

И. ГЕОРГИЕВ, К. КАЛОЯНЧЕВА, К. АНДОНОВА

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ МЯГКОГО ПИРОЛИЗА
СМОЛ СЛАНЦЕВОГО МАСЛА**

Одним из методов изучения химической структуры высокомолекулярных органических веществ является полная или частичная (мягкая) термическая деструкция исследуемого вещества до более низкомолекулярных фрагментов, которые поддаются анализу различными физическими методами [1—3]. Предполагается, что при мягком пиролизе не происходит существенных изменений в структуре выделенных фрагментов, поэтому по результатам их изучения можно делать выводы об исходной структуре, из которой они образовались [4—6].

В данной работе мы с некоторыми изменениями использовали уже описанный подход к изучению структуры смол, выделенных из тяжелого остатка сланцевого масла. Исходное сланцевое масло было получено при термической деструкции болгарских сланцев. Из него в вакууме отгоняли фракцию, выкипающую до 350 °С, а остаток разделяли на асфальтены (осаждение *n*-гексаном), масла и смолы (с помощью силикагеля). Выделенные смолы имеют желто-коричневый цвет и следующие основные характеристики: плотность 1,025 г/см³, средняя молекулярная масса 430, атомное отношение Н/С 1,23, содержание серы 0,44, азота 1,59 и кислорода 4,73 %.

Для проведения мягкого пиролиза в инертной среде и при воспроизводимых условиях была сконструирована и смонтирована специальная аппаратура, обеспечивающая улавливание и замер выхода жидких и газообразных продуктов пиролиза в любых температурных интервалах. Состав продуктов, полученных в каждом из выбранных температурных интервалов, сразу исследовали посредством капиллярной газовой хроматографии на аппарате «Карло Эрба» на колонке длиной 100 м эффективностью 1 млн теоретических тарелок относительно *n*-гептана.

После серии предварительных опытов были выбраны скорость нагрева при пиролизе в инертной среде 5 °С/мин и интервалы отбора продуктов пиролиза на анализ 200—230, 230—310 и 310—390 °С. Смолы, подвергшиеся нагреву при таких температурах, не дистиллируются, поэтому можно считать, что все выделенные при нагревании продукты образуются в результате пиролиза смол. При температуре выше 390 °С начинается выделение тяжелых и темноокрашенных продуктов с высокими молекулярной массой и температурой кипения. Так как нельзя уверенно сказать, являются ли они первичными продуктами пиролиза смолы или содержат также и вторичные продукты, они не были исследованы.

Выход продуктов пиролиза для отдельных температурных интервалов был следующим: для 200—230 °С 1,6 %, для 230—310 °С 1,3% и для 310—390 °С 3,4 % на смолы. В сумме продукты пиролиза составили 6,3 %, и можно полагать, что они представляют собой наибо-

лее лабильные структуры смол, выделяющиеся без глубоких структурных изменений.

Кроме того, газохроматографический анализ выделившегося газа показал, что в первых двух температурных интервалах он на 85 % состоит из метана и алканов C_2-C_3 . Кислородсодержащие газы (CO и CO_2) появляются при температуре выше $310^\circ C$.

Каждый из полученных в данных температурных интервалах дистиллятов анализировали, как было сказано выше, газохроматографически. В табл. 1 представлен индивидуальный состав дистиллятов по

Таблица 1

Состав продуктов мягкого пиролиза смол из тяжелого сланцевого масла, %

| Соединение | Температурный интервал, $^\circ C$ | | |
|--------------------------------------|------------------------------------|---------|---------|
| | 200—300 | 230—310 | 310—390 |
| <i>n</i> -Пентан | 31,72 | 39,76 | 2,52 |
| <i>n</i> -Гексан | 5,95 | 3,74 | 4,64 |
| <i>n</i> -Гептан | — | — | 4,28 |
| <i>n</i> -Октан | — | — | 3,67 |
| <i>n</i> -Нонан | — | — | 7,85 |
| <i>n</i> -Декал | — | — | 3,00 |
| <i>изо</i> -Пентан | 41,63 | 27,97 | 2,14 |
| 2-Метилгексан | 7,17 | 8,19 | 9,63 |
| 2,3,3-Триметилпентан | — | — | 5,39 |
| 3-Этилгексан | — | — | 0,50 |
| Неидентифицированный изоалкан | — | — | 2,13 |
| Метилциклопентан | — | — | 1,07 |
| 1,4-Диметилциклогексан | 12,33 | 16,37 | 21,62 |
| Гексен-1 | — | — | 3,92 |
| Гептен-1 | — | — | 1,43 |
| Октен-1 | — | 2,57 | 3,92 |
| Децен-1 | — | — | 0,21 |
| 2-Метилбутен-2 | — | — | 0,65 |
| 2-Метилпентен-1 | — | — | 1,14 |
| 5-Метилгексен-1 | 1,10 | 1,40 | 1,14 |
| Неидентифицированный изоалкен | — | — | 1,88 |
| <i>транс</i> -3-Гексадиен | 1,10 | — | 1,07 |
| Этилбензол | — | — | 1,43 |
| <i>m</i> + <i>n</i> -Ксилол | — | — | 4,64 |
| <i>o</i> -Ксилол | — | — | 5,06 |
| 1-Метил-3-этилбензол | — | — | 1,43 |
| 1-Метил-4-этилбензол | — | — | 0,54 |
| <i>n</i> - + <i>изо</i> -Бутилбензол | — | — | 3,10 |

Таблица 2

Суммарный состав продуктов мягкой деструкции смол, %

| Группа соединений | Температурный интервал, $^\circ C$ | | |
|----------------------------|------------------------------------|---------|---------|
| | 200—230 | 230—310 | 310—390 |
| Алканы | 85,47 | 79,66 | 45,75 |
| В том числе: | | | |
| <i>n</i> -Алканы | 37,67 | 43,50 | 25,96 |
| <i>изо</i> -Алканы | 48,80 | 36,16 | 19,79 |
| Алкены | 2,20 | 3,97 | 15,36 |
| В том числе: | | | |
| <i>n</i> -Алкены | Нет | 2,57 | 9,48 |
| <i>изо</i> -Алкены | 1,10 | 1,40 | 4,81 |
| Алкадиены | 1,10 | Нет | 1,07 |
| Циклоалканы | 12,33 | 16,37 | 22,69 |
| Ароматические углеводороды | Нет | Нет | 16,20 |

отдельности для каждого интервала и в среднем для суммарных продуктов мягкого пиролиза смол (всего 28 соединений). Характерно, что в первых двух температурных интервалах выделяются в основном *n*- и *изо*-пентан и 1,4-диметилциклогексан. В интервале 310—390 °С число выделившихся соединений резко возрастает, что, несомненно, показательно для уже активно протекающих деструктивных процессов. В этом же интервале наблюдается и значительное выделение алканов и ароматических соединений.

В табл. 2 представлен общий состав продуктов мягкого пиролиза смол по группам соединений. Самым характерным для него является преобладание алканов над остальными группами соединений (около 63 %), причем содержание *n*- и *изо*-соединений приблизительно одинаково. Следующие по содержанию — это циклоалканы, причем с увеличением температуры пиролиза их выход возрастает. Необходимо отметить низкое содержание в продуктах пиролиза смол ароматических соединений. В их составе отсутствуют бензол и толуол и преобладают ксилолы. Вообще диалкилароматических соединений на 70 % больше, чем моноалкилароматических, причем преобладают орто-замещенные бензолы.

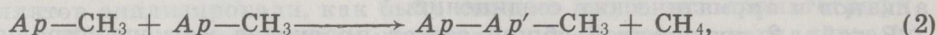
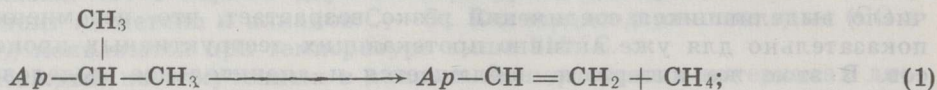
Дополнительную информацию о мягком пиролизе смол дают весовые балансы для каждого температурного интервала. На их основании можно сказать, что в среднем из 1 моля смол образуется 0,05 моля ароматических соединений, 0,06 моля циклоалканов и 0,19 моля алканов C₅—C₆.

Результаты анализа продуктов мягкого пиролиза смол дают основание для углубления представлений о строении их средней молекулы. При интерпретации результатов мы исходили из представлений о прочности отдельных связей в соединениях различных типов и о поведении некоторых функциональных групп при термическом воздействии. Мягкие условия пиролиза дают основание предполагать, что в структуре отдельных соединений не произошло существенных изменений.

Из представленных в табл. 1 данных видно, что основные продукты мягкой термической деструкции смол, образовавшиеся в интервалах 200—230 и 230—310 °С, — это смесь из приблизительно равных количеств *n*- и *изо*-пентана (около 70 %) и 1,4-диметилциклогексана (12—16 %). В этих температурных интервалах не наблюдается образования ароматических соединений. Если иметь в виду низкую температуру, при которой выделяются пентаны, то можно предположить, что они образуются за счет разрыва активированной С—С связи. Отсутствие ароматических соединений в продуктах пиролиза показывает, что эта связь находится в алкильных радикалах или в метиленовых «мостиках» длиной не менее 6 атомов углерода, а низкое содержание алкенов свидетельствует о том, что эти радикалы или «мостики» были связаны либо с циклоалкановой частью, либо через вторичный углеродный атом с ароматическим ядром.

Если же иметь в виду, что с точки зрения термодинамики изомеризация пентанов является низкотемпературным процессом, то, по всей вероятности, первичным продуктом деструкции был *n*-пентан. Следовательно, можно считать, что в структуре смол имеются алкильные радикалы или «мостики» с нормальной цепью длиной в 5—6 атомов углерода. К аналогичному выводу приходит и С. Р. Сергиенко при исследовании нефтяных асфальтенов [7], но там радикалы и «мостики» содержат меньшее число атомов углерода. Из материальных балансов вытекает, что в описанных условиях 1 моль пентана выделяется в среднем из 8 молей смолы, а состав продуктов мягкой термической деструкции смол показывает, что в их структуре имеются и свободно связанные циклоалкановые структуры.

Как указывалось выше, основным компонентом газов мягкого пиролиза смол является метан. Можно предположить два типа реакций его выделения при низкотемпературной деструкции [8]:



где *Ar* и *Ar'* — ароматическая часть молекулы смол.

Если иметь в виду термодинамическую вероятность реакций подобного типа и фактор пространственных затруднений, то реакция (1) наиболее вероятна, особенно при повышении температуры. Отсюда вытекает также, что в структуре смол из остатка сланцевого масла кроме нормальных имеются и алкильные радикалы изостроения — *изо*-C₃—C₄. Вычисления на основе весовых балансов показывают, что 1 моль метана выделяется в среднем из 25 молей смолы при мягких условиях пиролиза.

Малое содержание алкенов в продуктах пиролиза смол, особенно в первых двух интервалах (при более низкой температуре), дает основание считать, что алканы при пиролизе образуются в основном в результате отрыва алкильных радикалов от циклоалкановых структур или от третичного углеродного атома, связанного с бензольным ядром. Первое нам кажется более вероятным, если учесть значительное образование циклоалканов при пиролизе смол. В наших предыдущих исследованиях показано, что средняя молекула смол содержит 3 или 4 ароматических ядра [9]. Результаты мягкого пиролиза еще раз доказывают конденсированность ароматической части молекулы смол, к которой присоединены изолированные ароматические и циклоалкановые кольца. Отрыв последних при пиролизе можно объяснить, допустив лабильность их связи с конденсированной ароматической частью молекулы смол. Наиболее вероятно, что это связь через метиленовый «мостик» или неароматический гетероцикл.

Как видно из табл. 1, в последнем температурном интервале (310—390 °C) выделяются и более длинноцепочечные алканы C₇—C₁₀, а также CO и CO₂. Можно предположить, что эти алканы могут образоваться при разрыве неароматических циклических кислород- или карбонилсодержащих структур, связанных с ароматической частью молекулы смол. Возможность присутствия таких структур в сланцевых смолах соответствует представлениям о генезисе органического вещества горючих сланцев — полимеризации ненасыщенных жирных кислот, в результате которой эти циклы образуются [10, 11]. Вычисления показывают, что такие структуры в средней молекуле смол составляют 0,12—0,16 моля на 1 моль неароматической части смол.

Выводы

1. В продуктах мягкого пиролиза смол сланцевого масла идентифицировано и определено количественно 28 соединений, среди которых преобладают алканы.
2. Процесс термической деструкции смол протекает в две стадии — на первой (до 310 °C) выделяется незначительное число соединений — *n*- и *изо*-алканы C₅—C₆ и 1,4-диметилциклогексан, а также метан. На второй стадии (до 390 °C) резко возрастает число образующихся соединений, в продуктах пиролиза появляются ароматические соединения, кислородсодержащие газы, увеличивается содержание алканов.

3. На основе полученных результатов можно предположить, что в структуре смол имеются изолированные циклоалкановые структуры, связанные метиленовыми «мостиками» длиной не менее 5—6 атомов углерода с основной конденсированной ароматической структурой молекулы смол, боковые радикалы представляют собой *n*-алкилы с 5—6 атомами углерода в цепи или *изо*-алкилы с 3—4 атомами углерода. Весьма вероятно и наличие циклов, содержащих кислород или карбонильную группу.

4. Количественная интерпретация результатов экспериментов показывает, что в одной средней молекуле смол лабильными связями с основной конденсированной ароматической частью связано около 0,05 моля ароматического, 0,06 моля циклоалкановых, 0,12—0,16 моля неароматических карбонил- или кислородсодержащих циклов, а также 0,19 моля алканов C₅—C₆, связанных, в свою очередь, и с циклоалкановыми структурами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Glajach J., Lubkowitz J., Rogers L. // J. Chromatogr. 1979. № 168. P. 355.
2. Милина Р. Дисс. ... канд. хим. наук / ВХТИ. — София, 1983.
3. Сумберг А. И. Автореф. ... канд. хим. наук / Институт химии АН ЭССР. — Таллинн, 1983.
4. Аарна А. Я., Уров К. Э. // Тр. ТПИ. Сер. А. 1965. № 228. С. 27.
5. Клесмент И. Р. // Химия тв. топлива. 1975. № 4. С. 122.
6. Уров К. Э., Клесмент И. Р., Эйзен О. Г. // Изв. АН СССР Хим., Геол. 1974. Т. 23, № 4. С. 316.
7. Сергиенко С. Р. Высокмолекулярные соединения нефти. — М., 1964. С. 310.
8. Маргарил Р. З. Механизм и кинетика гомогенных термических превращений углеводородов. — М., 1970. С. 105.
9. Георгиев И. В., Ангелова Г. К., Димитрова Ц. А. // Изв. хим. Болг. акад. наук. 1985. Т. 18, кн. 3. С. 376.

Представил А. Я. Аарна

Поступила в редакцию
14.10.88

Научно-исследовательский
и технологический
институт «Минпроект»
София (Болгария)

Iv. GEORGIEV, K. KALOYANTCHEVA, K. ANDONOVA

STUDY OF SOFT PYROLYSIS PRODUCTS OF SHALE OIL TAR

Results of examination of the partial thermal destruction of tar from the heavy residue (boiling over 350 °C) of the Bulgarian shale oil are reported. The destruction was carried out in inert medium and the temperature ranges of 200—230, 230—310 and 310—390 °C. The products obtained were analysed by capillary gas chromatography.

Twenty-eight compounds were identified. It was observed that in the first two intervals, pentane, 1,4-dimethylcyclohexane and methane prevailed. At higher temperatures, the quantity of the compounds isolated increased. The amount of aromatic compounds was lower. In this range, CO and CO₂ were liberated. Average mole weight balances were calculated. On the basis of results obtained, conclusions about the tar structure were drawn.

Scientific Research Institute of Technology
“Minproject”,
Sofia (Bulgaria)