

Я. АРРО, Эда ГРЮНЕР, Сильвия КИВИРЯХК,  
И. КЛЕСМЕНТ, Марет КУУЗИК, Э. ЛИНДАРУ

## ИССЛЕДОВАНИЕ ТЯЖЕЛОЙ СМОЛЫ ПОЛУКОКСОВАНИЯ СЛАНЦА-КУКЕРСИТА

### 1. ВОПРОСЫ РАЗДЕЛЕНИЯ СУММАРНОЙ СМОЛЫ

Смола полукоксования сланца-кукерсита состоит в основном из соединений, которые перегоняются выше 300 °С. Чтобы приступить к серьезному изучению состава этой т.н. тяжелой сланцевой смолы (ТСС), ее необходимо разделить на узкие фракции или, что еще лучше, на индивидуальные соединения. Однако для выделения их из столь многокомпонентной смеси, как ТСС, в количествах, необходимых для исследования, требуется не менее нескольких десятков граммов пробы или даже более. Поэтому разделение такого количества сложной смеси без экстракции, вакуумной дистилляции, жидкостной адсорбционной хроматографии и других классических методов лабораторной практики немыслимо. В настоящей работе рассматриваются некоторые особенности применения указанных методов для разделения ТСС на фракции с целью их подготовки для дальнейших исследований другими методами.

### Методика эксперимента и результаты

Для определения группового состава как суммарной смолы, так и ее фракций применяли до 0,5 г вещества препаративную тонкослойную хроматографию (ТСХ), а до 5 г — метод «сухой колонки» [1]. Во всех случаях использовали силикагель L 100/160 мкм, а элюентом *n*-гексан. Границы групп определяли визуально как при дневном, так и при ультрафиолетовом свете, а также с помощью  $R_f$  (относительное положение зоны) эталонных веществ. Количество вещества в группе получили гравиметрически. Расхождения в материальных балансах в среднем не превышали 5%. Содержание фенольного и карбонильного кислорода определяли по методике [2], где установлено, что в двухатомных фенолах реагирует только один гидроксил и что алифатические кетоны более реакционноспособны, чем ароматические.

Элементный анализ провели на анализаторе 186 CNH фирмы «Hewlett Packard» (содержание кислорода определяли по разнице в балансе), а газохроматографический — на приборе «Хром-4». Инфракрасные спектры снимали на приборах UR-10 и «Specord IR-75».

**Характеристика исходной смолы.** Изучали остаток перегонки фракции, кипящей при 267 Па до 125° (при атмосферном давлении до 300°), от смеси, состоящей из пяти частей средне-легкой и двух частей тяжелой генераторной смолы, полученной из ПО «Сланцехим». Выход остатка составил 82,5% со средней молекулярной массой 340 и плотностью 1037 кг/м<sup>3</sup>. Содержание фенольного кислорода 4,0% и карбонильного 0,9%.



**Высоковакуумная дистилляция.** Использовали стеклянный аппарат, снабженный механической мешалкой. Остаточное давление не превышало 0,13 Па. Температуру в кубе поднимали со скоростью не более 1°/мин. Содержимое куба поддерживали при 250° не более 30 мин, а основную часть последней фракции перегоняли при 230°. В таких условиях перегонялось около 70% от количества ТСС (см. рисунок). Характеристика дистиллятов дана в табл. 1. Газохроматографически установили, что переход между I и II фракциями находится в области кипения парафина C<sub>23</sub> (нормальная темп. кип. 382°). Можно предположить, что перегонялись соединения с условной температурой кипения до 500°.

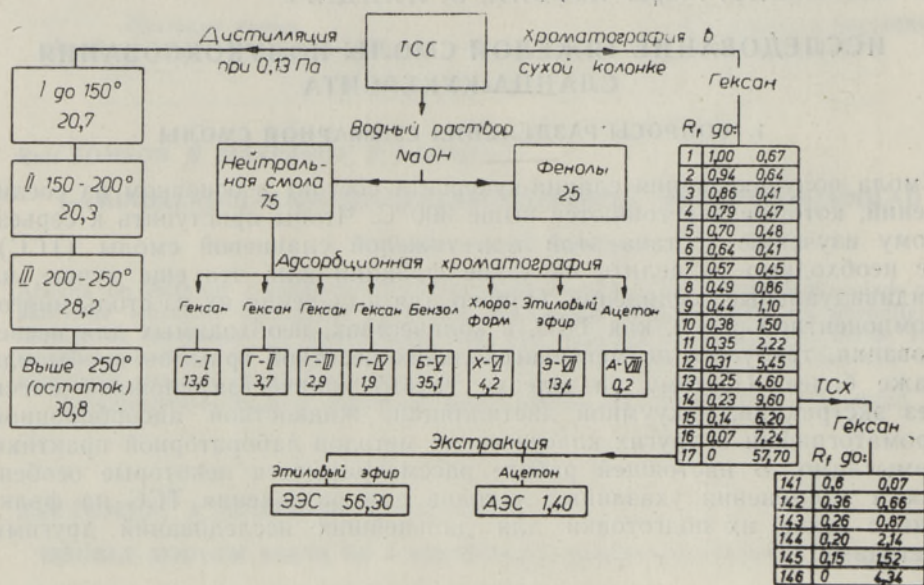


Схема разделения тяжелой смолы полукоксования сланца-кукерсита, % на ТСС.

**Методы жидкостной экстракции и хроматографии.** Для выделения фенолов исходную смолу разбавляли бензолом (1:10) и экстрагировали водным раствором 3—10%-ной NaOH четыре раза. При этом суммарное количество щелочи примерно в пять раз превышало стехиометрически нужное количество. Фенолы экстрагировали из подкисленного водного раствора этиловым эфиром. Нейтральную смолу разделяли методом адсорбционной хроматографии в колонке диаметром 40 мм, заполненной силикагелем L 100/160 мкм. Для разделения 5,12 г смолы брали 40 г силикагеля и элюировали гексаном по 250, 50, 50 и 40 мл и другими растворителями по 250 мл каждого (см. рисунок и табл. 2, 3).

Наличие во фракции Г-I n-углеводородных цепей доказывается заметным поглощением в ИК-спектрах при 1470, 1380, 760, 747 и 724 см<sup>-1</sup>. В спектрах Г-II и Г-III эти максимумы тоже прослеживаются, только поглощение в области 700—900 см<sup>-1</sup> проявляется интенсивнее, и дополнительно имеются четкие максимумы при 1700 и 1670 см<sup>-1</sup>. Последние указывают на присутствие в пробе карбонильной группы. Однако начиная с фракции Б-V спектры коренным образом меняются — появляется сильное поглощение в области 3150—3600 см<sup>-1</sup> со сдвигом максимума от 3420 (Б-V) до 3360 см<sup>-1</sup> (Э-VII). Поглощение в области 1600—1770 см<sup>-1</sup> также сильное, но без четких максимумов, а в области 700—900 см<sup>-1</sup> относительно слабое.

Групповой состав дистиллятных фракций (I, II и III) тяжелой сланцевой смолы, вес. %

Группы	$R_f$ до	I	II	III	TCC	Атомное соотношение Н/С				Содержание фенольного кислорода		
						Общее содержание О				I	II	III
						I	II	III	TCC			
Алифатические углеводороды	1,00	11,0	3,5	1,4	2,8	$\frac{1,81}{0,9}$	—	—	—	0,9	—	—
Моноциклические углеводороды	0,64	16,4	6,3	4,8	4,8	$\frac{1,45}{0,7}$	$\frac{1,63}{5,4}$	$\frac{1,56}{2,0}$	$\frac{1,56}{0}$	1,4	2,3	0
Полициклические соединения	0,40	8,4	5,9	7,6	7,3	$\frac{1,10}{3,3}$	$\frac{1,36}{6,0}$	$\frac{1,30}{3,9}$	$\frac{1,35}{2,4}$	1,9	2,6	0,1
Нейтральные кислородные соединения	0,23	2,3	8,2	7,8	6,7	$\frac{1,10}{8,3}$	$\frac{1,08}{6,7}$	$\frac{1,06}{6,7}$	$\frac{1,18}{4,9}$	—	3,0	0
„	0,14	8,8	4,4	6,6	5,8	$\frac{1,57^*}{9,7}$	$\frac{1,36^*}{8,2}$	$\frac{1,38}{7,9}$	$\frac{1,29}{5,2}$	1,6	2,7	2,7
Фенолы	0,09	18,6	15,1	19,4	7,4	$\frac{1,31}{11,5}$	$\frac{1,50}{8,9}$	$\frac{1,44}{9,6}$	$\frac{1,40^*}{2,9}$	5,8	2,9	4,7
Эфирный экстракт старта (ЭЭС)	0	34,1	56,1	51,7	63,7	$\frac{1,25}{16,0}$	$\frac{1,36}{14,5}$	$\frac{1,35}{11,8}$	$\frac{1,40}{9,4}$	7,0	5,0	4,9
Ацетоновый экстракт старта (АЭС)	0	0,4	0,5	0,7	1,6	—	$\frac{1,44^*}{23,8}$	$\frac{1,35^*}{20,0}$	$\frac{1,36^*}{16,6}$	—	—	—
Фенолы, выделенные 10%-ным раствором NaOH**	—	18,2	18,7	18,2	25,0	$\frac{1,30}{18,9}$	$\frac{1,36}{16,4}$	$\frac{1,42}{12,8}$	$\frac{1,31}{12,8}$	8,0	8,2	10,5

\* Содержание азота 0,3—1,1%, \*\* карбонильного кислорода: I — 2,0; II — 2,6 и III — 2,1%.



Таблица 2

Элементный состав фракций, выделенных из тяжелой сланцевой смолы, %

Фракция	С	Н	О	Н/С	Ароматичность по [3]
Исходная смола	83,9	9,4	6,7	1,34	0,65
Фенолы	78,6	8,6	12,8	1,31	1,00
Нейтральная смола*	83,6	9,5	6,6	1,36	—
Г-I	85,4	10,8	3,8	1,52	0,60
Г-II	86,6	8,8	4,6	1,22	0,95
Г-III	84,7	8,3	7,0	1,18	0,95
Г-IV	85,4	8,7	5,9	1,22	—
Б-V	82,0	9,4	8,6	1,38	0,55
Х-VI	81,7	8,9	9,4	1,31	0,55
Э-VII *	79,0	8,3	12,0	1,26	0,70
А-VIII *	72,6	7,4	18,9	1,22	—

\* Расхождения в балансе соответствуют содержанию азота (здесь и в табл. 4).

Таблица 3

Групповой состав некоторых фракций тяжелой сланцевой смолы, вес. %

Группа соединений	Г-I	Г-IV	Б-V	Х-VI	Сумма в пересчете на ТСС
Алифатические углеводороды	20,1	0	1,0	0	3,1
Моноциклические углеводороды	15,3	2,2	1,9	0,4	2,8
Полициклические соединения	50,4	13,0	2,1	2,2	7,9
Нейтральные кислородные соединения	6,0	56,0	53,8	6,0	21,0
Высокополярные соединения	8,2	28,8	41,2	91,4	19,8

**Разделение в сухой колонке.** В первых фракциях (1 и 2) газохроматографически идентифицированы *n*-парафины  $C_{17}$ — $C_{25}$  с небольшим перевесом нечетных гомологов. Присутствуют также *n*-олефины  $C_{16}$ — $C_{27}$ . Идентифицирован изопреноид  $iC_{20}$ . На хроматограммах фракций 4—8 и 10, 11 тоже четко прослеживаются гомологические ряды. Согласно эталонным соединениям, в этих фракциях должны бы присутствовать ароматические соединения (моно- и полициклические соответственно), однако в них преобладают алифатические фрагменты — атомное соотношение Н/С в пределах 1,4—1,6.

Из ЭЭС сухой колонки выделено (на смолу) 20,4% фенолов, 0,5% азотсодержащих оснований и 0,2% карбоновых кислот. АЭС состоял в основном из азотсодержащих оснований.

14-ю фракцию подвергли повторному разделению методом ТСХ. При этом заметное количество вещества (22,3%) адсорбировалось в зоне 144 ( $R_f$  до 0,20) и содержало много кислорода (6,04%), в том числе 3,4% фенольного и 1,8% карбонильного. Учитывая особенности химического анализа функциональных групп, можно сделать вывод, что в рассматриваемой зоне присутствуют одноатомные фенолы, а карбонильная группа преимущественно находится в алифатической цепи. Последний вывод доказывает и явное поглощение в ИК-спектре при  $1700\text{ см}^{-1}$ . Сильное поглощение в области  $3150$ — $3650\text{ см}^{-1}$  и четкий максимум при  $1120\text{ см}^{-1}$  указывают на присутствие гидроксильной группы (фенольной). Оценка ароматичности по ИК-спектрам составляет 0,95 (определена по методике из [3]). На присутствие алкильных цепей указывают максимумы поглощения на частотах 1450, 1380, 750 и  $720\text{ см}^{-1}$ . Для веществ зон 145 и 146 (старт) ИК-спектры анало-



гичны, только в них отсутствует четкий максимум поглощения на частоте  $1120\text{ см}^{-1}$ . По данным химического анализа, в зоне 145 содержится 4,5% фенольного кислорода (общее его количество 5,2%), а в зоне 146 — 3,7% карбонильного кислорода (общее количество 8,2%). Для этих зон характерны высокие атомные соотношения Н/С — 1,43 и 1,48 соответственно и низкие оценки ароматичности — 0,75 и 0,65 соответственно.

### Обсуждение результатов

Из табл. 1 следует, что все дистиллятные фракции по своим характеристикам заметно отличаются и друг от друга, и от исходной смолы. Закономерно, что с повышением температуры перегонки увеличивается содержание кислородных соединений и уменьшается доля углеводов. Кроме того, от фракции к фракции увеличивается относительное содержание одноатомных фенолов. Так, из баланса кислорода следует, что фенолы III фракции практически все одноатомные. При этом высокий выход III фракции по отношению к двум предыдущим (28 против 20%) и значительное содержание в ней кислородных соединений, в частности фенолов, приводят к выводу, что в кубе при температурах выше  $200^\circ$  происходит некоторая деструкция смолы.

Для фракций нейтральной смолы, полученных адсорбционной хроматографией, характерны довольно высокие и мало меняющиеся соотношения Н/С (даже для полярных фракций). Низкую ароматичность рассматриваемых фракций подтверждают и данные ИК-спектров. Оценки ароматичности заметно ниже единицы (максимально возможная — 1,3). Результаты исследования состава некоторых фракций методом ТСХ (табл. 3) показывают, что при элюировании смолы в колонке происходит удовлетворительное, хотя не полное разделение основных групп соединений. Если во фракции Г-I основную долю (~86%) составляют углеводороды, то начиная с Б-V доля углеводов во фракциях ничтожна и они практически полностью состоят из нейтральных кислородных соединений.

При разделении тяжелой смолы в сухой колонке наблюдается элюирование кислородных соединений в зоны, где по существу должны присутствовать только углеводороды (табл. 4). Однако найден даже фенольный кислород. Так как ошибка неувязки баланса кислорода не превышает 5%, то это явление нельзя объяснить только погрешностями измерения или окислением вещества во время эксперимента. Повторное разделение 14-й фракции показывает, что она состоит из разных классов соединений. Такое неудовлетворительное разделение ТСС, даже с применением относительно эффективной адсорбционной хроматографии, мы объясняем прежде всего специфическими свойствами смолы.

Уже в [4] выдвинут тезис, что сланцевую смолу нужно рассматривать не как простую смесь большого числа соединений, относящихся к различным классам, а как систему, представляющую собой раствор молекулярных комплексов фенолов с фенолами и с другими кислородными соединениями, где доля несвязанных соединений незначительна. Естественно, что поведение компонентов такой системы явно зависит от состава всей системы и заметно может отличаться от поведения индивидуальных соединений. Но при разделении такой смеси на фракции, отличающиеся друг от друга по составу, должен изменяться и характер поведения ее составляющих на следующем этапе разделения.

Результаты определения группового состава ТСС и ее фракций методом адсорбционной хроматографии явно подтверждают правдоподобность этого тезиса. Так, по данным ТСХ, доля нейтральных кислород-



Элементный состав и содержание функциональных групп  
кислородсодержащих фракций тяжелой сланцевой смолы  
в сухой колонке, вес. %

$R_f$ до	С	Н	Н/С	Кислород		
				общий	феноль- ный	карбо- нильный
0,44	86,6	11,1	1,57	2,3	—	—
0,38	85,5	10,7	1,50	3,8	—	—
0,35	87,0	10,2	1,40	2,8	—	—
0,31	87,1	9,0	1,23	3,9	0,6	—
0,25	86,8	8,4	1,17	4,8	2,1	1,0
0,23	86,2	9,3	1,30	4,5	1,4	2,3
0,14	84,0	10,0	1,43	6,0	3,9	0,9
0,07	84,2	9,7	1,38	6,1	4,7	1,6
ЭЭС	82,6	8,7	1,27	8,7	—	—
АЭС*	78,5	7,9	1,21	12,6	—	—
Фенолы из ЭЭС	75,6	8,2	1,28	16,2	4,8	3,6
Азотистые основания из ЭЭС	84,6	11,2	1,58	2,3	—	—
Карбоновые кислоты из ЭЭС	74,2	9,0	1,45	16,8	—	—

ных соединений в ТСС составляет 12,5% (табл. 1), а во фракциях нейтральной смолы на их счет приходится уже 21% (табл. 3). Анализ дистиллятных фракций смолы дает этих же соединений только 12,7% (при пересчете на исходную смолу). Фенолов в дистиллятных фракциях найдено 12,4% — почти столько же выделено их из этих фракций щелочной экстракцией (12,7%). Из суммарной смолы выделено в виде фракции только 7,2—7,4% фенолов, а щелочью экстрагировано 25%. Зависимость объема группы, найденного разделительными методами (методами межфазного распределения), от состава смолы наблюдается также при определении содержания других групп соединений, однако с уменьшением полярности этих групп (взаимодействия с окружающими молекулами) такого рода расхождения в результатах становятся менее заметными. Характерно, что предварительное фракционирование ТСС любым методом способствует ее дальнейшему разделению на следующих этапах. При этом успех наибольший, если целенаправленно комбинировать методы, которые разделяют составляющие смолы по разным физико-химическим свойствам. Все-таки следует сказать, что разделение смолы на фенольную и нейтральную части методом щелочной экстракции заметно изменяет химический состав смолы — смола окисляется. Так, по нашим данным, содержание кислорода в результате щелочной обработки возросло с 6,7 до 9,3% (расчет сделан по данным табл. 2). И пока мы вынуждены пользоваться этим методом в его классическом виде, такие расхождения в данных, по-видимому, неизбежны.

1. Кивиряхк С., Клесмент И. Хроматография в сухой колонке. Состав смолы полукоксования липтобиолита. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1981, 30, № 3, 180—186.
2. Грюнер Э. Г., Михельсон В. Я., Арро Я. В. Количественное определение карбоксильной группы и фенольного гидроксидила в сланцевой смоле. — Горючие сланцы, 1982, вып. 5, 10—15.
3. Woodruff, H. B., Smith, G. M. Computer program for the analysis of infrared spectra. — Anal. Chem., 1980, 52, N 14, 2321—2327.
4. Аарна А. Я., Канс Т. К., Мэлдер Л. И. Физико-химические свойства сланцевой смолы. — В кн.: Разработка и использование запасов горючих сланцев. Таллин, 1970, 480—490.

Институт химии  
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию  
15/XII 1982

J. ARRO, Eda GRÜNER, Silvia KIVIRÄHK,  
I. KLESMINT, Maret KUUSIK, E. LINDARU

## KUKERSIIDI RASKE UTTEOLI UURIMINE

### 1. Summaarse õli lahutamise küsimusi

Artiklis on esitatud katseandmed raske põlevkiviõli (keemise algtemperatuur 300 °C) fraktsioonimise kohta sügavvaakumis destilleerimise, vedelikekstraheerimise ja adsorptsioonkromatograafia teel. On järeldatud, et eelnevalt fraktsioneeritud õli on kergemini lahutatav ainegruppideks kui summaarne õli, kuid protsessi efektiivsus sõltub märgatavalt lahutatava fraktsiooni koostisest.

J. ARRO, Eda GRÜNER, Silvia KIVIRÄHK,  
I. KLESMINT, Maret KUUSIK, E. LINDARU

## INVESTIGATION OF HEAVY SEMICOKING OIL OF KUKERSITE SHALE

### 1. Problems of total oil fractioning

High-vacuum distillation, solvent extraction and liquid adsorption chromatography were used to separate kukersite shale oil (boiling at over 300 °C). It was found that any kind of fractionation of total oil favoured the separation of oil into groups of compounds. The effect of the presence of phenol complexes between themselves and with other oxygen-containing compounds on the efficiency of separation was observed.