

Анне РЯНДУР, К. УРОВ, И. КЛЕСМЕНТ, О. ЭЙЗЕН

СОСТАВ СМОЛЫ, ОБРАЗУЮЩЕЙСЯ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ТЕРМОБИТУМА ИЗ СЛАНЦА-КУКЕРСИТА

В процессе производства термобитума из обогащенного кукерсита (керогена-70) на сланцеперерабатывающем комбинате «Сланцы» в качестве побочного продукта образуется дистиллят, несколько отличающийся по составу как от промышленной сланцевой смолы, так и от смолы лабораторного полукоксования кукерсита.

В отличие от ранее применявшейся технологии [1] в настоящее время холодный кероген подается в нагретый до 200 °С реактор, затем температуру в течение 3—5 ч поднимают до 400 ° и выдерживают ее на этом уровне еще 1—1,5 ч. Выход продуктов битуминизации на кероген-70: термобитума (включая минеральную массу исходного концентрата) — 81,0%, дистиллята (смолы) — 9,9%, воды — 3,4%, газа и потерь — 5,7%. Выход термобитума близок к максимально возможному [2—4].

Дистиллят битуминизации составляет около четверти потенциала смолы в керогене и представляет собой выкипающую примерно до 400° фракцию смолы частичного термического разложения кукерсита. Сведения о составе этой смолы могут оказаться полезными для выяснения некоторых сторон механизма термического разложения керогена, а поскольку дистиллят битуминизации — это промышленный продукт, то знание его состава является необходимой предпосылкой обоснованного выбора путей практического использования указанной разновидности сланцевой смолы.

Эксперимент и результаты

С целью получить сравнительные данные было проведено лабораторное полукоксование (ГОСТ 3168-53) керогена кукерсита и термобитума производства комбината «Сланцы». Выход продуктов термолитизации при битуминизации керогена и полукоксовании термобитума и керогена в пересчете на органическую массу исходного концентрата сланца приведен в табл. 1.

Из представленных данных явствует, что при термическом разложении керогена в два этапа (битуминизация и полукоксование термобитума) выход смолы несколько ниже, а выход газа, воды и полуккса — выше, чем в случае полукоксования при стандартном режиме нагрева. Это согласуется с представлениями о протекании на стадии образования термобитума комплекса реакций термостабилизации керогена, обуславливающих перераспределение вещества в пользу несмоляных продуктов [5, 6]. Указанное явление, очевидно, имеет место также в условиях промышленного процесса битуминизации.

Таблица 1

Выход продуктов термического разложения при битуминизации керогена кукерсита (А) и полукоксовании термобитума (Б) и керогена (В) (в пересчете на исходный кероген)

Продукт	А	Б	А+Б	В
Смола	14,2	44,3	58,5	65,1
Вода разложения	4,9	1,6	6,5	5,0
Термобитум	72,8	—	—	—
Полукокс	—	17,2	17,2	16,2
Газ + потери	8,1	9,7	17,8	13,7
Всего	100,0	72,8	100,0	100,0

Состав обесфеноленной смолы и фенолов, извлеченных из смолы битуминизации 10%-ным раствором гидроксида натрия при двукратном избытке щелочи, исследовали с использованием методов тонкослойной (для предварительного разделения смеси на групповые компоненты) и газовой хроматографий (для анализа выделенных групп соединений). Препаративное разделение в тонком слое проводили по методике [7] на силикагеле Л100/250 м (Чехословакия); в случае смолы в качестве элюента применяли *n*-гексан, в случае фенолов — смесь хлороформа и этилацетата (3:1). Газохроматографический анализ проводили на «Хром-4» с пламенно-ионизационным детектором в условиях программирования температуры, газом-носителем служил гелий.

Таблица 2

Сравнительная характеристика смолы битуминизации керогена кукерсита (А) и выкипающей до 420°C фракции смолы полукоксования сланца (Б)

Показатели	А	Б
Плотность ρ_{20}^{20}	0,916	0,929
Показатель преломления n_D^{20}	1,4952	1,5096
Фракционный состав, об. %:		
выкипает до 200°	25	23
" " 250°	42	38
" " 300°	61	56
" " 350°	78	70
Элементный состав, вес. %:		
углерод	82,0	80,8
водород	10,9	10,7
гетеро-атомы (по разности)	7,1	8,5
Групповой химический состав:		
неароматические углеводороды	28	21
моноциклические ароматические углеводороды	16	9
полициклические ароматические углеводороды	7	12
нейтральные кислородные соединения	28	37
фенолы	21	21

Результаты анализа дистиллята битуминизации представлены в табл. 2. Для сравнения приведены также данные о выкипающей до 420° (760 мм рт. ст.) фракции смолы полукоксования сланца. Смола битуминизации по физическим показателям близка к выкипающей до 420° части

смолы полукоксования (отличаясь, следовательно, от суммарной смолы меньшей плотностью и облегченным фракционным составом), но по групповому химическому составу заметно отличается от нее.

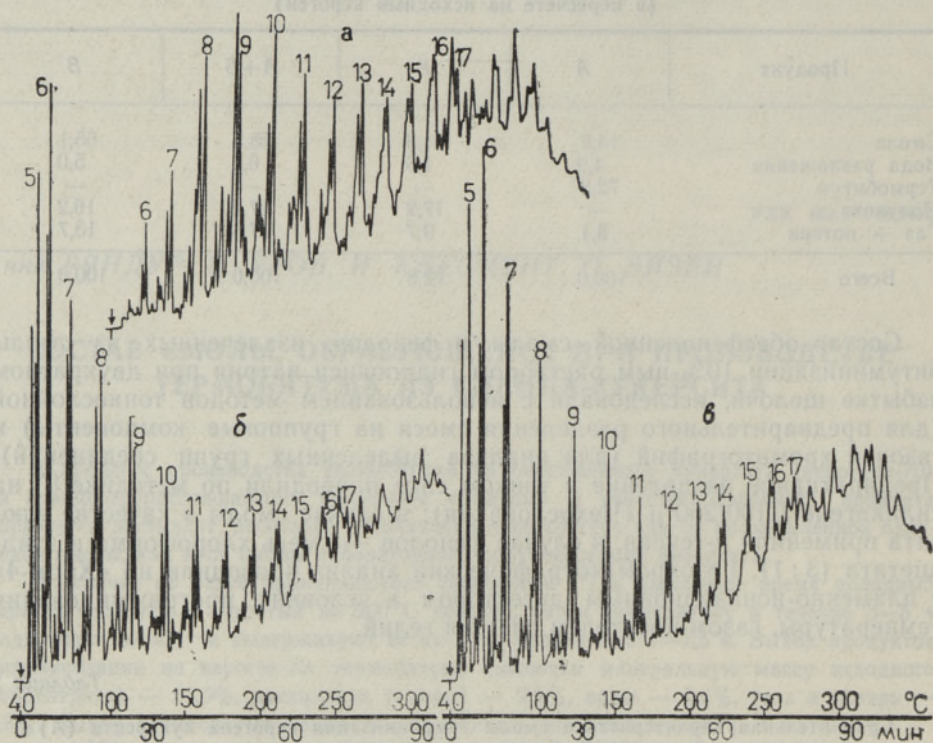


Рис. 1. Хроматограммы суммарных смол битуминизации (а) и полукоксования (б) кукурсита и смолы полукоксования термобитума (в).

5—17 — число атомов углерода в молекуле соответствующего пика *n*-алкана.

Колонка: 6% апиезона *L* на хромсорбе *P* (силанизир.), 6 м × 3 мм.

На рис. 1 приведены хроматограммы смол битуминизации керогена и полукоксования термобитума и керогена. Судя по хроматограммам, две последние смолы относительно мало различаются между собой, однако в смоле полукоксования термобитума отсутствует острый максимум отношения *n*-1-олефин : *n*-парафин при C_9 . Что касается смолы битуминизации, то она заметно отличается от смолы, образующейся при полукоксовании, низким содержанием алифатических углеводородов C_5 — C_7 , а также значительно меньшей по сравнению с последующими гомологами концентрацией *n*-алканов C_8 и C_9 .

Различие смол битуминизации и полукоксования кукурсита выступает более отчетливо при газохроматографическом анализе их групповых компонентов.

Неароматические углеводороды смолы битуминизации представлены в основном насыщенными и непредельными соединениями нормального строения (рис. 2). Несмотря на медленный нагрев и относительно низкую температуру, дистиллят битуминизации содержит по сравнению со смолой полукоксования больше *n*-алкенов. Это преимущественно 1-олефины, хотя здесь гораздо выше обычного относительная концентрация 2-олефинов и олефинов с двойной связью, расположенной ближе к середине цепи.

Моноциклические ароматические углеводороды битуминизационной смолы отличаются от соответствующей фракции смолы полукоксования наличием большего количества низкокипящих соединений (C_7-C_{12}). Характерной чертой полициклических ароматических углеводородов является очень низкая концентрация нафталина и его простейших алкилпроизводных; основная масса вещества приходится здесь на трехъядерные и более сложные структуры.

Несмотря на некоторые различия в концентрации отдельных индивидуальных соединений, нейтральные кислородные соединения рассматриваемых смол сходны. Интерес представляет преобладание алифатических кетонов нормального строения с нечетным числом атомов углерода в молекуле над соседними гомологами в области C_9-C_{13} для *n*-алканонов-2 и в области $C_{13}-C_{17}$ для *n*-алканонов с карбонильной группой в средней части цепи (рис. 3). Однако указанное явление обнаруживается не во всех смолах термического разложения кукурсита.

Фенолы смолы битуминизации (рис. 4) содержат примерно в 1,5 раза больше 5-*n*-алкилпроизводных резорцина по сравнению с фенолами смолы полукоксования (по данным тонкослойной хроматографии соответственно 47 и 30% от суммарных фенолов) и характеризуются очень низкой концентрацией простейших одноатомных фенолов при сравнительно близком общем содержании монофенолов в суммарных фенолах (соответственно 34 и 39%). Подавляющая часть

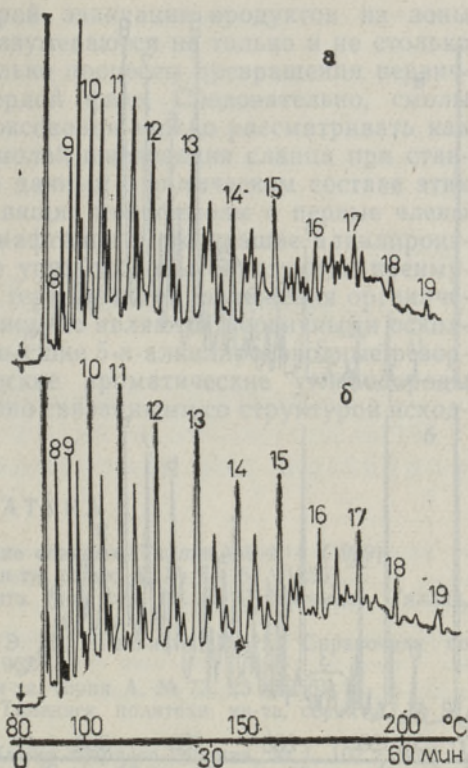


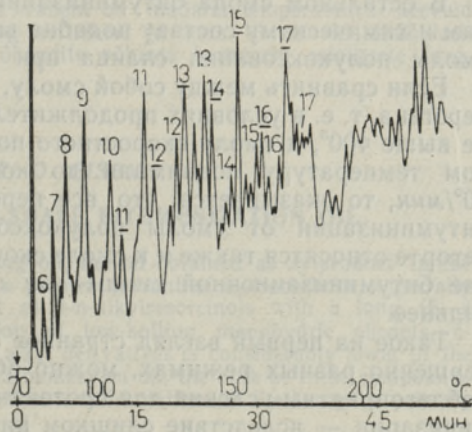
Рис. 2. Хроматограммы фракции неароматических углеводородов смол битуминизации (а) и полукоксования (б) кукурсита.

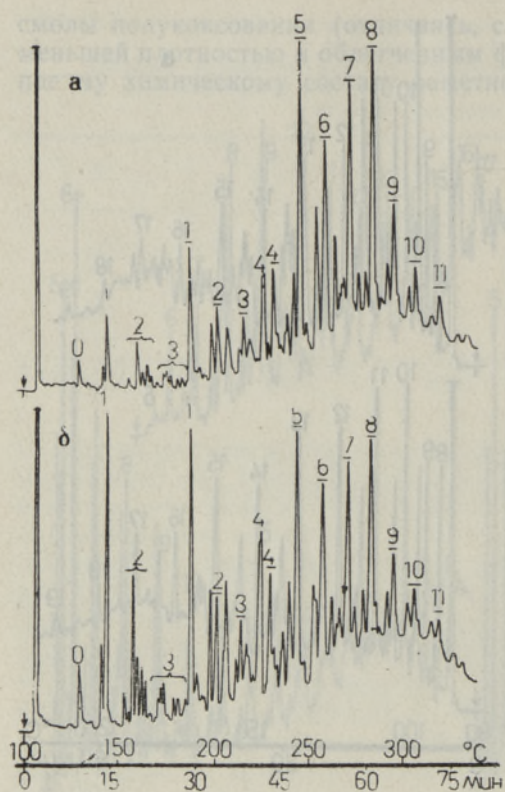
8—19 — число атомов углерода в молекуле соответствующего пика *n*-алкана.

Колонка: 12% полиэтиленгликоля 40 000 на хромосорбе W, 6 м × 3 мм.

Рис. 3. Хроматограмма фракции нейтральных кислородных соединений смолы битуминизации кукурсита.

6—17 — число атомов углерода в молекуле соответствующего пика *n*-алкана-2; 11—17 — число атомов углерода в молекуле соответствующего пика *n*-алкана с карбонильной группой в средней части цепи. Колонка: 12% полиэтиленгликоль-сукцинат на целите 545, 2 м × 3 мм.





5-*n*-алкилпроизводных резорцина приходится в смоле битуминизации на соединения, боковая цепь которых содержит 5 и более атомов углерода (5-метилрезорцина здесь приблизительно в 2 раза меньше, чем в смоле полукоксования).

Обсуждение результатов

Для оценки химических сырьевых качеств смолы, образующейся при производстве термобитума, следует учитывать следующие основные особенности ее химического состава по сравнению со смолой полукоксования кукерсита:

Рис. 4. Хроматограммы фенолов смол битуминизации (а) и полукоксования (б) кукерсита.

0—3 — фенол и его алкилпроизводные; 4 — 1- и 2-нафтолы, 1—11 — 5-*n*-алкилпроизводные резорцина. Цифра указывает число атомов углерода в алкильных заместителях. Колонка: 6% апиезона *L* на хромосорбе *P* (силанизир.), 6 м × 3 мм.

более высокое содержание олефинов, особенно ценных *n*-1-алкенов C_9-C_{13} ;

при одинаковом содержании фенолов в обычной и битуминизационной смоле в последней значительно меньше низкокипящих одноатомных фенолов, 5-метилрезорцина и незамещенных нафтолов; ведущую роль играют 5-*n*-алкилпроизводные резорцина с длинной (5—8 атомов углерода) боковой цепью;

очень мало нафталина и его простейших алкилпроизводных;

более высокое содержание моноциклических ароматических углеводородов, особенно низкокипящих.

В остальном смола битуминизации кукерсита по физическим свойствам и химическому составу подобна выкипающей примерно до 400° части смолы полукоксования сланца при обычном режиме нагрева.

Если сравнить между собой смолу, образующуюся при битуминизации керогена, т. е. в условиях продолжительного нагревания при температуре не выше 400°, и смолу скоростного полукоксования сланца [8], при котором температуру поднимали до конечной (500—520°) со скоростью 50°/мин, то оказывается, что все перечисленные выше отличия смолы битуминизации от смолы полукоксования кукерсита в алюминиевой реторте относятся также и к смоле скоростного швелования сланца. В случае битуминизационной смолы эти особенности выражены несколько сильнее.

Такое на первый взгляд странное сходство смол, полученных при совершенно разных режимах, можно объяснить тем, что в обоих случаях неблагоприятны условия для протекания вторичных процессов: при битуминизации — вследствие слишком низкой температуры, при скоростном

полукоксовании — вследствие быстрой эвакуации продуктов из зоны высоких температур. При этом подразумеваются не только и не столько парофазные вторичные реакции, сколько процессы превращения первичных осколков керогена в жидко-твердой фазе. Следовательно, смолы битуминизации и скоростного полукоксования можно рассматривать как более первичные по сравнению со смолой швелевания сланца при стандартном режиме нагрева. На основе данных о химическом составе этих смол можно заключить, что низкокипящие монофенолы и первые члены ряда алкилпроизводных резорцина, нафталин и его низшие алкилпроизводные, отчасти также парафиновые углеводороды образуются преимущественно на более поздних стадиях термического разложения органической массы сланца и что они в основном не являются первичными осколками керогена. Напротив, *n*-алкены, высшие 5-*n*-алкилпроизводные резорцина и низкокипящие моноциклические ароматические углеводороды следует считать генетически более тесно связанными со структурой исходного керогена.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шулман А., Информ. бюлл. «Горючие сланцы», Таллин, № 4, 4 (1969).
2. Каск К. А., Тр. Таллинск. политехн. ин-та, серия А, № 63, 51 (1955).
3. Термическая переработка сланца-кукерсита (под ред. М. Я. Губергрица). Таллин, 1966.
4. Барщевский М. М., Безмозгин Э. С., Шапиро Р. Н., Справочник по переработке горючих сланцев. Л., 1963.
5. Каск К. А., Тр. Таллинск. политехн. ин-та, серия А, № 73, 23 (1956).
6. Аарна А. Я., Липпмаа Э. Т., Тр. Таллинск. политехн. ин-та, серия А, № 97, 39 (1958).
7. Касберг А. Ф., Клесмент И. Р., Химия твердого топлива, № 1, 107 (1969).
8. Уров К., Клесмент И., Эйзен О., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 23, 99 (1974).

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
22/X 1973

Anne RANDUR, K. UROV, I. KLESMET, O. EISEN

KUKERSIIDIST TERMOBITUUMENI TOOTMISEL TEKKIVA ÖLI KOOSTIS

Slantsõ põlevkivitõõtlemisskombineeritud termobituumeni tootmisel kõrvalproduktina saadav õli sisaldab poolkoksistamisel saadud õliga võrreldes rohkem süsivesinikke (eriti monotsüklilisi aromaatsid ja küllastumatuid) ning resortsiini 5-*n*-alküülderivaate, mille kõrvalahelas on 5—8 süsinikuaatomit. Palju vähem on madalal temperatuuril keevaid ühealuselisi fenoolide ja 5-metüülresortsiiini ning naftaleeni ja tema lihtsamaid alküülderivaate; poolkoksistamisel moodustub nende ühendite põhiosa kerogeeni esialgsete fragmentide hilisema muundumise vältel.

Anne RANDUR, K. UROV, I. KLESMET, O. EISEN

COMPOSITION OF KUKERSITE-SHALE BITUMENIZATION OIL

In comparison with the shale semi-coking oil, the oil obtained as by-product in the course of thermobitumen production contains a greater amount of hydrocarbons, especially monocyclic aromatic and *n*-alkenes, as well as 5-*n*-alkylresorcinols with a long (5—8 carbon atoms) side chain. The concentration of low-boiling monohydric phenols, 5-methylresorcinol, naphthalene and its simplest alkyl derivatives is considerably lower in the oil investigated than in the low-temperature carbonization oil, the bulk of these compounds in the latter appearing to be formed during further transformations of the kerogene primary fragments.