

Х. ЛУЙК, И. КЛЕСМЕНТ

**ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА ВЫСОКОКИПАЮЩИХ  
ФЕНОЛОВ СМОЛЫ ПОЛУКОКСОВАНИЯ КУКЕРСИТА  
МЕТОДОМ ПИРОЛИЗА**

Смола, получаемая при полукоксовании сланца-кукерсита в генераторах, содержит до 75% фракций, кипящих выше 300°C. Самая интересная группа смолы — фенолы — составляет 25—28% от тяжелых фракций. Компоненты тяжелой смолы малолетучие и плохо поддаются газохроматографическому анализу, поэтому ее исследовали методом пиролиза [1—4]. Изучили также состав образующихся при пиролизе фенолов, в структуре которых установлено наличие множества прямолинейных углеродных цепей [3]. В указанных работах на основании сходства низкокипящих фракций смолы полукоксования (первичной смолы) и пиролизатов тяжелой смолы (вторичных пиролизатов) высказано предположение, что тяжелая смола является промежуточным продуктом неполного разложения керогена. Настоящее исследование продолжает предыдущие. Объектом изучения служила самая высококипящая и полярная часть смолы полукоксования кукерсита — остаток дистилляции фенолов, выделенный из тяжелой генераторной смолы.

Фенолы выделяли из тяжелой смолы (характеристику смолы см. в [5]), разбавленной бензолом, экстракцией 10%-ным раствором NaOH по обычной методике (состав фенолов представлен в табл. 1) и перегоняли при 0,001 мм рт. ст. (0,133 Па); остаток 29%. Хотя температура в колбе в конце перегонки не превышала 250°C, при нагреве могли иметь место процессы уплотнения некоторой части фенолов, так как молекулярная масса остатка в два раза больше, чем у исходных фенолов.

Пиролиз остатка фенолов проводили также с десятикратной прибавкой цинковой пыли [6, 7]. Цинк связывает гетероэлементы, присутствующие в органических соединениях, в виде окиси и сульфида, а также оказывает некоторое дегидрирующее действие. Для сравнения исследовали состав смолы полукоксования концентрата керогена кукерсита с 90%-ным содержанием органического вещества.

Поскольку целью работы было подробное изучение состава пиролизата, пиролизную газовую хроматографию, а также пиролиз в стеклянных трубках с количествами вещества около 0,1 г использовали только в предварительных опытах, а основные опыты проводили в небольших стеклянных колбах с пробями вещества по 10 г. Летучие продукты деструкции собирали в охлаждаемом льдом приемнике. Скорость нагрева соответствовала ГОСТу 3168-66 (метод полукоксования), основное количество остатка дистилляции, а также керогена разлагалось при 400—500°C. Материальный баланс деструктивной перегонки (пиролиза) представлен в табл. 2. Выход кокса из фенолов очень высокий. В ранее проведенных опытах коксования сланцевых смол [4] и фенолов он составлял 37%. Это и понятно — высококипящие фенолы легко уплотняются. Уменьшение выхода смолы под влиянием цинковой пыли незначительно, обычно при перегонке суммарных смол и керогенов этот эффект более заметен.

## Характеристика фенолов и их исходных веществ, %

Показатель	Кероген	Тяжелая смола	Фенолы	Остаток дистилляции фенолов
Элементный состав:				
С	77,7	83,9	78,6	81,5
Н	9,4	9,4	8,6	8,9
N	0,6	следы	—	следы
(O+S)	11,6	6,7	12,8	9,6
Атомное отношение Н/С	1,45	1,35	1,31	1,31
Молекулярная масса	—	340	не опред.	758

Таблица 2

## Материальный баланс пиролиза, %

Пиролизат	Смола	Кокс	Вода	Газ + потери
I	40,4	41,9	7,6	10,1
II	38,0	44,1	5,5	12,4
III	59,9	14,9	5,4	19,8

Полученные пиролизаты I (из фенолов), II (из фенолов + Zn) и III (из керогена) разделяли и анализировали по обычной схеме [8]. Фенолы выделяли из пиролизатов 10%-ным раствором NaOH. Обесфеноленные смолы разделяли методом препаративной тонкослойной хроматографии на группы, индивидуальный состав групп определяли газохроматографически. В табл. 3 представлены характеристики полученных пиролизатов, их групповой, а также фракционный состав (пределы выкипания), определенный методом имитированной дистилляции [9]. Общие показатели всех трех продуктов очень близки. Отмечается значительное содержание кислорода и высококипящих фракций, что согласуется с большой молекулярной массой пиролизатов. Наибольшее количество фракций, кипящих до 200°C, а также выше 350°C, содержит пиролизат керогена, другие два пиролизата отличаются высоким содержанием фракции 200—350°C.

Влияние цинковой пыли проявляется прежде всего в уменьшении количества фенолов и образовании полициклических ароматических углеводородов, которые, судя по фракционному составу, являются высококипящими. Скорее всего, указанная группа углеводородов образовалась за счет дегидроксигирования фенолов.

Суммарные пиролизаты, полученные из тяжелых фенолов, хроматографировали на аппарате «Хром-4» (колонка 3,6 м × 3 мм, 4% E-301 на хроматоне N-AW-HMDS) (рис. 1). Общие компоненты всех исследуемых продуктов — *n*-парафины и *n*-1-олефины C<sub>5</sub>—C<sub>17</sub>, имеющие наивысшую концентрацию в начале гомологического ряда (C<sub>7</sub>—C<sub>9</sub>). По содержанию остальных компонентов пиролизаты существенно различаются. На хроматограмме пиролизата керогена после окончания рядов *n*-углеводородов видны пики средней высоты, принадлежащие фенолам и кетонам. В пиролизате фенолов характерной группой, кроме *n*-углеводородов, являются и фенолы. Наблюдаются большие концентрации малозамещенных резорцинов и нафтолов. В результате воздействия цинка вторую основную группу составляют низкокипящие моноциклические и полициклические ароматические углеводороды с более высокой температурой кипения.

## Характеристика пиролизатов

Показатель	Пиролизат		
	I	II	III
Удельный вес $d_{20}^{20}$	0,956	0,944	0,968
Показатель преломления $n_D^{20}$	1,515	1,540	1,532
Молекулярная масса	425	307	292
Элементный состав смолы, %:			
С	76,8	82,0	81,9
Н	10,4	9,5	10,0
O+N+S	12,8	8,5	8,1
Элементный состав фенолов, %:			
С	73,8	74,2	—
Н	8,6	8,1	—
O+N+S	17,6	17,7	—
Температура начала кипения, °С	65	60	70
Фракционный состав, %:			
фракция, выкипающая до:			
200°С	11,1	5,4	17,1
300°С	48,3	33,1	30,8
400°С	57,6	46,2	42,3
Групповой состав, %:			
Парафины + олефины	17,4	12,4	10,9
Ароматические соединения:			
моноциклические	10,8	9,2	6,8
полициклические	21,2	39,1	14,7
Нейтральные соединения:			
кислородные	15,9	16,7	25,6
сильнополярные	10,5	16,2	21,8
Фенолы	24,2	6,4	20,2

Сравним составы групп алифатических углеводов, выделенных из пиролизатов фенолов и керогена (рис. 2). По нашему предположению, разветвленные структуры керогена термически менее стабильны, за счет чего его пиролизат обогащается продуктами их деструкции — углеводами с изоструктурой и олефинами с двойной связью ближе к середине цепи. Это явление действительно наблюдается, так как принадлежащие указанным структурам пики между парными пиками *n*-парафинов и *n*-олефинов в случае пиролизата керогена высокие. Но в целом их концентрация, по сравнению с концентрацией соединений основных гомологических рядов, очень низкая. Характеристики сравниваемых *n*-углеводородов весьма близки: наблюдается повышенная концентрация парафинов с нечетным (13, 15, 17) и олефинов с четным (14, 16) числом атомов углерода в цепи. Это обусловлено преимущественным содержанием в структуре керогена углеродных цепей с нечетным числом атомов углерода; при образовании парафина цепь отщепляется целиком ( $\alpha$ -расщепление), но при образовании 1-олефина один атом углерода цепи остается у циклического ядра керогена ( $\beta$ -расщепление) [10]. Например, олефин  $C_{14}$  и парафин  $C_{15}$  образовались из одной цепи керогена. Ориентировочное распределение углеродных цепей в структуре керогена по длине можно получить, если суммировать количества парафина и олефина, которые образовались из одной исходной цепи (рис. 3). При составлении графиков использованы хроматограммы обесфеноленных смол, которые отражают соотношение парафинов и олефинов точнее, чем хроматограммы их тонкослойной фракции.

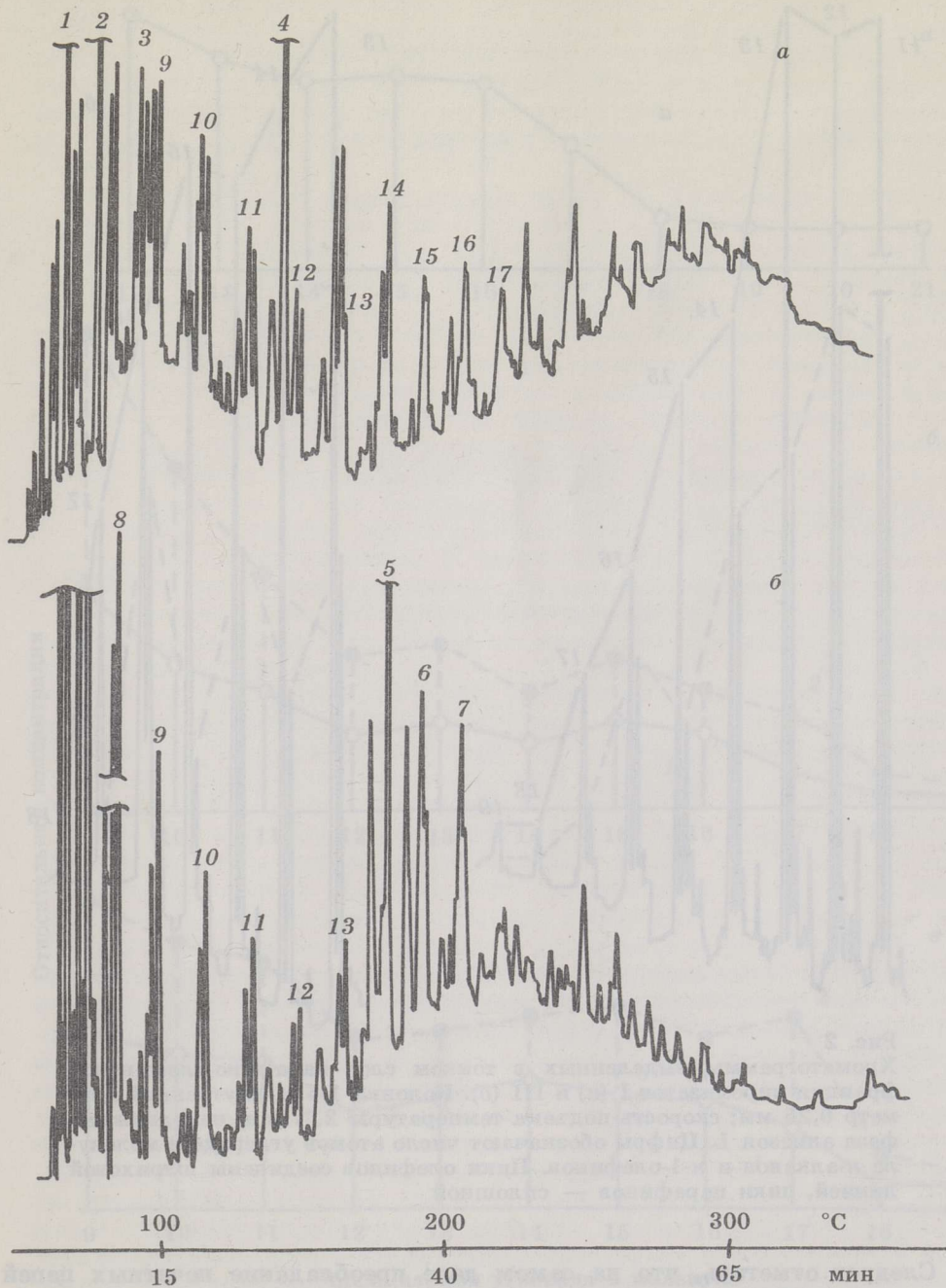


Рис. 1

Хроматограммы суммарных смол, полученных при пиролизе остатка от перегонки тяжелых фенолов в присутствии цинковой пыли (а) и без нее (б). Пики: 1 — бензол, 2 — толуол, 3 —  $C_2$ -бензолы, 4 — нафталин, 5 — производные резорцина, 6 — нафтолы, 7 — метилнафтолы; парные пики 8—17 принадлежат *n*-1-олефинам и *n*-парафинам, номер соответствует количеству углеродных атомов в молекуле соответствующих углеводородов

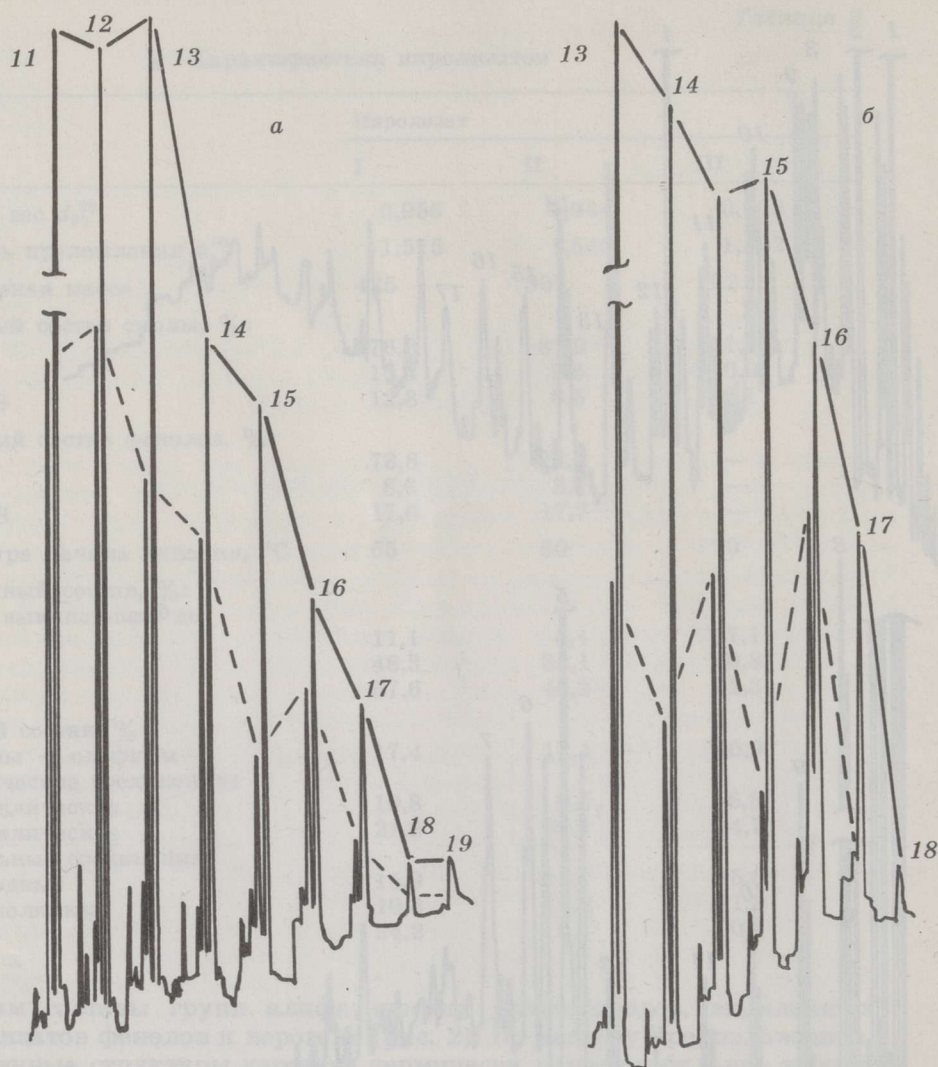


Рис. 2

Хроматограммы выделенных в тонком слое парафино-олефиновой фракции пиролизатов I (а) и III (б). Колонка 1,5 м, внутренний диаметр 0,25 мм; скорость подъема температуры 2 °/мин; неподвижная фаза апиезон L. Цифры обозначают число атомов углерода в молекуле *n*-алканов и *n*-1-олефинов. Пики олефинов соединены штриховой линией, пики парафинов — сплошной

Следует отметить, что на самом деле преобладание нечетных цепей в керогене обязательно более значительно, чем выявляется по рис. 3, так как термическая деструкция керогена протекает малоселективно — кроме  $\alpha$ - и  $\beta$ -связей расщепляются и другие, а парафинообразование проходит и при  $\beta$ -разрыве. В табл. 4 представлены данные о соотношении отдельных гомологов преобладающих компонентов — «нечетных» парафинов и «четных» олефинов. Как установлено в [11], с удлинением цепи оно увеличивается, но в случае керогена не обязательно, так как при деструкции керогена короткие цепи могут образоваться и за счет неселективного расщепления длинных.

По данным табл. 4, преобладание «четных» олефинов более значительно, чем «нечетных» парафинов, поскольку  $\beta$ -разрыв проходит преимущественно при ароматическом ядре,  $\alpha$ -связь которого особенно

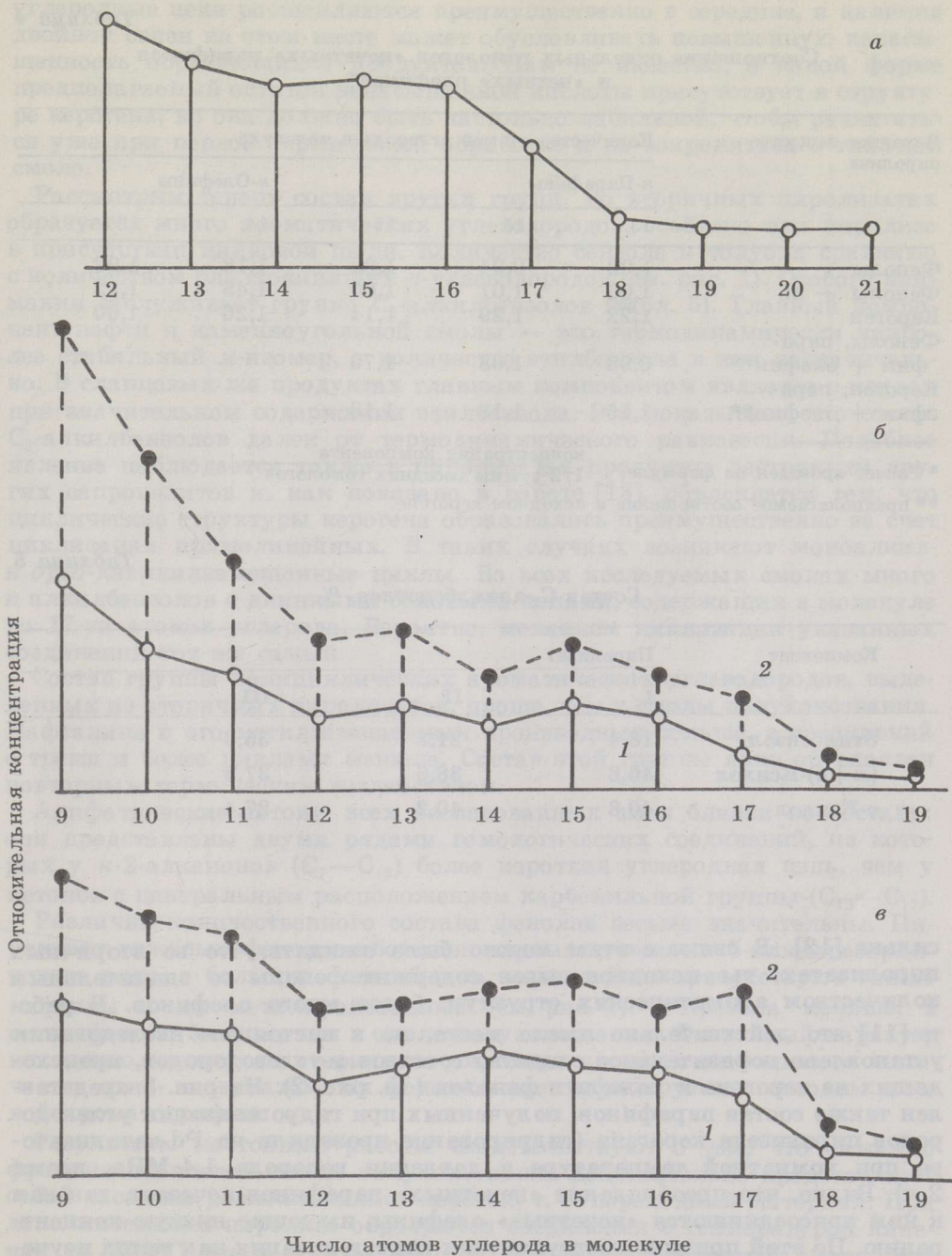


Рис. 3

Распределение *n*-парафинов в гидрогенизате алифатических углеводородов пиролизата керогена (а) и предполагаемое распределение углеродных цепей в структуре керогена по данным пиролиза керогена (б) и тяжелых фенолов (в). На двух последних диаграммах даны концентрации парафинов (1) и олефинов (2), содержащих на один атом углерода меньше

Соотношение отдельных гомологов «нечетных» парафинов и «четных» олефинов\*

Исходное вещество пиролиза	Количество атомов углерода в молекуле				
	n-Парафины			n-Олефины	
	13	15	17	14	16
Фенолы	1,02	0,94	1,09	1,18	1,92
Фенолы + Zn	1,00	1,01	1,00	1,45	1,32
Кероген	1,22	1,29	1,14	1,20	1,60
Фенолы, парафин + олефин**	0,98	1,08	1,70		
Кероген, парафин + олефин**	1,15	1,18	1,18		

\* Расчет проведен по формуле:  $\frac{\text{концентрация компонента}}{1/2 \text{ суммы соседних гомологов}}$

\*\* предполагаемое соотношение в исходном керогене.

Таблица 5

Состав C<sub>2</sub>-алкилбензолов, %

Компонент	Пиролизат		
	I	II	III
Этилбензол	18,4	21,2	35,3
(m+n)-Ксилол	40,8	38,6	37,3
o-Ксилол	40,8	40,2	27,4

сильна [12]. В связи с этим можно было ожидать, что во вторичных пиролизатах, чье исходное сырье содержит фенолы со значительным количеством ароматических структур, будет много олефинов. В работе [11] это действительно имело место, но в настоящем исследовании установлено поразительное сходство составов *n*-углеводородов, происходящих из керогена и тяжелых фенолов (см. рис. 2). На рис. 3 представлен также состав парафинов, полученных при гидрогенизации углеводородов пиролизата керогена (гидрирование проводили на Pd-катализаторе при комнатной температуре и давлении водорода 1,4 МПа, время 2 ч). Видно, что преобладание «нечетных» парафинов исчезает, так как к ним присоединяются «нечетные» олефины, имеющие низкую концентрацию. По этой причине деструктивная гидрогенизация как метод изучения *n*-углеводородных структур керогена уступает термической деструкции.

При общем сходстве *n*-углеводородов изученных пиролизатов существует, однако, область, где они различаются. Концентрационный максимум *n*-углеводородов смолы полукоксования кукуерсита находится у C<sub>7</sub>—C<sub>9</sub>, причем *n*-1-нонен всегда отличается повышенной концентрацией. Этого не наблюдается в пиролизатах тяжелой смолы. В области C<sub>7</sub>—C<sub>11</sub> отношение олефин: парафин постоянно. Предположительно, исходным биологическим веществом, из fossilized продукта которого при деструкции образуется нонен, являются ненасыщенные жирные кислоты C<sub>16</sub> и C<sub>18</sub> с двойной связью между 9-м и 10-м атомами углерода считая от карбоксильной группы. При термической деструкции длинные

углеродные цепи расщепляются преимущественно в середине, и наличие двойной связи на этом месте может обуславливать повышенную ненасыщенность образующихся продуктов. Нам не известно, в какой форме предполагаемый остаток ненасыщенной кислоты присутствует в структуре керогена, но она должна быть настолько лабильной, чтобы разлагаться уже при первой термической обработке и не сохраняться в тяжелой смоле.

Рассмотрим теперь состав других групп. Во вторичных пиролизатах образуется много ароматических углеводородов, особенно при пиролизе в присутствии цинковой пыли. Количество бензола и толуола сравнимо с количеством близки кипящих *n*-углеводородов (см. рис. 1). Особого внимания заслуживает группа  $C_2$ -алкилбензолов (табл. 5). Главный компонент нефти и каменноугольной смолы — это термодинамически наиболее стабильный *m*-изомер, а количество этилбензола в них незначительно. В сланцевых же продуктах главным компонентом является *o*-ксилол при значительном содержании этилбензола. Это показывает, что состав  $C_2$ -алкилбензолов далек от термодинамического равновесия. Подобное явление наблюдается также в пиролизатах продуктов деструкции других сапропелитов и, как показано в работе [13], объясняется тем, что циклические структуры керогена образовались преимущественно за счет циклизации прямолинейных. В таких случаях возникают моноалкил- и *орто*-диалкилзамещенные циклы. Во всех исследуемых смолах много и алкилбензолов с длинными боковыми цепями, содержащих в молекуле до 17-ти атомов углерода. Вероятно, механизм циклизации указанных соединений тот же самый.

Состав группы полициклических ароматических углеводородов, выделенных из вторичных пиролизатов, проще, чем у смолы полукоксования. Нафталина и его метилзамещенных производных больше, а соединений с тремя и более циклами меньше. Состав этой группы явно обусловлен повторным термическим воздействием.

Алифатические кетоны всех исследованных смол близки по составу: они представлены двумя рядами гомологических соединений, из которых у *n*-2-алканонов ( $C_7—C_{13}$ ) более короткая углеродная цепь, чем у кетонов с центральным расположением карбонильной группы ( $C_{13}—C_{17}$ ).

Различия количественного состава фенолов весьма значительны. Пиролизат тяжелых фенолов обогащен первыми членами 5-алкилрезорцинового ряда, в больших, чем обычно, количествах присутствуют также нафтолы и их метилпроизводные (см. рис. 1). *o*-Крезол меньше, а *o*-этилфенола больше, чем в смоле полукоксования. Фенольный характер исходного материала вторичного пиролиза явствует из большого количества одно- и двухатомных фенолов, идентифицируемых методом газовой хроматографии.

Результаты настоящей работы свидетельствуют о том, что тяжелые фракции сланцевой смолы полукоксования действительно представляют собой частично разложившийся кероген, т. е. переходный материал. При дополнительном пиролизе образуются соединения с температурой кипения до 300°C, аналогичные присутствующим в первичной смоле. Это особенно хорошо наблюдается при сравнении составов парафинов и олефинов. Одновременно нельзя забывать, что смолы при пиролизе образуются столько же, сколько кокса. Участвовавшие в образовании последнего исходные структуры пока не известны.



## ЛИТЕРАТУРА

1. *Клесмент И., Риккен Ю., Эйзен О., Пурре Т.* Состав дистиллятов коксования высококипящих фракций эстонской сланцевой смолы. — Изв. АН ЭССР. Хим., Геол., 1972, 21, № 1, 3—11.
2. *Риккен Ю., Салусте С., Клесмент И., Пурре Т., Эйзен О.* Состав дистиллятов коксования тяжелой сланцевой смолы. — Изв. АН ЭССР. Хим., Геол., 1973, 22, № 2, 131—136.
3. *Клесмент И., Риккен Ю., Мяги Э., Уров К., Эйзен О.* Состав тяжелой сланцевой смолы. Характеристика продуктов термоллиза кислой части смолы. — Изв. АН ЭССР. Хим., Геол., 1975, 24, № 3, 243—245.
4. *Клесмент И., Риккен Ю., Эйзен О.* Состав тяжелой сланцевой смолы. Характеристика продуктов термоллиза нейтральной части смолы. — Изв. АН ЭССР. Хим., Геол., 1976, 25, № 3, 187—192.
5. *Арро Я., Грюнер Э., Кивирахк С., Клесмент И., Куузик М., Линдари Э.* Исследование тяжелой смолы полукоксования сланца-кукерсита. 1. Вопросы разделения суммарной смолы. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1983, 32, № 3, 195—201.
6. *Валента З.* Перегонка с цинковой пылью. — В кн.: Установление структуры органических соединений физическими и химическими методами, кн. 2-я. М., 1967, с. 221—231.
7. *Stahl E., Müller Th. K. B.* Zinkstaubdestillation im Mikrogrammbereich. — Z. Anal. Chem., 1974, 268, 102—108.
8. *Klesment I.* Application of chromatographic methods in biogeochemical investigations. — J. Chromatog., 1974, 91, 705—719.
9. *Салусте С., Луйк Х., Клесмент И.* Определение фракционного состава сланцевых смол методом имитированной дистилляции. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1981, 30, № 1, 5—9.
10. *Klesment I.* Investigation of aliphatic structures of oil shales by pyrolysis and chromatographic methods. — J. Anal. Appl. Pyrol., 1980, 2, 63—77.
11. *Клесмент И. Р.* Состав алифатических соединений тяжелой смолы полукоксования эстонского сланца-кукерсита. — Хим. тв. топлива, 1975, № 4, 122—127.
12. *Клесмент И. Р.* Об образовании парафинов и олефинов при низкотемпературном разложении эстонского горючего сланца-кукерсита. — Хим. тв. топлива, 1973, № 3, 112—119.
13. *Клесмент И. Р., Риккен Ю. Т., Уров К. Э.* Характеристика оленекского богхеда, по данным термической деструкции. — Хим. тв. топлива, 1977, № 2, 126—132.

Институт химии  
Академии наук Эстонской ССР  
г. Таллин

Представил О. Эйзен  
Поступила в редакцию  
24. 10. 1983

**INVESTIGATION OF THE COMPOSITION OF HIGH BOILING  
PHENOLS OF KUKERSITE SEMICOKING OIL BY PYROLYSIS**

The distillation residue of phenols (the non-distillable part at 250°C and 0,13 Pa) and the mixture of residue and zinc dust was submitted to pyrolysis. For comparison the pyrolysis of kukersite kerogen was also performed. The addition of zinc results in a decrease in secondary phenols and in the formation of additional polycyclic aromatic hydrocarbons. All the pyrolyzates obtained are characterized by similar common parameters. It has been established that paraffins and olefins formed by heavy phenol pyrolysis are of the same composition as primary ones resulting from kerogen pyrolysis. Higher concentrations of «odd» paraffins (13, 15, 17) and «even» olefins (14, 16) are observed, the prevalence of the latter, however, being more pronounced.

The present work gives, the approximate distribution of hydrocarbon chains in the kerogen structure according to their length by summing paraffins and olefins formed from one chain.

The results obtained confirm our earlier assumption that the heavy fractions of semicoking oil are really partly decomposed kerogen whose additional pyrolysis provides compounds similar to those present in the primary oil and with boiling point to 300°C.

*Academy of Sciences of the Estonian SSR,  
Institute of Chemistry  
Tallinn*