

Сайма САЛУСТЕ, И. КЛЕСМЕНТ

АНАЛИЗ СМОЛЫ ЛАБОРАТОРНОГО ПОЛУКОКСОВАНИЯ ГОРЮЧЕГО СЛАНЦА ЧАГАНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Горючий сланец чаганского месторождения Оренбургской области до настоящего времени мало изучен. С точки зрения генезиса органического вещества горючих сланцев и их практического использования большой интерес представляет анализ смолы, полученной из этих сланцев. Цель настоящей работы — исследование группового и индивидуального составов смолы хроматографическими и спектральными методами, а также изучение углеводородных скелетов сернистых соединений смолы каталитическим гидрированием на комбинированной микро-реакторно-хроматографической установке.

Сланценосная толща чаганского месторождения представлена тремя пачками битуминозных глин, включающих в себя пласты горючих сланцев, разделенных известковистыми глинами с прослойками известняков. Мощность сланценосной толщи достигает 30 м, мощности пластов и пропластков горючих сланцев варьируют от нескольких сантиметров до 3,5 м. Глубина залегания кровли сланценосной толщи от поверхности находится от 0 м на севере до 300 м на юге. Лучшие по качеству — сланцы верхнего пласта месторождения (мощность пласта 0,9—1,3 м; теплотворная способность сланца 3500—4600 ккал/кг) и нижнего (мощность пласта 1—3 м; теплотворная способность сланца 2100—3000 ккал/кг).

Исследуемая проба была отобрана из верхнего пласта горючих сланцев скважины № 45/10, для чего было изъято $\frac{3}{4}$ керна, полученного по пластопересечению. Проба была доставлена в Институт химии АН ЭССР сотрудниками нежинской геолого-гидрогеологической экспедиции.

Ввиду того, что чаганский сланец и полученная из него смола высокосернисты, будет интересно сравнить эту смолу с другими, более изученными смолами, полученными как из низкосернистого эстонского горючего сланца-кукерсита, так и из высокосернистого кашпирского сланца. Географически чаганское месторождение расположено в достаточной близости от кашпирского. Данные о смолах этих месторождений приводятся в ряде литературных источников [1—4].

Полукоксование сланца проводилось в стандартных условиях (ГОСТ 3168—66) в лабораторной алюминиевой реторте. Содержание серы в смоле определялось колбовым методом [5], элементный анализ проводился в соответствующем аппарате фирмы Хьюлетт-Паккард, ИК-спектры смол снимались на спектрофотометре UR-10 фирмы Карл Цейсс.

Для выделения фенолов смола обесфеноливалась двукратным избытком 10%-ного водного раствора гидроокиси натрия.

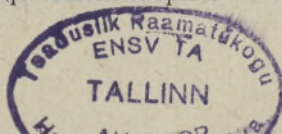


Таблица 1

Характеристика исходного горючего сланца, %

Показатель	Название горючего сланца			
	чаганский	кашпирский		кукерсит [1]
		[3]	[2]	
W ^a	2,9	4,8	6,7	2,9
A ^c	35,7	74,3	46,9	46,3
(CO ₂) ^c карбонатная	7,6	10,2	17,2	15,6
S ^c общая	8,3	2,58	6,4	2,2
Условная органическая масса	56,7	15,5	35,9	38,1
Элементный состав органического вещества:				
C	64,5		65,1	77,7
H	7,8		7,7	9,4
N	0,9		0,9	} 12,8
O	} 26,8		14,6	
S			11,7	
Атомное отношение Н/С	1,44		1,41	1,44

Таблица 2

Характеристика смолы полукоксования сланца

Показатели	Название горючего сланца			
	чаганский	кашпирский		кукерсит [1]
		[3]	[2]	
Выход смолы на сухой сланец, %	24,9	4,2	15,1	25,4
То же на органическое вещество, %	43,0	26,8	42,0	65,8
Удельный вес, ρ_{20}^{20}	1,011	0,974	—	0,949
Показатель преломления, n_D^{20}	1,563	1,647	—	1,531
Элементный состав, %				
C	78,34	79,5	—	84,4
H	8,59	9,6	—	10,6
N	0,85	0,8	—	} 5,0
O	2,96	} 10,1	—	
S	9,26		6,4	
Атомное отношение Н/С	1,31	1,45	—	1,45
Групповой состав, %:				
неароматические углеводороды	4,2	13	7	14
моноциклические ароматические углеводороды	15,9	27	11	6
полициклические ароматические углеводороды	36,0	17	16	21
нейтральные гетероатомные соединения	37,3	43	62	34
Фенолы	6,6	—	4	25
Пределы выкипания, %:				
до 200 °С	19,5	—	—	—
250	27,0	—	—	—
300	34,0	—	—	—
350	46,5	—	—	—

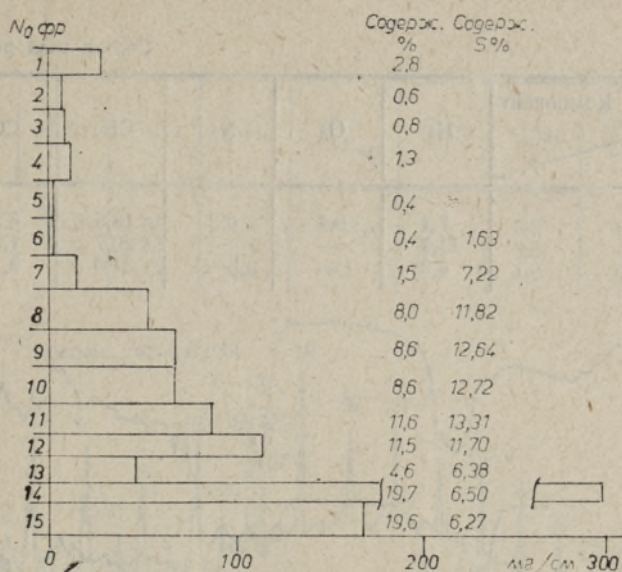


Рис. 1. Распределение смолы в сухой колонке.

Для определения химического группового состава смола хроматографировалась на силикагеле *L* (Чехословакия) 40—100 мкм и на окиси алюминия, по Брокману II (Венгрия) с использованием метода сухой колонки [6], в 50-сантиметровой стеклянной колонке (Ø25 мм), с употреблением в качестве сольвента *n*-гексана, поднимавшегося при температуре +3°C в течение трех часов. Таким образом были выделены 15 фракций, отличавшиеся друг от друга по признакам отдельных химических групп (разноцветные зоны в условиях дневного и УФ-света, реакция на присутствие алкилбензолов).

Суммарная смола, ее группы и фенолы анализировались газохроматографически на аппарате «Хром-41» в условиях программирования температуры, газ полукоксования — на аппарате УХ-1 с катарометром. Газ-носитель — гелий. Характеристика исходного горючего сланца представлена в табл. 1, смолы его полукоксования — в табл. 2.

Чаганский сланец принадлежит к группе высокосернистых сланцев, высокосерниста также и его смола. Содержание серы в смоле оказывается даже большим чем в исходном сланце. Для сравнения упомянем, что серы в смоле полукоксования кукерсита содержится меньше, а в случае кашпирского сланца — столько же, сколько и в исходном сланце. В отличие от других высокосернистых сланцев, в чаганском сланце отмечается высокое содержание органического вещества.

Выход смолы чаганского сланца, в расчете на органическое вещество, близок к выходу смолы из кашпирского сланца, выход смолы из кукерсита — значительно выше. Этот факт согласуется с отмеченной ранее закономерностью, согласно которой выход смолы высокосернистых сланцев относительно низок. Газ полукоксования чаганского сланца (табл. 3) отличается от получаемого из кашпирского и эстонского сланцев газа пониженной концентрацией в нем двуокиси углерода и повышенной — сероводорода.

Распределение смолы во фракции сухой колонки на силикагеле *L* представлено графически на рис. 1. Там же приведено и содержание серы в отдельных фракциях смолы. По данным хроматографирования,

Состав газа полукоксования

Название смолы	Компонент					
	H ₂	O ₂	N ₂	CH ₄	CO	CO ₂
Чаганский	7,4	0,1	0,2	18,5	3,2	7,8
Кашпирский [3]	11,7	—	—	20,7	1,3	21,2
Кукерсит [1]	4,3	—	—	31,0	9,7	21,7

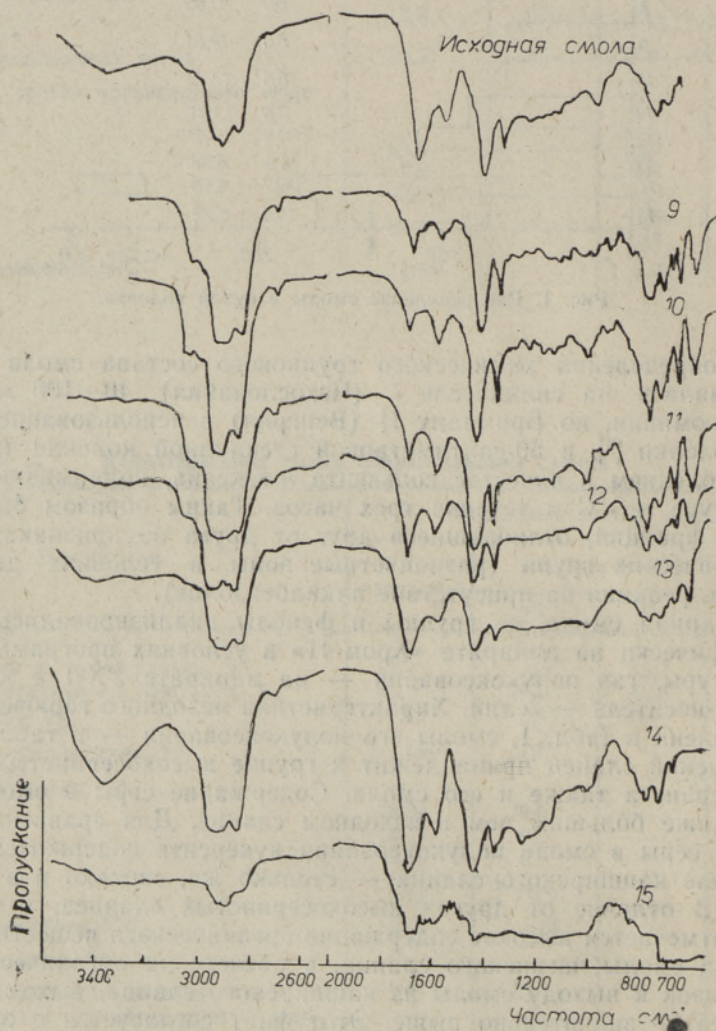


Рис. 2. ИК-спектры смолы полукоксования и выделенных в сухой колонке фракций 9—15.

представленный групповой состав (табл. 2) приблизителен, так как все фракции, кроме неароматических углеводородов, содержат в значительном количестве серу, причем главная масса серы (серусодержащие соединения) сконцентрирована во фракциях ароматических угле-

Таблица 3

сланца, об. %

C_2H_4	C_2H_6	H_2S	C_3H_6	C_3H_8	изо- C_4H_{10}	C_4H_8	C_4H_{10}	транс- C_4H_8	цис- C_4H_8
0,7	2,6	56,5	1,0	1,2	следы	0,3	0,3	0,1	0,1
3,2	5,0	30,9	2,1	2,4	—	0,9	0,6	—	—
3,8	14,4	—	4,9	5,6	0,1	1,7	1,9	0,5	0,4

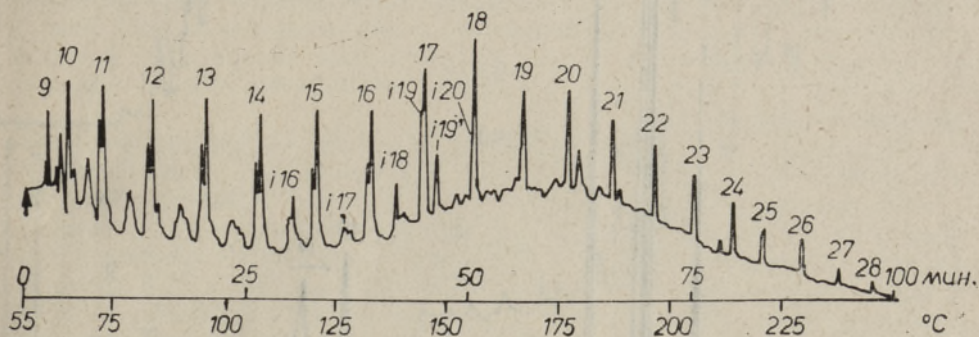


Рис. 3. Хроматограмма фракции неароматических углеводородов смолы полукоксования. Цифры 9—28 указывают на число атомов углерода в молекуле *n*-алкана и *n*-алкена; *i*16—*i*20 — насыщенные изопреноидные углеводороды; *i*19' — пристен. Колонка: 15 м, \varnothing 0,25 мм, дексил 300, подъем температуры колонки — 2 град/мин

водородов. В смоле чаганского сланца над другими компонентами преобладают ароматические соединения. Низкое значение отношения Н/С в смоле указывает также на повышенную ее ароматичность, еще раз подтверждая закономерность повышенного содержания ароматических углеводородов в смоле полукоксования высокосернистых сланцев. Для полученных спектров характерны как полосы поглощения 2850—2960 cm^{-1} , так и 1385 и 1440 cm^{-1} (рис. 2), что указывает на присутствие CH_3 - и $-CH_2$ -групп, а в то же время и на наличие длинных углеводородных цепей в молекуле. Кроме того в ИК-спектрах присутствует также полоса поглощения 1600 cm^{-1} , характерная для ароматического ядра. Интенсивность поглощения в области ИК-спектра 1710 и 3400—3500 cm^{-1} , приходящаяся на кислородсодержащие фракции, возрастает по мере увеличения адсорбции содержащихся в смоле соединений, причем первая область поглощения характеризуется присутствием карбонильной и вторая — гидроксильной групп. Получение характерных данных с помощью ИК-спектроскопии относительно сернистых соединений в смоле вообще и их структуры в особенности затруднено. Фракции смолы характеризуются ИК-спектрами лишь в самом общем виде.

Неароматические углеводороды смолы (рис. 3) выделены на тонком слое силикагеля 40—100 μm (пластинка 24×24 см, толщина слоя адсорбента — 2 мм, растворитель — *n*-гексан). Неароматические углеводороды смолы представлены гомологическим рядом *n*-алканов с неразветвленной цепью и *n*-1-алкенами с содержанием в молекуле до 28 атомов углерода. Для углеводородов с количеством атомов до C_{16} концентрация индивидуальных алканов относительно равная, в максимальном количестве — углеводороды с 17—18 углеродными атомами

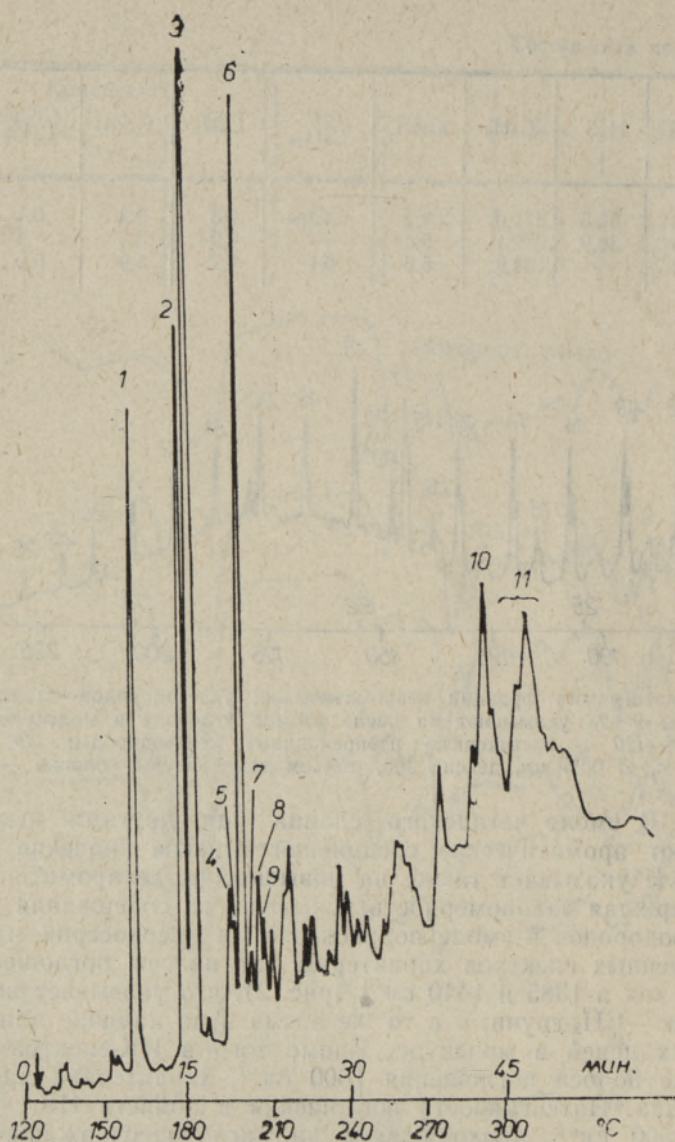


Рис. 4. Хроматограмма фенолов. Колонка: 3,7 м, Ø 3 мм, 5% апиезона *L* на инертоне AW HMDS (0,250—0,315 мм). 1 — фенол; 2 — 2-метилфенол; 3 — 3- и 4-метилфенолы; 4 — 2-этилфенол; 5 — 2,6-диметилфенол; 6 — 2,4- и 2,5-диметилфенолы, 3- и 4-этилфенолы; 7 — 3,5-диметилфенол; 8 — 2,3-диметилфенол; 9 — 3,4-диметилфенол; 10 — 1- и 2-нафтолы; 11 — метилнафтолы.

в цепи. Концентрация углеводородов свыше C_{23} резко падает. По сравнению с низкосернистой смолой из кукерсита смола чаганского сланца беднее олефинами.

В смоле чаганского сланца содержатся изопреноидные углеводороды C_{16} — C_{20} , концентрация которых выше чем в смоле из кукерсита. Превалирующие в смоле моноциклические ароматические углеводороды

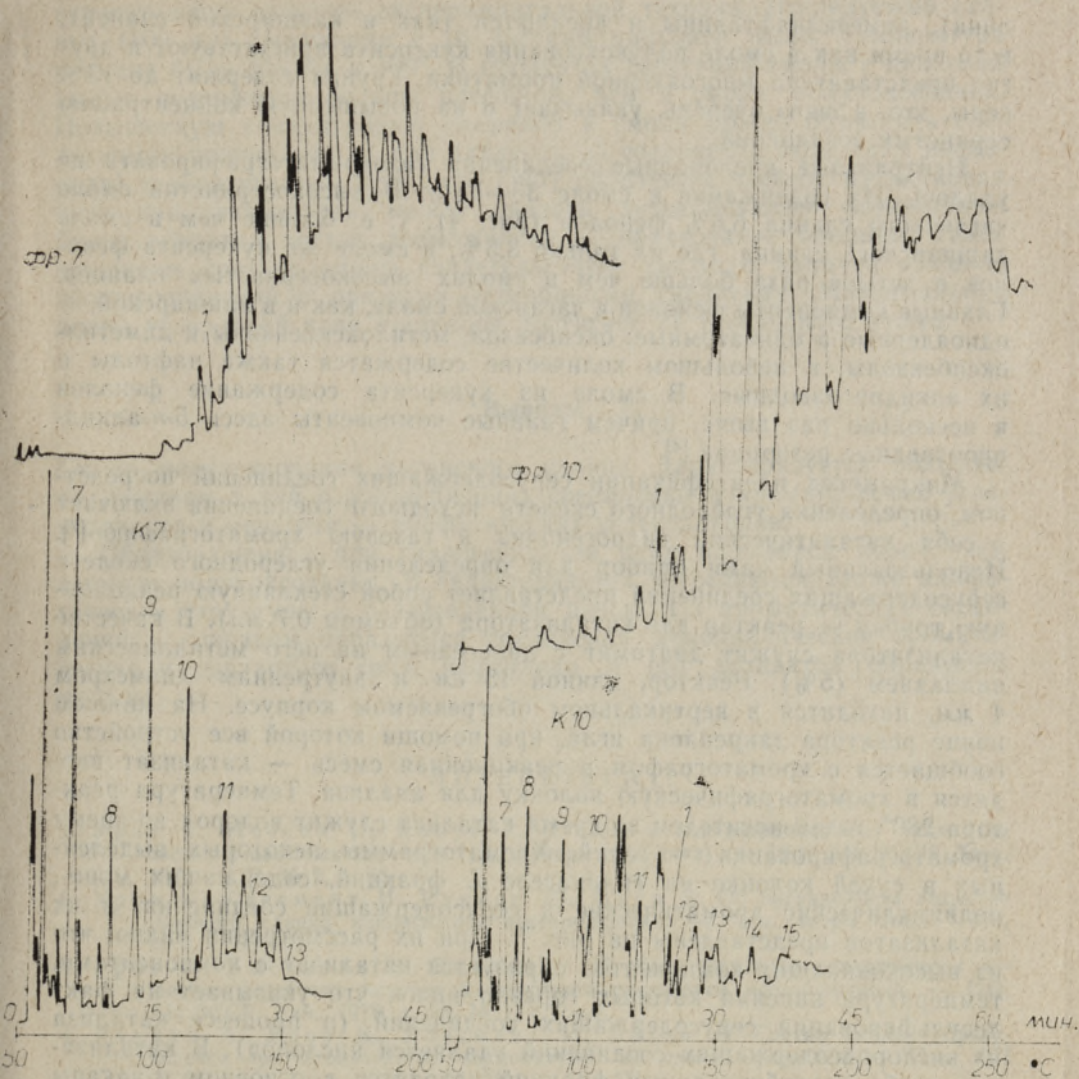


Рис. 5. Хроматограммы выделенных на сухой колонке фракций 7 и 10, и их катализаторов (К 7 и К 10). Колонка: 3,6 м, \varnothing 3 мм, 7% Е 301 на целите 545 (0,125—0,160 мм), подъем температуры колонки — 4 град/мин 1 — нафталин, цифры 7—15 указывают на число атомов углерода в молекуле *n*-алкана.

концентрируются в низкокипящей ее части, что придает ей сходство со смолой кашпирского сланца. Обе эти смолы отличаются от кукурбитной, в низкокипящей части которой преобладают алифатические углеводороды. Моноциклические ароматические углеводороды имеют сложный состав, но главные их компоненты — первые гомологи одноядерных ароматических углеводородов — бензол, толуол, этилбензол, *m*-, *p*- и *o*-ксилолы, пропил- и бутилбензолы. Состав моноциклических ароматических углеводородов в смоле еще более усложняется присутствием в ней серусодержащих соединений (8—10% серы).

Полициклические ароматические углеводороды смолы полукоксования чаганского сланца содержат нафталин, 1- и 2-метилнафталины (концентрация 2-метилнафталина выше концентрации 1-метилнафта-

лина), диметилнафталины и аценафтен (как и кашпирский сланец), в то время как в смоле полукоксования кукуерсита присутствуют и другие представители многоядерной ароматики. Группа содержит до 13% серы, это, в свою очередь, указывает и на повышенную концентрацию сернистых соединений.

Нейтральные кислородные соединения газохроматографировать не удалось. Их содержание в смоле 35—55%. В высокосернистой смоле чаганского сланца 6,6% фенолов (рис. 4), т. е. больше чем в смоле кашпирского сланца, где их только 3,5%, в смоле же кукуерсита фенолов в четыре раза больше чем в смолах высокосернистых сланцев. Главные компоненты фенолов в чаганской смоле, как и в кашпирской, — одноядерные и одноатомные: оксibenзол, метилоксибензолы и диметилоксибензолы, в небольшом количестве содержатся также нафтолы и их алкилпроизводные. В смоле из кукуерсита содержание фенолов в несколько раз выше, причем главные компоненты здесь 5-*n*-алкилпроизводные резорцина [4].

Микрометод идентификации серусодержащих соединений посредством определения углеродного скелета исходного соединения включает в себя каталитический гидронолиз и газовую хроматографию [7]. Использованный нами прибор для определения углеродного скелета серусодержащих соединений представляет собой стеклянную реакционную трубку — реактор для катализатора (объемом 0,7 мл). В качестве катализатора служит диатомит с нанесенным на него металлическим палладием (5%). Реактор, длиной 15 см и внутренним диаметром 4 мм, находится в вертикальном обогреваемом корпусе. На нижнем конце реактора закреплена игла, при помощи которой все устройство сообщается с хроматографом и реакционная смесь — катализат вводится в хроматографическую колонку для анализа. Температура реактора 280°, газом-носителем во время катализа служит водород, во время хроматографирования — гелий. Хроматограммы некоторых выделенных в сухой колонке на силикагеле *L* фракций, содержащих моно-, полициклические ароматические и серусодержащие соединения, и их катализатов представлены на рис. 5. При их рассмотрении видно, что из высококипящих компонентов образуется катализат с компонентами, температура кипения которых гораздо ниже, что указывает на факт десульфирования серусодержащих соединений (в процессе катализа из кислородсодержащих соединений удаляется кислород). В катализатах слабо адсорбированных фракций находятся в основном *n*-алканы C₇—C₁₅. В катализатах сильно адсорбированных соединений — также ароматические соединения с более низкой молекулярной массой. С увеличением адсорбции содержащихся во фракции компонентов в катализате удлиняются боковые цепи соединений бензольного ряда. Полученные по углеродному скелету данные позволяют предположить присутствие в слабо адсорбированных фракциях алифатических сульфидов (или меркаптанов) и в более сильно адсорбированных — соединений с ароматической структурой и даже соединений с двумя атомами серы. В сильно адсорбированных фракциях содержание серы снижается, так как фракции содержат более полярные гетероатомные кислородные соединения. С помощью вышеупомянутого метода анализа в катализате можно определять длину углеводородных цепей *n*-алканов вплоть до C₁₅, соединения с длинными цепями задерживаются на катализаторе [8].

Одним из методов установления структуры углеродного скелета кислород- и серусодержащих соединений считается также и метод перегонки с цинковой пылью [9]. Преимущество этого метода состоит в

относительной простоте экспериментальной техники. Исследуемый сланец (100 мг) смешивали с 10 частями цинковой пыли. Температура реакции была близка к 400°. В продуктах перегонки смолы с цинковой пылью содержится больше олефинов, чем в смоле полукоксования. Повышенную концентрацию олефинов в смоле можно объяснить следующими причинами: а) при удалении из соединения серы (или кислорода) с образованием ZnS (или ZnO) образуется олефин; б) цинковая пыль как катализатор может оказать дегидрирующее воздействие. Более вероятна первая возможность — образование олефина. Такое изменение состава смолы свидетельствует также о наличии в смоле гетеросоединений с прямыми углеродными скелетами. Максимальная длина углеродной цепи *n*-алканов достигает 21 углеродного атома.

Выводы

Смола полукоксования чаганского сланца характеризуется большим количеством в ней серусодержащих соединений и ароматических углеводородов и меньшим — алифатических углеводородов.

Образовавшиеся при гидрогенизации цепи парафинов короче чем в смоле полукоксования. В гидрогенизатах встречаются также алифатические структуры с разветвленной цепью. Из ароматических соединений в основном образуются соединения моноциклические ароматические и инданового типа; нафталина и его дериватов образуется меньше.

ЛИТЕРАТУРА

1. Уров К., Нечаев И., Янус А. О влиянии концентрированных кислот на состав и свойства керогена (на примере кукурсита). — Изв. АН ЭССР, Хим., 1979, т. 28, № 2, с. 55—70.
2. Уров К., Клесмент И., Риккен Ю., Мяги Э. Об органическом веществе горячего сланца кашпирского месторождения. — Хим. тверд. топ., 1976, № 2, с. 63—69.
3. Уров К., Высоцкая В., Клесмент И. Характеристика органического вещества нерабочих пластов Кашпирского сланцевого месторождения. — Изв. АН ЭССР, Хим., 1979, т. 28, № 1, с. 1—6.
4. Ряндур А., Уров К., Клесмент И., Эйзен О. Состав смолы, образующейся при производстве термобитума из сланца-кукурсита. — Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 1976, т. 25, № 1, с. 10—15.
5. Корчагина Ю. И., Четверикова О. П. Колбовый метод определения галогенов и серы. — В кн.: Методы исследования рассеянного органического вещества осадочных пород. М., 1976, с. 104—121.
6. Клесмент И., Кивиряхк С. Использование хроматографии в сухой колонке для исследования состава жидких продуктов переработки твердого топлива. — Тез. докл. III всесоюз. конф. по анал. хим., Минск, 1979, ч. 2, с. 343—344.
7. Вигдергауз М. С. Анализ углеводородных составляющих нефти. — В кн.: Газовая хроматография как метод исследования нефти. М., 1973, с. 181—198.
8. Березкин В. Г. Определение углеродного скелета органических соединений. — В кн.: Химические методы в газовой хроматографии. М., 1980, с. 119—136.
9. Валента З. Перегонка с цинковой пылью. — В кн.: Установление структуры органических соединений физическими и химическими методами. М., 1967, ч. 2, с. 221—231.

Saima SALUSTE, I. KLESMENT

**TSAGANSKI LEIUKOHA PÖLEVKIVI LABORATOORSEL UTMISEL
TOODETUD ÕLI ANALÜÜS**

On esitatud elemendianalüüsi, infrapunase spektroskoopia ja gaasikromatograafia abil saadud andmed kuivas kolonnis silikogeelil L lahutatud õli grupi- ja individuaalkoostise kohta. Väävliühendite süsinikskeleti määramisel kasutati hüdrogeenimist mikroreaktor-gaasikromatograafias. Õli iseloomustab suur aromaatsete süsivesinike ja väävliühendite sisaldus.

Saima SALUSTE, I. KLESMENT

**ANALYSIS OF THE OIL PRODUCED BY LABORATORY SEMI-COKING
OF THE TSHAGANSK OIL SHALE**

The data obtained by elemental analysis, IR-spectroscopy, and gas chromatography characterize group and individual composition of oil separated by dry column chromatography on Silica gel L. Hydrogenation in a microreactor-gas chromatograph is used to determine the carbon skeleton of sulphur compounds. A high concentration of aromatic hydrocarbons and sulphur compounds (9.3% sulphur) is characteristic of this oil.

The aliphatic hydrocarbons of the discussed oil are represented by a homologous series of *n*-alkanes and *n*-alkenes containing up to 28 carbon atoms in the molecule. Monocyclic aromatic hydrocarbons have a high concentration in the low-boiling part of oil, the main ingredients forming short side chains. Polycyclic aromatics contain naphthalene, methylnaphthalenes and acenaphthene.

The concentration of neutral oxygen compounds is 40%, and that of phenols — 6.6%. Phenols are represented by monocyclic and monohydroxy derivatives.