

Я. В. АРРО, Э. Г. ГРЮНЕР, Л. М. МАРИПУУ

СОСТАВ ТЯЖЕЛОЙ НЕЙТРАЛЬНОЙ СМОЛЫ СЛАНЦА-КУКЕРСИТА

1. ХАРАКТЕРИСТИКА ГРУПП, СОСТАВЛЯЮЩИХ ФРАКЦИЮ 573—653 К

Смола полукоксования сланца-кукерсита, особенно ее высококипящие фракции, содержит много кислородсодержащих соединений. Так, в смоле, кипящей при температуре выше 573 К, эти соединения составляют около трех четвертей. Наиболее легко выделяемой (методом экстракции щелочными растворителями) частью сланцевой смолы являются фенолы, которые составляют примерно одну треть кислородсодержащих соединений. Благодаря содержанию в них алкилрезорцинов, это наиболее ценная часть сланцевой смолы. Поэтому фенолы достаточно хорошо изучены — их состав и свойства исследовались неоднократно. В то же время, наши знания об остальных тяжелых кислородсодержащих соединениях, которые объединены под названием «нейтральные кислородные соединения» (НКС), более чем скромны.

При помощи различных химических и спектральных методов в НКС обнаружены лишь гидроксильные и карбонильные группы [1]. Предполагается также присутствие в них эфирных группировок. Утверждения об углеводородной структуре НКС тяжелой сланцевой смолы сомнительны. Скорее всего, они базируются не столько на непосредственных исследованиях, сколько на экстраполяции результатов, полученных при изучении состава более легких фракций.

Очевидно, что без достоверных представлений о составе НКС невозможно судить ни о свойствах сланцевой смолы, ни о механизме ее образования при термической деструкции сланца.

Считается, что тяжелая смола может содержать характерные фрагменты макромолекул керогена [2], следовательно, знание состава тяжелой сланцевой смолы может стать ключом к изучению структуры керогена. Существует мнение, что фенолы сланцевой смолы — это вторичные продукты разложения керогена, предшественниками которых были циклические кетоны. Поэтому выяснение структуры НКС, и в частности карбонилсодержащих соединений, — необходимый этап как при исследовании состава и свойств тяжелой сланцевой смолы, так и при изучении структуры керогена сланца.

В данной работе исследовался состав НКС тяжелой смолы полукоксования сланца-кукерсита.

Экспериментальная часть

Объектом исследования была кипящая при температуре выше 573 К нейтральная смола, полученная в результате выделения из газогенераторной смолы сланца-кукерсита фенолов щелочной экстракцией и последующей отгонки легких фракций в вакууме (до 373 К при 0,65 Па). Выход тяжелой нейтральной смолы 65%; состав, %: угле-

род 83, водород 9,3 и кислород (по разнице) 7,7, в том числе фенольный кислород 3,6 и карбонильный 0,6; средняя молекулярная масса смолы 455.

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C снимали соответственно на спектрометрах «Тесла ВС 487Ц» (ЧССР) и «Брукер АМ-500» (ФРГ), инфракрасные спектры — на спектрометре «Спекорд 75 ИР» (ГДР). Элементный анализ проводили на анализаторе 186 СNH «Хьюлетт Паккард» (США). Содержание фенольного гидроксила и карбонильных групп определяли по методике [3], среднюю молекулярную массу смолы — методом парофазной осмометрии в бензоле, групповой состав смолы — методом тонкослойной хроматографии (ТСХ) на силикагеле L зернистостью 100—160 мкм; элюент — *n*-гексан.

Результаты и их обсуждение

Нейтральная тяжелая сланцевая смола трудно дистиллируется даже в глубоком вакууме (табл. 1). Суммарной тяжелой смолы в таких же условиях перегоняется до 70% [4], а выход дистиллятов из нейтральной смолы не достигает и 60%. При этом зафиксированная молекулярная масса кубового остатка значительно больше, чем вытекает из аддитивности этой величины для исходной нейтральной смолы. Это, очевидно, обусловлено полимеризацией и конденсацией составляющих смолы при повышенных температурах. Закономерно, что с повышением температуры кипения фракций увеличивается содержание в них кислорода, однако доля идентифицированного химическими методами кислорода уменьшается. При этом соединения с фенольными гидроксильными группами сконцентрированы во фракциях 2 и 3, а карбонилсодержащие соединения — во фракции 1. В ИК-спектре фракции 1 соотношение максимумов поглощения при 1695 и 1465 см^{-1} имеет наибольшее значение. Поэтому, с точки зрения выяснения состава и структуры карбонилсодержащих соединений НКС тяжелой сланцевой смолы, наиболее целесообразно подробно исследовать первую фракцию дистиллята.

Таблица 1

Характеристика и относительные интенсивности поглощения при 1695 см^{-1} фракций нейтральной тяжелой сланцевой смолы

Температура в кубе при 0,65 Па, К	Выход, %	Средняя молекулярная масса	Элементный состав, %					$T_{\text{пл}}$	
			С	Н	Кислород			$T_{\text{пл}}$	$T_{\text{пл}}$
					общий	карбонильный	фенольный		
373—423	16	245*	84,1	10,4	5,5	0,7	2,7	0,75	
423—473	23	315*	83,7	9,5	6,8	0,3	3,3	0,56	
473—523	19	410	84,1	9,6	6,3	0	3,4	0,35	
Выше 523 (кубовый остаток)	42	1000	79,5	8,3	12,2	0,3	2,2	0,39	

* Среднее всех перегонок.

Эту фракцию (1) методом препаративной ТСХ разделяли на более узкие подфракции, которые заметно отличаются одна от другой содержанием кислорода (табл. 2). При этом ошибка в неувязке баланса кислорода не превышает 6%, а с возрастанием содержания кислорода

во фракции увеличивается также доля кислорода, идентифицированного химическими методами. Как правило, содержание фенольных гидроксиллов растет с увеличением содержания общего кислорода, а карбонилсодержащие соединения сконцентрированы в подфракции 1-2, хотя их много и в подфракции 1-1. Содержание карбонильного кислорода, определенное химически, хорошо согласуется с относительной интенсивностью поглощения при 1695 см^{-1} . Из этого следует, что кислородсодержащие соединения разделены по функциональным группам нечетко. Это, очевидно, объясняется низкой полярностью элюента, а также взаимодействием в разделяемой смоле гидроксилсодержащих и карбонилсодержащих соединений посредством образования Н-связи.

Таблица 2

Характеристика и относительные интенсивности поглощения при 1695 см^{-1} подфракций фракции, кипящей при $373\text{—}423\text{ К}$ ($573\text{—}653\text{ К}$ при атмосферном давлении)

Под-фракции	Значение R_f	Выход, %	Средняя молекулярная масса	Элементный состав, %						Оценка ароматичности, % (данные [5])	T_{1495} T_{1695}	Н/С
				Средняя		Кислород						
				С	Н	об-щий	карбо-ниль-ный	фе-ноль-ный	—			
1-5	1,00	17,9	230	86,7	13,3	0	—	—	35	—	1,84	
1-4	0,64	23,2	270	86,0	11,1	2,9	0	0,2	65	0	1,55	
1-3	0,36	16,9	265	86,1	8,0	5,9	0,2	1,1	80	0,14	1,11	
1-2	0,19	21,4	275	81,2	10,5	7,5*	0,9	4,0	60	0,15	1,55	
1-1	0	20,6	280	80,8	9,3	9,3*	0,8	5,5	65	1,06	1,38	

* Неувязка баланса соответствует содержанию азота.

Фракции нейтральной сланцевой смолы, полученные методом ТСХ, различаются и углеводородным скелетом компонентов, в частности содержанием ароматических структур. Так, распределение атомов водорода по различным структурным элементам (сведения [5]) в каждой подфракции индивидуальное (табл. 3), а ИК-спектры больше всего различаются в области $400\text{—}1000\text{ см}^{-1}$ (рисунок). Только максимумы в области $600\text{—}1000\text{ см}^{-1}$, которые явно указывают на присутствие замещенных ароматических структур, трудно расшифровываются. Оценки ароматичности подфракций смолы, вычисленные по ИК-спектрам (методика [6]), удовлетворительно согласуются с содержанием ароматического водорода, определенного по спектрам ЯМР ^1H . Следовательно, при разделении нейтральной смолы на силикагеле, составляющие смолы фракционированы не только по содержанию кислородсодержащих групп, но и по углеводородному скелету.

Итак, по данным ИК-спектроскопии и спектров ЯМР, а также элементного и химического анализа можно охарактеризовать вещества в подфракциях нейтральной смолы, которая перегоняется в пределах температур $573\text{—}653\text{ К}$.

Подфракция 1-5 является смесью углеводородов. В спектре ЯМР ^1H нет учитываемых сигналов, которые принадлежат водороду ароматических соединений. Согласно спектру ЯМР ^{13}C , в этой фракции только 0,6% углерода может находиться в ароматических кольцах. Поэтому расшифровка химических сдвигов в области $2,0\text{—}4,0\text{ м. д.}$ (см. табл. 3) для данного спектра может быть не вполне достоверной. В алкеновых группах содержится примерно 4% атомов углерода. В ИК-спектре наблюдается набор четких максимумов при $970, 916$ и

Распределение атомов водорода по структурным элементам в подфракциях фракции нейтральной сланцевой смолы, кипящей в пределах 573—653 К, %

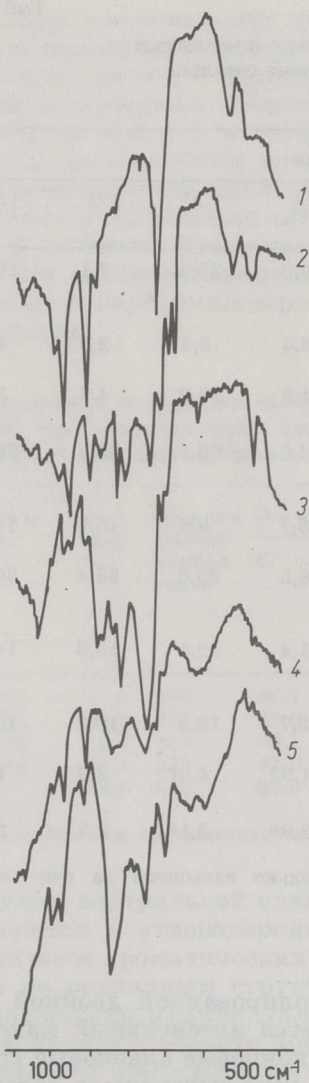
Водород	Область химических сдвигов, м. д.	Подфракции				
		1-5	1-4	1-3	1-2	1-1
Ароматический	6,5—9,0	—	10,3	26,6	7,1	10,7
В том числе:						
В моноароматических соединениях	6,5—7,05	—	5,4	6,4	2,8	4,8
В полиароматических соединениях	7,05—9,0	—	4,9	20,2	4,3	5,9
В насыщенных соединениях	0,5—4,0	96,2	84,8	68,5	85,5	78,2
В том числе:						
В концевых CH_3 -группах	0,5—1,1	31,7	15,7	9,6	16,6	14,1
В CH - и CH_2 -группах в алифатической цепи	1,2—2,0	51,3	38,5	20,6	38,4	30,8
В CH_3 -группах, присоединенных к ароматическому ядру	2,0—2,4	3,9	11,4	12,5	13,3	14,5
В CH - и CH_2 -группах, присоединенных к ароматическому ядру	2,4—3,2	1,3	12,7	19,5	10,8	13,2
В мостиковых метиленовых группах	3,2—4,0	0,4	1,9*	4,0*	2,0	1,7
В ненасыщенной связи (в алкеновых группах)	4,7—5,8	2,4	2,9*	2,1*	3,3	2,7

* Содержание этого типа атомов водорода несколько завышено за счет водорода алкоксигрупп.

895 см^{-1} , которые можно приписать изолированной двойной связи, тем более что при 1645 см^{-1} также имеется интенсивный максимум. Вполне вероятно, что здесь превалируют концевые алкеновые группы.

В насыщенных углеводородах среднее отношение числа атомов водорода и углерода меньше двух (1,86). При этом около 40% углерода находится в неразветвленных алкильных цепях ($n > 4$). Так как для остальных соединений данное соотношение еще меньше, то вполне оправдано предположение, что это — алициклические соединения и частично даже с конденсированными циклами.

Подфракция 1-4 содержит ароматические соединения. Поскольку число метильных заместителей в ароматическом ядре примерно вдвое меньше числа метиленовых групп, присоединенных к ароматическому кольцу, то доминируют более длинные заместители. Явный максимум при 728 см^{-1} указывает на то, что в алкильной цепи 4 или более атомов углерода. Так как число атомов углерода в концевых CH_3 -группах примерно соответствует содержанию метиленовых групп, расположенных рядом с ароматическим ядром, то алкильные заместители здесь в основном неразветвленные и индивидуальные алканы практически отсутствуют. Учитывая низкую полярность составляющих подфракции (которая на силикагеле элюируется относительно далеко), можно предположить, что кислород, очевидно, присутствует в эфирных группах.



ИК-спектры подфракций фракции
нейтральной сланцевой смолы, кипя-
щей в пределах 573—653 К:
1 — 1-5, 2 — 1-4, 3 — 1-3,
4 — 1-2, 5 — 1-1

Подфракция 1-3 содержит больше ароматических соединений, чем другие подфракции. Относительно много водорода присутствует в конденсированных ядрах. Среди заместителей ароматического ядра одну треть составляют метильные группы и две трети — более длинные цепи. Число атомов углерода в метиленовых группах, присоединенных к ароматическому кольцу, приблизительно в три раза превышает число концевых метильных групп. Это позволяет сделать вывод: часть заместителей — насыщенные циклы, связанные с ароматическим ядром, что свидетельствует о присутствии гидроароматических соединений. В этой фракции на усредненную молекулу приходится один атом кислорода. Химическими методами установлено, что одна пятая часть кислорода находится в гидроксильных и карбонильных группах. Однако в ИК-спектре нет заметных максимумов, которые свидетельствовали бы о присутствии гидроксильных групп. Максимумы при 1670 и 1700 см^{-1} , которые можно приписать карбонильным или сложноэфирным группам, также относительно слабые. Значит, основная часть кислорода может присутствовать еще и в эфирных группах.

В спектре ЯМР ^1H виден четкий максимум с химическим сдвигом 4,05 м. д., который можно приписать водороду метоксигруппы, связанной с ароматическим ядром. Однако количественная оценка показывает, что доля этой группы в исследуемой фракции ничтожна. Спектр ЯМР ^1H в области химических сдвигов 3,3—5,3 м. д., дающий информацию об атомах водорода, расположенных рядом с эфирным кислородом, показывает, что максимальное количество такого водорода составляет 5% (если пренебречь другими типами водорода в данной области). Это дает максимум один атом водорода, расположенный рядом с эфирным кислородом, на усредненную молекулу.

Поскольку в данной группе в эфирных группах может находиться максимально 80% кислорода, то, следовательно, значительная доля соседних с кислородом атомов углерода должна быть без водорода, т. е. атомы углерода являются четвертичными. Однако на основе имеющихся данных рано делать какие-либо конкретные выводы о структуре кислородсодержащих соединений этой подфракции.

Подфракция 1-2 — это подфракция карбонилсодержащих соединений. Отношение содержания водорода и углерода, по данным элементного анализа, а также низкое содержание ароматического водорода и высокое содержание водорода в насыщенных цепях указывает на неароматичность большинства соединений. Этому выводу может противоречить довольно высокое содержание фенольного гидроксила в данной подфракции. Однако необходимо учесть, что по методике [3], в сущности, определяется лишь количество кислотного водорода. Так, например, по этой методике вместе с фенолами титруются кетоны, в которых карбонильная группа сопряжена с двойной связью. На существование ненасыщенных алифатических соединений указывает и сравнительно высокое содержание водорода в алкеновых группах. Среди ароматических соединений данной фракции преобладают полиароматические соединения, для которых характерна высокая степень замещенности (60% ароматического водорода замещено алкильными заместителями).

Подфракция 1-1 содержит очень полярные соединения, вообще не элюирующиеся со старта. Элементный анализ показывает, что в этой подфракции на каждую молекулу приходится более одного атома кислорода. Основную часть, вероятно, составляют фенолы, а также карбоновые кислоты (в ИК-спектре сильная полоса в области 2300—3700 см^{-1}). Небольшое содержание ароматического водорода, возможно, обусловлено высокой степенью замещенности ароматического ядра (относительно много водорода в группах, находящихся рядом с ароматическим ядром).

Итак, в тяжелой нейтральной смоле полукоксования сланца-кукерсита наиболее существенными кислородсодержащими группами являются гидроксильные, карбонильные и эфирные группы. В углеводородной структуре наряду с ароматическими ядрами существуют также насыщенные циклы, часть которых связана с ароматическим ядром.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лилле Ю. Э., Высоцкая В. В., Кайдаш Н. В. и др. Характеристика нейтральных кислородных соединений фракции 300—360°C сланцевой смолы. — В кн.: Химия и технология горючих сланцев. Таллин, 1973, вып. 19, с. 78—87.
2. Арро Я. В., Клесмент И. Р. Тяжелая смола полукоксования сланца-кукерсита — ключ к познанию структуры керогена. — Горючие сланцы, 1984, 1, № 3, с. 285—291.
3. Грюнер Э. Г., Михкельсон В. Я., Арро Я. В. Количественное определение карбонильной группы и фенольного гидроксила в сланцевой смоле. — Горючие сланцы / ЭстНИИТИ, 1982, вып. 5, с. 10—15.
4. Арро Я., Грюнер Э., Кивирыхк С. и др. Исследование тяжелой смолы полукоксования сланца-кукерсита. 1. Вопросы разделения суммарной смолы. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1983, 32, № 3, с. 195—201.
5. Woodruff H. B., Smith G. M. Computer program for the analysis of infrared spectra. — Anal. Chem., 1980, 52, N 14, p. 2321—2327.
6. Bodzek D., Krzyzanowska T., Marzec A. Heterocompounds present in asphaltenes from various products of coal hydrogenation. — Fuel, 1979, 58, N 3, p. 196—202.

Представил О. Г. Эйзен

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР
г. Таллин

Поступила в редакцию
14. 02. 1985

J. V. ARRO, E. G. GRÜNER, L. M. MARIPUU

COMPOSITION OF HEAVY NEUTRAL OIL OF KUKERSITE SHALE

1. CHARACTERIZATION OF CONSTITUENT GROUPS OF THE FRACTION AT 573—653 K

The neutral oil of kukersite shale having the boiling point above 573 K was distilled at 0.65 Pa into 4 fractions with boiling temperatures in the range of 373—423 K (16% of neutral oil), 423—473 (23%), 473—523 (19%) and above 523 K (distillation residue, 42%), respectively. IR spectra and the results of chemical analysis indicated that substances with the carbonyl group and chemically unidentified oxygen were concentrated in the first fraction whereas the concentration of hydroxyl containing constituents increased with increasing boiling temperature of the fraction.

The first fraction with the boiling temperature of 573—652 K at atmospheric pressure and producing 10% of total kukersite oil was investigated in more detail by thin layer chromatography, elementary analysis, IR and NMR spectroscopy and chemical analysis. The presence of the following constituent groups was established: saturated cyclic hydrocarbons (containing no oxygen atoms) which formed 18% of the first fraction; alkyl aromatic hydrocarbons with predominantly long alkyl chains (some of them having an oxygen atoms in the ether group (23%)); hydroaromatic condensed hydrocarbons, 50% of which have an oxygen atom, probably, in the ether group (17%); carbonyl compounds, mostly nonaromatic (21%); hydroxyl containing compounds, viz. phenols and carboxylic acids (21%).

Academy of Sciences of the Estonian SSR,
Institute of Chemistry
Tallinn