EESTI NSV TEADUSTE AKADEEMIA TOIMETISED. 23. KÖIDE
KEEMIA * GEOLOOGIA. 1974, NR. 4

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ЭСТОНСКОЙ ССР. ТОМ 23
ХИМИЯ * ГЕОЛОГИЯ. 1974, № 4

https://doi.org/10.3176/chem.geol.1974.4.05

УДК 665.452.2(575.1).002.61

К. УРОВ, И. КЛЕСМЕНТ, О. ЭЙЗЕН

ХАРАКТЕРИСТИКА СМОЛЫ ПОЛУКОКСОВАНИЯ ГОРЮЧЕГО СЛАНЦА МЕСТОРОЖДЕНИЯ САНГРУНТАУ УЗБЕКСКОЙ ССР

Объектом настоящего исследования служила смола, полученная полукоксованием горючего сланца месторождения Сангрунтау Туренского сланцевого бассейна Узбекской ССР в опытном генераторе Сланцеперерабатывающего комбината им. В. И. Ленина в Кохтла-Ярве. Характеристика исходного сланца: влага аналитическая — 8,6%; зола — 74,8, углекислота карбонатов — 1,3, сера общая — 4,6, условная органическая масса — 23,9, выход смолы полукоксования в алюминиевой реторте — 3,3% на сухое вещество.

Смола сангрунтауского сланца представляет собой темно-бурую вязкую жидкость с характерным запахом.

Общая характеристика смолы:

Плотность ϱ_{20}^{20}	0,9880
Фракционный состав (по данным вакуумной разгонки в пересчете [1] на атмосферное давление), % (объемн.):	
выкипает до 200° С	4
„ „ 250° С	17
„ „ 300° С	36
„ „ 350° С	46
„ „ 400° С	54
Вязкость условная при 80° С, *град*	1,37
Зольность, %	0,03
Температура вспышки в открытом тигле, °С	89
Элементный состав, %:	
углерод	79,7
водород	9,1
сера	7,5
кислород+азот (по разности)	3,7

Для анализа смола была разделена методом тонкослойной хроматографии на группы соединений, состав которых характеризовался затем газохроматографически [2]. Поскольку неперегоняющаяся часть смол не поддается газохроматографическому анализу, из суммарной обезвоженной смолы при остаточном давлении 20 *мм рт. ст.* отгоняли выкипающую до 280° (423° при 760 *мм рт. ст.*) фракцию, составляющую 65% (по объему) исходной смолы. Некоторые показатели дистиллятной фракции: плотность ϱ_{20}^{20} — 0,9561, показатель преломления n_D^{20} — 1,5284, содержание углерода — 82,3%, водорода — 10,5%, серы — 5,9%. Хроматограмма суммарного дистиллята представлена на рис. 1 (анализ проводили на «Хром-3» в условиях программирования температуры). Кроме пиков

н-парафинов на хроматограмме имеется еще множество пиков, принадлежащих, вероятно, сернистым соединениям. Большой пик, соответствующий *н*-додекану, обусловлен, как показали более детальные исследования, несколькими соединениями.

Групповой состав смолы сангрунтауского сланца по данным обесфеноливания дистиллятной фракции и ее последующего тонкослойного хроматографирования на силикагеле (элюент — петролейный эфир) следующий (вес.%):

насыщенные углеводороды	11
непредельные углеводороды	6
ароматические углеводороды и сернистые соединения	46
нейтральные кислородные соединения	31
соединения с кислотными функциями	6

В дистиллятную фракцию перешло около половины серы исходной смолы. В примененных условиях тонкослойного хроматографирования сернистые соединения хорошо отделяются от алифатических углеводородов, но недостаточно четко от других групп соединений, концентрируясь в основном во фракциях ароматических углеводородов (6,6—7,1% S) и особенно в промежуточной фракции (9,1% S), отобранной между концентратами полициклических ароматических углеводородов и кислородных соединений. За неимением эталонных веществ сернистые соединения подробнее не исследовались.

Газохроматографический анализ тонкослойных фракций смолы сангрунтауского сланца позволил выявить ряд интересных особенностей состава этой смолы.

Алифатические углеводороды. На рис. 2 представлены хроматограммы концентрата неароматических углеводородов исследуемой смолы.

Указанная фракция состоит преимущественно из соединений нормального строения — циклические и *изо*-структуры играют подчиненную роль. Из хроматограмм явствует, что в смоле содержатся *н*-парафины, насчитывающие в молекуле до 26 атомов углерода, при этом преобладают углеводороды C_{12}—C_{18}. Однако низкое содержание легких алифатических углеводородов обусловлено, по всей вероятности, не столько природой сланца, сколько технологическим режимом получения смолы (в генераторах). В отличие от смолы, полученной из сланца-кукерсита [3], в исследуемой смоле концентрация *н*-парафинов C_{17} и C_{18} значительно выше.

По сравнению со смолой полукоксования сланцев Усть-Каменогорского [3], Байсунского [3] и Болтышского [4] месторождений, а также кукерсита [3] и горючего сланца Иордании [5] в исследуемой смоле содержится намного меньше непредельных углеводородов нормального строения, хотя среди них и здесь преобладают 1-олефины. В настоящее время нет еще ясности в том, каким образом структура органической массы топлива влияет на соотношение образующихся при термолизе парафинов и олефинов. Высказано лишь мнение, что из более молодых и богатых кислородом топлив образуется больше олефинов [6]. Высокая сернистость, наоборот, очевидно, не способствует образованию олефинов при термическом разложении топлива.

Своеобразен и состав олефинов. Если в смоле полукоксования кукерсита в области C_{12}—C_{18} преобладают гомологи с четным числом атомов углерода, то в случае *н*-1-олефинов смолы сангрунтауского сланца их концентрация в области C_{10}—C_{13} заметно не меняется, а затем начинает уменьшаться.

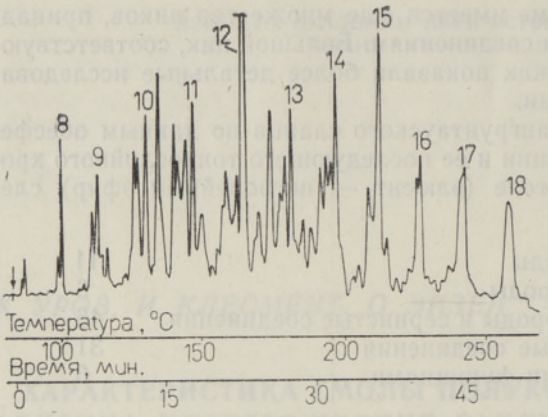

Рис. 1. Хроматограмма выкипающей до 423°С (760 *мм рт. ст.*) части смолы полукоксования сланца месторождения Сангрунтау. Цифры — число атомов углерода в *н*-алканах.

Условия хроматографирования: длина колонки 3,6 *м*, внутренний диаметр 3 *мм*, 5% апиезона *L* на хромосорбе *G*, газ-носитель — гелий.

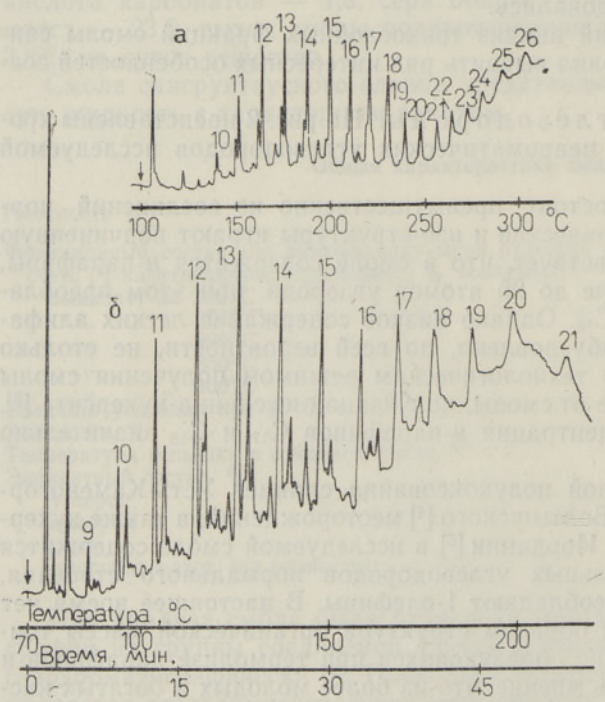

Рис. 2. Хроматограммы концентрата алифатических углеводородов смолы полукоксования сангрунтауского сланца. Цифры — число атомов углерода в *н*-алканах.

Условия хроматографирования: *а* — длина колонки 6 *м*, внутренний диаметр 4 *мм*, 5% апиезона *L* на хромосорбе *G*, *б* — длина колонки 8 *м*, внутренний диаметр 3 *мм*, 5% полиэтиленгликоля 4000 на хезасорбе; газ-носитель — гелий.

Интересная особенность исследуемой смолы — явное преобладание (в области C_{12}—C_{18}) *н*-парафинов с нечетным числом атомов углерода над парафинами с четным числом углеродных атомов. Указанное явление едва ли можно объяснить селективностью реакций термического разложения керогена. Оно свидетельствует в пользу происхождения алкан-образующих группировок в керогене из жирных кислот нормального строения C_{14}, C_{16} и C_{18}. Примечательно, что характер далеких биологических предшественников парафиновых углеводородов смолы так хорошо сохранился в условиях, в которых основная масса керогена подверглась глубоким изменениям, например осернению — процессу, в котором ведущую роль играет восстановление сульфатов [7] и который характерен не для стадии биогенеза, а ката- и диагенеза. Это еще раз указывает на стабильность парафиновых структур.

Ароматические углеводороды смолы сангрунтауского сланца содержат примерно 40% моно- и 60% полициклических соединений.

Фракция одноядерных ароматических углеводородов имеет довольно сложный состав — преобладающая часть ее состоит из соединений, имеющих в боковых группировках более 5 атомов углерода. Для относительно низкокипящей части фракции ха-

рактерно наличие моноалкилбензолов с неразветвленной боковой цепью, причем в ряду *н*-пропилбензол—*н*-гексилбензол содержание углеводорода в смоле постепенно возрастает, а затем уменьшается. До сих пор в литературе отсутствовали данные о содержании в сланцевых смолах алкилбензолов с длинными боковыми цепями; вопрос требует дальнейшего изучения.

Другая особенность моноциклических ароматических углеводородов исследуемой смолы — значительное содержание соединений с вицинальными алкильными заместителями: *о*-ксилола больше, чем *м*- и *п*-ксилолов вместе, много также 1,2,3-триметилбензола и, вероятно, 1,2,3,4-тетраметилбензола. С точки зрения термодинамики указанные изомеры не являются наиболее стабильными, и поэтому, вероятно, похожие структуры уже предсуществуют в керогене. 1,2-Диалкилцикланы могут образоваться при мономолекулярной циклизации ненасыщенных *н*-алкильных цепей, а 1,2,3- и 1,2,3,4-алкилцикланы — при бимолекулярной полимеризации (циклизации) полиненасыщенных цепей по Дильс-Альдеру, т. е. биологическими предшественниками указанных ароматических структур могут быть ненасыщенные жирные кислоты.

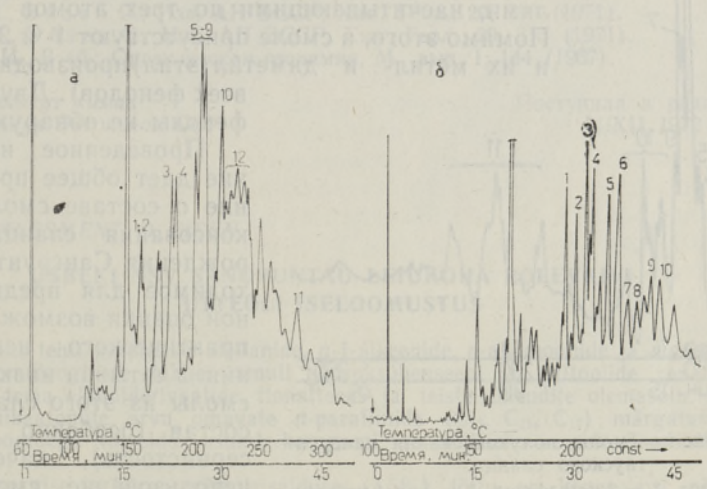

Рис. 3. Хроматограммы концентрата полициклических ароматических углеводородов смолы полукоксования сангрунтауского сланца:

1 — нафталин, *2* — тионафтен, *3* — 2-метилнафталин, *4* — 1-метилнафталин, *5* — 2,6- и 2,7-диметилнафталины, *6* — 1,3-, 1,6- и 1,7-диметилнафталины, *7* — 1,4-, 1,5- и 2,3-диметилнафталины, *8* — 1,2-диметилнафталин, *9* — 1,8-диметилнафталин, *10* — аценафтен, *11* — антрацен (фенантрен), *12* — C_3-алкилнафталины, флуорен.

Условия хроматографирования: *а* — длина колонки 6 *м*, внутренний диаметр 4 *мм*, 5% апиезона *L* на хромосорбе *G*; *б* — длина колонки 8 *м*, внутренний диаметр 3 *мм*, 5% полиэтиленгликоля 4000 на хезасорбе, газ-носитель — гелий.

Во фракции полициклических ароматических углеводородов исследуемой смолы (рис. 3) преобладают нафталин и его алкилпроизводные, аценафтен, антрацен (или фенантрен). В отличие от соответствующей части смолы полукоксования кукерсита [8, 9] здесь много тионафтена и почти полностью отсутствует дифенил. Примечательно, что в смоле сангрунтауского сланца, как и в нефтях [10], из десяти возможных изомеров диметилнафталина значительно преобладают 2,6-, 2,7-, 1,6- и 1,7- (возможно также 1,3-)-диметилнафталины. Сходство подчеркивается еще тем, что как в исследуемой смоле, так и в нефти мало этилнафталинов.

Нейтральные кислородные соединения. В наиболее прочно удерживаемой фракции смолы, где концентрируются кислородные соединения (наряду с сернистыми), был обнаружен гомологический ряд соединений, который при проверке эталонами совпал с рядом метил-*н*-алкилкетонов. Поскольку и в некоторых других сланцевых смолах обнаружен ряд *н*-алканонов-2 [2–4], можно считать вероятным наличие указанного гомологического ряда также в смоле из сангрунтауского сланца (обнаружены кетоны C_9—C_{16}). При этом, как и в случае смолы из сланца-кукерсита, с увеличением числа атомов углерода в молекуле (начиная с C_{14}) начинают преобладать соединения, в которых карбонильная группа сдвинута ближе к середине цепи.

Фенолы смолы сангрунтауского сланца (рис. 4) имеют относительно простой состав. Основную их массу (60%) составляют низкокипящие одноядерные одноатомные фенолы с алкильными заместителями, насчитывающими до трех атомов углерода. Помимо этого, в смоле присутствуют 1- и 2-нафтолы и их метил- и диметил(этил)производные (20% всех фенолов). Двухатомные фенолы не обнаружены.

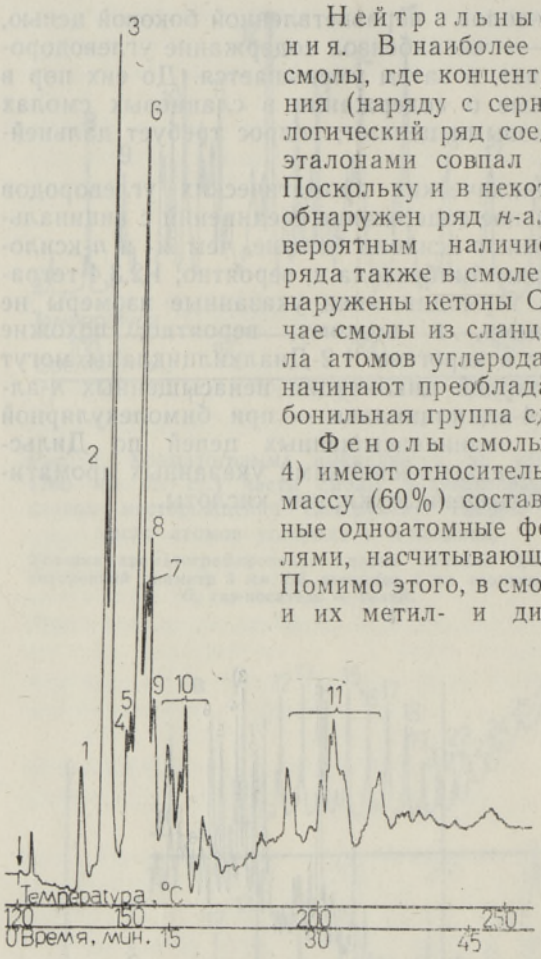

Рис. 4. Фенолы смолы полукоксования сангрунтауского сланца:

1 — оксибензол, *2* — 2-метилфенол, *3* — 3- и 4-метилфенолы, *4* — 2,6-диметилфенол, *5* — 2-этилфенол, *6* — 2,4- и 2,5-диметилфенолы, 3- и 4-этилфенолы, *7* — 3,5-диметилфенол, *8* — 2,3-диметилфенол, *9* — 3,4 диметилфенол, *10* — C_3-алкилфенолы, *11* — нафтолы.
Условия хроматографирования: длина колонки 6 *м*, внутренний диаметр 4 *мм*, 5% апиезона *L* на хромосорбе *G*; газ-носитель — гелий.

Проведенное исследование дает общее представление о составе смолы полукоксования сланца месторождения Сангрунтау, необходимое для предварительной оценки возможностей ее практического использования. Учитывая низкий выход смолы из этого сланца и ее состав (особенно высокую сернистость), качественное использование смолы сангрунтауского сланца для получения топливной продукции и как химического сырья кажется на данном этапе малоперспективным. Однако исследование органического вещества этого сланца с точки зрения установления путей генезиса горючих ископаемых может дать интересные результаты.

Выводы

1. В исследованной смоле полукоксования горючего сланца месторождения Сангрунтау установлено наличие гомолических рядов *н*-парафинов, *н*-1-олефинов, *н*-алканонов и *н*-алкилбензолов, а также фенолов ряда оксибензола и нафтолов, нафталина и его алкилпроизводных и других соединений.

2. В смоле *н*-парафины с нечетным числом атомов углерода в молекуле (C_{13}, C_{15}, C_{17}) преобладают над соседними гомологами. Это показы-

вает, что в керогене сланца сохранились фрагменты исходного биологического материала (жирных кислот).

3. Принимая во внимание низкий выход смолы из сангрунтауского сланца, а также ее высокую сернистость, практическое использование этой смолы для получения топливной продукции и в качестве химического сырья на данном этапе малоперспективно.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коллеров Д. К., Житенская В. А., Тр. Всесоюзного н.-и. ин-та по переработке сланцев, вып. 3, 86 (1955).
2. Касберг А. Ф., Клесмент И. Р., Химия твердого топлива, № 1, 107 (1969).
3. Клесмент И. Р., Касберг А. Ф., Салусте С. Я., Эйзен О. Г., Фомина А. С., Химия твердого топлива, № 2, 67 (1969).
4. Клесмент И. Р., Салусте С. Я., Эйзен О. Г., Химия твердого топлива, № 4, 137 (1971).
5. Клесмент И., Риккен Ю., Эйзен О., Хамарнех Ю., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., **19**, 317 (1970).
6. Comberiati J.O., Karr C., Childers E.E., Mapstone J.O., Estep P., J. of the Institute of Fuel, **18**, 147 (1970).
7. Смит Х., В сб.: Органическая геохимия, вып. 3, 5 (1971).
8. Лахе Л., Эйзен О., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., **20**, 199 (1971).
9. Лахе Л., Эйзен О., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., **20**, 315 (1971).
10. Мэр Б. И., В сб.: Органическая геохимия, М., вып. 1, 144 (1967).

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
14/XII 1972

K. UROV, I. KLESMENT, O. EISEN

USBEKI NSV SANGRUNTAU LEIUKOHA PÕLEVKIVI UTTEÕLI ISELOOMUSTUS

Uuritud õlis tehti kindlaks *n*-alkaanide, *n*-1-alkeenide, *n*-alkanoonide ja *mono-n*-alküülbenseenide homoloogiliste ridade, samuti hüdroksübenseeni ja naftoolide rea fenoolide, naftaleeni ja tema alküülderivaatide, tionafteeni ja teiste ühendite olemasolu. Molekulis paaritut süsinikaatomite arvu omavate *n*-parafiinide (C_{13}, C_{15}, C_{17}) märgatav ülekaal naaberhomoloogidega võrreldes osutab kerogeeni geneetilisele seosele looduslike rasvhapetega.

Madala saagise ja kõrge väävlisisalduse (7,5%) tõttu on kõnesoleva põlevkiviõli kasutamisvõimalused piiratud.

K. UROV, I. KLESMENT, O. EISEN

CHARACTERISTICS OF LOW-TEMPERATURE CARBONIZATION OIL OF THE SHALE OF UZBEK SSR SANGRUNTAU OIL SHALE DEPOSIT

The presence of homologous series of *n*-alkanes, *n*-1-alkenes, *n*-alkanones and *mono-n*-alkylbenzenes, likewise of phenols of hydroxybenzene and naphthols series, naphthalene and its alkyl derivates, thionaphthene and other compounds has been established in the oil investigated. Considerable predominance of odd carbon-numbered (C_{13}, C_{15}, C_{17}) *n*-alkanes over even-numbered homologues suggests a genetic connection between paraffinic structures of kerogen and natural fatty acids.

Due to the poor yield of oil and its high sulphur content (7.5%), the utilization possibilities of this oil are limited.