

苏联石油工业部

全苏頁岩加工科学研究所

頁岩加工产物的 化学与工学

第一集

石油工业出版社

苏联石油工业部
全苏頁岩加工科学研究所

頁岩加工产物的 化学与工学

第一集

撫順頁岩油研究所翻譯組譯

石油工业出版社

本書是根据苏联頁岩加工产物的化学与工学的第二集翻譯的，它是一本有关波罗的海沿岸頁岩焦油及焦油下水的成分和性質的研究論文集。書中敘述了頁岩焦油作为生产各種液体燃料、潤滑油及各種化学产品原料的研究結果；書中也指出了对頁岩焦油中的含氮化合物、酚等各族烴类的研究方法。

原書共有論文23篇，結合我国对頁岩焦油研究工作的需要，我們只选出其中的13篇作为中文版第一集出版。

本書供固体燃料 和人造液体 燃料化学研究工作者 及工程技术人员参考。

参加本書翻譯的有錢鴻业、黃世英、李家鵬、徐明寬、刘朝直、孟詵詰、胡济民、王进善、王世芳、楊正宇、陈恕美和顧同等同志。

МИНИСТЕРСТВО НЕФТЯНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ СССР
ТРУДЫ ВСЕСОЮЗНОГО НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОГО
ИНСТИТУТА ПО ПЕРЕРАБОТКЕ СЛАНЦЕВ(ВНИИПС)

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ПРОДУКТОВ
ПЕРЕРАБОТКИ СЛАНЦЕВ

根据苏联国立石油燃料科技書籍出版社(ГОСТОПТЕХИЗДАТ)

1954年列宁格勒版翻譯

統一書号：15037·351

頁岩加工产物的

化学与工学

第一集

撫順頁岩油研究所翻譯組譯

*

石油工业出版社出版(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証出字第093號

北京市印刷一厂排印

新华書店发行

*

850×1168 $\frac{1}{2}$ 开本 * 印張5 $\frac{1}{8}$ * 127千字 * 印1—750册

1958年3月北京第1版第1次印刷

定价(10)1.30元

緒 論

全蘇頁岩加工科學研究所(ВНИИПС)論文集第二卷，和在1948年出版的第一卷一樣，基本上是波羅的海沿岸頁岩焦油及焦油下水的成分及性質的研究報告。

由於列寧格勒區及愛沙尼亞蘇維埃社會主義共和國的頁岩加工工業發展的巨大成就，使我們有必要深入研究可燃性頁岩加工產品的成分，因為除了可獲得煤氣及用作鍋爐燃料的頁岩焦油外，同時也找出了將頁岩焦油加工成發動機燃料及各種化學產品的前途。這點已反映在蘇聯1951—1955年的第五個五年發展計劃的法令中。只就愛沙尼亞蘇維埃社會主義共和國來說，規定在頁岩煤氣的生產增加至2—2.5倍的同时，從同一原料生產的人造液體燃料的產量也要增加80%。

研究作為生產各種品級液體燃料及獲得各種化學產品的原料的頁岩焦油的性質，對從事可燃性頁岩加工問題的科學工作者的研究工作起着極重要的作用。

在頁岩焦油化學方面，最重要的科學研究工作任務是確定它的成分。雖然這一問題已有很長的历史，但是沒有在研究工作者們的報告中得到應有的闡明。這主要是由於確定這一問題的原則是錯誤的，即把頁岩焦油僅看成是天然石油的某種類似物并和天然石油一樣的去研究它。因此，只知道頁岩焦油一般總的分析和原則地確定了它的成分的複雜性，可是對這種複雜性的本質卻完全沒有揭露出來。

不大大地擴充現有的關於頁岩焦油性質的知識，要合理地解決頁岩焦油的化學加工問題將是不可能的。在確定了頁岩焦油可作為制取某些不能直接從天然石油取得的產品的原料後，這個問題就更加顯而易見了。由此得出結論，頁岩焦油的化學加工在方法上應與天然石油的化學加工有着本質的不同。

近几年来，由于应用了各种比較完善的研究方法，使我們大大地扩充了关于頁岩焦油的成分及其性質的現有知識，并且也进一步充实了对頁岩焦油及其餾份的族組成的知識。頁岩焦油中大部分含氧化合物性質的确定是有原則性的重要意义的，这些含氧化合物構成了頁岩焦油的主体（这里是指已經研究得較好的波罗的海沿岸頁岩焦油）。已經确定，除酚类化合物外，在含氧化合物中羰基佔有很大的地位。曾經分离出，并記載过屬於不同系族的酮类。頁岩焦油中所含酚类性質的研究也曾指出，这些酚类依其性質來說是極為不同的。特別确定在頁岩焦油中不仅含有單元酚及二元酚，而且还含有萘酚。还發現有可皂化物及其他含氧化合物。在頁岩焦油中除含氧化合物外，还發現有屬於各族的烴类：一环、双环及三环芳香烴、脂肪烴等。

發表在本論文集中的报告主要是頁岩焦油的化学問題。它們是在本所以前出版过的論文集（第一卷）中部分發表的論文的繼續。同时也应当看作是全苏頁岩加工科学研究所关于頁岩焦油化学的研究工作的进一步发展。

本論文集中也包括有与頁岩工業需要有关的某些方法及其他方面問題的論文。

目 录

緒論

頁岩焦油的組成和性質·····	1
頁岩焦油烯烴以氯化鋁催化聚合潤滑油·····	31
波羅的海沿岸頁岩低溫焦油柴油的安定性·····	44
頁岩焦油鎢份催化穩定聚合物的化學組成及實際利用 的途徑·····	48
用吸附色譜法測定波羅的海沿岸頁岩焦油中含氧化合物 的含量·····	52
論用氯化鐵測定頁岩焦油內中性含氧化合物含量的問題·····	59
頁岩產品中含酚量折射率測定法·····	65
頁岩焦油某些芳香烴的光譜分析·····	72
波羅的海沿岸頁岩焦油下水用醋酸丁酯的脫酚作用·····	90
關於用氨基醇溶液脫除可燃氣體中硫化氫的問題·····	100
論巴慶斯基之粘度定律·····	109
論烴類液體指數 $K = \frac{\sqrt[3]{T'_K}}{d_4^{20}}$ 的物理性質·····	120
液體頁岩產品導熱系數的實驗考察·····	132

頁岩焦油的組成和性質

Н.И.澤列寧, О.С.庫拉多娃

含氧化合物

波羅的海頁岩焦油的基本特点是含有大量的含氧化合物。

按餾份組成來分, 含氧化合物的分佈如下: 200°C 以前餾份含 8—10% 中性含氧化合物及 2% 酸性含氧化合物; 200—325°C 餾份含 30—35% 中性含氧化合物及 25% 酸性含氧化合物; 325°C 以上餾份約含 50% 中性含氧化合物及 20% 酸性含氧化合物。

在未分餾的焦油中含氧化合物的量佔 1/2。

含氧化合物可分為三類: 1) 酸類, 2) 酚類, 3) 中性含氧化合物。

如果前兩類的含氧化合物具有一定的特性, 並且其主要代表物已經分析出, 並已了解, 則中性含氧化合物的性質, 直到最近以前還完全不知道。僅僅在現在我們才能多多少少肯定地說出它們的性質。

酸類 頁岩焦油中含有酸類是早就知道了的。П.К. 柯蓋爾曼 [1] 曾確定在頁岩焦油中存在有含五個或更多碳原子的飽和脂肪酸及不飽和脂肪酸, 同時分析並鑑定了其中某幾個酸。Ю.Ю. 休塞 [2] 在頁岩焦油高餾份中發現有羧酸, 但沒有確定它們的性質。在不同餾份中羧酸的含量約為 1.5—5%。Ю.Ю. 休塞工作的特點是用真空餾份進行研究。

我們已確定在頁岩焦油中有醋酸和丁酸, Б.И. 伊萬諾夫和 Н.Ф. 沙洛諾娃又曾在發生爐和竈式爐頁岩焦油下水中發現它們。繼續 П.К. 柯蓋爾曼工作的 К. 華里傑克 [3] 証實, 在頁岩焦油中有極少量的正構 $C_3—C_{15}$ 脂肪酸。所以羧酸毫無例外地存在於頁岩焦油的所有餾份中, 而其中一部分無疑地是屬於脂肪系並且是正構的。現在還沒有關於頁岩焦油中個別酸含量的準確系統的數

据。醋酸、丁酸、羊油酸及其他已發現并經鑑別的酸的总量比較被碳酸氫鈉分出的酸量少得多。

酸的总含量达頁岩焦油的2%。但是已經分析过的、研究过的酸佔这些量的多少呢？由于不同的作者所用的分析試料不同以及測定个别成份时的損失很大，还不能确定。总而言之，我們可以肯定，約佔“羧酸”总量 $\frac{1}{4}$ 的酸尚未弄清楚。

B.A.拉宁曾企圖用硅膠分部吸附来研究頁岩焦油酸性物質的性質。他分出了这些物質中的某些組份，并确定其中含有羧基、羥基和羰基。分出的物質是高分子的（分子量約为500）并且是不飽和的，很容易縮合而变質。B.A.拉宁認為在这些物質的每一分子中至少含有3—4个芳香环或环烷环。可是現在还不能把这些物質列入某一已知的化合物系統。B.A.拉宁称之为瀝青份（асфальтен）或“硅膠”焦油。总之这些物質的分析說明它們含有氧，并且几乎含有所有的含氧官能团。除了一般的酸以外，还确定有大量的含氧酸。相应的一些分析說明含氧酸是含羧酸物質的主要部分，但是还没有分出过也沒有研究过这类物質中的一个單体化合物。

酚类 酚在頁岩焦油中佔着很大一部分。它們在頁岩焦油中的总含量为15—19%。但應該預先說明，所謂“酚”在某种情况下所指的是从頁岩焦油本身或其餾份中抽出的碱抽出物。真正的酚类（芳香羥的羥衍生物）在这种抽出物中含量并不多。主要部分是結構和性質还没有弄清楚的酸性物質，显然就是B.A.拉宁所研究过的那种物質。

必須注意到酚类的分离和測定法是不完善的，同时帶有明显的条件性。例如碱的濃度能影响酚类抽出物的收率，碱愈濃則在溶液中吸收的酸性成份愈高。尤其是在处理高沸点餾份时碱的濃度具有更大的意义。在这种情况下当碱的濃度由5%增至20%时，酚类抽出物的量可增加一倍。除此之外，酚鹽及其他酸性化合物的溶液是某些焦油組份、首先是中性含氧化合物的溶剂。我們曾經分析过用10%碱溶液处理發生爐焦油中間餾份时分出的酚

类。分析数据(表1)指出,在酚类中有达25%的中性油,主要是羧基化合物。显然在这种情况下所得酚鹽和其他被溶解物質的濃度起着决定性的作用。C.拉烏特塞普在詳細地研究了用碱的水溶液从焦油中分离酚类的方法后証实,尽管有能和碱起作用的羥基存在,但有一部分酚类一般不溶于碱的水溶液。拉烏特塞普認為这一特点是由于烴化酚类在焦油中的溶解能力比在碱的水溶液中大。鑒于相应的酚鹽大的水解傾向,几乎全部烴化酚类都保留在原来焦油或其餾份中。作者得出結論,即碱的水溶液远不能从

表 1

用 10% 碱液从發生爐焦油餾份中分离出来的酚类的性質

項 目	原 料 酚	酚中的中性	
		物 質	酚
比重、20°C	0.9949	0.9286	1.02
分子量	155	192	148
折光率	1.5248	1.4990	1.5415
OH基含量, %	7.65	0.95	11.04
$-\text{C} \begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{=O} \end{array}$ 基含量, %	—	6.3	—
中性含氧化合物, %	—	63.6	—
中性物質, %	26.4	27.7	5.60
酚, %	73.6	8.3	94.27

焦油中將酚类完全抽出,所以用这种分析方法获得的数据是完全不可靠的。焦油中烴化酚类的量完全可能比按目前已知分析方法所得的要大得多。

从焦油及其餾份中分离酚类的过程中起重要作用的不仅是任何組份在酚鹽或焦油中的物理溶解作用,而且还有碱对焦油中酸性和中性化合物的化学作用。如我們所确定的,酸性物質在碱中的溶液对各种变化都显示出很强烈的活性。例如这些溶液容易吸收氧而部分地轉变成膠質。碱溶液本身对中性含氧化合物是强烈的重合剂,并引起生成难以溶解的膠質。除此之外,碱溶液依其濃度及处理焦油的时间能引起焦油中酯类的皂化,从而引起十分

不正常的結果，因为碱溶液处理的条件不可能在所有情况下都保証絕對相同。

最后，根据Б.И.伊万諾夫的数据，随着中和碱及从分出的酚中蒸去溶剂时，中性含氧化合物与酚类就起活性縮合反应生成酚醛塑膠。未分餾的焦油和它的餾份，尤其是酚类抽出物在有矿酸存在时，很容易与甲醛起作用，同时生成磁漆一样的物質。例如所謂“爱司多拉克”(эстолак)到目前为止就是用这种方法制得的，而且在建筑業中找到了自己的用途。当用濃碱簡單地处理含氧化合物的濃縮物时，我們發現不用加入任何甲醛就有类似“爱司多拉克”物質生成。这証明頁岩焦油中的酚类在一定条件下，能与这一焦油中的其他含氧化合物縮合。所以“酚类”的分离过程是一复杂的化学操作，这里酚鹽和羧酸鹽的生成仅仅是过程的一部分；而当有大量中性含氧化合物存在时，甚至还不是总过程的主要部分。从这一观点來說，就很难說分出的酸性物質和原来存在于焦油中的酸性物質有什么相同。

根据П.К.柯盖尔曼和H.华依尔派斯[5]的数据，酚类在發生爐焦油餾份中的分佈如下：

200—250°C.....	8.2%
250—300°C.....	12.4%
300—350°C.....	21.6%
350—370°C.....	22.8%

Б.В.华倫傑尔在1951年所取基維欧里联合工厂窖式爐焦油工厂生产餾份的分析得出酚类的分佈如下：

重油.....	25.4%
中油.....	27.7%
輕油.....	9.4%
直餾汽油.....	1.5%

这些数据已不止一次地在其他作者一系列的研究中获得証实，在这些研究中都考虑到由于上述原因所决定的分析結果中可能的波动。

酚类的性質直到最近以前几乎仍然完全沒有說明。根据 П.

К. 柯盖尔曼[1,5]、А. С. 布朗[6]、Д. И. 安德列耶夫斯基[7]等人早期的工作，确定了几种單元酚最簡單的代表。已經鑑定出酚有：隣-、間-及對-甲酚；1,2,4-、1,3,4-、1,4,2-二甲酚和對乙苯酚。

最近几年来有关酚类性質的报导大大地增多了。Б. И. 伊万諾夫和他的同事們詳細地研究了焦油下水中酚类的組成，并且指出在焦油下水中有大量的二元酚和石炭酸，这些物質的主要部分很容易从下水中洗出，但它們在焦油中的分析却很困难。間苯二酚同系物是二元酚的唯一代表（已鑑定出4,6-二甲基間苯二酚）。沒有發現隣-苯二酚及其同系物。研究焦油中酚类組成的后期工作曾确定，除酚类的代表物外，在其組成中还發現萘酚。現在还没有發現过三元酚。

С. 拉烏特塞普曾使用高效率的精餾塔分离酚类，用这种精餾塔曾分餾从焦油中分出的全部酚类。他成功地分出了精餾酚，隣-、間-、對-甲酚。研究各窄餾份后确定在釜式爐焦油中可能有下列酚类：酚，隣-、間-、對-甲酚，2,3-、2,5-、3,4-和3,5-二甲酚，2,6-二甲基代對苯二酚， α -及 β -萘酚。很有趣的是拉烏特塞普沒有發現間苯二酚的衍生物。这个与 Б. И. 伊万諾夫数据有分歧的事实需要說明。

頁岩焦油中各种酚类含量的分析数据尚未充分整理。可是無庸置疑，所分出并研究过的酚类代表物并非焦油中尤其是高沸点餾份中所含酚类的主要部分。这个問題还須要研究工作者来解决。

中性含氧化合物 在頁岩焦油中有中性含氧化合物存在的事实。直到最近以前还不認為有任何意义。这一情况無需加以說明。事实上中性含氧化合物是頁岩焦油中数量最大并且最活潑的部分。可以毫不夸張地說，它們决定了焦油的主要特性，而他們的性質差不多可以說明全部頁岩焦油的性質。在这20年中研究工作者們都忽視了这些物質，有时只記下它們对于焦油所用分析方法和加工方法的某些影响。更令人惊奇的是这种物質在頁岩焦油中含量之大是大家都知道的。

战前只在一篇论文中研究工作者试图考查中性含氧化合物的性质。IO. IO. 休塞[2]详细考查过减压蒸馏中性馏份,并确定在中性馏份中存在着大量的有各种官能团的中性含氧化合物。在表2中列举了 IO. IO. 休塞在残压8毫米下所得六个馏份的数据。不谈休塞所选的测定各别含氧官能团方法的正确性问题,可以确定真空蒸馏馏份的主要部分是羟基及羰基化合物,也有还不知其官能作用的含氧化合物。如果注意到从頁岩焦油中可以抽出达80%的真空蒸馏馏份,则中性含氧化合物在頁岩焦油中起着怎样决定性的作用就很明显了。IO. IO. 休塞的工作并未被注意,在他之后实际上没有任何其他与这方面的有关著作发表。1950年 IO. IO. 休塞重新开始了自己的工作,并将他的著作出版了单行本[8],在此单行本中全部翻印了他自己的旧作。除此之外,他并以新收集的資料作了补充。

在残压8毫米下,頁岩焦油减压蒸馏馏份的分析 表2

沸 点 °C	分子量	酸类 %	酚 %	中性含氧 化合物 %	中性含氧 化合物中 的酯 %	中性馏份中化合物的含 量, %		
						羰基化 合物	羧基化 合物	未知的
150—175	193	2.12	19.41	77.91	24.5	30.1	44.4	1.0
175—200	229	5.16	26.52	67.11	17.8	34.8	24.0	23.4
200—225	262	1.75	31.87	65.82	15.3	43.6	18.1	23.0
225—250	270	1.46	35.18	62.98	7.4	29.6	18.0	45.0
250—275	322	1.44	22.72	75.38	7.4	26.3	5.4	60.9
275—300	348	1.41	18.94	79.06	12.2	36.0	3.9	47.9

近几年来情况已经改变。全苏頁岩加工科学研究所的工作指出,中性含氧化合物是这样一种物质,这物质可确定頁岩焦油加工发动机燃料及其他产品的方法能否成功。頁岩焦油中的烃类物质是頁岩液体燃料的基本源泉,它好像被“氧障”所包围着,这样就使应用与加工頁岩焦油为发动机燃料的可能性受到限制。对于頁岩焦油来说,裂化、环化、氯化铝、硫酸等精制,正是由于焦油中存在中性含氧化合物,都是完全没有前途的。

現在开展了大量測定中性含氧化合物性質的工作。这些工作的結果距完成与达到最后結論还远，但目前已有充分数据可以解決許多涉及中性含氧化合物主要部分的原則問題。在已經完全確定了的中性含氧化合物族中有醛、酮和酯类。

1946年解釋含氧化合物聚合作用的机理时，我們就曾提出在頁岩焦油中有醛类的假設[9]。詳細的研究証實了这一假設。B. И. 伊万諾夫和 H. Ф. 沙洛諾娃在焦油下水中發現了乙醛，过后又發現了丙醛。C. C. 謝苗諾夫研究 200—325°C 餾份的中性含氧化合物时，用邦道尔夫法在全部中性含氧化合物餾份中發現达 20% 的醛类，而在原来餾份分出的每度餾份中有不同量的醛类。

酮类在目前是中性含氧化合物研究得最多的代表。很早以前就已經知道在焦油下水中有丙酮和丁酮。

中間餾份含氧化合物的研究使 C. C. 謝苗諾夫不仅能确定餾份中酮类含量为 8—15%，并且还分出了并鑑定出下列酮：丙酮、丁酮、己酮、庚酮、辛酮、壬酮、癸酮、十一烷酮。他也發現了芳香酮、甲基氫化茛酮。B. A. 拉宁用吸附法分离出几种羰化合物，并加以鑑定。例如他曾分出酮 $C_{10}H_{16}O$ ，他認為屬於 1-甲基-4-異丙基环己酮結構。也分出 $C_{11}H_{16}O$ 和 $C_{13}H_{22}O$ 两种酮，推想这些酮也是环狀結構。

頁岩焦油中所含酯类的性質尚未确定。如果說焦油中有脂肪酸存在是完全証實了的話，則虽經長期探討，直到現在還沒有找到一個脂肪系醇类的代表物。在焦油中存在有酚与脂肪酸生成的酯类，至今也未获得直接的証明。这些酯类的存在可以用間接方法証明：在有酯类存在的情況下，当預先脫酚的餾份皂化后，分析应重新找出少量酚。

頁岩焦油各餾份中可皂化物的含量如表 3 所示。

B. A. 拉宁曾將个别餾份皂化，并分离出分子量約 1000 的酸类。酸很快就硬化；由此推想它們是非常不飽和的。

頁岩焦油含氧化合物性質的研究仅仅是开始。在不久的將

表 3

發生爐及隧道式爐焦油減壓蒸餾餾份及其相應的常壓餾份
中可皂化物的含量 (重量%)

	I 100°以前	II 100—150°	III 150—200°	IV 200—250°
發生爐焦油減壓蒸餾餾份	3.8	4.2	12.3	17.9
隧道式爐焦油減壓蒸餾餾份	0.03	4.1	11.6	13.6
發生爐焦油常壓餾份	1.1	2.8	6.0	7.5
隧道式爐焦油常壓餾份	—	0.3	3.8	7.9

來，我們指望確定在這種焦油中有多元及各種各樣化合物——含氧酸、醇醛、二醇、可能有酮及醛-醇以及其他很多化合物——至今雖尚未發現，但他們的存在是可以預測的。

烴 類

烴類為輕餾份的主要部分——達 90%；在 200—300°C 及 225—325°C 的餾份中含量約為 45—50%。在組成焦油主要部分的高餾份中還沒有發現烴類。可能在高餾份中也有，但應用現在的一切用以分離頁岩焦油高沸點餾份中性化合物的方法，還不可能獲得不含氧的物質。所以直到現在還不能得到任何關於烴類在焦油高餾份中存在的報導，更不要說關於它們的數量和性質了。

頁岩焦油輕餾份中烴類組份比所有其他的都研究得好些。因為焦油的輕餾份通常被認為是獲得汽油的原料，當然，從這一觀點出發，曾經詳細地研究過。頁岩焦油輕餾份的烴類部分，按其組成大致和裂化汽油相近，唯一的差別是在頁岩焦油輕餾份中比其他任何裂化汽油更富有烯烴。P. 采依德列爾[10]和 H. B. 耶爾蕭夫[4]的工作中列有沸點為 150°C 以前餾份族組成最可靠的數據（表 4）。

根據我們和 A. П. 西凡爾采夫的數據，隧道式爐焦油餾份的烴類部分組成如表 5 所示。

表 4

隧道式爐焦油輕餾份 (150°C以前) 的烴類組成, %

族 別	愛沙尼亞頁岩焦油 (采依德列爾)	格多夫頁岩焦油 (耶爾肅夫)
不飽和烴	56.8	62.0
芳 香 烴	9.5	11.4
烷 烴	29.2	18.6
環 烷 烴	4.5	8.0

隧道式爐焦油烴類的組成

表 5

族 別	干點225°C, %	干點200°C, %
餾份中总的含烴量	90 (100)	87 (100)
不飽和烴	63.7	60
芳香烴	12.5	17.2
環烷烴	23.8	6.8
烷 烴 }		16.0
		22.8

A. П. 西凡尔采夫曾确定發生爐 焦油 干點 320°C 的中 餾份 烴類部分的組成如下 (表 6)。

除了頁岩焦油族組成的定量測定外, 還有在頁岩焦油中有許多單體烴代表物存在及其結構的數據。這一工作主要是 A. П. 西凡尔采夫進行的。現在已從頁岩焦油中分離出并鑑定出下列烴類: 烷族烴——正-和異-丁烷、正-戊烷、正-己烷、正-庚烷、

沸點 158—320°C 的發生爐
焦油烴類部分的組成

表 6

族 別	%
不飽和烴	43.6
芳 香 烴	39.0
烷 烴	10.4
環 烷 烴	7.0

正-辛烷; 烯族 烴——己烯-1、庚烯-1、辛烯-1、壬烯-1及其少量的同系物——己烯-2、己烯-3、庚烯-2、辛烯-3、辛烯-4; 芳香烴——苯、甲苯、隣-間-及對-二甲苯; 1,2,3-三甲苯; 1,2,3,4-四甲苯; 萘和 α -甲基萘也有蒽及其衍生物。環烴烴的代表物至今還沒有發現過也沒有分離出來過。B. A. 拉寧認為不飽和環烴烴是構成焦油中烴類的主要部分。

必須注意到烴類的結構。正構烴最容易分出說明它在焦油中的量比較大, 可用分餾將其分出。烯族烴主要是在 α 位置有雙鍵的和正構的。上述兩族烴類——正構烷烴和在 α 位置帶雙鍵的正構烯烴——是頁岩焦油烴類的主要物質。

表 7 和表 8 列舉了頁岩焦油各餾份族組成的最新數據。

隧道式爐焦油的輕餾份組成, % 表 7

族 別	隧 道 式 爐 焦 油	
	200°以前	250°以前
不飽和烴	52.0	56.2
芳 香 烴	15.0	11.6
烷 烴	14.0	} 20.5
環 烷 烴	6.0	
中性含氧化合物	8.0	9.7
酸性含氧化合物	2.0	2.0
含硫化物	3.0	—

頁岩焦油中餾份的組成, % 表 8

族 別	發生爐焦油 160—320°C	隧道式爐焦油 200—325°C
中性含氧化合物	26.2	25.0
酸性含氧化合物(酚)	—	14.0
含硫化物	7.0	—
不飽和烴	28.3	26.0
芳 香 烴	26.7	24.0
烷 烴	7.0	
環 烷 烴	4.8	11.0

除了在表 2 及表 3 中所列的和以后在表 11、表 12 中要进一步討論的分析之外，对于高餾份还没有任何报导。已确定酚类的含量为 20%，中性含氧化合物含量約为 50%，总和为 70%。其余 30% 的組成还不知道。想必是瀝青物質、含氧化合物的高度縮合产物。

通过相应的計算，可用下列近似值表示頁岩焦油的組成(其中主要成份的含量)%:

	隧道式爐焦油	發生爐焦油
未蒸餾焦油中的烴·····	約30	約20
酸性和中性含氧化合物·····	達55	達60
含硫化物·····	達5	達5

波罗的海頁岩焦油中的含氮化合物可以不計，因为其量甚微。

从所列数据决不能說明屬於上面已确定的各族化合物的性質已經很清楚。不但如此，而且在頁岩焦油中含有 10—15% 的物質还没有办法分类。

因此应当着重指出，在頁岩焦油性質研究的领域中仅仅走了第一步。不容置疑，在这一方面更进一步系統研究工作的結果，一定会給頁岩焦油作为化学和动力原料的利用創造無限的可能性。

焦油的主要的热轉化

上面簡單地談到了波罗的海頁岩焦油成份的最新数据。从这些数据可以得出結論，組成頁岩焦油的一部分屬於化学活性物質，这点应当在焦油加工条件下，首先是热作用下以主要形式表現出来。

K. 魯特斯[11]首先注意到焦油的普通分餾并不是一个簡單的蒸餾过程，而是一种較深度的过程——伴随气体的产生高分子物質發生裂化，同时与減压蒸餾所得餾份比較，常压蒸餾所得餾份的密度發生了变化。魯特斯未确定發生变化的深度，也未估計到他所觀察現象的重大意义，但实际上在很大程度上决定着焦油加