

<https://doi.org/10.3176/oil.1999.2.07>

## ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ СЕРЫ В НИЗКОКИПЯЩИХ ФРАКЦИЯХ СМОЛЫ ПОЛУКОКСОВАНИЯ ВОЛЖСКОГО СЛАНЦА

## HETEROCYCLIC SULFUR COMPOUNDS IN LOW-BOILING FRACTIONS OF OIL OBTAINED AT RETORTING VOLGA-BASIN SHALES

В. Г. КАШИРСКИЙ  
Г. В. ВАРНАКОВА

V. KASHIRSKII  
G. VARNAKOVA

Саратовский государственный  
технический университет  
17 Политехническая, Саратов  
410016 Россия

Saratov State  
Technical University  
17 Politekhnicheskaya, Saratov  
410016 Russia

*High-sulfur Volga-basin shales of the Kotsebinsk deposit were retorted in a bench-scale unit with solid heat carrier. Oil obtained was separated into fractions whose composition was analyzed using gas chromatography.*

### Введение

Смола, полученная путем полукоксования горючих сланцев наиболее известных месторождений Поволжья, отличается высоким содержанием серы, что исключает возможность применения ее в качестве топлива [1]. Суммарное содержание гетероатомов кислорода, серы и азота в смоле превышает 12 %. По этой причине освоенные в нефтеперерабатывающей промышленности методы обессеривания нефтепродуктов неприменимы для переработки смолы волжских сланцев в экологически безопасное бессернистое топливо.

Вместе с тем изучение содержащихся в смоле сернистых соединений и разработка методов их выделения откроет пути к созданию новых направлений промышленности органического синтеза [2].

Ранее нами была показана возможность получения тиофена путем скоростного пиролиза сернистых сланцев [3].

В данной работе излагаются результаты изучения сернистых соединений, присутствующих в низкокипящих фракциях смолы полукоксования сланцев Коцебинского месторождения.

## Экспериментальная часть

Исследовали смолу, полученную при полукоксовании горючих сланцев Коцебинского месторождения на стендовой установке с твердым теплоносителем. Содержание условной органической массы в сланце – 41,4 %. Общее содержание серы  $S_t = 5,23$  %, в том числе серы сульфатной 0,29 %, пиритной 1,28 % и органической 3,66 %. Таким образом, сера в переработанном сланце представлена в основном реакционно-способными формами соединений - пиритом и серой, входящей в структуру керогена.

Температура в реакторе 470–480 °С, теплоноситель – коксо-зольный остаток, температура которого повышалась в технологической топке до 640–680 °С. При таком, относительно мягком, режиме полукоксования выход смолы составил 18,6–20,6 % на сухую массу переработанного топлива. Полученная смола содержит 6,5 % серы.

После отделения воды и сушки прокаленным сульфатом натрия смолу подвергали атмосферной разгонке из колбы с дефлегматором. Для полного улавливания легкокипящих фракций приемники охлаждались льдом. Анализу подвергали фракции смолы, очищенные от меркаптанов выдерживанием над содой. Выход и состав фракций смолы с температурой кипения до 215 °С показаны в табл. 1.

Состав выделенных фракций определяли методом газожидкостной хроматографии на хроматографе ЛХМ-8МД с детектором по теплопроводности и двумя насадочными колонками.

В качестве жидкой фазы использовали полиэтиленгликоль-адипинат, нанесенный в количестве 10 % на хроматон N-AW-DMCS фракции 0,16–0,20 мм. Низкокипящие компоненты идентифицировали сравнением со временем удерживания эталонов, вводимых в исследуемую фракцию в качестве внутреннего стандарта. Расчет хроматограмм проводили методом внутренней нормализации и по абсолютной калибровке идентифицированных соединений. Результаты анализов представлены в табл. 2.

Таблица 1. Выход и свойства фракций смолы полукоксования волжского сланца

Table 1. Yield and Properties of Retort Oil Fractions of Volga-Basin Shales

№	Температура выкипания, °С	Выход фракции	Элементный состав, %				$n_D^{20}$	$\rho_4^{20}$
			С	Н	S	O + N		
1	63–90	2,2	73,76	10,82	8,46	6,96	1,4570	0,8864
2	91–120	0,5	72,54	10,06	10,42	6,98	1,4612	–
3	121–150	3,1	75,62	11,24	7,52	5,62	1,4802	0,9097
4	151–170	5,4	73,67	8,34	8,43	9,55	1,4864	0,9107
5	171–215	10,0	76,81	11,12	5,61	6,37	1,4980	0,9243
6	Остаток	76,7	79,64	10,51	5,12	4,83	–	1,0688

Таблица 2. Состав фракций смолы полукоксования  
волжского сланца

Table 2. Composition of Retort Oil Fractions  
of Volga-Basin Shales

Компонент	Номер фракции (см. табл. 1)			
	1	2	3	4
Головная фракция	51,5	43,8	21,0	5,2
Бензол	18,8	11,2	1,9	0,1
Тиофен	6,1	5,7	1,0	0,3
Толуол	2,2	2,9	3,6	2,3
Метилтиофен	11,3	16,2	20,2	8,4
Этилбензол, <i>m</i> -, <i>p</i> -ксилолы	2,0	3,6	10,3	14,1
<i>o</i> -Ксилол	0,8	1,3	4,0	4,6
Неидентифицировано	7,3	15,3	38,0	62,0

## Обсуждение результатов

При общем содержании серы в смоле полукоксования коцебинского сланца, равном 6,54 %, распределение сернистых соединений во фракциях этой смолы неравномерно.

Наиболее высокое содержание серы установлено во фракциях, выкипающих до 170° С, выход этих фракций на смолу составляет 11,2 %. Остаток с температурой кипения выше 215° С содержит 5,12 % серы.

Исследование низкокипящих фракций методами хроматографии показало, что сернистые соединения в этих фракциях представлены тиофеном и метилтиофенами. Образование сернистых гетероциклических соединений сланцевой смолы происходит в процессе термической деструкции серосодержащих фрагментов органического вещества. Количественное соотношение незамещенного тиофена и его производных в смоле зависит от температурного режима переработки сланцев. При повышении температуры процесса увеличивается содержание тиофена в результате dealкилирования его производных [3].

Результаты нашего исследования подтверждают ранее высказанные предположения о том, что тиофеновые и тиофановые циклы являются основными серосодержащими структурами керогена горючих сланцев [4, 5].

## Выводы

Низкокипящие фракции смолы полукоксования сернистых сланцев Поволжья характеризуются повышенным содержанием серы, входящей

в состав гетероциклических соединений – тиофена и его производных. В технологии термической переработки сернистых сланцев в режиме полукоксования целесообразно выделить низкокипящих фракций для последующего извлечения сернистых гетероциклических соединений и их использование в промышленности органического синтеза.

## HETEROCYCLIC SULFUR COMPOUNDS IN LOW-BOILING FRACTIONS OF OIL OBTAINED AT RETORTING VOLGA-BASIN SHALES

V. KASHIRSKII, G. VARNAKOVA

### Summary

Volga-basin shales are characterized by a high sulfur content, whose main part is present in organic matter. As a result of thermal processing (retorting) of shale, oil containing 6-8 % of sulfur is formed.

High-sulfur oil shales from the Kotsebinsk deposit were retorted at the temperature 470 °C in a bench-scale unit with solid heat carrier. Oil obtained was separated into fractions whose sulfur content was determined, and sulfur compounds were identified. The fractions boiling below 175 °C are characterized by the highest sulfur content.

Chromatographic analysis of the oil fractions showed that heterocyclic sulfur compounds are represented by thiophene and methylthiophene whose total content in some fractions exceeds 20 %.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Jefimov V., Doilov S., Pulemyotov J. Research and experimental processing of high-sulfur oil shales // Oil shale. 1995. Vol. 12, No. 4. P. 317-340.
2. Каширский В. Г., Варнакова Г. В. Перспективы развития промышленности органического синтеза на основе тиофена // Химия и химическая технология. 1991. Т. 34, № 2. С. 85-89.
3. Каширский В. Г., Варнакова Г. В. Получение тиофено-ароматического концентрата путем пиролиза сернистых сланцев Поволжья // Горючие сланцы. 1985. Т. 2, № 3. С. 300-303.
4. Клесмент И. П., Уров К. Э. Природа серы в горючих сланцах // Горючие сланцы. 1985. Т. 2, № 2. С. 139-149.
5. Бондарь Е. Б., Вески Р. Э. Серосодержащие структуры органического вещества кашпирских горючих сланцев // Горючие сланцы. 1985. Т. 2, № 2. С. 150-155.

Received June 11, 1998