

<https://doi.org/10.3176/oil.2002.2.06>

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФЕНОЛЬНОЙ И УГЛЕВОДОРОДНОЙ ЧАСТЕЙ ФРАКЦИИ 320–360 °С СЛАНЦЕВОЙ СМОЛЫ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

### IR SPECTROSCOPIC STUDY OF PHENOL AND HYDROCARBON PARTS OF SHALE OIL 320-360 °C FRACTION

Л. В. КЕКИШЕВА

Н. Н. ВЕТКОВ

Н. Ю. КРАЙНЮКОВА

L. KEKISHEVA

N. VETKOV

N. KRAINYUKOVA

Институт сланцев при Таллинском  
техническом университете  
Ярвеküла 12, Кохтла-Ярве  
30328 Эстония

Oil Shale Institute  
at Tallinn Technical University  
12 Järveküla St., Kohtla-Järve  
30328 Estonia

*An IR-spectroscopic analytical method is offered for an appraisal of completeness of separation of shale oil fraction 320–360 °C into phenols and hydrocarbons. A linear relationship between relative optical density of phenol hydroxyl and its concentration in shale oil gasoline fraction has been found.*

Любая фракция сланцевой смолы содержит сотни различных химических соединений. Так, в легкосредних фракциях идентифицировано более 400 индивидуальных структурных элементов, принадлежащих к различным классам.

Особое место в переработке и использовании сланцевой смолы занимают фенолы, составляющие 20–25 % суммарной смолы. Сланцевые фенолы представлены сложной смесью гидроксилсодержащих компонентов: от оксibenзола и его алкилпроизводных, инденолов, нафтолов, диоксианафталинов, резорцина и его алкил- и алкенилпроизводных до высококипящих фенолов сложной структуры [1].

Данные определения органических соединений химическими методами, основанными на реакциях их функциональных групп, не отражают истинного содержания компонентов: чувствительность таких методов более чем на порядок ниже, чем у инструментальных [2], причём чем меньше содержание определяемых групп, тем больше погрешность

химического анализа. Его данные могут оказаться завышенными в случае протекания побочных реакций или, наоборот, заниженными, если реакция проходит не полностью.

Кроме того, химические методы трудоемки, требуют тщательной подготовки реагентов (обезвоживание, перегонка) и больших затрат времени. А метод ацетилирования, используемый для определения гидроксильных групп при анализе сланцевой смолы и ее фракций, требует ещё и специальной подготовки реагентов: уксусного ангидрида и пиридина.

Следует также отметить, что некоторые замещенные фенолы с высокими константами ионизации (например, 2,4-динитрофенол и 4-оксибензойная кислота) не реагируют с уксусным ангидридом в пиридине. Для таких соединений рекомендуется применять нейтральный растворитель – диметилловый эфир диметиленгликоля. Стерически затрудненные фенолы полностью ацилируются уксусным ангидридом в присутствии хлорной кислоты при использовании в качестве растворителя этилацетата. В то же время реагенты, содержащие хлорную кислоту, сравнительно малоустойчивы, и перед каждым анализом их приходится готовить заново [3].

Таким образом, химические методы анализа столь сложной смеси, как сланцевая смола, требуют тщательной разработки условий проведения реакции и позволяют определять содержание только отдельных функциональных групп (например, гидроксильных или карбонильных).

Для анализа сланцевых продуктов более информативен метод ИК-спектроскопии, поскольку он позволяет одновременно фиксировать изменения всех основных структурных элементов: гидроксильных и карбонильных групп, ароматических и алифатических структур, связи С–О.

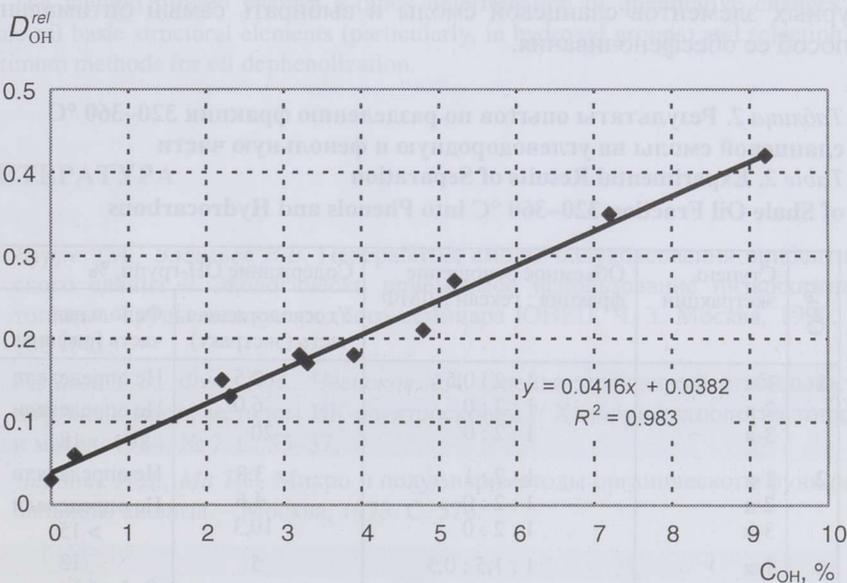
В данной статье предлагается использовать метод ИК-спектроскопии для оценки полноты разделения на фенольную и углеводородную части фракции 320–360 °С сланцевой смолы. Определение основных структурных элементов в экстракте или рафинате основано на измерении интенсивности полос поглощения фенольного гидроксила (3400 см<sup>-1</sup>), карбонильной группы (1700 см<sup>-1</sup>), ароматических структур (около 1600 см<sup>-1</sup>), связи С–О (1150 см<sup>-1</sup>) и алифатических структур (2930 см<sup>-1</sup>). Количественные изменения полос поглощения изучаемых структурных элементов отслеживали относительно полосы поглощения алифатических структур (2930 см<sup>-1</sup>). Коэффициенты поглощения определяли по закону Бугера-Ламберта-Бера с использованием метода базовой линии. ИК-спектры регистрировали на спектрофотометре UR-20 в области 4000–700 см<sup>-1</sup> (разрешающая способность прибора 5 см<sup>-1</sup>) при толщине слоя пробы 0,06–1 мм.

Спектральные характеристики исходной фракции сланцевой смолы и продуктов ее разделения методом противоточной экстракции 10-процентным водным раствором гидроксида натрия (табл. 1) свидетельст-

вуют о том, что относительное поглощение гидроксила в углеводородной части меньше, чем в фенольной, и уменьшается от первой ступени экстракции ко второй. В фенольной части возрастает доля гидроксила и ароматических ядер и увеличивается интенсивность полосы поглощения связи С–О. В углеводородных частях, по сравнению с фенольными, после обеих ступеней экстракции повышается содержание карбонильных соединений.

Таблица 1. Спектральные характеристики фенольной и углеводородной частей фракции сланцевой смолы 320-360 °С  
Table 1. Spectral Data of Phenol and Hydrocarbon Parts of 320-360 °C Shale Oil Fraction

| Продукт                         | Аналитические полосы поглощения, см <sup>-1</sup> |       |       |       |       |
|---------------------------------|---|-------|-------|-------|-------|
|                                 | 2930  | 1600  | 3400  | 1150  | 1700  |
| Фракция сланцевой смолы         | 1,000   | 0,174 | 0,398 | 0,123 | 0,054 |
| Первая ступень экстракции       |   |       |       |       |       |
| Фенольная часть (рафинат)       | 1,000   | 0,364 | 0,311 | 0,156 | 0,041 |
| Углеводородная часть (экстракт) | 1,000   | 0,259 | 0,164 | 0,020 | 0,088 |
| Вторая ступень экстракции       |   |       |       |       |       |
| Фенольная часть (рафинат)       | 1,000   | 0,599 | 0,576 | 0,318 | 0,024 |
| Углеводородная часть (экстракт) | 1,000   | 0,186 | 0,122 | 0,019 | 0,052 |



Зависимость относительной оптической плотности ОН-групп от их концентрации в бензиновой фракции сланцевой смолы  
Dependence of the relative optical density of OH-groups on their concentration in oil shale gasoline fraction

Для количественной оценки содержания гидроксильных групп как в экстракте, так и в рафинате построен калибровочный график. Серию калибровочных растворов готовили растворяя фенол (оксибензол) в бензиновой фракции сланцевой смолы. Для этих растворов были определены относительные (к полосе 2930 см<sup>-1</sup>) оптические плотности фенольного гидроксиды, и на основе полученных данных установили зависимость величины относительной оптической плотности гидроксиды  $D_{OH}^{отн}$  от его концентрации  $C_{OH}$  (масс.%) в бензиновой фракции сланцевой смолы. Эта зависимость описывается уравнением прямой, коэффициент корреляции 0,983 (рисунок).

Данный метод использован нами для анализа продуктов разделения фракции сланцевой смолы 320–360 °С путём экстракции с использованием двух растворителей – гексана и диметилформамида (ДМФ). Условия экспериментов и их результаты приведены в табл. 2.

Экстракты и рафинаты анализировали после удаления растворителей. В опытах 5 и 6 экстракты обеих ступеней были соединены вместе и промыты в опыте 5 водой, а в опыте 6 – сначала ДМФ, а затем водой. Из табл. 2 видно, что содержание ОН-групп в углеводородной части возрастает от первой ступени экстракции к третьей. В фенольной части содержание ОН-групп составляет 13–19 %. В опыте 6 достигнуто минимальное содержание ОН-групп в углеводородной части – 1,6 %, в фенольной части оно составляет 14 %.

Следовательно, предлагаемый метод позволяет оперативно контролировать изменения относительных количеств ряда важнейших структурных элементов сланцевой смолы и выбирать самый оптимальный способ ее обесфеноливания.

Таблица 2. Результаты опытов по разделению фракции 320–360 °С сланцевой смолы на углеводородную и фенольную части  
Table 2. Experimental Results of Separation of Shale Oil Fraction 320–360 °C into Phenols and Hydrocarbons

| Опыт | Ступень экстракции | Объемное отношение фракция : гексан : ДМФ | Содержание ОН-групп, %          |                           |
|------|--------------------|---|---------------------------------|---------------------------|
|      |                    |   | Углеводородная часть (экстракт) | Фенольная часть (рафинат) |
| 1    | 1-я                | 1 : 2 : 0,5                               | 2,5                             | Не определяли             |
|      | 2-я                | 1 : 2 : 0                                 | 6,0                             | Не определяли             |
|      | 3-я                | 1 : 2 : 0                                 | ~20                             | 18                        |
| 2    | 1-я                | 1 : 2 : 1                                 | 3,8                             | Не определяли             |
|      | 2-я                | 1 : 2 : 0                                 | 4,6                             | Не определяли             |
|      | 3-я                | 1 : 2 : 0                                 | 10,3                            | > 15                      |
| 3    | 1-я                | 1 : 1,5 : 0,5                             | 5                               | 13                        |
| 4    | 1-я                | 1 : 1 : 0,5                               | 6,8                             | Не определяли             |
|      | 2-я                | 1 : 1 : 0                                 | 6,7                             | 14                        |
| 5    | 1-я                | 1 : 1 : 0,5                               | 4,4                             | Не определяли             |
|      | 2-я                | 1 : 1 : 0                                 |                                 | 15                        |
| 6    | 1-я                | 1 : 1 : 0,5                               | 1,6                             | Не определяли             |
|      | 2-я                | 1 : 1 : 0                                 |                                 | 14                        |

## IR SPECTROSCOPIC STUDY OF PHENOL AND HYDROCARBON PARTS OF SHALE OIL 320-360 °C FRACTION

L. KEKISHEVA, N. VETKOV, N. KRAINYUKOVA

### Summary

Chemical methods of functional group determination of a complex mixture like shale oil require careful development of analysis conditions. They enable to determine only the concentration of separate groups (e.g. hydroxyl and carbonyl ones).

IR-spectroscopic method offered for an appraisal of completeness of shale oil separation into phenolic and hydrocarbonic portions gives more information, as it offers to fix simultaneously the changes in all basic structural elements, such as hydroxyl and carbonyl groups, aromatic and aliphatic structures, and C–O bond. The IR spectra are recorded by an IR-20 spectrophotometer within the range of 4000–700  $\text{cm}^{-1}$ .

A calibration curve has been developed for quantitative appraisal of hydroxyl group concentration of the extract as well as of the raffinate. A number of calibration solutions was prepared by dissolving phenol in the gasoline fraction of shale oil. For these solutions, relative optical densities of phenol hydroxyl groups were determined (relative to the spectrum band 2930  $\text{cm}^{-1}$ ). A linear dependence of the relative optical density of hydroxyl groups on their concentration in the gasoline fraction of shale oil (correlation index 0.983) has been found.

The method offered enables a quick determination of quantitative changes in shale oil basic structural elements (particularly, in hydroxyl groups) and selection of optimum methods for oil dephenolization.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Пурре Т.А., Васильев В.В. Переработка смолы полукоксования прибалтийского сланца // Экологически приемлемое использование низкосортных топлив : Труды международного семинара ЮНЕП. Ч. 3. Москва, 1990. С. 136–145.
2. Ракаева Г.В., Фукс Г.И., Чесноков А.А. Оценка химической стабильности нефтяных масел методом ИК-спектроскопии // Химия и технология топлив и масел. 1984. № 7. С. 35–37.
3. Черонис Н.Д., Ма Т.С. Микро и полумикрометоды органического функционального анализа. – Москва, 1973. С. 576.

Presented by J. Soone

Received January 15, 2002