

О ХИМИЧЕСКОМ СОСТАВЕ СЕРНИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ СЛАНЦЕВОГО БЕНЗИНА

О. ЭЙЗЕН,

кандидат технических наук

Ю. РИККЕН

При исследовании химического состава нефти большое внимание уделяется сернистым соединениям. Изучение последних весьма успешно ведется в Башкирском филиале Академии наук СССР коллективом сотрудников под руководством профессора Р. Д. Оболенцева [1, 2]. Общеизвестны также работы по исследованию сернистых соединений, проводимые Американским нефтяным институтом. Наличие обширных литературных материалов по методике исследования и химическому составу сернистых соединений обусловлено запросами и нуждами нефтяной промышленности.

Трудно переоценить и значение исследования сернистых соединений, содержащихся в сланцевой смоле. Несмотря на это, количество работ, касающихся химического состава сернистых соединений сланцевой смолы, крайне малочисленно. Исследованием группового состава сернистых соединений занимались Уск и Столер [3], которые установили изменение последнего под воздействием рафинации сланцевого бензина. Обычно исследование сернистых соединений в продуктах, получаемых из смолы эстонских горючих сланцев, ограничивалось определением общего содержания серы в узких или широких фракциях [4]. Более детально исследование сланцевой смолы было предпринято Силландом [5, 6], который изучил распределение сернистых соединений и их групповой состав. Известного внимания заслуживают также разработанные им методы определения группового состава сернистых соединений.

Названные работы являются, по существу, единственными источниками, касающимися изучения сернистых соединений эстонской сланцевой смолы.

Более широко представлены работы по изучению сернистых соединений, содержащихся в продуктах термической переработки сланцев других месторождений Советского Союза [7-9]. Однако большая часть их содержит результаты опытов, имеющих уже 30-летнюю давность.

Из соответствующих зарубежных исследований следует отметить работу Лундквиста [10], которому удалось выделить и идентифицировать из смолы шведских сланцев некоторые производные тиофена, дисульфиды и меркаптаны. Ряд производных тиофена был выделен из колорадской сланцевой смолы Киннеем [11]. Различные сернистые соединения, в основном тиофенового ряда, были установлены в австралийской, шотландской и других сланцевых смолах.

В настоящей работе приведены дополнительные данные, касающиеся распределения сернистых соединений в бензиновых фракциях и идентификации некоторых из них (в частности, соединений тиофенового ряда).

В табл. 1 представлены данные об общем содержании серы в различных сланцевых смолах.

Как видно из приведенной таблицы, содержание серы в суммарных смолах зависит от системы термической переработки топлива и колеб-

лется в пределах 0,7—1,1%. Наибольшее количество серы содержится в смоле камерных печей. Данные распределения серы в зависимости от температуры кипения смолы, представленные на фиг. 1, показывают, что общий максимум содержания серы находится в пределах кипения 120—190°. С повышением границы кипения фракций количество серы непрерывно уменьшается, доходя до 0,5—0,6%.

Таблица 1

Содержание серы в сырых сланцевых смолах (вес. %)

Продукты термической переработки сланца	Суммарная смола	Фракция, °С		
		до 200	200 — 300	выше 300
Смола туннельных печей	0,80	0,99	0,92	0,62
Смола вращающихся реторт	0,95	1,30	—	—
Генераторная смола	0,89	1,27	1,03	0,64
Смола камерных печей	1,16	1,20	1,17	0,85
Смола установки с твердым теплоносителем:				
температура в реакторе 500°	0,85	1,20	0,95	0,63
температура в реакторе 740°	0,98	1,36	0,90	0,97
Смола, получаемая при переработке диктионемового сланца на установке с твердым теплоносителем	2,58	2,26	2,19	3,00

Сланцевые фенолы, в отличие от нейтральных компонентов смолы, весьма бедны серой. Поэтому после удаления фенолов содержание серы в обесфеноленной смоле несколько возрастает.

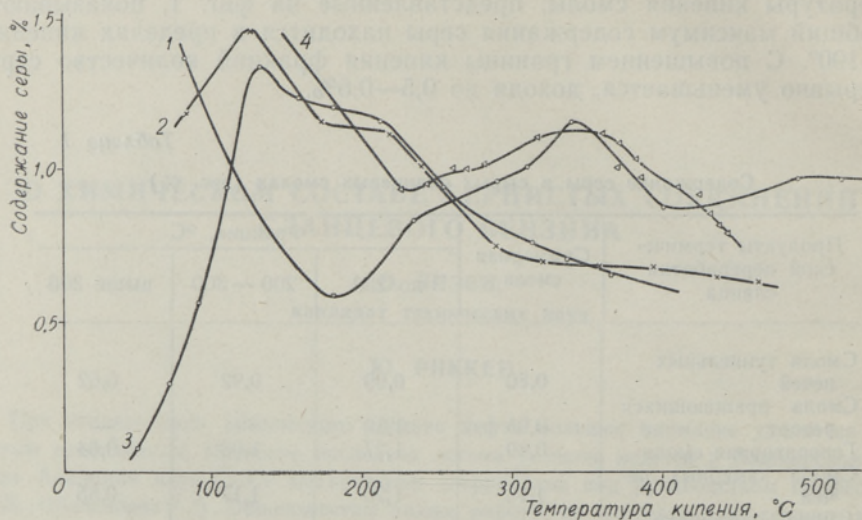
Если проследить на фиг. 1 за изменением содержания серы, то можно увидеть, что последнее протекает ровно и имеет единственный максимум в пределах 130°. Отсюда можно заключить, что в бензиновой фракции сернистые соединения распределены равномерно в пределах всей фракции, без каких-либо значительных областей их повышенного сосредоточения.

Для проверки этого предположения были поставлены следующие опыты.

Бензиновые фракции смол туннельных печей, вращающихся реторт, установки с твердым теплоносителем, а также газбензин камерных печей подвергались дистилляции в колонне с разделяющей способностью в 60 теоретических тарелок. Исходные продукты, за исключением газбензина камерных печей, предварительно дефенолировались 20%-ным водным раствором едкой щелочи. В табл. 2 приведены наиболее важные показатели исходных продуктов и показано связанное с процессом дефеноляции изменение удельного веса и содержания серы в бензинах.

Количество исходных бензинов, взятых для дистилляции, составляло 15—30 кг. Фракционирование осуществлялось при флегмовом числе, равном 60, причем отбирались 1—5-градусные фракции, количество которых колебалось от 40 до 60. В полученных фракциях определялись их

физико-химические показатели. Содержание серы определялось ламповым методом.



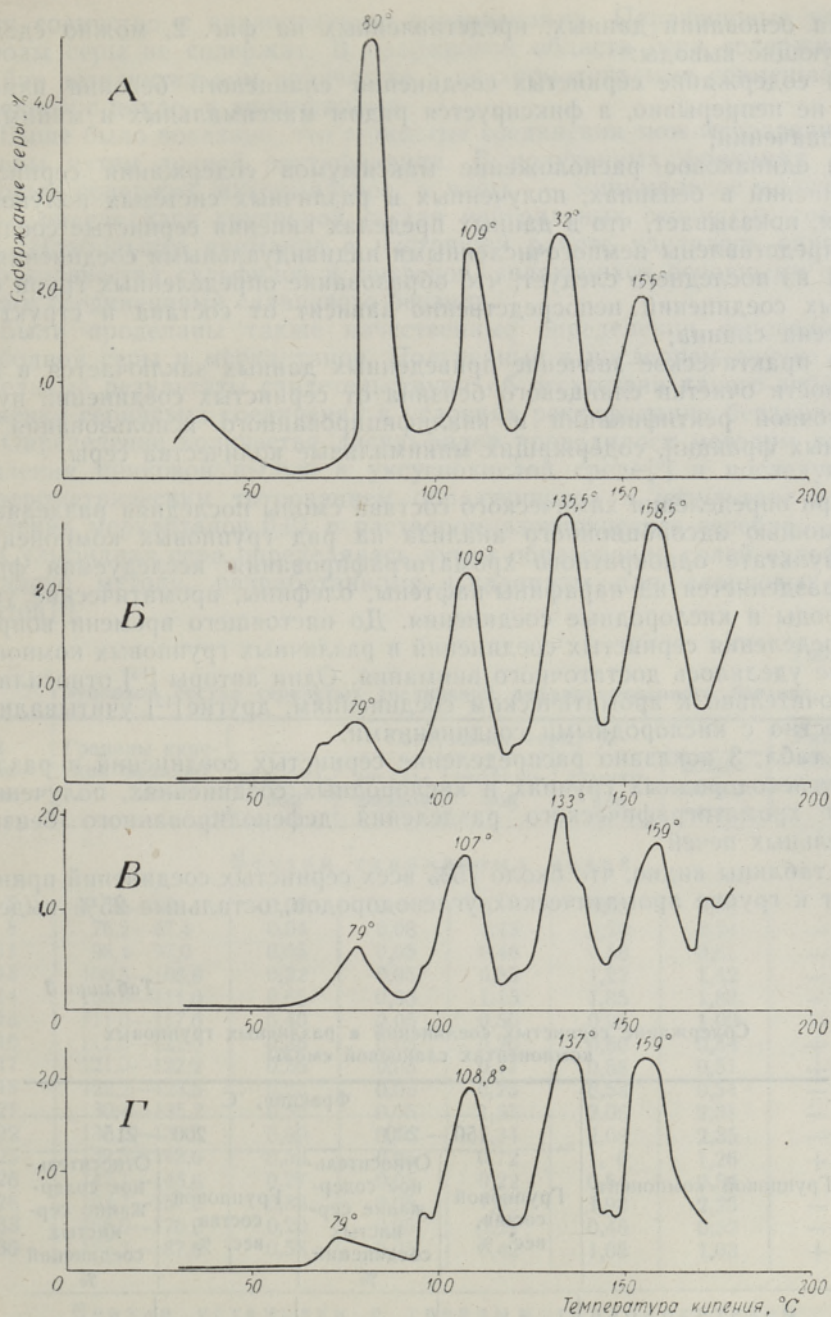
Фиг. 1. Содержание серы в сырой смоле: 1 — смола установки с твердым теплоносителем (получена при температуре в реакторе 740°); 2 — смола установки с твердым теплоносителем (получена при температуре в реакторе 510°); 3 — смола туннельных печей; 4 — смола камерных печей.

На фиг. 2 представлено изменение содержания серы в зависимости от температуры кипения. Как видно из этого рисунка, при дистилляции происходит концентрация сернистых соединений во фракции, богатые ароматическими углеводородами.

Таблица 2

Результаты процесса дефеноляции различных сланцевых смол 20%-ным раствором едкой щелочи

Продукты различных систем термического разложения сланца	Сырая смола			Дефенолированная смола		
	d_4^{20}	S, %	Содержание кислых соединений, об. %	d_4^{20}	S, %	Содержание кислых соединений, об. %
Легкая смола установки с твердым теплоносителем комбината «Кивийли»	0,8349	1,07	9,0	0,8174	1,03	0,0
Легкие фракции туннельных печей комбината «Кивийли» (пропорциональная смесь)	0,8195	1,10	4,8	0,8053	1,10	0,0
Сырой бензин комбината «Кохтла»	0,7804	1,30	3,0	0,7691	1,10	0,0
Газобензин камерных печей комбината им. В. И. Ленина	0,8286	1,07	0,1	—	—	—



Фиг. 2. Содержание серы в сланцевых бензинах: А — бензин камерных печей; Б — бензин вращающихся реторт; В — бензин установки с твердым теплоносителем; Г — бензин туннельных печей.

Фракции, лишённые ароматических углеводородов, содержат мало сернистых соединений. Распределение нейтральных сернистых соединений в сланцевом бензине, как видно из фиг. 2, не зависит от системы полукочования.

На основании данных, представленных на фиг. 2, можно сделать следующие выводы:

1) содержание сернистых соединений сланцевого бензина изменяется не непрерывно, а фиксируется рядом максимальных и минимальных значений;

2) одинаковое расположение максимумов содержания сернистых соединений в бензинах, полученных в различных системах полукоксования, показывает, что в данных пределах кипения сернистые соединения представлены немногочисленными индивидуальными соединениями;

3) из последнего следует, что образование определенных групп сернистых соединений непосредственно зависит от состава и структуры керогена сланца;

4) практическое значение приведенных данных заключается в возможности очистки сланцевого бензина от сернистых соединений путем его точной ректификации и квалифицированного использования отдельных фракций, содержащих минимальные количества серы.

При определении химического состава смолы последняя разделяется с помощью адсорбционного анализа на ряд групповых компонентов. В результате однократного хроматографирования исследуемая фракция разделяется на парафины-нафты, олефины, ароматические углеводороды и кислородные соединения. До настоящего времени вопросу распределения сернистых соединений в различных групповых компонентах не уделялось достаточного внимания. Одни авторы [13] относили их исключительно к ароматическим соединениям, другие [12] учитывали их совместно с кислородными соединениями.

В табл. 3 показано распределение сернистых соединений в различных углеводородных группах и кислородных соединениях, полученных путем хроматографического разделения дефенолированного бензина туннельных печей.

Из таблицы видно, что около 75% всех сернистых соединений принадлежат к группе ароматических углеводородов, остальные 25% выделя-

Таблица 3

Содержание сернистых соединений в различных групповых компонентах сланцевой смолы

Групповой компонент	Фракция, °С			
	150 — 200		200 — 215	
	Групповой состав, вес. %	Относительное содержание сернистых соединений, %	Групповой состав, вес. %	Относительное содержание сернистых соединений, %
Исходная фракция	—	100,0	—	100,0
Парафиновые углеводороды	21,2	0,0	19,5	0,0
Олефиновые углеводороды	38,5	1,0	34,5	0,7
Ароматические углеводороды	28,5	76,6	33,9	74,5
Кислородные соединения	11,8	22,4	12,1	24,8

ются совместно с кислородными соединениями. Парафиновые углеводороды серы не содержат. В олефиновой области сера содержится в крайне незначительном количестве и на хроматограмме совмещается в основном с цикло- и диолефинами.

Выше было показано, что сернистые соединения можно разделить на группы путем точной ректификации. В полученных фракциях, часть которых содержит максимальное, а часть — минимальное количество серы, определялся групповой состав нейтральных сернистых соединений. Наибольшее внимание в настоящей работе уделялось определению количества сульфидов и тиофенов, являющихся основными сернистыми соединениями сланцевого бензина.

Были проделаны также качественные определения сероводорода, свободной серы и меркаптанов. Полученные в последнем случае отрицательные результаты свидетельствуют об отсутствии какого-либо разложения сернистых соединений в условиях ректификации бензина.

Определение количества дисульфидов проводилось методом восстановления цинковой пылью в уксуснокислой среде [6] и последующим амперометрическим титрованием образующихся в результате восстановления меркаптанов 0,01 *n* раствором азотнокислого серебра.

Сульфидная сера определялась путем образования солей сульфония согласно методу, разработанному Силландом для сланцевых продуктов [6].

Таблица 4

Групповой состав сернистых соединений дефенолированного бензина

№ фракции	Границы кипения фракций, °С	Содержание серы, %					Разность общей и суммарной серы
		сульфидной	дисульфидной	тиофеновой	суммарное	общее аналитическое	
Бензин туннельных печей							
2	36—58	0,02	0	0	0,02	0,02	0,00
8	76,2—87,4	0,04	0,03	0,13	0,20	0,24	— 0,04
11	95,4—97,0	0,05	0,05	0,48	0,58	0,61	— 0,03
13	100,5—106,6	0,32	0,05	0,85	1,22	1,42	— 0,20
14	106,6—111,0	0,65	0,05	1,15	1,85	1,88	— 0,03
15	111,0—117,0	0,40	0,05	0,50	0,95	1,00	— 0,05
16	117,0—121,0	0,35	0,05	0,20	0,60	0,54	+ 0,06
17	121,0—122,2	0,36	0,05	0,17	0,58	0,51	+ 0,07
18	122,2—123,3	0,25	0,05	0,23	0,53	0,54	— 0,01
21	130,8—135,2	0,50	0,05	1,51	2,06	2,31	— 0,25
22	135,2—139,3	0,69	0,05	1,34	2,08	2,35	— 0,27
23	139,3—142,6	0,53	0,05	0,72	1, 0	1,26	+ 0,04
26	147,1—148,6	0,27	0,05	0,22	0,54	0,54	0,00
28	152,7—157,2	0,88	0,05	1,05	1,98	2,25	— 0,27
33	168,9—170,2	0,20	0,05	0,21	0,46	0,52	— 0,06
36	185,3—187,6	0,58	0,05	0,42	1,05	1,03	+ 0,02

Бензин установки с твердым теплоносителем

13	78,5—80,2	0,15	0,03	0,51	0,68	0,69	+ 0,01
18	92,8—93,6	0,08	0,05	0,00	0,13	0,13	0,00
26	106,5—108	0,30	0,05	1,27	1,65	1,62	— 0,03
32	118,8—120	0,08	0,05	0,14	0,24	0,27	+ 0,03
38	128,8—132,6	0,50	0,05	0,93	1,53	1,48	— 0,05
42	138,5—140,1	0,35	0,05	0,88	1,30	1,28	— 0,02
46	145,4—147,2	0,43	0,05	0,00	0,51	0,48	— 0,03
50	158,2—160,9	0,62	0,05	0,84	1,76	1, 1	— 0,25

Тиофеновая сера определялась по методу Левита и Хоурда, согласно которому тиофеновая сера окисляется азотной кислотой до серной кислоты [14]. Количество последней определяется осаждением при помощи хлористого бария. При этом сульфиды окисляются в сульфоны, которые не мешают определению тиофеновой серы.

Данные о групповом составе нейтральных сернистых соединений представлены в табл. 4.

Показатели табл. 4 свидетельствуют о том, что наличие приведенных на фиг. 2 максимумов общего содержания серы обусловлено в первую очередь концентрацией тиофеновых производных в соответствующих пределах кипения. Весьма интересно также и то, что максимальному содержанию тиофеновой серы иногда сопутствует и наибольшее содержание сульфидной серы.

В зависимости от своего строения сульфидные сернистые соединения делятся на три типа: алифатические сульфиды, производные тиофана и производные тиоциклогексана. Наличие значительного количества отдельных соединений, содержащих сульфидную серу, доказываются их более равномерным распределением в исследуемом сырье.

До сих пор полностью отсутствуют данные об индивидуальном составе сернистых соединений смолы эстонского горючего сланца. Причиной этого является незначительное содержание этих соединений в указанной смоле, а также и то, что еще нет достаточно доступного и эффективного метода, который позволил бы изолировать и выделить сернистые соединения из состава такой сложной смеси, как сланцевая смола.

Наибольшие затруднения представляет разделение сернистых соединений и ароматических углеводов. Лучшим методом здесь следует считать хроматографирование на силикагеле [15] или окиси алюминия [16].

Существующие химические методы, применяемые для выделения сернистых соединений из смеси углеводов при помощи различных комплексообразований, являются далеко неполными и не обладают достаточной селективностью. Так, присутствие в смеси олефиновых углеводов значительно затрудняет процесс выделения сернистых соединений.

Наиболее эффективными физико-химическими методами определения концентрации сернистых соединений являются ректификация, экстракция и адсорбция. Лучшим методом определения индивидуальных сернистых соединений следует считать спектральный анализ. Определение при помощи физико-химических констант применимо лишь при выделении индивидуальных соединений высокой степени чистоты.

В настоящей работе для идентификации сернистых соединений тиофенового ряда применялся инфракрасный спектральный анализ. Концентрат сернистых соединений был получен путем хроматографического разделения бензина установки с твердым теплоносителем (табл. 5).

В случае использования газбензина камерных печей высокая концентрация сернистых соединений была достигнута уже в результате процесса ректификации. Эта концентрация оказалась достаточной для проведения спектрального анализа. Определение спектров велось в инфракрасной области $2000-700 \text{ см}^{-1}$ на спектрографе ИКС-14. При проведении анализа использовались кюветки из бромистого калия. Толщина слоя концентрата варьировалась в пределах $0,01-0,05 \text{ мм}$. Продолжительность снятия спектра составляла 45 мин.

Таблица 5

Результаты обогащения сернистых соединений методом хроматографического разделения

Наименование пробы	Границы кипения, °С	Адсорбент	Соотношение бензина и адсорбента	Содержание серы в пробе, %		Рефракция n_D^{20}	
				до хроматографирования	после хроматографирования	до хроматографирования	после хроматографирования
Бензин установки с твердым теплоносителем	106,5—108,0	Силикагель	1 : 10	1,65	3,50	1,4621	1,4820
	132,5—137,0			1,84	2,40	1,4594	1,4770
Бензин туннельных печей	135—140	„	1 : 8	1,53	2,20	1,4502	1,5302

Ниже, в табл. 6, приведены данные идентифицированных производных тиофенового ряда.

Таблица 6

Производные тиофенового ряда, определенные в сланцевом бензине

Идентифицированные соединения	Температура кипения, °С [17]	Экспериментальные значения наиболее характерных абсорбционных максимумов (ν , см ⁻¹)
Бензин установки с твердым теплоносителем		
2-Метилтиофен	112,5	692 742 761 820 848 941 977 1036 1080 1165 1240
3-Метилтиофен	115,4	685 765 811 878 914 934 992 1038 1080 1165 1236
Газбензин камерных печей		
Тиофен	84,12	713 838 871 904 1037 1085 1250
2-Метилтиофен	112,5	691 742 763 818 850 943 973 1035 1045 1081 1166 1243
3-Метилтиофен	115,4	687 763 830 913 931 1035 1081 1154
2,5-Диметилтиофен	135,5—136	734 792 951 1040 1155 1182 1231 1332
2,3-Диметилтиофен	140,2—141,2	697 763 832 875 968 1060 1122 1173 1235 1298
2-Этилтиофен	132—134	690 822 850 950 1030 1060 1122 1170 1230 1277 1315

Кроме соединений, представленных в табл. 6, весьма вероятным является присутствие во фракции 156—158° газбензина камерных печей 3-изопропилтиофена.

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. Д. Оболенцев, Б. В. Айвазов, Распределение прямой гонки, вырабатываемых из сернистых нефтей, Сб. Химия сераорганических соединений, содержащихся в нефтях и нефтепродуктах, Башкирск. филиал АН СССР, М., 1959.

2. Р. Д. Оболенцев, А. А. Ратовская, К вопросу о методе группового определения сераорганических соединений, предложенном Башкирским филиалом АН СССР, Сб. Химия сераорганических соединений, содержащихся в нефтях и нефтепродуктах, Башкирск. филиал АН СССР, М., 1959.
3. И. А. Уск, И. Г. Столер, Изыскание способов улучшения качества сланцевого бензина, Сб. Горючие сланцы. Химия и технология, вып. 2, АН ЭССР, Таллин, 1956.
4. П. Когерман, К. Лутс, Ю. Хюссе, Химия эстонских сланцев, ОНТИ ГХТИ, 1934.
5. Х. А. Силланд, О групповом составе сернистых соединений сланцевой смолы, Тр. Таллинск. политехн. ин-та, Сер. А, № 97, 1957.
6. Х. А. Силланд, О последовательном определении классов сернистых соединений в сланцевой смоле, Тр. Таллинск. политехн. ин-та, Сер. А, № 97, 1957.
7. I. J. Dodonow, E. Soschestwenskaja, Ber. Dtsch. chem. Ges., 59, 1926, S. 2202.
8. Г. Л. Стадников, А. Е. Вейцман, Ж. реф. физ.-хим. обществ, XIX, 1927, стр. 9.
9. Г. Л. Стадников, А. С. Броун, Е. М. Зеленина, «Горючие сланцы», № 5, 1934, стр. 33.
10. L. Lundquist, Oil Shale and Cannel Coal, Vol. 2, London, 1951, p. 621.
11. S. W. Kinney, J. R. Smith, J. S. Ball, Anal. Chem., 24, 1952, p. 1749.
12. А. Я. Аарна, К. А. Каск, Об определении химического группового состава средних фракций сланцевой смолы методом хроматографического анализа, Тр. Таллинск. политехн. ин-та, № 51, 1953.
13. А. Т. Кылля, О. Г. Эйзен, С. В. Кивиряхк, Т. Н. Лаус, С. Э. Ранг, О групповом составе смолы термической переработки мелкосернистого сланца с применением твердого теплоносителя, Сб. Горючие сланцы. Химия и технология, № 3, Таллин, 1960.
14. L. S. Levitt, E. Howard, Anal. Chem., 25, 1953, p. 196.
15. Р. Д. Оболенцев, Б. В. Айвазов, Г. В. Галеева, Аннотированный бюллетень научных работ, Башкирск. филиал АН СССР, Уфа, 1958, стр. 35.
16. C. J. Thomson, H. J. Coleman, H. T. Rall, H. M. Smith, Anal. Chem., 27, 1955, p. 175.
17. Howard D. Hartough, Thiophene and Its Derivatives, 65, Interscience Publishers, New York—London, 1952.

*Институт химии
Академии наук Эстонской ССР*

Поступила в редакцию
27. II 1960

POLEVKIVIBENSIINI VÄÄVLIÜHENDITE KEEMILISEST KOOSTISEST

O. Eisen,
tehnikakandidaat

J. Rikken

Resümee

Senistes Balti põlevkivibasseini põlevkiviõli keemilist koostist käsitlevates arvukates töödes on väävliühendite uurimisele suhteliselt vähe tähelepanu osutatud.

Käesolevas töös on uuritud põlevkivibensiini väävliühendite grupilist koostist ja identifitseeritud esmakordselt rida individuaalseid väävliühendeid.

Tunnelahjude ja tahke soojusekandjaga utteseadme bensiin ning kamberahjude gaasbensiin rektifitseeritj 60 teoreetilise taldriku eraldusteravusega destillatsiooniseadme kitsasteks fraktsioonideks. Nende uurimisel selgus, et väävliühendid on koondunud peamiselt järgmistesse keemipiirkondadesse: 79—80°, 107—110°, 132—137°, 155—160° jne.

Vastavates maksimaalse ja minimaalse väävlisisaldusega piirkondades määrati väävliühendite grupiline koostis. Leiti, et 75% väävliühenditest satub kromatografeerimisel aromaatsete ühendite fraktsiooni.

Rektifitseerimise ja kromatografeerimisega rikastatud väävliühendite kontsentratsioonidest identifitseeriti infrapunase spektraalanalüüsi abil tiofeen, 2-metüültiofeen, 3-metüültiofeen, 2-etiültiofeen, 2,3-dimetüültiofeen ja 2,5-dimetüültiofeen.

*Eesti NSV Teaduste Akadeemia
Keemia Instituut*

Saabus toimetusse
27. II 1960

ON THE CHEMICAL COMPOSITION OF OIL SHALE GASOLINE
SULFUR COMPOUNDS

O. Eisen, J. Rikken

Summary

In the numerous works dealing with the chemical composition of the shale oil of the Baltic oil shale basin comparatively little attention has been paid to the study of sulfur compounds.

The authors of this paper have studied the group composition of the sulfur compounds of oil shale gasoline, indentifying, for the first time, a number of individual sulfur compounds.

Tunnel-oven gasoline, gasoline obtained in carbonization plants with a solid heat carrying agent, as well as chamber-kiln gas gasoline were rectified to narrow fractions in a distilling apparatus with a selectivity of 60 theoretical plates. An examination of these fractions showed that sulfur compounds were concentrated mainly in the following boiling-ranges: 79—86°, 107—110°, 132—137°, 155—160° C, etc.

The group composition of sulfur compounds was defined in the corresponding ranges containing the maximal and minimal amount of sulfur compounds.

At chromatography 75% of sulfur compounds were found to belong to the fraction of aromatic compounds.

With the help of infra-red spectral analysis the authors identified in the rectified and chromatographed concentrates of sulfur compounds: thiophene, 2-methylthiophene, 3-methylthiophene, 2-ethylthiophene, 2,3-dimethylthiophene and 2,5-dimethylthiophene.

*Academy of Sciences of the Estonian S.S.R.,
Institute of Chemistry*

Received
Febr. 27th, 1960