

И. КЛЕСМЕНТ, ЮТА РИККЕН, О. ЭЙЗЕН, Ю. ХАМАРНЕХ

СОСТАВ СМОЛЫ ГОРЮЧЕГО СЛАНЦА ИОРДАНИИ

Сланцы — низкосортное, многозольное топливо, залежи которых можно встретить почти во всех странах мира. Состав их органической и минеральной части разнообразен. Изучив состав смолы, получаемой при полукоксовании сланца, получим данные для ее практического использования, а также информацию о структуре и условиях генезиса керогена.

Минеральная часть сланцев Иордании характеризуется высоким содержанием карбонатов, а органическая — высоким содержанием серы. В СССР в таком количестве серу содержат сланцы Общего Сырта и Кашпира. Данные о составе сланцев Общего Сырта и Иордании, а также результаты настоящей работы приведены в табл. 1.

Таблица 1

Сравнительная характеристика сланцев
 Иордании и Общего Сырта

Показатель	Сланец Иордании	Сланец Общего Сырта [6]
Содержание органического вещества в сланце, %	24,3	35—48
Элементарный состав органического вещества, %		
C	75,4	62,9
H	10,0	8,1
S	7,0	7,3
N	} 7,6	1,2
O		20,5
Выход продуктов при полукоксовании из органического вещества, %		
смола	54,7	27,20
подсмольная вода	5,8	13,20
газ + потери	18,3	20,0
Групповой состав смолы, %		
парафины	17,7	4,0
олефины	13,1	
ароматические и сероорганические соединения	56,1	47,2
кислородные соединения	13,1	37,0
Удельный вес смолы	0,936	1,0
Элементарный состав смолы, %		
C	78,55	74,50
H	9,74	8,80
S	8,5	11,8
N	} 3,2	0,6
O		8,0

Полукоксование ниже 0,2 мм измельченного сланца проводилось в лабораторной установке, которая уже раньше использовалась в этих целях [1]. Сланец в количестве 1,2 кг находился в аппарате в виде тонкого слоя, что обеспечивало его равномерный подогрев и быстрое эвакуирование летучих продуктов. График повышения температуры был близок к стандартному режиму, используемому при опытах в алюминиевой реторте Фишера. Интенсивное разложение керогена проходило при температуре 300—450° С, нагрев выключался при 550°. Швельгаз и полученная смола имели сильный запах сероводорода; иорданская сланцевая смола по сравнению с эстонской была светлее и вязкость ее выше.

Таблица 2

Характеристика фракций иорданской сланцевой смолы

Показатель	Фракции				
	1	2	3	4	5
Выход, вес. %	4,2	11,9	26,8	23,0	24,8
Т. кип., °С при атмосферном давлении	до 100	100—200	200—300	300—391	391—445
Удельный вес	0,750	0,851	0,915	0,962	0,974
Показатель преломления	1,4300	1,4600	1,5020	1,5262	1,5472
Содержание серы, %	3,88	9,5	9,5	8,5	6,2
Содержание кислорода, %	0,66	0,88	1,26	1,46	1,66

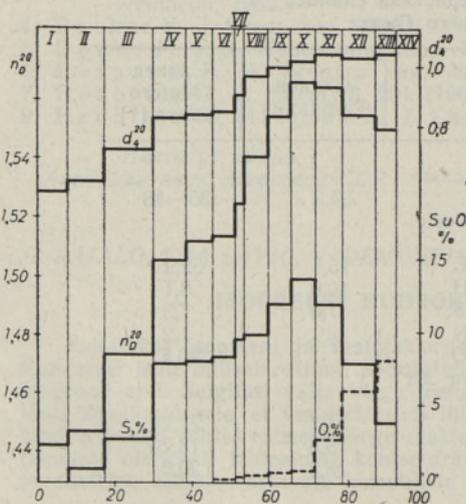


Рис. 1. Выход хроматографических фракций при разделении иорданской смолы в колонке на окиси алюминия и физико-химические показатели полученных фракций.

Смола разгонялась в вакууме из колбы Клайзена на фракции, некоторые показатели которых приводятся в табл. 2. Выход фракций довольно высок, остаток в колбе 8,9% от загрузки. Смолу характеризует высокое содержание серы, низкое — кислорода и низкий удельный вес, что указывает на наличие большого количества алифатических углеводородов.

Для определения группового состава смолы было проведено ее хроматографирование в колонке на 15-кратном количестве окиси алюминия. Элюентами служили: петролейный эфир, бензол, ацетон, этиловый спирт и их смеси. Выходы полученных хроматографических фракций и их характерные показатели представлены на рис. 1. В смоле обнаружено довольно много парафинов и олефинов (I—III фракции). Сернистые и ароматические соединения в применяемых условиях хроматографирования не разделились, возможно, что количество последних небольшое.

Сернистые соединения представлены двумя группами. Первая имеет

Рис. 2. Хроматограммы исходной смолы и выделенных из нее групп:

I — исходная смола; II — фракция парафинов и олефинов, номера пиков на хроматограмме означают количество углеродных атомов в соединении; III — фракция сернистых соединений тиофенового и тиофанового характера; IV — фракция сернистых соединений полициклического характера; V — фракция кислородных соединений.

Условия хроматографирования: колонка диаметром 6/4 мм, длиной 6 м, 5% апиезона L на хромосорбе G, расход водорода 75—40 мл/мин.

относительно низкий удельный вес и показатель преломления, а вторая — высокосернистая группа — более высокие показатели. В последних хроматографических фракциях серу заменяет кислород.

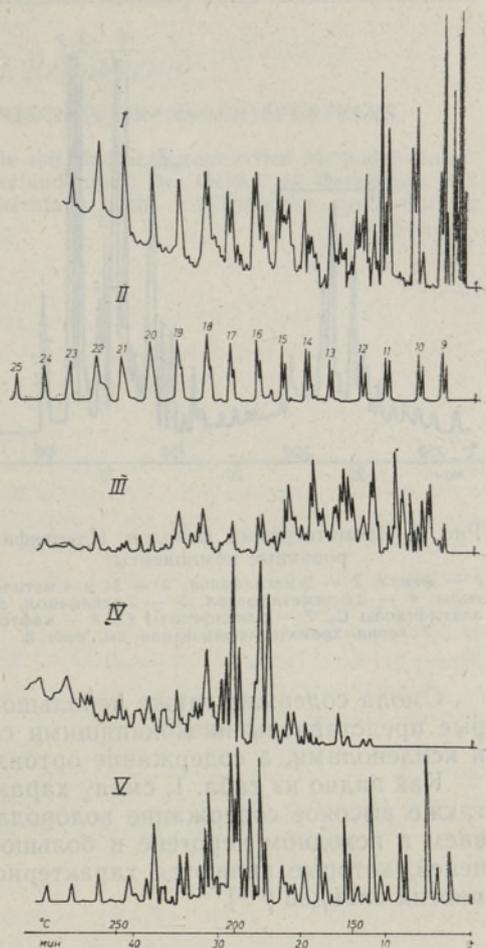
В дальнейшем каждая выделенная группа изучалась газохроматографически. Использовалась неполярная апиезоновая колонка, в которой соединения разделяются в основном по температуре кипения. Для анализа ширококипящих фракций температура колонки программировалась [2]. Хроматограммы исходной смолы и выделенных из нее групп, а также условия хроматографирования приводятся на рис. 2.

На хроматограмме исходной смолы видно множество пиков, выходящих из хроматографа по группам, которые имеют равные расстояния и разное число компонентов.

На хроматограмме парафинов и олефинов (фракции I—III) пики образуют два ряда: первый принадлежит нормальным олефинам, а второй — нормальным парафинам. В каждой паре компоненты имеют одинаковое количество углеродных атомов. В применяемых условиях хроматографирования пики обоих рядов в конце хроматограммы совпадают. Количество олефинов немного меньше, чем парафинов. Присутствуют нормальные соединения C_7 — C_{26} .

На следующей хроматограмме представлены пики относительно слабоадсорбируемых сернистых соединений (IV—VII фракции). Здесь соединения также выходят по группам, компоненты каждой следующей группы имеют на один углеродный атом больше. В данном случае мы не можем установить, принадлежат соединения к гомологическим рядам (наличие прямолинейных цепей) или к разным структурным изомерам. Такие группы, которые имеют многочисленные пики могут образовывать и алкилароматические соединения с близкими сорбционными свойствами [3]. По физико-химическим показателям соединения фракций IV—VII имеют структуру тиофена и тиофана. Большинство из них относительно низкокипящие и составляют они первую часть пиков хроматограммы исходной смолы.

Высокосернистая часть смолы (VIII—XI фракции) содержит несколько компонентов, имеющих высокую концентрацию. Соединения



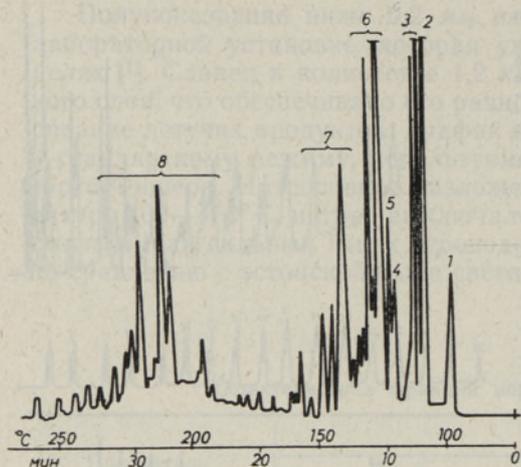


Рис. 3. Хроматограмма фенолов. Идентифицированные компоненты:

1 — фенол, 2 — 2-метилфенол, 3 — 3- и 4-метилфенолы, 4 — 2,6-диметилфенол, 5 — 2-этилфенол, 6 — алкилфенолы C_8 , 7 — алкилфенолы C_9 , 8 — нафтолы.
Условия хроматографирования см. рис. 2.

этой группы, по данным адсорбционной и газовой хроматографии, высококипящие, имеют полициклическую ароматическую структуру и содержат в молекуле более одного атома серы.

Последняя — сильноадсорбируемая группа, т. е. кислородные соединения (фракции XII—XIV) содержат еще довольно много сернистых соединений. В начале на их хроматограмме, как и на хроматограмме парафинов и олефинов, видны парные пики. По данным ранее проведенных исследований [4], эти соединения являются нормальными кетонами; вторые пики представляют собой гомологический ряд нормальных 2-кетонов, остальные *n*-изомеры присутствуют в первых пиках.

Смола содержит также небольшое количество (1,2%) фенолов, которые представлены низкокипящими соединениями: фенолом, крезолами и ксиленолами, а содержание ортоизомеров низкое (рис. 3).

Как видно из табл. 1, смолу характеризует, кроме высокосернистости, также высокое содержание водорода. Последнее обусловлено присутствием в исходном керогене в большом количестве длинных углеродных цепей, которые являются характерной составляющей частью керогенов многих сланцев [5, 6].

ЛИТЕРАТУРА

- Эйзен О. Г., Риккен Ю. Т., Изв. АН ЭССР, Физ. Матем., 16, 108 (1967).
Клесмент И. Р., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 17, 285 (1968).
Клесмент И. Р., Вахессаар В. А., Эйзен О. Г., Химия твердого топлива (в печати).
Касберг А. Ф., Клесмент И. Р., Химия твердого топлива, № 1, 107 (1969).
Клесмент И. Р., Касберг А. Ф., Салусте С. Я., Эйзен О. Г., Фомина А. С., Химия твердого топлива, № 2, 67 (1969).
Добрянский А. Ф., Горючие сланцы СССР, Л., 1947.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
13/III 1970

I. KLESMENT, JUTA RIKKEN, O. EISEN, J. HAMARNEH

JORDAANIA PÖLEVKIVIOLI KEEMILINE KOOSTIS

Laboratooriumis saadud õli kromatograafiline analüüs näitas, et õli sisaldab üle 50% väävlühendeid. Kõrge on ka sirme ahelaga parafiinide ja olefiinide sisaldus. *n*-alküülketoone esineb vähesel hulgal.

I. KLESMENT, JUTA RIKKEN, O. EISEN, J. HAMARNEHH

ZUSAMMENSETZUNG DES JORDANISCHEN BRENNSCHIEFERTEERS

Im Laboratorium angefertigtes Teer wurde mit chromatographischen Methoden untersucht. Der Teer enthält über 50% Schwefelverbindungen. Der Gehalt an Paraffinen und Olefinen mit gerader Kohlenstoffkette ist gleichfalls hoch. *n*-Alkylketone sind nur in geringer Menge vorhanden.