

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/см<sup>3</sup>, 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>о</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.

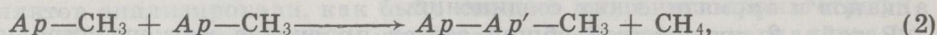
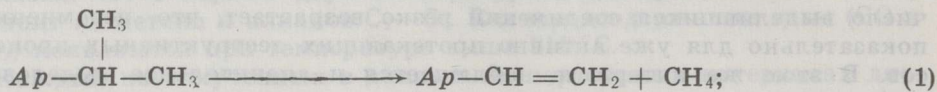
Дополнительную информацию о мягком пиролизе смол дают весовые балансы для каждого температурного интервала. На их основании можно сказать, что в среднем из 1 моля смол образуется 0,05 моля ароматических соединений, 0,06 моля циклоалканов и 0,19 моля алканов C<sub>5</sub>—C<sub>6</sub>.

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*-C<sub>3</sub>—C<sub>4</sub>. 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 °С) выделяются и более длинноцепочечные алканы C<sub>7</sub>—C<sub>10</sub>, а также СО и СО<sub>2</sub>. 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 °С) выделяется незначительное число соединений — *n*- и *изо*-алканы C<sub>5</sub>—C<sub>6</sub> и 1,4-диметилциклогексан, а также метан. На второй стадии (до 390 °С) 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 C<sub>5</sub>—C<sub>6</sub>, 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 CO<sub>2</sub> 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)