

<https://doi.org/10.3176/oil.1985.4.01>

УДК 553.983

С. Я. САЛУСТЕ, И. Р. КЛЕСМЕНТ, К. Л. КЯГУ

ИССЛЕДОВАНИЕ ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ СЫСОЛЬСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ КОМИ АССР 3. ГРУППОВОЙ СОСТАВ СМОЛЫ ПОЛУКОКСОВАНИЯ

В связи с истощением запасов природной нефти во всем мире все большее внимание уделяют искусственному жидкому топливу, в том числе и смолам полукоксования горючих сланцев. Так, основательно изучены гринриверские сланцы США; подробно исследована смола полукоксования австралийских сланцев, в частности охарактеризован изомерный состав алкилбензолов, установлен гомологический ряд нитрилов [1—3]. (Заметим, что в смолах, полученных из сланцев СССР, нитрилы пока не обнаружены.)

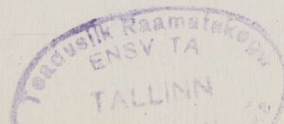
Настоящая статья продолжает серию работ по сысольским сланцам — высокосернистым юрским сланцам Печорско-Волжского бассейна. Их общая характеристика представлена в работе [4], состав битумоидов — в [5]. Ранее нами были охарактеризованы смолы полукоксования кашпирских [6, 7] и чаганских [8, 9] сланцев того же бассейна, содержащие 6—9% серы. В данной работе изучали смолу, полученную в опытном генераторе Научно-исследовательского института сланцев (г. Кохтла-Ярве), и — для сравнения — смолу лабораторного полукоксования исходного и обогащенного сысольского сланца, а также сланца-кукерсита. Цель — выяснение возможностей практического использования смолы, с одной стороны, и исследование структуры органического вещества (ОВ) сланца — с другой, поскольку смола низкотемпературной деструкции (полукоксования) сланца содержит фрагменты исходного керогена.

Методика анализа

Общая схема получения смолы и ее анализа представлена на рис. 1, ректификация смолы и анализ полученных фракций будут описаны в следующей статье данной серии работ [10].

Сланец обогащали, растворяя карбонаты и силикаты в HCl и HF и полукоксовали по ГОСТу 3168-66. Для выделения фенолов смолу обрабатывали 10%-ным водным раствором NaOH.

Смолу, полученную в опытном генераторе, разделяли на 15 фракций методом сухой хроматографической колонки (СК) [11] (50-сантиметровая стеклянная колонка диаметром 25 мм, температура +3°C, количество пробы 3 г). Фракционный состав лабораторных смол из-за небольших количеств определяли методом имитированной дистилляции [12], групповой состав — тонкослойной хроматографией (ТСХ) [13] (пластинка 24×24 см, толщина незакрепленного слоя адсорбента 2 мм, количество пробы 500 мг, адсорбент — силикагель L 40—100 мкм (Чехословакия), элюент — *n*-гексан). Фракции ТСХ и СК анализировали газохроматографически на аппарате «Хром-41» (детектор пламенно-ионизационный, программирование температуры 2—4 град./мин от 60 до 320°C), газ полукоксования — на аппарате «УХ-2» (детектор — катарометр, при комнатной температуре, газ-носитель — гелий).



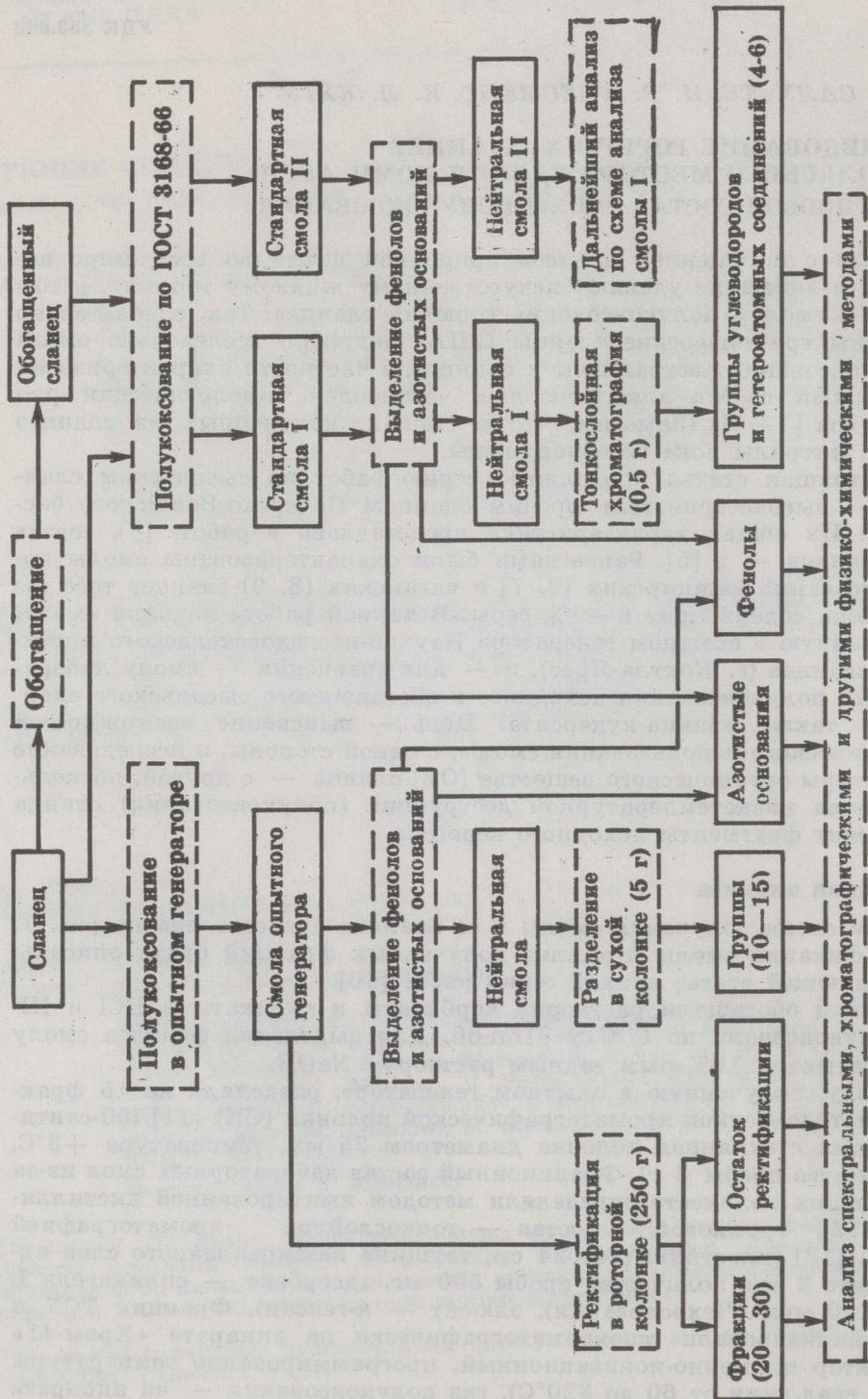


Рис. 1

Общая схема получения и анализа смолы. Числа в скобках обозначают количество фракций или групп

Полукоксование сланцев

Природные сысолевские сланцы содержат 27,9% ОВ, обогащенные — до 70,9%. В исследованных ранее кашпирских сланцах ОВ приблизительно столько же — 21—35% [6, 7], а в чаганских гораздо больше — до 57% [8, 9]. Отметим, что в относительно богатом кукурсите содержание ОВ составляет в среднем 35%.

На выход и состав смолы полукоксования существенно влияет элементный состав ОВ изучаемого сланца, %: С 63,6, Н 7,2, N 1,7, S 6,5, О 21,0; отношение Н/С 1,35, сумма гетероэлементов 29,2%. По составу ОВ сысолевские сланцы очень близки к кашпирским и чаганским, ОВ которых содержит соответственно 27,3 и 26,8% гетероэлементов. Отметим, что для низкосернистых и малопретворенных сланцев, подобных кукурситу, их сумма не превышает 15%.

Значительное содержание гетероэлементов — причина низкого (в пересчете на ОВ) выхода смолы полукоксования: 29,2% из необогащенного и 27,6% из обогащенного сланца. Для сравнения укажем, что выход смолы из кашпирских и чаганских сланцев равняется 30—35, из кукурсита — 65%. Обычно с увеличением доли ОВ в сланце удельный выход смолы повышается, однако в настоящей работе при обогащении сланца этого не наблюдалось.

Таблица 1

Состав газа полукоксования сысолевского сланца и сланца-кукурсита, объемная доля, %

Сланец	H ₂	N ₂	CO	CO ₂	H ₂ S	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₅ H ₁₂	изо- C ₆ H ₁₄	C ₇ H ₁₆ , C ₈ H ₁₈	транс-цис- C ₇ H ₁₆ , C ₈ H ₁₈	
Сысолевский:															
Необогащенный	30,4	2,3	1,9	36,6	14,7	3,9	0,3	5,1	1,5	1,5	0,2	0,7	0,5	0,2	0,2
Обогащенный	22,2	2,9	8,0	29,0	6,7	15,2	0,2	9,1	1,6	2,9	0,5	0,6	0,6	0,2	0,3
Кукурсит	4,3	—	9,7	21,7	—	31,0	3,8	14,4	4,9	5,6	0,1	1,7	1,9	0,5	0,4

В газе полукоксования сланца (табл. 1) много водорода, углекислого газа и сероводорода, причем в газе полукоксования необогащенного сланца их больше. Обильное образование углекислого газа часто наблюдается при термической деструкции ОВ, содержащего много кислорода. Повышенная концентрация водорода объясняется большим содержанием в смоле тиофеновых и ароматических углеводородов, которые при полукоксовании образуются с выделением водорода. Уменьшение в результате обогащения доли водорода свидетельствует о том, что минеральная часть исследуемых сланцев способствует дегидрогенизации углеводородов с образованием водорода.

Хроматографический анализ смол

Обогащение сысолевского сланца мало влияет на групповой состав и другие показатели его смолы (табл. 2). Эти смолы тяжелее смол кукурсита, но содержат меньше фенолов при близких средних молекулярных массах всех смол. От других сернистых смол сысолевскую смолу отличает относительно высокое содержание алифатических углеводородов, а также повышенное содержание фенолов, которое в других сланцевых смолах (кроме кукурситовой) редко превышает 5%.

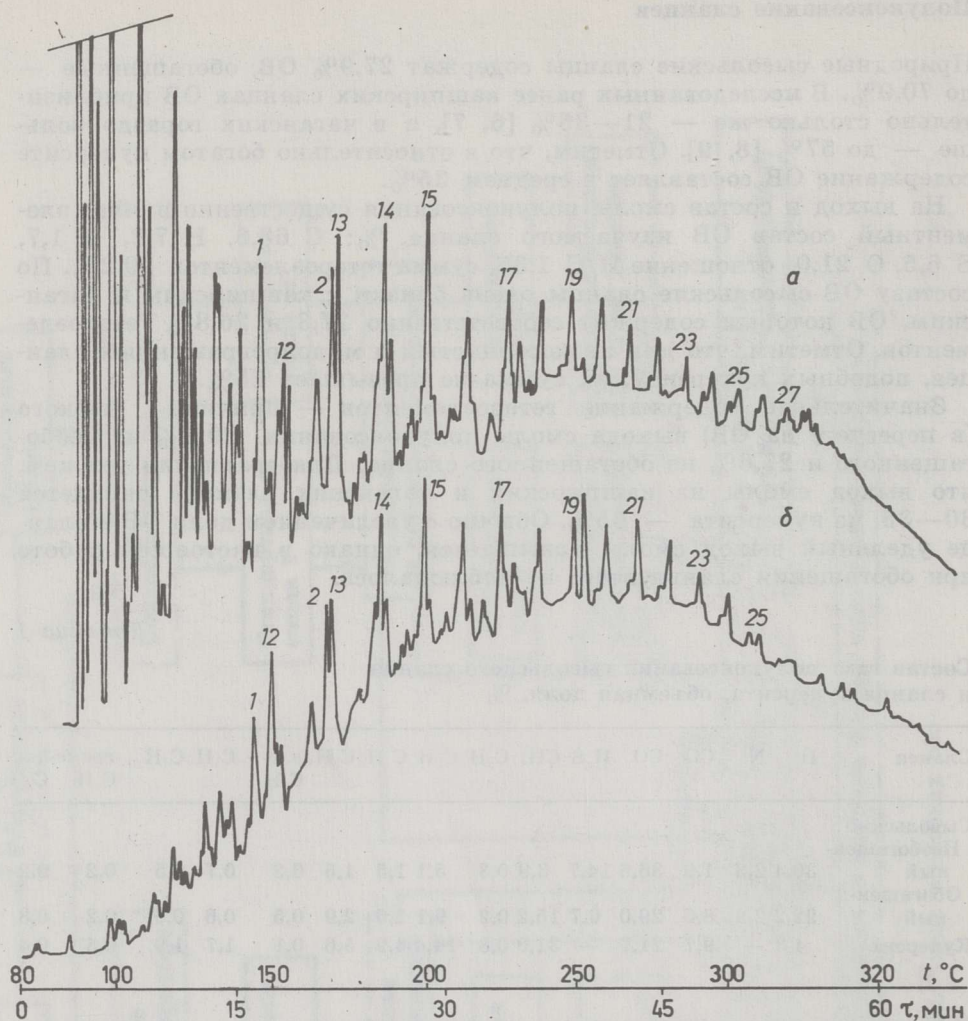


Рис. 2

Хроматограммы суммарных смол сырьевых сланцев: *a* — смола полукоксования небогатого сланца, *б* — генераторная смола. Колонка 3,6 м, \varnothing 3 мм, 4% Е 301 на хроматоне N-AW-HMDS (0,125—0,160 мм), повышение температуры в колонке $4^{\circ}\text{C}/\text{мин}$. 1 — нафталин, 2 — метилнафталины, цифры 12—27 соответствуют числу атомов углерода в молекуле *n*-алкана

Хроматограммы суммарных смол — лабораторных и генераторных (рис. 2) — свидетельствуют о том, что в генераторной смоле мало низкокипящих фракций, которые в генераторном процессе теряются вместе с обратным газом. В лабораторных смолах этих фракций, состоящих, в основном, из алифатических углеводородов и алкилбензолов, довольно много. Присутствуют бензол, толуол, этилбензол и диметилбензолы, а также тиофен и его алкилпроизводные. Поскольку при лабораторном разделении они тоже теряются, об их наличии в исходной смоле можно судить только по хроматограмме суммарной смолы. С повышением температуры кипения смолы в ней уменьшается доля *n*-углеводородов и увеличивается доля соединений других групп, компоненты которых при газохроматографическом анализе не разделяются.

Характеристика смол

Показатель	Смола сысольского сланца			Смола сланца-кукерсита (данные [14])
	обогащенного	необогащенного	генераторная	
Плотность ρ_{20}^{20}	0,977	0,988	1,011	0,949
Показатель преломления n_D^{20}	1,564	1,545	1,563	1,531
Молекулярная масса	320	283	309	290
Пределы выкипания, %:				
до 200°C	9	12	2	8
до 250°C	16	21	8	16
до 300°C	24	31	18	26
до 350°C	30	39	27	40
до 400°C	39	46	37	—
Групповой состав, %:				
Алифатические углеводороды (фракция 1)	21,1	21,5	14,5	14
Моноциклические ароматические углеводороды (фракция 2)	17,8	17,6	11,2	6
Полициклические ароматические углеводороды (фракция 3)	12,8	15,3	21,2	21
Нейтральные малополярные гетероатомные соединения (фракция 4)	24,1	18,4	23,9	34
Нейтральные полярные гетероатомные соединения (фракция 5)	18,8	22,9	21,1	
Фенолы (фракция 6)	5,4	4,3	8,1	25

Элементные составы смол лабораторного полукоксования и их групп сходны между собой и мало отличаются от состава генераторной смолы (табл. 3). Суммарная смола содержит 5% серы. Это меньше, чем в смолах кашпирских и чаганских сланцев (6—9%), но значительно превышает норму для жидких топлив (по ГОСТу 10585-75 серы не должно быть более 3,5%). Следовательно, смолы полукоксования сысольского сланца непосредственно использовать в качестве топлива нельзя. Кроме того, они содержат 1,1% азота, который тоже является вредным элементом, причем выделять азот из смолы значительно труднее, чем серу. Сера сосредоточена в группах ароматических соединений, в полярных группах ее меньше, зато больше кислорода (табл. 3). Нами было установлено [8, 9], что в группе алкилбензолов присутствуют алифатические сульфиды, а среди полициклических ароматических углеводородов — бензтиофены. Азотистые соединения имеются только в самых полярных группах. В некоторых группах сумма гетероэлементов достигает 15%, это очень много и редко наблюдается в смолах полукоксования горючих сланцев.

Для подробного исследования группового состава генераторную смолу разделяли на группы методом СК (табл. 4). Половина смолы является полярной и остается недалеко от стартовой линии. Разделенные моноциклических ароматических углеводородов и олефинов четкое. В олефинах СК установлен кислород, не отмеченный в олефинах ТСХ. Скорее всего, это — вторичный кислород, который находится в продуктах окисления олефинов. Суммарная смола окисляется труд-

**Характеристика групп соединений,
выделенных из смол методом ТСХ, %**

Группы соединений	Смола необогащенного сланца						Генераторная смола					
	Элементный состав					Н/С	Элементный состав					Н/С
	С	Н	N	S	O		С	Н	N	S	O	
Суммарная смола	78,9	8,8	1,1	5,8	5,4	1,33	80,0	9,0	1,1	4,6	5,3	1,34
Алифатические углеводороды	85,7	12,2	—	1,7	0,4	1,70	86,4	12,6	—	1,0		1,74
Моноциклические ароматические углеводороды	77,3	8,4	—	6,2	2,1	1,30	81,9	9,8	—	5,8	2,5	1,43
Полициклические ароматические углеводороды	76,8	7,9	—	6,9	8,4	1,23	81,5	8,2	—	7,3	3,0	1,20
Нейтральные малополярные гетероатомные соединения	77,5	9,3	1,1	3,4	8,7	1,43	80,4	9,1	1,2	3,1	6,2	1,35
Нейтральные полярные гетероатомные соединения	75,6	8,2	2,0	4,7	9,5	1,29	77,0	8,0	2,1	4,5	8,4	1,24

нее, поскольку содержит фенолы и другие ингибиторы окисления. С увеличением полярности групп их отношение Н/С уменьшается. Слабополярные гетероатомные соединения имеют повышенное Н/С, что, возможно, обусловлено алифатическими кетонами.

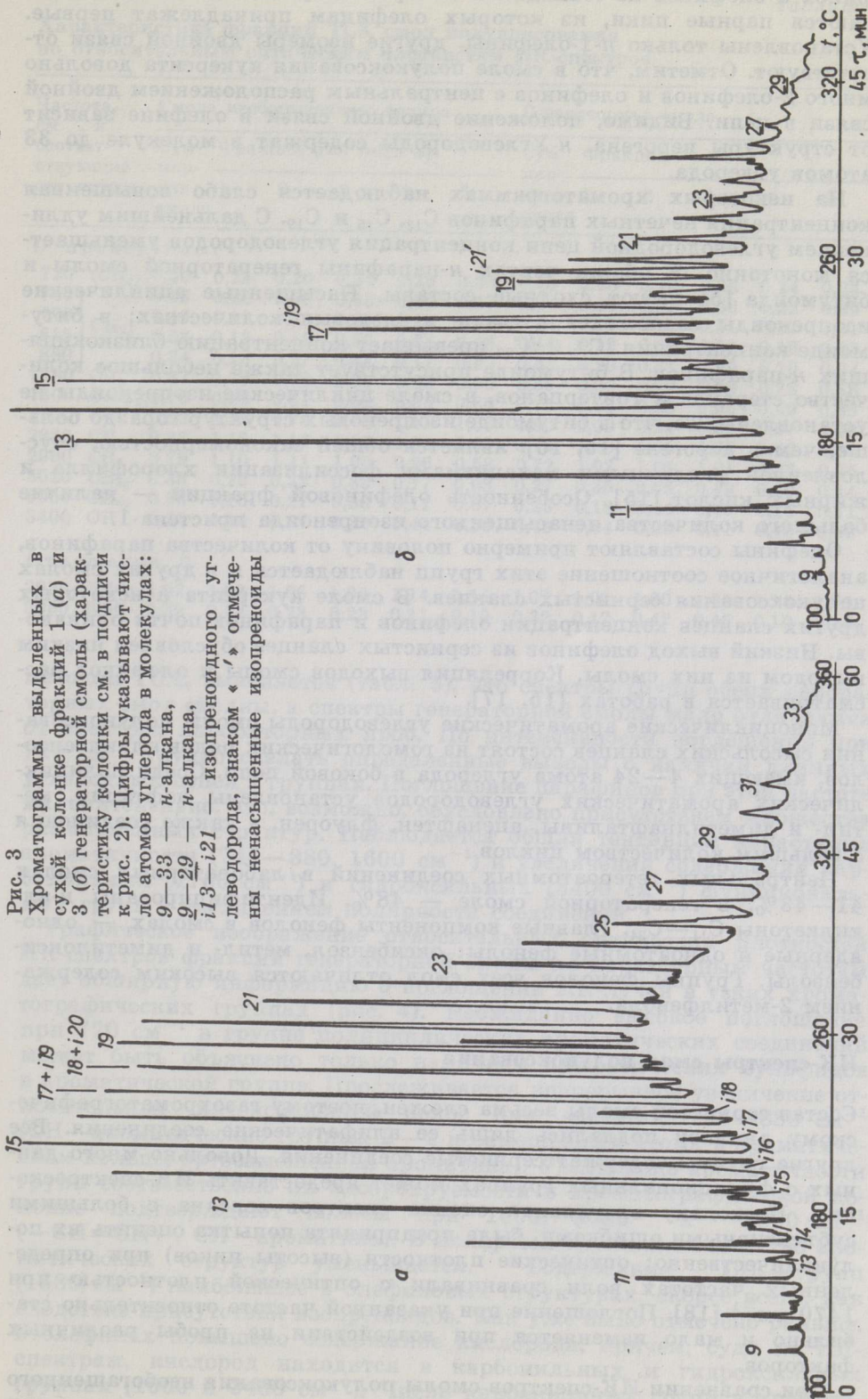
При сравнении приведенных на рис. 3 хроматограмм парафинов и олефинов, выделенных методом СК (группы 1 и 3), видим, что они сходны, так как главными компонентами обоих соединений являются *n*-углеводороды, которые образуют гомологические ряды. Пики пара-

**Распределение генераторной смолы в сухой колонке
и характеристика выделенных групп**

Таблица 4

Фракция	R_f	Содержание, %	Группа соединений	Элементный состав, %					Н/С	
				С	Н	N	S	O		
1	0,96	4,8	Парафины	87,0	13,0				1,78	
2	0,86	1,4	Парафины-олефины	86,2	13,2			0,6	1,75	
3	0,78	1,6	4,2	Олефины	86,0	12,6			1,4	1,75
4	0,69	1,0			85,0	12,2			2,8	1,71
5	0,61	0,9								
6	0,52	0,7					1,0			
7	0,43	2,2	7,9	Моноциклические ароматические углеводороды	81,4	11,5		5,0	2,1	1,68
8	0,36	2,4			79,5	9,6		5,5	5,4	1,44
9	0,32	3,3						6,6		
10	0,26	7,6	23,0	Полициклические ароматические углеводороды	78,1	7,5		7,3	7,1	1,14
11	0,19	7,8			80,1	7,9		6,4	5,6	1,18
12	0,14	7,6			80,2	9,3	0,8	4,5	5,2	1,38
13	0,10	7,0	55,3	Гетероатомные соединения	77,7	9,5	0,8	3,8	8,2	1,46
14	0,07	26,0			76,7	8,0	2,3	3,7	9,3	1,24
15	0,02	22,3								
Потери		3,4								
Всего		100,0								

Рис. 3
 Хроматограммы выделенных в сухой колонке фракций 1 (а) и 3 (б) генераторной смолы (характеристику колонки см. в подписи к рис. 2). Цифры указывают число атомов углерода в молекулах: 9—33 — *n*-алкана, 9—29 — *n*-алкана, *i*13—*i*21 — изопреноидного углеводорода, знаком «'» отмечены ненасыщенные изопреноиды



финов и олефинов не совпадают: на хроматограмме их смеси наблюдаются парные пики, из которых олефинам принадлежат первые. Установлены только *n*-1-олефины, другие изомеры двойной связи отсутствуют. Отметим, что в смоле полукоксования кукерсита довольно много 2-олефинов и олефинов с центральным расположением двойной связи в цепи. Видимо, положение двойной связи в олефине зависит от структуры керогена. *n*-Углеводороды содержат в молекуле до 33 атомов углерода.

На некоторых хроматограммах наблюдается слабо повышенная концентрация нечетных парафинов C_{13} , C_{15} и C_{19} . С дальнейшим удлинением углеводородной цепи концентрация углеводородов уменьшается монотонно. В общих чертах *n*-парафины генераторной смолы и битумоида [5] имеют сходные составы. Насыщенные ациклические изопреноиды содержатся в смоле в следовых количествах; в битумоиде концентрация iC_{19} и iC_{20} превышает концентрацию близкипящих *n*-парафинов. В битумоиде присутствует также небольшое количество стеранов и тритерпанов, в смоле циклические изопреноиды не установлены. То, что в битумоиде изопреновых структур гораздо больше, чем в керогене [15, 16], является общей закономерностью, обусловленной различными механизмами фоссилизации хлорофилла и жирных кислот [15]. Особенность олефиновой фракции — наличие большого количества ненасыщенного изопреноида пристена-1.

Олефины составляют примерно половину от количества парафинов, аналогичное соотношение этих групп наблюдается и в других смолах полукоксования сернистых сланцев. В смоле кукерсита и некоторых других сланцев концентрации олефинов и парафинов почти одинаковы. Низкий выход олефинов из сернистых сланцев обусловлен низким выходом из них смолы. Корреляция выходов смолы и олефинов рассматривается в работах [15, 17].

Моноциклические ароматические углеводороды смолы полукоксования сысольских сланцев состоят из гомологических рядов алкилбензолов, имеющих 4—24 атома углерода в боковой цепи. Среди полициклических ароматических углеводородов установлены нафталин, метил- и диметилнафталины, аценафтен, флуорен, а также соединения с большим количеством циклов.

Нейтральных гетероатомных соединений в лабораторных смолах 41—43%, в генераторной смоле — 48%. Идентифицированы *n*-алкилкетоны C_{11} — C_{24} . Главные компоненты фенолов в смолах — одноядерные и одноатомные фенолы: оксибензол, метил- и диметилоксибензолы. Группы фенолов всех смол отличаются высоким содержанием 2-метилфенола.

ИК-спектры смол полукоксования

Состав сернистой смолы весьма сложен, поэтому газохроматографическому анализу поддались лишь ее алифатические соединения. Все другие группы содержат сернистые соединения. Довольно много данных о функциональных группах может предоставить ИК-спектроскопия. Поскольку визуальная оценка спектров связана с большими субъективными ошибками, была предпринята попытка оценить их полуквантитативно: оптические плотности (высоты пиков) при определенных частотах волн сравнивали с оптической плотностью при 1470 см^{-1} [18]. Поглощение при указанной частоте относительно стабильно и мало изменяется при воздействии на пробы различных факторов.

При сравнении ИК-спектров смолы полукоксования небогатенного сланца и генераторной смолы, а также групп, выделенных из них

Характеристика фракций ТСХ смол полукоксования
по относительным оптическим плотностям ИК-спектров

Частота, см ⁻¹ , и соответ- ствующие структуры	Смола небогатенного сланца					Генераторная смола						
	Сум- мар- ная смола	Фракция (см. табл. 3)					Сум- мар- ная смола	Фракция				
		1	2	3	4	5		1	2	3	4	5
<i>D</i> приведенные												
720 (CH ₂) _n	0,30	0,29	0,20	0,34	0,20	0,33	0,38	0,38	0,40	0,38	0,14	0,23
745	0,53	0,20	0,38	0,53	0,30	0,47	0,34	0,25	0,52	0,63	0,22	0,39
770	0,46	0,12	0,28	0,44	0,21	0,42	0,44	0,13	0,57	0,51	0,17	0,31
815	0,52	0,12	0,42	0,55	0,24	0,46	0,44	0,12	0,56	0,57	0,18	0,37
880	0,34	0,13	0,27	0,44	0,17	0,33	0,33	0,20	0,31	0,39	0,10	0,24
1380 CH ₃	0,87	0,79	0,76	0,81	0,83	0,90	0,86	0,82	0,79	0,78	0,72	0,86
1600 C=C _{ар}	0,76	0,20	0,51	0,59	0,65	0,86	0,75	0,08	0,35	0,53	0,49	0,86
1700 CO	0,93	0,22	0,78	0,78	1,11	1,03	0,90	0,09	0,20	0,29	0,97	1,08
2930 CH ₂	0,83	1,13	1,16	1,06	1,06	0,67	0,76	1,08	1,05	1,06	1,46	0,83
2960 CH ₃	0,79	1,10	1,11	1,00	0,96	0,58	0,72	1,07	1,05	1,01	1,26	0,75
3020 CH _{ар}	0,35	0,20	0,32	0,33	0,17	0,08	0,27	0,35	0,56	0,49	0,19	0,14
3050 CH _{ар}	0,26	0,16	0,27	0,30	0,11	0,07	0,25	0,18	0,44	0,48	0,15	0,11
3400 OH	0,50	0,14	0,27	0,30	0,44	0,56	0,49	0,04	0,06	0,11	0,46	0,65
Отношение <i>D</i>												
2930/2960	1,02	1,02	1,06	1,06	1,14	1,14	1,07	1,01	1,00	1,05	1,15	1,11
3050/2930	0,32	0,14	0,23	0,23	0,11	0,10	0,32	0,17	0,42	0,45	0,10	0,13

методом ТСХ, выясняется (табл. 5), что спектры групп обеих лабораторных смол сходны, а спектры генераторной смолы мало отличаются от спектров лабораторных проб. По интенсивности поглощения при 720 см⁻¹ трудно сделать определенные выводы о наличии длинных углеродных цепей в группах. Поглощение парафинов при этой частоте малоинтенсивно, что, возможно, обусловлено присутствием множества разветвленных структур. Наблюдается общая тенденция нарастания ароматичности (745—880, 1600 см⁻¹) и увеличения содержания карбонильных (1700 см⁻¹) и гидроксильных (3400 см⁻¹) функциональных групп с увеличением полярности соединений.

Графическое изображение относительных оптических плотностей ИК-спектров фракций генераторной смолы по характерным частотам дает обширную информацию о поглощении ИК-лучей в узких хроматографических группах (рис. 4). Неожиданно высокое поглощение при 720 см⁻¹ в группе полициклических ароматических соединений может быть объяснено только наличием алифатических сульфидов в ароматической группе. Прослеживается непрерывное увеличение относительных интенсивностей полос при частотах 745—880 см⁻¹ (СН—ароматические группы, 2—4 незамещенных атома в ароматическом кольце, ортозамещенная ароматика). Увеличение ароматичности групп соответственно их адсорбируемости в хроматографической колонке подтверждают полосы при 1600, 3020 и 3050 см⁻¹ (—СН=СН—, СН—ароматика). В полярных группах количество ароматических структур уменьшается. Содержание СН₃—групп (1380 см⁻¹) наибольшее в олефиновых структурах, скорее всего, как следствие присутствия изопреноидов. Как уже было отмечено раньше, в олефинах повышено содержание кислорода, причем, судя по ИК-спектрам, кислород находится в карбонильных и гидроксильных группах (1600 и 3400 см⁻¹). Число карбонильных групп в хроматографических группах растет одновременно с увеличением полярности

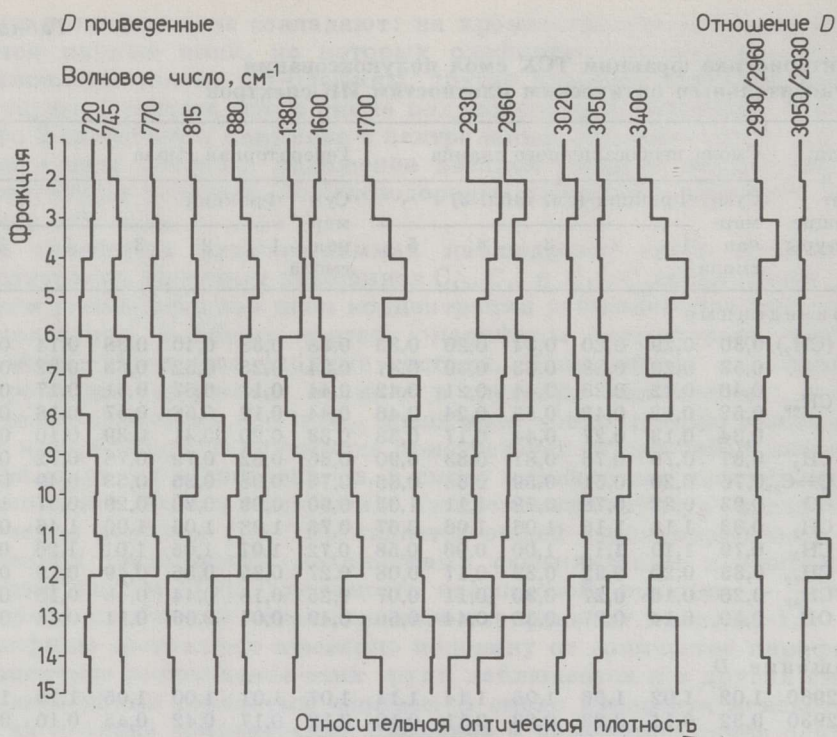


Рис. 4

Относительные оптические плотности ИК-спектров фракций, выделенных из генераторной смолы методом сухой колонки

соединений. Интенсивность полос 2930 и 2960 см^{-1} высока во всех группах (CH — в CH_2 — и CH_3 —группах), но максимумы поглощения наблюдаются в алкилароматических и полярных соединениях. Резкие переходы от одной хроматографической группы к другой по ИК-спектрам не прослеживаются.

Обсуждение результатов

Состав смолы полукоксования сырьеского горючего сланца весьма сложен. Пока что идентифицирована лишь небольшая часть ее компонентов — соединения, которые либо имеют повышенную концентрацию, либо принадлежат к гомологическим рядам. Это — парафины, олефины, алкилкетоны и фенолы.

В смоле полукоксования сырьеского сланца серы меньше, чем в смоле сланцев более южных регионов (кашпирские, чаганские), которые по расположению составляют одно целое и имеют похожие условия образования. Групповые и индивидуальные составы углеводов, кетонов и фенолов, выделенных из указанных смол полукоксования, сходны. Очевидно, сланцы Печорско-Волжского мегабассейна тоже имели одинаковые биологические источники образования.

Смола содержит 5% серы и 1% азота, и поэтому ее применение непосредственно в качестве топлива невозможно. Для выделения гетероэлементов необходимо проводить гидрирование сланца уже в ходе получения смолы (т. е. в ходе деструктивной гидрогенизации сланца) или подвергать смолу восстановительной переработке.

Авторы выражают благодарность И. Ф. Бляхиной за участие в экспериментальной работе.

1. *Regtop R. A., Crisp P. T., Ellis J.* Chemical characterization of shale oil from Rundle, Queensland. — *Fuel*, 1982, **61**, p. 185—192.
2. *Bett G., Hervey T. G., Matheson T. W., Pratt K. C.* Determination of polar compounds in Rundle shale oil. — *Fuel*, 1983, **62**, p. 1445—1454.
3. *Rovere C. E., Crisp P. T., Ellis J., Bolton P. D.* Chemical characterization of shale oil from Condor, Australia. — *Fuel*, 1983, **62**, p. 1274—1282.
4. *Бондарь Е. Б.* Исследование горючих сланцев Сысольского месторождения Коми АССР. 1. Общая характеристика сланцев. — *Горючие сланцы*, 1985, **2**, № 2, с. 246—253.
5. *Бондарь Е. Б., Куузык М. Г.* Исследование горючих сланцев Сысольского месторождения Коми АССР. 2. Состав битумоида. — *Горючие сланцы* (в печати).
6. *Уров К. Э., Клесмент И. Р., Риккен Ю. Т., Мяги Э. Э.* Об органическом веществе горючего сланца Кашпирского месторождения. — *Химия тв. топлива*, 1976, № 2, с. 63—69.
7. *Уров К., Высоцкая В., Клесмент И.* Характеристика органического вещества нерабочих пластов Кашпирского сланцевого месторождения. — *Изв. АН ЭССР. Хим.*, 1979, **28**, № 1, с. 1—6.
8. *Салусте С., Клесмент И.* Анализ смолы лабораторного полукоксования горючего сланца Чаганского месторождения. — *Изв. АН ЭССР. Хим.*, 1981, **30**, № 4, с. 249—258.
9. *Клесмент И., Наппа Л., Побуль Л., Салусте С.* Состав битумоида и продуктов термической деструкции органического вещества горючего сланца Чаганского месторождения. — *Горючие сланцы*, 1984, **1**, № 2, с. 147—154.
10. *Клесмент И. Р., Салусте С. Я., Бляхина И. Ф.* Исследование горючих сланцев Сысольского месторождения Коми АССР. 4. Ректификация смолы полукоксования. — *Изв. АН ЭССР. Хим.*, 1985, **34**, № 4, с. 264—269.
11. *Клесмент И., Кивиряхк С.* Использование хроматографии в сухой колонке для исследования состава жидких продуктов переработки твердого топлива. — В кн.: III Всесоюз. конф. по анал. химии: Тез. докл. Ч. 2. Минск, 1979, с. 343—344.
12. *Салусте С., Луйк Х., Клесмент И.* Определение фракционного состава сланцевых смол методом имитированной дистилляции. — *Изв. АН ЭССР. Хим.*, 1981, **30**, № 1, с. 5—9.
13. *Klesment I.* Application of chromatographic methods in biogeochemical investigations. — *J. Chromatogr.*, 1974, **91**, N 2, p. 705—713.
14. *Уров К., Нечаев И., Янус А.* О влиянии концентрированных кислот на состав и свойства керогена (на примере кукуерсита). — *Изв. АН ЭССР. Хим.*, 1979, **28**, № 2, с. 65—70.
15. *Klesment I.* Investigation of aliphatic structures of oil shales by pyrolysis and chromatographic methods. — *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 1980, **2**, p. 63—77.
16. *Галлегос И. Дж.* Ископаемые углеводороды биологического происхождения в горючих сланцах. — В кн.: *Горючие сланцы*. Л., 1980.
17. *Coburn T. T., Vozak R. E., Clarkson J. E., Campbell J. H.* Correlation of shale oil 1-alkane / n-alkane ratios with process yield. — *Anal. Chem.*, 1978, **50**, N 7, p. 958—962.
18. *Глебовская Е. А.* Вопросы методики и структурно-химическая интерпретация инфракрасных спектров поглощения битуминозных веществ. — В кн.: *Применение инфракрасной спектроскопии в нефтяной геохимии*. Л., 1971, с. 10—14.

Представил О. Г. Эйзен

Поступила в редакцию
28. 05. 1985

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР
г. Таллин

INVESTIGATION OF SYSOLA OIL SHALE (KOMI ASSR)

3. COMPOSITION OF SEMICOKING OIL SHALE

The group and individual composition of laboratory semicoking oil and generator oil was investigated by using preparative thin-layer, dry column and gas chromatography, IR-spectroscopy and elemental analysis.

The semicoking oil yield amounts to 29.2% relative to organic matter of the initial oil shale and 27.6% relative to that of the enriched oil shale.

The oils are abundant in aliphatic hydrocarbons (21% in semicoking oil and 14% in generator oil) whose molecules contain up to 33 carbon atoms. The side chains of alkyl benzenes possess 4—24 carbon atoms. The olefin content makes a half of the paraffin one. Polycyclic aromatic hydrocarbons contain naphthalene, its methyl and dimethyl isomers, anthracene, fluorene and other compounds of a higher ring number. The neutral heterocompounds account for 41—48% (of them, ketones C_{11} — C_{24} were identified). Phenols amount to 5% in semicoking oil and 8% in generator oil. The oils contain up to 5% of sulfur and 1% of nitrogen and thus cannot be used as a fuel.

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