也有許多方法是根據經驗關係而得出來的，可否將其应用到各种不同的情況中去，尚未得到証明。鑒於上述情由，在本著作中，對於進行研究的實驗方法部分予以簡要的引証，而在某些情況下則將涉及的問題予以理論上的說明。這不僅有助於用批判的態度對待已發表的材料，並且也可以用以對待其他研究工作中可能遇到的試驗數據。

天然石油蒸餾產物的物理化学性質与頁岩和煤在氣化、低溫乾餾和高溫乾餾時所得的焦油蒸餾產物的物理化学性質之間的差別，顯然是由於这些產物化学本質不同的結果。另外的一个特點是在於頁岩油和煤焦油都是天然有机物加工的產物，它們是在十分不同的外部條件下得到的。這種情況就使得要想給出頁岩油和煤焦油普遍的熱工学与物理化学性質，就有很大的困難。

適當的試驗材料的系統化与總結，可以有兩種不同的途徑來進行。第一種途徑是研究得自不同工藝过程(如在各种不同生產設備中的低溫乾餾、氣化、高溫乾餾等)的焦油，並根據这些生產过程特點，以求相當完全的标定焦油的性質。迄今仍有人按照這條途徑來進行研究。如果能將相應的實驗材料編成表，則對於頁岩油及煤焦油的上述研究方法，可以說是得到了邏輯上的完善。但是就這條道路而論，無論在科學上和在实际应用上說來，均是不能令人滿意的。

至於說到天然可燃性礦物的本質，則一定產地的可燃性礦物，它的性質多少還是有些相同的。例如在石油工業中，在相似的礦區內不同油田的石油，根據它們的物理化学特性，可以相當完整而詳細地分成若干類型。現在我們所處理的問題是二次生成的產物，它的品質和特性，与一定的生產設備的許多條件有關。例如同樣的

焦油，或者是室式爐的焦油，或者是發生爐的焦油，如果爐子的操作溫度、生產設備與其他許多情況有了變化，則焦油在各方面的性質，也將隨之而起變化。這樣，某一生產設備所產焦油之熱工學與物理化學性質，將永遠只是一種個別情況；而如欲將這些性質施加於其他產物，雖然是同一名稱的產物，也總是值得討論的。

如果用發展的觀點來看這個問題，研究與總結頁岩油和煤焦油性質的第一條道路很顯然是行不通的。年青的頁岩加工工業在目前還只是處於第一階段，而我們初創的龐大的工業，在不久的將來一定會發生變化和改造。工程師和設計師們大量創造性的發起，現在已經表現在提出和設計新的更完善的工藝流程與設備上，這必然要影響工業形式在本質上的改進，或者新的形式的實現。因此按照現有的生產特徵來研究頁岩油與煤焦油的性質，對於工程師們和斯達哈諾夫工作者們來說，不是一種幫助，而是一種阻礙。

頁岩或煤在熱加工時的條件的任何改變，都會或多或少地促使焦油的特性與性質有所變化。操作溫度、頁岩水分的含量、溫度條件的緩和、氣體管道的長度和氣體的溫度、焦油冷凝的條件以及在这些過程中化學縮合與疊合的程度，所有這些因素，都反映在焦油的化學組成上，而化學組成是決定焦油的熱工學與物理化學性質的根本的因素。

如果我們能夠找到一種相當簡單，而又能很好很可靠地反映化學組成上的區別的定數或指標，那末不論上述液體產物的來源如何，就有可能對它們的物理化學性質定出一些普遍的關係來。這樣，研究頁岩油與煤焦油的第二條途徑，就是確定某些與物質化學本質有關的普遍指標，然後得出這些指標與物質的熱工學和物理化學諸性質間的關係。這樣的一種標誌方法有決定性的優點，即它能夠將實測的結果與結論運用到來源極為不同的產物上去，而這一指標即能充分地說明了這些產物。在用這種方法標誌的情況之下，不同焦油的蒸餾產物，在總的系統中有其一定的地位，而在許多情況下，工廠的或設計的实际工作中所完全不可避免的各种內插法及外推法，就可以完全有把握地來進行。

作者亦曾用這個方法從理論上來整理實驗材料。在研究過程中表明：雖然頁岩、腐植煤與腐泥煤在低溫乾餾、氣化與高溫乾餾時所得各種不同的焦油蒸餾產物，各有其自己的特性，但是它們可以列於某一方法的體系之中，從而就有可能用圖表的方法或者分析的方法來表示出它們的許多基本性質，以供解決實際生產技術上的熱工問題。

在整理及總結實驗材料中所用的方法在邏輯上的合理性，表現在對所研究的系統的敘述中，同時，計算值與作者所具有的實驗數據對比的結果，証實了本方法適用於用以測定焦油的熱工學與物理化學性質。

第一章 頁岩油与煤焦油蒸餾產物之一般工業特性

第 1 節 表示特性的方法

在工廠和設計等实际工作中，在絕大多數情況下，不僅需要了解產品性質的个别數據，並且也要知道產品的性質与外部条件間(如溫度与壓力)的關係，或者它們以某种定量比率來表示的相互關係。

由於实际產品一般是複雜的混合物，而混合物的組成又往往並不知道；所以這些產品的一般物理化学性質已失掉常數的意义，因之這些產品的熱工諸量在熱力学上的計算值，以及這些量与其他物理化学性質間的定量關係，常常不可能表示出來。

在決定產品性質之間定量關係這個問題上，達到最大成就的要算石油加工工藝。基本上係用大量試驗材料而得出的各种不同的經驗公式來表示這種關係。但是即使在石油加工工藝的實踐中，也早就指出：對一種石油基所確定的關係，在許多情況下，對於另一種石油基則是不準確的或不適用的。因之在最近的著作中，可以找到許多不同的公式，這些公式已考慮到石油的化学性質對於產品性質的影响。

天然石油或裂化過程所得的產品是一種複雜的混合物，它是烷烴和環烷烴，或者是它們和開鏈的不飽和化合物的混合物，其中有時也含有少量的芳香烴。芳構化所得的產品、特殊催化加工所得的產品或某些少見的石油則例外。這樣，石油及其蒸餾產品的物理化学和熱工學性質的區別，就能根據其組成中佔多數的某一類烴族組成來看。其他的含氮含氧化合物，由於其在石油蒸餾產品中的含量很少，因之實際上不影响產品的物理性質。

頁岩油和煤焦油与石油產品有本質上的不同。

頁岩油及其蒸餾產品的化学性質迄今還不太清楚。雖然在文獻中關於頁岩的有機物及頁岩油的研究為數不少，但直到今天，這方面的工作還不能認為已經獲得很大的成就。可以肯定地說，頁岩的有機部分是很複雜的對熱不穩定的物質，加熱時能釋出水、二氧化碳与一氧化碳。同樣也可以肯定，頁岩油不但是這種複雜的對熱不穩定的物質的分解產物，而且顯然是在頁岩加工工業裝置的灼熱段中較深一步地再次反應的產物。裝置的溫度条件則視頁岩加工的目的不同而有很大的差異。最高的溫度係在頁岩高溫乾餾時，此時乾餾室的溫度可達 900—1000 °C，而最低的溫度則係在低溫乾餾用的燒甑或爐內，操作溫度在 450—600 °C 之間。

有不少各种各樣的頁岩加工用的工業裝置，例如隧道式爐、各式各樣的燒甑、發生爐、室式爐等。這些裝置的操作溫度，与其作業目的是低溫乾餾、或是氣化、或是高溫乾餾有關，頁岩油的質量也隨之而有所不同。

从近年来的發展階段看来，發生爐、隧道式爐与室式爐这三种爐型可以当作頁岩加工工業裝置的基本型式。但是，即使在完全相同的設備中所得到的焦油，其組成及質量，也不能認為是沒有变化的。甚至在实际工業操作中必然会有的一些操作上的變動，也会影响產品組成及其質量。

如果考察在不同溫度下所得焦油的組成，不难發現：隨着作業溫度的升高，焦油蒸餾產品中芳香烴的含量也增多。焦油的个别餾分之烴族組成，由烷烴和烯烴而变为帶有縮合苯環的化合物。这些化合物在各个不同餾分中的含量，可以在很大範圍內變動，例如低温乾餾的輕質產品中，幾乎完全是烷烴和烯烴，而在高温乾餾的重質餾分中，幾乎完全是稠环芳香族化合物。

頁岩油与煤焦油產品的化学組成，由於其中含有中性含氧化合物以及酚類，因而更为複雜。这些化合物在焦油中的含量的变化也很大，例如在頁岩油的柴油餾分中，所含的中性含氧化合物可達20%，酚類可達15%，而在个别餾分或進一步加工的產品中，这些含氧化合物的含量可以超过50%。

表1及圖1所示为得自不同工業裝置的各种焦油之基本性質。

从表1所示的基本數據及恩氏蒸餾的數據中(圖1)，只能得出最一般性的結論，例如，在低温乾餾的燒甑或爐子中所得焦油的比重最輕，閃點最低，而在高温乾餾的燒甑或爐子中得到焦油的比重最大，低温乾餾產品中所含的重質油最少，但所含的酚量則最多等等。所有这些在頁岩油及其蒸餾產品各方面的研究上常常遇見的數據，有很多在工藝計算上却完全沒有什麼用处。

用各种工業設備生產的焦油的一般特性

表 1

焦 油 特 性	隧 道 式 爐	達 維 松 式 迴 轉 爐	愛 沙 尼 亞 專 利 爐	蘇 格 蘭 暨 井 式 爐	富 濟 昂 式 甑	發 生 爐	烈 維 里 廠 水 平 爐	傑 沙 式 甑	室 式 爐
比重	0.972	0.939	0.997	0.946	0.950	1.007	① 0.170	1.002	1.053
粘度E ₅₀	2.07	—	3.7	1.6	1.6	4.7	—	2.66	1.36
閃點(馬-平氏閉杯法),°C	25	14	37	30	21	92	—	22	68
不飽和化合物含量,%	—	—	55	41	27	45	—	—	—
含酚量,%	25.5	30.6	50	36	34	39	—	—	28.8
水分,%	2.8	0.8	14	0.9	1.1	0.5	—	1.2	—
機械雜質,%	—	0.01	0.82	0.02	0.54	0.54	—	—	1.35

为了說明頁岩產品的基本特性，与烟煤加工工業中相似，在頁岩工藝上亦可以分爲：低温乾餾焦油、气化焦油以及高温乾餾焦油。这种標誌頁岩焦油的方法，由

① 原書为0.170，恐为0.970之誤。——譯者

於它和頁岩加工時所用的一定操作溫度有關，所以能夠給出焦油特性的某些概念。但是在實際上，如能根據生產焦油的爐子或設備的型式來作為標誌方法，則更能比較準確的表示出焦油的特性，因而就有了隧道式爐焦油、發生爐焦油、室式爐焦油等新的專門名詞。在把焦油作為一種化學加工的原料以前，以及在提出需要設計及建立焦油蒸餾裝置等重大問題以前，這樣的標誌方法是足夠的。原來，一種蒸餾產品不能以一種標誌來表示。因為不同沸點的個別餾分性質的變化，不僅是由於餾分的加重，而且是由於它的族組成，亦即混合物的化學特性的變化。不僅如此，甚至在同一餾程範圍內的同一名稱的焦油，由於同一類型爐子的某些結構上的差別，而使得焦油的蒸餾產品的化學性質也會有所不同。因之，要在以生產的特徵來分類的基礎上能夠給出頁岩焦油的熱工學與物理化學的綜合特性的企圖，始終沒有得到成功。

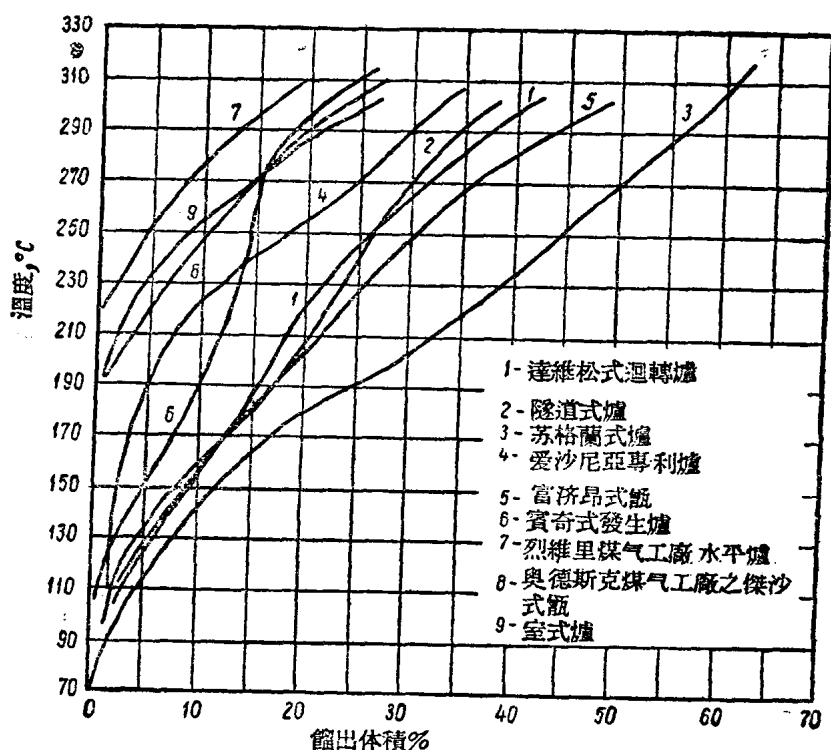


圖1 波羅的海沿岸頁岩在各種工業裝置中所得焦油的恩氏蒸餾

在考慮烟煤乾餾時餾出的產品時，這樣一個問題就顯得更為錯綜複雜了。例如同為低溫乾餾所得的一種焦油，可是這同一種焦油蒸餾產品的性質却差別那樣的大，以致沒有辦法來確定一個可以代表一般的特性。

煤焦油這種性質上的差異性，除了和頁岩焦油的那種相同的原因之外，還有由於原料煤的性質不同所產生的影響。腐植煤和腐泥煤的性質極不相同，因而在低溫乾餾時就會得出物理化學性質截然不同的產品。這一點可以從將利歇強恩的煤和巴

尔澤斯腐泥煤分別進行低溫乾餾的例子中看出來[4]。

研究所列举的例子，可以很明顯地看出：如果不考慮頁岩焦油与煤焦油的化学本性，而想要確定頁岩焦油与煤焦油的物理化学与熱工學性質，那是不可能的事。事实証明，为了各种產品所導得的許多經驗公式，並不是可以普遍地通用的，这些經驗公式的实际应用，或者在有限的範圍，或者根本值得怀疑。事实又証明，在許多情況下，由於石油与頁岩焦油和煤焦油的蒸餾產品之間的化学性質很不同，因此为石油而導出的許多公式，就不能適用於頁岩焦油及煤焦油的產品。

顯然，目前還不能在事先研究某一產品的化学組成的基礎上，來闡明焦油蒸餾產品的物理化学及熱工學性質，外部条件(溫度与压力)以及化学組成这三者之間的量的關係。首先，我們在這方面的知識還十分有限；其次，試驗需要用複雜的化学測定方法，这种化学測定多半是一般工廠中实际条件所做不到的。这样，能够得到廣泛实际应用的只有測定產品物理化学与熱工學的那些方法，这些方法是以工廠中技術檢查部門所採用的最方便的、簡單的標準的分析方法為基礎的。这种分析就是測定比重和恩氏蒸餾。如果根据这些既簡單而又普遍应用的分析方法，能够系統地計算和測定各种產品的物理化学与熱工學性質，並且得出的結果能够合乎工業上要求的準確程度的話，那末，就可以說問題得到了令人滿意地解决。

解决上述問題的方法，首先是應該对有机化合物的各類同系物的性質加以研究与歸納。

在有机化学中，早已知道，各族有机化合物都有其共同的化学性質。这些有机化合物的族包括：烷烴、烯烴、环烷烴、酮類、酯類、醚類^①、苯屬化合物、萘屬化合物、蒽屬化合物等等。各族有机化合物的物理化学性質，有共同的特點。例如開鏈的烷烴比重最小；出現一个双鍵時，比重增加不多，但沸點降低了。閉环時則比重增加較多，而出現在环上的双鍵又能使比重增大。分子量隨着比重的增加而增大等等。

進一步需要加以考慮的問題，是各族有机化合物的这种共同的通性，能够在什麼程度上用某種量的關係表示出來。

圖2以及圖3係表示烷烴、烯烴、異構烷烴、环烷烴、醚類、酯類、酮類以及芳香烴的比重与沸點的關係。每一點即代表了每一个單体產物的比重，和用絕對溫度表示之沸點。實綫穿过相应比例的混合物的各平均值。將上面所列举的各類有机化合物的这些曲綫又轉繪至圖4上，同样又繪出圖5上的曲綫，該曲綫表示了这些單体產物的分子量与其比重間的關係。

研究这些曲綫之後，可以使人們理解那些基本原則，这些基本原則可以作为合

^① 俄文中 Эфиры 一詞，可以指酯類，也可以指醚類。本書中圖3所示的數據，經查考係為醚類的數據；但根據有關愛沙尼亞頁岩油之化学組成的文獻[Труды ВНИИПС (Выпуск II) 1954]，知道其中含有酯類。所以本書中在遇到 Эфиры 一詞時，視其場合不同而譯為酯類及醚類，或單譯為醚類。——譯者

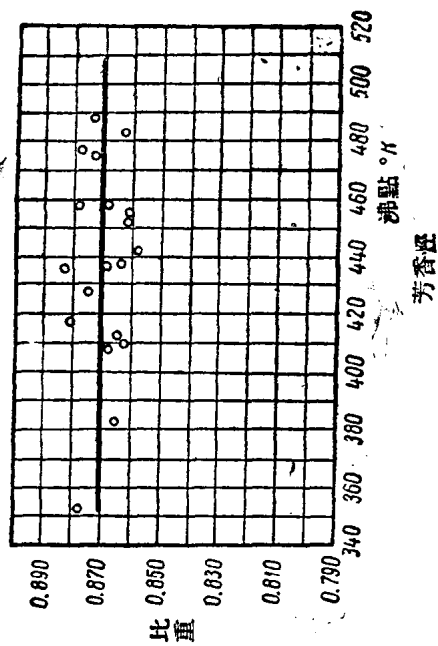
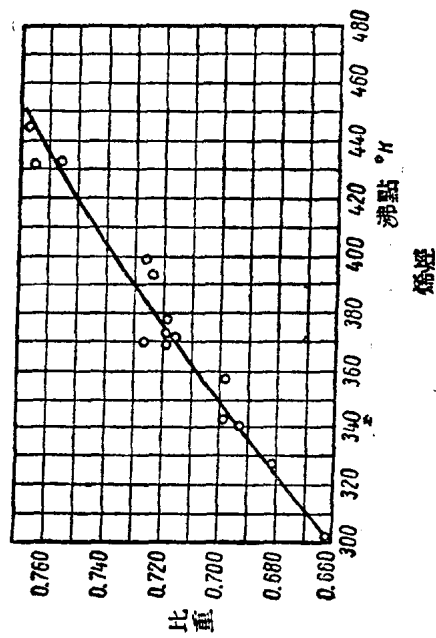
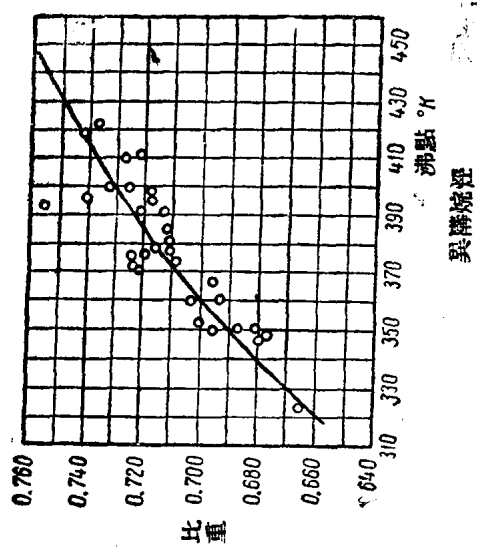
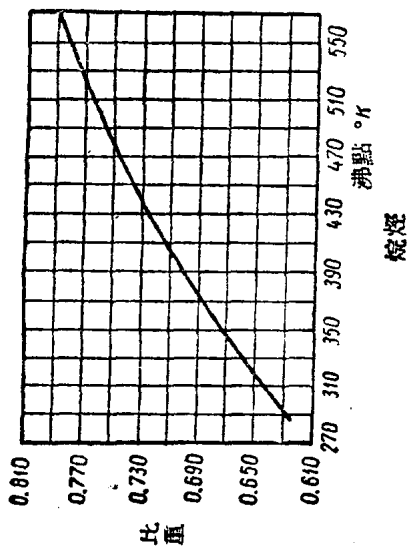


圖 2 各族有机化合物(烷烃、異構烷烃、烯烃以及芳香烃)的比重与沸点的關係

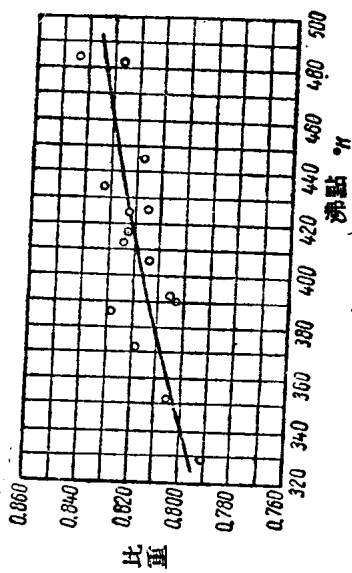
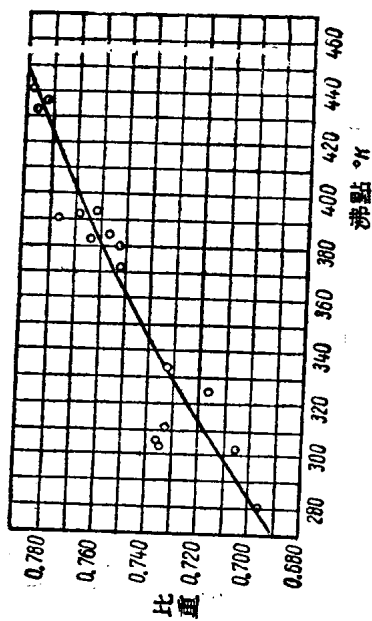
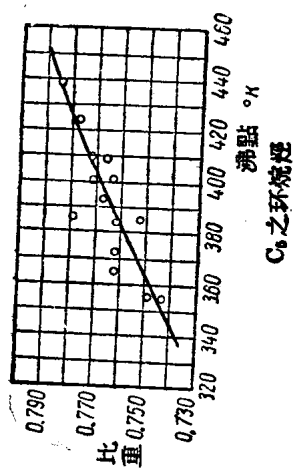
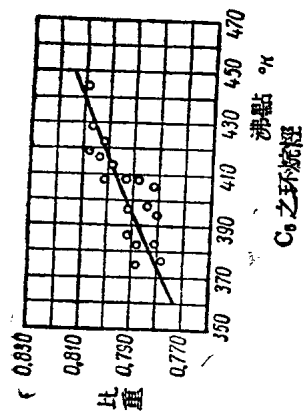
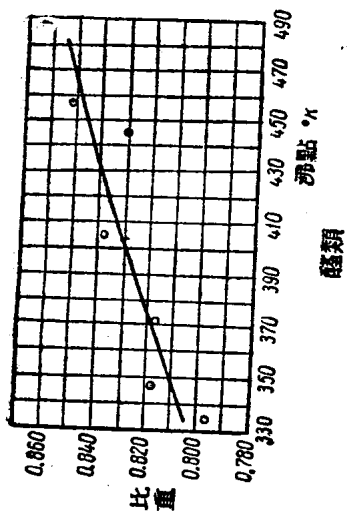


圖 3 各族有机化合物(C₆之环烷烃、C₆之环烷烃、醇類、酮類以及醛類)的比重与沸点的關係

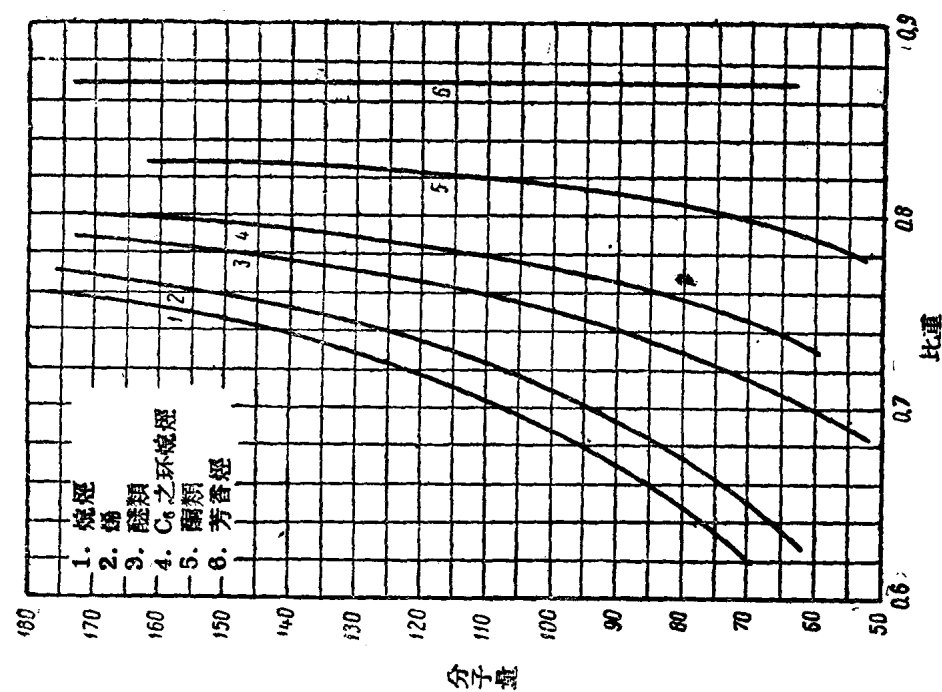


圖 5 各族有机化合物的比重与分子量之间的關係

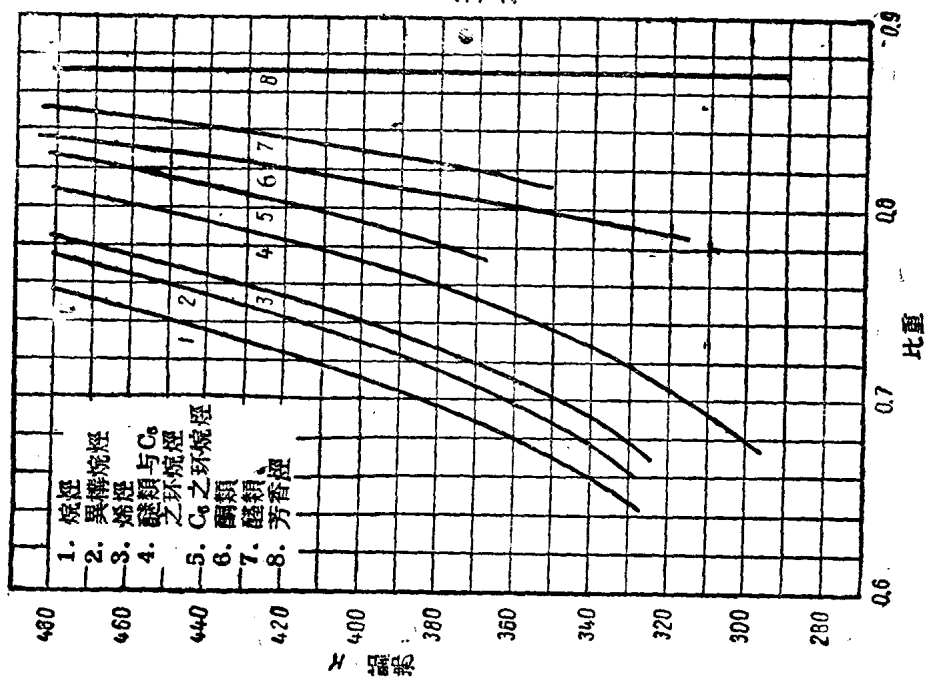


圖 4 各族有机化合物的比重与沸點之間的關係