

Сайма САЛУСТЕ, И. КЛЕСМЕНТ, И. БЛЯХИНА

## ИССЛЕДОВАНИЕ ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ СЫСОЛЬСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ КОМИ АССР

### 4. РЕКТИФИКАЦИЯ СМОЛЫ ПОЛУКОКСОВАНИЯ

В предыдущих сообщениях были представлены общая характеристика сысольских сланцев [1] и данные исследования группового и индивидуального состава смолы полукоксования, полученной на опытном генераторе Института сланцев (г. Кохтла-Ярве) методами тонкослойной хроматографии (ТСХ), сухой хроматографической колонки и газохроматографического анализа [2]. В настоящей работе приводятся данные ректификации генераторной смолы и характеристика полученных фракций.

В Институте химии АН ЭССР была сконструирована и изготовлена вакуумная ректификационная колонка с внутренним диаметром 28 мм, снабженная щеточным ротором длиной 440 мм, диаметром 22 мм и с 640 усиками [3]. Колонка изготовлена из стекла и фторопласта-4. Максимальная рабочая температура колонки 170 °С, скорость вращения ротора 2400 об/мин, эффективность колонки 22 ТТ (определяли со смесью этилбензол—м-ксилол при остаточном давлении 100 мм рт. ст., скорость испарения в кубе 50 мл/ч). Характеристика исходной смолы: показатель преломления — 1,563, удельный вес 1,011, молекулярная масса 309 и содержание серы 4,6%.

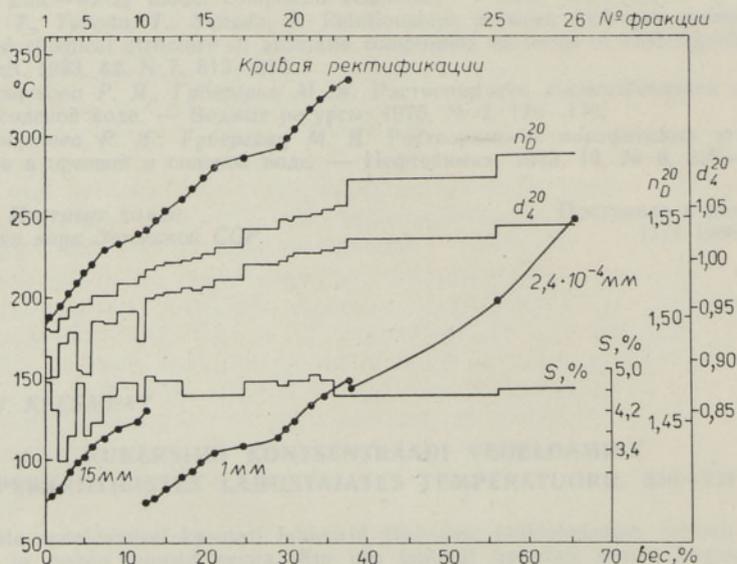


Рис. 1. Кривые ректификации и характеристических показателей фракций. Давление — в мм рт. ст.

Ректификацию смолы проводили в три этапа. На первом этапе остаточное давление при неглубоком вакууме водоструйного насоса составляло 15—19 мм рт. ст., флегмовое число 25. Получили 10 фракций с общим выходом 12,3% от исходной смолы с температурой кипения 183—245° при атмосферном давлении (см. рис. 1).

Второй этап: остаток дистилляции ректифицировали в вакууме ротационного насоса при 1 мм рт. ст., флегмовое число 25. Получили 14 фракций (№ 11—24 на рис. 1) с общим выходом 25,4% от исходной смолы, температура кипения до 336° при атмосферном давлении.

Третий этап: перегонка остатка ректификации высоковакуумным насосом UNIT 35 (Чехословакия) при глубоком вакууме ( $2,4 \cdot 10^{-4}$  мм рт. ст.) без применения ректификационной колонки. Были получены две фракции: № 25 и 26 с выходом 18,5 и 9,6% соответственно от исходной смолы. В группе алифатических соединений 25-й фракции идентифицированы *n*-парафины C<sub>23</sub>—C<sub>28</sub>. По их температурам кипения можно приблизительно определить пределы кипения фракции при атмосферном давлении — 382—457°. Общее количество перегнанной смолы составило 65,8%. Пределы кипения фракций в пересчете на атмосферное давление [4] и другие характеристики представлены на рис. 1.

Все фракции анализировали газохроматографически на аппарате «Хром-41». Все они имеют сложный состав, даже самые низкокипящие разделяются на отдельные компоненты не полностью. Если в большинстве сланцевых смол полукоксования главными компонентами являются *n*-углеводороды, то в данной смоле их доля небольшая. Начиная с 10-й фракции, кипящей при 245°, основное количество вещества в применяемых условиях не разделяется. Поэтому на хроматограммах появляется «горб», на котором торчат пики, принадлежащие отдельным компонентам. Фракции, кипящие выше 300° (№ 18—26), разделению на компоненты не поддаются, отчего на хроматограммах виден только «горб».

Методом ТСХ был определен групповой состав некоторых фракций ректификации. С повышением температуры кипения фракций содержание алифатических и ароматических соединений в смоле уменьшается, содержание гетероатомных соединений увеличивается (табл. 1). Для

Таблица 1

Групповой состав ректифицированных фракций генераторной смолы по данным тонкослойной хроматографии, вес. %

Номер группы ТСХ	Группы соединений	Номер фракции *			
		9	15	25	26
1	Алифатические углеводороды	18,0	17,8	12,7	10,4
2	Моноциклические ароматические углеводороды	16,1	8,1	5,1	4,0
3	Полициклические ароматические углеводороды	20,7	2,3	9,2	6,0
4		3,9	30,0	29,8	23,4
5	Гетероатомные соединения	1,7	22,3	43,2 **	7,5
6		39,6	19,5		48,7

\* Температуры кипения фракций см. на рис. 1.

\*\* Анализ 5-й и 6-й групп проведен вместе (здесь и в табл. 2).

Элементный состав групп соединений, выделенных методом тонкослойной хроматографии из ректифицированных фракций генераторной смолы

Номер группы ТСХ *	Номер фракции															
	9				15				25				26			
	C	H	N	O+S	C	H	N	O+S	C	H	N	O+S	C	H	N	O+S
1	85,6	13,0	0,0	1,4	85,7	13,0	0,0	1,3	86,7	13,3	0,0	0,0	84,5	13,7	0,0	1,8
2	79,2	9,7	0,0	11,1	82,1	11,0	0,0	6,9	83,8	12,2	0,0	4,0	81,8	11,8	0,0	6,4
3	78,7	7,5	0,0	13,8	80,7	8,5	0,8	10,0	80,8	9,8	0,0	9,4	81,1	10,4	0,0	8,5
4	78,7	7,6	0,0	13,7	78,6	9,6	1,7	10,1	81,9	8,3	0,7	9,1	81,1	8,1	0,0	10,8
5	—	—	—	—	76,6	8,5	2,0	12,9	79,4	8,6	1,8	10,2	76,8	9,5	1,2	12,5
6	77,3	9,4	1,7	11,6	—	—	—	—	—	—	—	—	78,9	8,8	1,7	10,6

\* Названия групп ТСХ см. в табл. 1.

элементного состава групп (табл. 2), выделенных из некоторых ректифицированных фракций, характерно то, что уже группы моноциклических ароматических соединений содержат много (4—11%) гетероэлементов, по-видимому, серы. Это согласуется с нашими прежними опытами [5], когда адсорбционной хроматографией на силикагеле диалкилсульфиды и алкилбензолы тоже не разделялись. Азот присутствует только в самых полярных фракциях. Содержание серы во всех ректифицированных фракциях близкое (рис. 1). Это также относится к другим гетероэлементам. Увеличение содержания гетероатомных соединений с повышением температуры кипения объясняется тем, что высококипящие фракции имеют более высокую молекулярную массу.

Определение группового состава смолы и ее отдельных фракций методом адсорбционной хроматографии довольно трудоемкая работа, даже если использовать препаративную ТСХ. Известно, что при анализе методом газовой хроматографии компоненты разделяются в зависимости от их температуры кипения и полярности (групповой принадлежности). Следовательно, при анализе узкокипящих фракций на полярной фазе следует ожидать выхода компонентов из газохроматографической колонки по группам: вначале углеводороды, потом гетероатомные соединения. Для проверки этого предположения провели газохроматографический анализ групп 9-й фракции (табл. 1). На хроматограммах (рис. 2) видно, что алифатические, моно- и полициклические ароматические углеводороды довольно хорошо разделяются в полярной колонке, а гетероатомные соединения от этих групп разделяются не полностью. Причина нам пока не ясна, но можно предположить, что это связано с наличием во фракции большого количества гетероатомных соединений разного типа. Так, присутствующие одновременно кислород-, азот- и серусодержащие соединения имеют различные функциональные группы. Силикагель, применяемый в адсорбционной хроматографии, много полярнее, чем жидкие фазы, используемые в газовой хроматографии, поэтому на нем разделение смолы по полярным группам происходит, а в газохроматографической колонке нет.

Результаты проведенных опытов показывают, что методом газовой хроматографии определить групповой состав узкокипящих фракций невозможно.

ИК-спектры ректифицированных фракций (табл. 1) и выделенных из них групп подтверждают сложный состав смолы, хотя и с преобладанием алифатических структур (1380, 2930, 2960  $\text{см}^{-1}$ ), свойственных

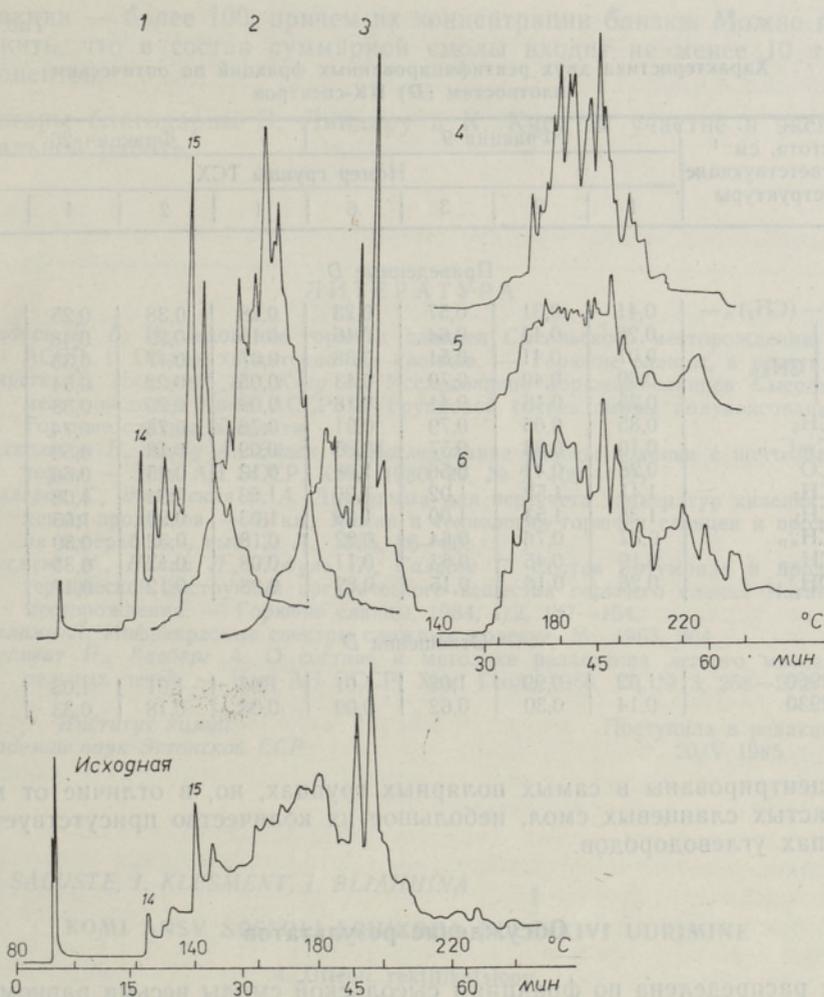


Рис. 2. Хроматограммы групп (1—6) соединений, полученных из 9-й ректифицированной фракции генераторной смолы (см. табл. 1) методом тонкослойной хроматографии. Колонка: 3,6 м,  $\varnothing$  3 мм, 4% полиэтиленгликоля 20 М на хроматоне N-AW-HMDS (0,125—0,160 мм), повышение температуры в колонке 2°/мин. Пики 14 и 15 соответствуют числу атомов углерода в молекуле *n*-алкана.

всем сланцевым смолам. Во всех фракциях и группах присутствуют длинные углеводородные цепи ( $720\text{ см}^{-1}$ ). Оптические плотности отдельных полос поглощения ИК-спектров групп, выделенных ТСХ из 9-й и 26-й фракций (табл. 3), являются «приведенными» значениями, т. е. представленными в виде отношения высоты данной полосы к высоте полосы  $-\text{CH}-$  при  $1460\text{ см}^{-1}$  [6]. Оптические плотности при  $720$  и  $2960\text{ см}^{-1}$  показывают, что в полярных фракциях с увеличением температуры кипения постепенно уменьшается количество длинных углеводородных цепей. С повышением температуры кипения фракций, а также с увеличением полярности групп количество ароматических структур ( $745\text{—}880$ ,  $1600$ ,  $3020$ ,  $3050\text{ см}^{-1}$ ) увеличивается, хотя в некоторых сильнополярных группах наблюдается их уменьшение. Количество метильных радикалов во всех группах близкое. Как и следовало ожидать, карбонильные и гидроксильные соединения ( $1700$ ,  $3400\text{ см}^{-1}$ )

Характеристика двух ректифицированных фракций по оптическим плотностям (*D*) ИК-спектров

Частота, см <sup>-1</sup> и соответствующие ей структуры	Фракция 9				Фракция 26			
	Номер группы ТСХ							
	1	2	3	6	1	2	4	6
Приведенные <i>D</i>								
720 —(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> —	0,41	0,31	0,57	0,23	0,28	0,38	0,25	0,16
745	0,26	0,43	0,64	0,46	0,15	0,29	0,48	0,28
770	0,07	0,41	0,51	0,38	0,07	0,17	0,33	0,21
815 } CH <sub>ар</sub>	0,09	0,40	0,70	0,43	0,05	0,22	0,54	0,33
880	0,25	0,16	0,41	0,18	0,09	0,20	0,38	0,23
1380 CH <sub>3</sub>	0,85	0,66	0,79	0,91	0,76	0,73	0,74	0,87
1600 C=C <sub>ар</sub>	0,10	0,38	0,57	0,85	0,09	0,18	0,50	0,76
1700 CO	0,28	0,41	0,56	1,08	0,13	0,45	0,50	0,97
2930 CH <sub>2</sub>	1,41	1,52	1,02	1,20	1,03	0,94	1,08	0,92
2960 CH <sub>3</sub>	1,38	1,53	1,00	1,20	1,03	0,93	1,05	0,87
3020 CH <sub>ар</sub>	0,37	0,76	0,64	0,22	0,18	0,32	0,39	0,21
3050 CH <sub>ар</sub>	0,19	0,45	0,63	0,11	0,08	0,17	0,35	0,15
3400 OH	0,26	0,16	0,15	0,89	0,08	0,12	0,17	0,57
Отношения <i>D</i>								
2930/2960	1,02	0,99	1,02	1,01	1,00	1,01	1,03	1,06
3050/2930	0,14	0,30	0,62	0,09	0,08	0,18	0,33	0,16

сконцентрированы в самых полярных группах, но, в отличие от мало-сернистых сланцевых смол, небольшое их количество присутствует и в группах углеводов.

### Обсуждение результатов

Сера распределена по фракциям сырьевой смолы весьма равномерно. В смоле полукоксования кукурсита содержание серы максимально во фракции, кипящей при 180°, а по мере повышения температуры кипения фракций ее содержание убывает. Состав низко- и высококипящих фракций резко различается, так как в кукурситовой смоле мало *n*-углеводородов > C<sub>17</sub>, но много высококипящих алкилрезорцинов. Особенности состава обусловлены тем, что ректификация кукурситовой смолы при 280—300° протекает с образованием гетероазетропов [7]. В сырьевой смоле с повышением температуры кипения фракций их удельный вес и показатель преломления монотонно повышаются (см. рис. 1) и резких различий между низко- и высококипящими фракциями нет.

В смоле, полученной на опытном генераторе, отсутствуют низкокипящие фракции, которых в смоле лабораторного полукоксования довольно много. Это является результатом генераторного процесса — легкие фракции теряются с обратным газом.

Данные хроматографического и спектрального анализов подтверждают, что низко- и высококипящие фракции содержат группы, которые имеют похожие углеводородные скелеты и функциональные группы. Этим смола сырьевых сланцев существенно отличается от малосернистых смол полукоксования. При анализе следует учитывать также мешающее действие сернистых соединений, так как алифатические сульфиды и алкилбензолы адсорбционной хроматографией не разделяются. Смола имеет сложный состав: группы содержат более 20 компонентов,

а фракции — более 100, причем их концентрации близки. Можно предположить, что в состав суммарной смолы входит не менее 10 тысяч компонентов.

Авторы благодарны Э. Линдари и К. Кягу за участие в экспериментальной работе.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Бондарь Е. Б. Исследование горючих сланцев Сысольского месторождения Коми АССР. 1. Общая характеристика сланцев. — Горючие сланцы, в печати.
2. Салусте С., Клесмент И., Кягу К. Исследование горючих сланцев Сысольского месторождения Коми АССР. 3. Групповой состав смолы полукоксования. — Горючие сланцы, в печати.
3. Михельсон В., Кыбу А., Эйзен О. Исследование работы колонки с щеточным ротором. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1980, 29, № 2, 109—112.
4. Коллеров К., Житенская В. А. Диаграмма для пересчета температур кипения сланцевых продуктов. — В кн.: Химия и технология горючих сланцев и продуктов их переработки, вып. 3. Л., 1955, 86—89.
5. Клесмент И., Нанпа Л., Побуль Л., Салусте С. Состав битумоида и продуктов термической деструкции органического вещества горючего сланца Чаганского месторождения. — Горючие сланцы, 1984, 1/2, 147—154.
6. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М., 1963, 204.
7. Клесмент И., Касберг А. О составе и методике разделения легкого масла туннельных печей. — Изв. АН ЭССР. Хим. Геол., 1968, 17, № 3, 258—272.

Институт химии  
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию  
20/V 1985

Saima SALUSTE, I. KLESMENT, I. BLJAHHINA

#### KOMI ANSV SÖSSOLI LEIUKONA PÖLEVKIVI UURIMINE

##### 4. Utteõli rektifikatsioon

Katsegeneraatoriõli, mis sisaldab 2% kuni 200° C keevaid fraktsioone, rektifitseeriti roortkolonnis (22 TT), jääk destilleeriti 24·10<sup>-4</sup> mm Hg juures. Destillaadi saagis oli 66%, keemistemperatuur kuni 460° C atmosfääri rõhul. Fraktsioonides oli kuni 5% väävli. Keemistemperatuuri tõusuga suurenes S, O ja N sisaldus fraktsioonides ühtlaselt. Rühma- ja individuaalkoostise määramisel kasutati kromatograafilisi meetodeid ja IR-spektroskoopiat.

Saima SALUSTE, I. KLESMENT, I. BLYAKHINA

#### INVESTIGATION OF SYSSOLA OIL SHALE FROM KOMI ASSR

##### 4. Rectification of semicoking oil

Semicoking oil from a pilot generator containing 2% of fractions boiling at up to 200° C was subjected to rectification on a rotary column (22 theoretical plates), and the residue was distilled at 24·10<sup>-4</sup> mm Hg. The distillate yield amounted to 66% (up to 460° C at atmospheric pressure), with the sulphur content averaging 5%. The group and individual composition of the fractions was analysed by chromatographic methods and IR-spectroscopy. With increasing boiling temperature the concentration of S-, O- and N-containing compounds in the fractions steadily increased.