

Лиа НАППА, И. КЛЕСМЕНТ, Н. ВИНК

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЯЖЕЛОЙ СМОЛЫ ПОЛУКОКСОВАНИЯ СЛАНЦА-КУКЕРСИТА

3. ГИДРОГЕНИЗАЦИЯ И КОНВЕРСИЯ

Объектом настоящего исследования служила кипящая выше 300 °С сланцевая генераторная смола, на долю которой приходится около 60% всего выхода смолы. Эта часть сланцевой смолы на молекулярном уровне до настоящего времени практически не изучалась. Тяжелая смола является переходным веществом от керогена к легким фракциям смолы, она содержит те же структурные элементы, что и кероген, и ее исследование дает дополнительные сведения о структуре керогена. Особый интерес представляют циклические структуры, отсутствующие в легкой смоле и при повторном нагревании превращающиеся в кокс. Можно предположить, что при каталитической гидрогенизации смолы отщепляются гетероатомы, а также частично разрушаются углерод-углеродные связи (главным образом отщепляются длинные углеродные цепи), в результате чего образуются низкомолекулярные углеводороды, легко поддающиеся газохроматографическому анализу.

В работе использовали те же принципы гидрогенизации, что и при переработке продуктов ожигения каменного угля [1-3], а также при конверсии керогена эстонского горючего сланца-кукерсита [4].

Экспериментальная часть

В опытах использовали тяжелую сланцевую генераторную смолу с началом кипения 300°, полученную из ПО «Сланцехим». Общая характеристика исследуемой смолы дана в [5].

Все опыты проводили в автоклаве по методике, описанной в [6]. Количество тяжелой смолы, загружаемой в автоклав, 100 г. Соотношение смолы и бензола (воды или водного раствора щелочи) 1:2. Продолжительность опыта 2 ч. Использовали алюмо-кобальт-молибденовый катализатор ($Al_2O_3 + CoO + MoO_3$) [7] в количестве 10% в расчете на вес загруженной в автоклав смолы. Каталитическую гидрогенизацию проводили в среде бензола, который находился в сверхкритических условиях (критич. темп. 288,6°), первоначальное давление водорода (при комнатной температуре) — 5 МПа, температура опытов — 360, 380 и 420°.

При конверсии использовали чистую воду, а также 5%-ный водный раствор гидроокиси натрия. Опыты проводили при 380° (критич. темп. воды 374°), а в щелочной среде и при 420°.

При обработке смолы в бензоле образовалось неожиданно много нерастворимого твердого остатка, который отделяли от гидрогенизата фильтрованием, затем смолу разделяли на групповые компоненты методом тонкослойной хроматографии на силикагеле [8] и анализировали газохроматографически. Компонентный состав газа исследовали на хроматографе УХ-2 [9].

Выходы и характеристика продуктов деструкции тяжелой сланцевой смолы

Показатели	Каталитическая гидрогенизация				Конверсия		Исходная тяжелая смола
	водой		щелочью		водой	водной щелочью	
Температура опыта, °С	360	380 *	420	380 *	380	380 **	420
Рабочее давление, МПа	16	16	18	6,5	22	22	25
Остаточное давление, МПа	4	3,5	4,8	2,3	3,4	3,4	4,1
Выход, вес. %:							
смола	91	83	62	73	76	61	44
кокс	1	3	12	13	9	14	17
газ и потери	8	14	26	14	15	25	39
Характеристика смолы:							
плотность	0,999	0,982	0,970	1,035	1,024	0,977	0,988
показатель преломления	1,568	1,565	1,553	1,587	1,576	1,556	1,563
молекулярная масса	260	314	306	267	230	234	260
Элементный состав, вес. %:							
углерод	86,8	86,4	88,1	83,7	84,3	85,8	83,1
водород	10,2	10,3	9,8	8,9	9,2	9,4	8,3
азот	сл.	сл.	сл.	сл.	сл.	0,5	сл.
кислород и сера	3,0	3,3	2,1	7,7	6,5	4,3	5,6
Групповой состав:							
алифатические углеводороды	13	14	15	16	17	18	17
алкилбензолы	4	4	10	5	4	4	4
полциклические аромат. углеводороды	38	39	35	28	26	29	28
кислородсодержащие соединения	15	14	11	19	22	22	21
высокомолекулярные гетероатомные соединения	26	22	24	24	16	22	20
фенолы	4	7	5	8	15	5	10

* Без катализатора и подачи водорода; ** время опыта 4 ч.

Обсуждение результатов

Как видно из таблицы, самый высокий выход смолы наблюдается при самой низкой температуре (91% при 360°). При повышении температуры опыта происходит более глубокое разложение смолы, увеличиваются выходы газа и кокса, причем газа образуется больше, чем кокса. Чтобы исследовать, какие изменения претерпевает смола при нагреве, повторили опыт при 380° в среде бензола, но без катализатора и подачи водорода. Судя по данным таблицы, в этом случае существенно увеличивается выход кокса, а газообразование остается на прежнем уровне. Ясно, что в условиях опыта проходят полимеризация и конденсация компонентов смолы, а присутствующий водород тормозит эти процессы. Примененный нами в качестве разбавителя бензол находился в газовой (суперкритической) фазе, поэтому концентрация тяжелой смолы, находившейся в результате высокого давления преимущественно в жидкой фазе, была весьма высокой, что и способствовало реакциям уплотнения.

Вопреки ожиданиям смола испытывала в водной среде более глубокое разложение, хотя при 380° она находилась ближе к жидкому состоянию. Укажем на то, что разложение нефти в среде перегретой воды [10] было небольшим, вода действительно сыграла роль защитного агента, а в наших опытах по водной конверсии керогена кукурузы [11] выходы смолы были такими же, как при стандартном полукоксовании. Следовательно, в тяжелой сланцевой смоле есть такие соединения, которые активно реагируют с суперкритической водой. Особенно глубокое разложение имело место при наличии щелочи; нестабильность фенольных, карбонильных и эфирных групп при нагреве в щелочной среде достоверно установлена.

В результате деструкции происходит уменьшение средней молекулярной массы смолы, хотя она остается довольно высокой (230—314). Смолы после водной конверсии имеют тот же элементный состав, что и исходная смола, но при каталитической гидрогенизации содержание гетероэлементов снижается.

В исходной смоле углеводов 22%, в продуктах деструкции их значительно больше (47—58%). Можно предположить, что основное их количество образовалось при гидрировании гетероатомных (кислородных) соединений.

Алифатические соединения представлены *n*-парафинами до C₂₅, олефины здесь практически отсутствуют, как и в смолах, полученных в опытах низкотемпературной автоклавной обработки сланцев различных месторождений. Как и в суммарной смоле полукоксования горячего сланца, наивысшую концентрацию среди парафинов, полученных в результате гидрогенизации и конверсии тяжелой смолы, имеют гомологи C₇—C₁₀, но доля парафинов с более длинной цепью выше, чем в первичной смоле полукоксования. Такое явление было отмечено уже при термической деструкции тяжелой смолы [12] и требует особого внимания, так как длинные цепи термически менее стабильны по сравнению с короткими.

Преобладания нечетных гомологов среди парафинов не наблюдается (в отличие от смолы термической деструкции), это является результатом гидрирования в процессе образования четных олефинов.

Из алкилбензолов на хроматограммах видны в основном пики с температурой кипения до 170°. В полициклические ароматические углеводороды входят нафталин, α - и β -метилнафталины, диметилнафталины, дифенил, фенантрен и целый ряд пока не идентифицированных соединений. На рис. 1 представлена кетоновая фракция смолы конверсии, в которой присутствуют несимметричные метилкетоны (2-алка-

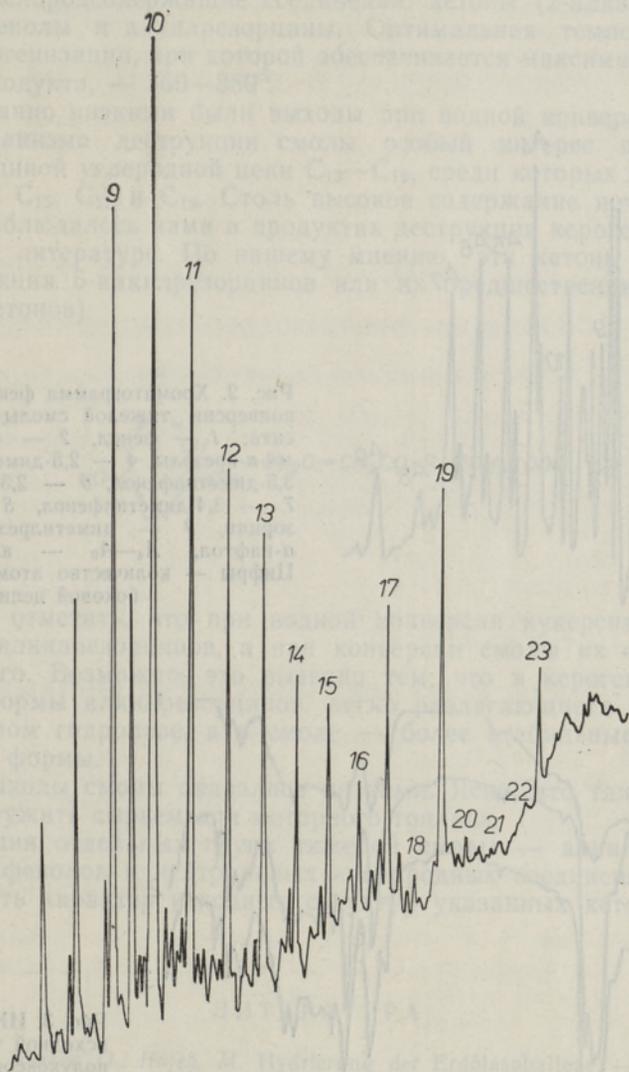


Рис. 1. Хроматограмма кислородсодержащих соединений смолы конверсии тяжелой смолы сланца-кукерсита. Цифры 9—23 — количество атомов углерода в *n*-алканах.

ноны) до C_{23} , а симметричные кетоны, характерные для кетоновой фракции смол конверсии кукерсита [11], отсутствуют. Повышенное содержание фенолов в тяжелой смоле (25%) после автоклавной обработки значительно снижается, особенно в случае каталитической гидрогенизации. При водной конверсии остается довольно большое количество фенолов (см. таблицу). В их составе, кроме фенола, крезола и α -нафтола, присутствуют алкилрезорцины с количеством углеродных атомов до 9 в *n*-алкильной цепи резорцина (рис. 2).

ИК-спектры первоначальной тяжелой смолы, смолы конверсии и смолы гидрогенизации изображены на рис. 3. На всех спектрах видно поглощение при $3600-3300\text{ см}^{-1}$, соответствующее колебанию $-\text{OH}$ -групп. Поглощение при 3030 см^{-1} , вызванное присутствием ароматических C-H -групп, увеличилось в смолах конверсии и гидрогенизации; увеличилось также поглощение при 2950 и 2920 см^{-1} , соответствующее валентным колебаниям $-\text{CH}_3$, и при 2860 см^{-1} , обусловленное коле-

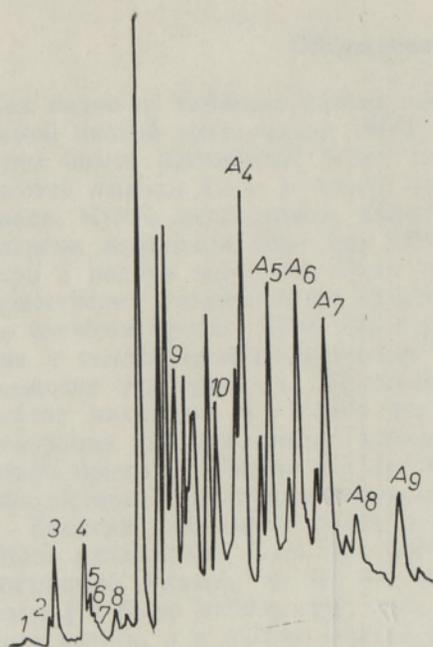


Рис. 2. Хроматограмма фенолов из смолы конверсии тяжелой смолы сланца-кукерсита: 1 — фенол, 2 — *o*-крезол, 3 — *m*+*p*-крезолы, 4 — 2,5-диметилфенол, 5 — 3,5-диметилфенол, 6 — 2,3-диметилфенол, 7 — 3,4-диметилфенол, 8 — 5-метилрезорцин, 9 — диметилрезорцин, 10 — α -нафтол, A₄—A₉ — алкилрезорцины. Цифры — количество атомов углерода в боковой цепи.

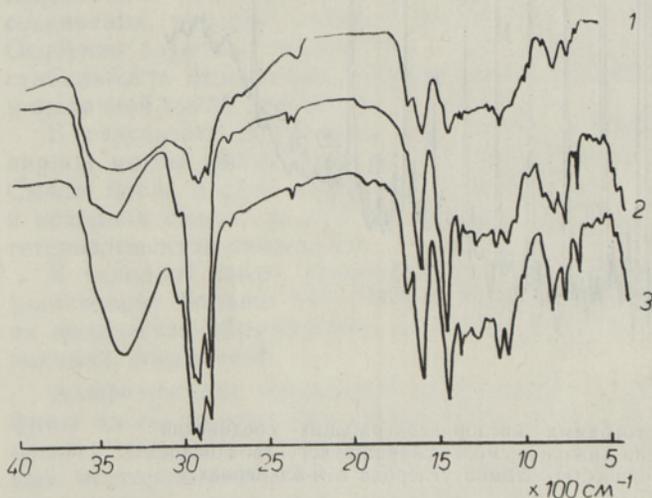


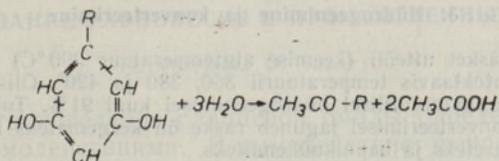
Рис. 3. ИК-спектры: 1 — исходной тяжелой смолы полукоксования сланца-кукерсита, 2 — гидрогенизата, 3 — смолы конверсии.

баниями СН-связей. Поглощение карбонильной группы (1700 см^{-1}) сильно увеличилось в смоле конверсии и лишь незначительно в смоле гидрогенизата. Зато поглощение при 1600 см^{-1} , соответствующее валентному колебанию бензольного кольца, оказалось сильным как для смолы гидрогенизата, так и для смолы конверсии. Затем видно поглощение при 1420 , 1400 и 1380 см^{-1} , свойственное $-\text{CH}_2-$ и $-\text{CH}_3$ -группам. Поглощение при 1280 см^{-1} вызвано группами $-\text{C}-\text{O}-\text{C}$ и $\text{C}-\text{O}$, а при 1150 см^{-1} — группами $\text{C}=\text{O}$. Поглощение при 900 , 780 и 680 см^{-1} соответствует валентному колебанию $-\text{CH}$ -групп в ароматическом ядре.

Анализ результатов показывает, что при гидрогенизации и конверсии тяжелой смолы происходит расщепление ее на более легкие продукты — соединения ароматического и алифатического характера,

а также кислородсодержащие соединения: кетоны (2-алканоны), одноатомные фенолы и алкилрезорцины. Оптимальная температура процесса гидрогенизации, при которой обеспечивается максимальный выход жидкого продукта, — 360—380°.

Неожиданно низкими были выходы при водной конверсии. С точки зрения механизма деструкции смолы особый интерес представляют кетоны с длиной углеродной цепи C₁₃—C₁₉, среди которых преобладают 2-алканоны C₁₅, C₁₇ и C₁₉. Столь высокое содержание нечетных гомологов не наблюдалось нами в продуктах деструкции керогена и не упоминалось в литературе. По нашему мнению, эти кетоны образуются при деструкции 5-алкилрезорцинов или их предшественников (циклических diketонов)



Следует отметить, что при водной конверсии кукурсита [11] почти не было 5-алкилрезорцинов, а при конверсии смолы их осталось довольно много. Возможно, это вызвано тем, что в керогене присутствуют кетоформы алкилрезорцинов, легко разлагающиеся при высокотемпературном гидролизе, а в смоле — более стабильные фенольные (енольные) формы.

Итак, выходы смолы оказались низкими. Ясно, что тяжелая смола не может служить сырьем для моторного топлива.

Деструкция отдельных групп тяжелой смолы — алкилрезорцинов, суммарных фенолов и нейтральных кислородных соединений — поможет выяснить характер исходных структур указанных кетонов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Sebor, G., Wesser, O., Hájek, M. Hydrierung der Erdölasphaltene. — Chem. Tech., 1981, 33, N 7, 362—365.
2. Wailes, P. C., Bell, A. P., Triffet, A. C., Weigold, M., Galbraith, M. N. — Continuous hydrogenation of Yallow brown-coal tar. — Fuel, 1980, 52, 123—132.
3. Калечиц И. В. Химия гидрогенизационных процессов в переработке топлив. М., 1973.
4. Клесмент И. Р., Наппа Л. А., Уров К. Э. Низкотемпературная гидрогенизация и конверсия горючих сланцев как метод исследования их структуры и получения жидких продуктов. — Хим. тверд. топл., 1980, № 6, 108—115.
5. Арпо Я. Применение обращенной газовой хроматографии в исследовании тяжелой смолы сланца-кукурсита. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1982, 31, № 3, 163—168.
6. Наппа Л., Клесмент И., Винк Н., Кайлас К. Изучение органического вещества горючего сланца месторождения «Мандра» низкотемпературной деструктивной гидрогенизацией. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1979, 28, № 3, 191—197.
7. Кричко А. А. Катализаторы гидрогенизационных процессов, разработка и применение. — Тр. Ин-та горючих ископаемых. Хим. и переработка топлив, 1972, 27, вып. 2, 66—83.
8. Klesment, I. Application of chromatographic methods in biogeochemical investigations. — J. Chromatogr., 1974, 91, 705—713.
9. Канашина Р. А., Кричко А. А., Никифоров Т. С., Пахотов В. П. Определение состава водородсодержащего газа методом газовой хроматографии. — Хим. тверд. топл., 1970, № 4, 135—138.
10. Hesp, W., Rigby, D. The geochemical alteration of hydrocarbons in the presence of water. — Erdöl u. Kohle, 1973, 26, 71—76.

11. Klesment, I., Nappa, L. Investigation of the structure of Estonian oil shale kukersite by conversion in aqueous suspension. — Fuel, 1980, 59, N 2, 117—122.
12. Клесмент И. Р. Состав алифатических структур тяжелой смолы полукоксования эстонского сланца-кукерсита. — Хим. тверд. топл., 1975, № 4, 122—127.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
26/XI 1982

Lia NAPPA, I. KLESMENT, N. VINK

KUKERSIIDI RASKE UTTEÕLI UURIMINE

3. Hüdrogeenimine ja konverteerimine

Katsetes kasutatud rasket utteõli (keemise algtemperatuur 300°C) hüdrogeeniti ja konverteeriti rõhu all autoklaavis temperatuuril 360, 380 ja 420°. Olisaagised olid konverteerimisel 40—76% ja katalüütilisel hüdrogeenimisel kuni 91%. Tulemused näitavad, et hüdrogeenimisel ja konverteerimisel laguneb raske õli kergemateks madalama erikaaluga aromaatseteks, aliifaatseteks ja hapnikuühenditeks.

Lia NAPPA, I. KLESMENT, N. VINK

INVESTIGATION OF HEAVY SEMICOKING OIL OF KUKERSITE SHALE

3. Hydrogenization and conversion

The experiments were carried out with heavy oil boiling at over 300°C in a rocking autoclave under pressure at 360, 380 and 420°. The oil yields by conversion were 40—76%, catalytic hydrogenization increased the oil yield up to 91%. The results obtained indicate that by conversion and hydrogenization a decomposition of heavy oil takes place, the products consisting of aromatic and aliphatic compounds as well as oxygen compounds — 2-alkanones, monohydric phenols and alkylresorcinols were formed.