

К. УРОВ, И. КЛЕСМЕНТ, О. ЭЙЗЕН

ИЗУЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА СМОЛЫ СКОРОСТНОГО ПОЛУКОКСОВАНИЯ КУКЕРСИТА

По скоростному термическому разложению сланца-кукерсита имеется несколько обстоятельных исследований [1-7], однако или вследствие отсутствия во время проведения этих работ аналитических возможностей для более детального изучения состава смолы, или из-за особенностей методики термоллиза сланца, обусловивших неполное разложение керогена, в настоящее время нет достаточной ясности о влиянии скорости нагрева на состав суммарной сланцевой смолы. Вопрос, однако, представляет интерес, так как изменение скорости нагрева является одной из возможностей воздействия на состав продуктов разложения сланца. Кроме того, можно полагать, что при быстром нагреве уменьшится роль вторичных реакций (крекинга первичных низкомолекулярных продуктов разложения и стабилизации более крупных осколков керогена с перераспределением водорода и других склонных к миграции структурных составляющих) и, следовательно, смола будет более явно сохранять черты строения исходного вещества, что может оказаться полезным для определения структуры керогена.

В работе сравниваются две смолы: полученная при стандартной (полукоксование в алюминиевой реторте) скорости нагрева — $5^\circ/\text{мин}$ и смола скоростного ($50^\circ/\text{мин}$) полукоксования сланца. Температурный потенциал, требующийся для достижения такой скорости, еще не слишком высок, а влияние скорости нагрева должно уже четко отразиться на составе смолы. Считается [2], что нагрев со скоростью более $75^\circ/\text{мин}$ не может внести существенных изменений в состав продуктов разложения.

Методика

В опытах исходили из флотационного концентрата кукерсита со следующими показателями: влажность — 5,9%; зола — 9,6, углекислота карбонатов — 0,9 и условная органическая масса — 89,5% на сухое вещество. Элементный состав органического вещества: углерод — 78,2, водород — 9,5, гетероатомы — 11,3%.

Навеска концентрата в 6—7 г помещалась слоем толщиной 3 мм (с целью свести к минимуму роль контактно-пиролитических процессов) между стенкой цилиндрической стеклянной реторты и находящейся внутри ее металлической сеткой. Реторту обогревали электрической трубчатой печью; температуру замеряли в слое сланца, в центре реторты (парогазовая смесь) и в печи. В опытах скоростного полукоксования печь, нагревая до 580°C , быстро надвигалась на подготовленную реторту, т. е. термическое разложение протекало в условиях изотермического нагрева. Таким путем в области $300\text{—}500^\circ$ обеспечивалась средняя ско-

рость подъема температуры $50^\circ/\text{мин}$ (около $70^\circ/\text{мин}$ в начале интервала и $30^\circ/\text{мин}$ — в конце). При достижении температуры $500\text{--}520^\circ$ делалась изотермическая выдержка продолжительностью 10 мин, однако смола в этом периоде уже практически не выделялась. Было проведено по 6 опытов стандартного и скоростного полукоксования. Исследовались суммарные образцы смол обеих серий опытов.

Из обезвоженной смолы при 20 мм рт. ст. отгоняли выкипающую до 277° (420° при 760 мм рт. ст. [8]) часть, которую после обесфеноливания двукратным избытком 10%-ной гидроокиси натрия разделяли на концентрации групповых компонентов методом тонкослойной хроматографии на силикагеле; элюент — петролейный эфир с пределами кипения $40\text{--}70^\circ$.

Групповые компоненты анализировались в основном газохроматографически на хроматографе «Хром-3» с пламенно-ионизационным детектором в условиях программирования температуры.

Результаты и обсуждение

Из данных о выходе продуктов полукоксования (табл. 1) следует, что скорость нагревания сланца относительно слабо сказывается на распределении органического вещества между продуктами разложения; это отмечалось и ранее [2]. Из результатов технического и элементного анализа исследуемых смол, а также данных об их групповом составе (табл. 2) вытекает, что смола скоростного швелования кукурсита отличается от стандартной большей

Таблица 1

Выход продуктов полукоксования при стандартном и скоростном режимах

Продукт	Выход продукта на органическое вещество, вес. %	
	скоростной нагрев	стандартный режим
Смола	67,3	65,1
Вода разложения	4,8	5,0
Полукок	14,0	16,2
Газ и потери	13,9	13,7
Сумма	100,0	100,0

плотностью и более высоким содержанием кислородных соединений. Это согласуется с предположением, что в смоле скоростного разложения точнее сохраняются структурные особенности исходного материала. Интересно, что уменьшение количества углеводов в смоле происходит главным образом за счет алифатических соединений, тогда как количество ароматических углеводов почти не зависит от скорости подъема температуры.

С ускорением нагрева мало изменяется также состав моно- и полициклических ароматических углеводов. В смоле скоростного швелования лишь несколько выше концентрация этилбензола, 1,3,5-триметилбензола, *n*-гексилбензола и индена, ниже — 1,2,4-триметилбензола, тетралина и нафталина. Наиболее заметно зависит от скорости нагрева состав алифатических углеводов (рис. 1), нейтральных кислородных соединений и фенолов (рис. 2).

В составе алифатических углеводов смолы скоростного полукоксования, как и в стандартной смоле, преобладают углеводороды нормального строения, но при быстром термоллизе отношение *n*-алкены : *n*-алканы в смоле значительно выше (рис. 1). Однако учитывая, что общий выход смолы повышается при скоростном полукоксовании незначительно (табл. 1, а также [1, 2]), а суммарное содержание парафино-олефиновых углеводов в смоле при этом существенно уменьшается (табл. 2), общие ресурсы олефинов в такой смоле даже меньше, чем в смоле стандартного

Таблица 2

Характеристика смол полукоксования кукурсита

Показатели	Смола скоростного швелования	Смола стандартного режима
Суммарная обезвоженная смола:		
Плотность ρ_{20}^{20}	0,9551	0,9394
Показатель преломления n_D^{20}	1,5266	1,5227
Фракционный состав, об. %:		
выкипает до 200°C	14	15
" 250°C	23	24
" 300°C	32	36
" 350°C	43	45
" 400°C	57	58
" 420°C	62	64
Элементный состав, вес. %		
углерод	80,5	82,9
водород	10,8	10,2
гетеро-атомы (по разности)	8,7	6,9
Выкипающая до 420°C часть смолы:		
Плотность ρ_{20}^{20}	0,9417	0,9292
Показатель преломления n_D^{20}	1,5138	1,5096
Групповой состав, вес. %:		
неароматические углеводороды	15	21
моноциклические ароматические углеводороды	11	9
полициклические ароматические углеводороды	10	12
нейтральные кислородные соединения	41	37
кислотные соединения	23	21

режима (1-олефинов — на 15—20%). Значит, для скоростного полукоксования характерно не увеличение количества олефинов в смоле, а существенное уменьшение количества *n*-парафинов. Следовательно, в смоле скоростного термолитического разложения должны быть соединения, обеспечивающие образование дополнительного количества алифатических углеводородов при медленном разложении. Ниже будет показано, что такие соединения в смоле действительно имеются.

Другой особенностью парафиновых углеводородов смолы скоростного полукоксования кукурсита является ослабление преобладания соединений с нечетным числом атомов углерода в молекуле. Вероятно, при медленном термическом разложении в процессе термостабилизации крупных осколков распада керогена протекает более полная ароматизация их центральной части, вследствие чего возрастает роль разрыва углерод—углеродной связи в боковых цепях в β -положении к ароматическому ядру. При быстром же нагреве первичный осколок керогена не успевает ароматизироваться в достаточной мере, чтобы обусловить такую селективность. (Аналогично тому, как высокая избирательность термического распада связей в полистироле исчезает при гидрировании ароматического ядра [9]).

Увеличение отношения парафин : олефин в смоле при медленном термическом разложении кукурсита также указывает на возросшую роль процесса перераспределения водорода.

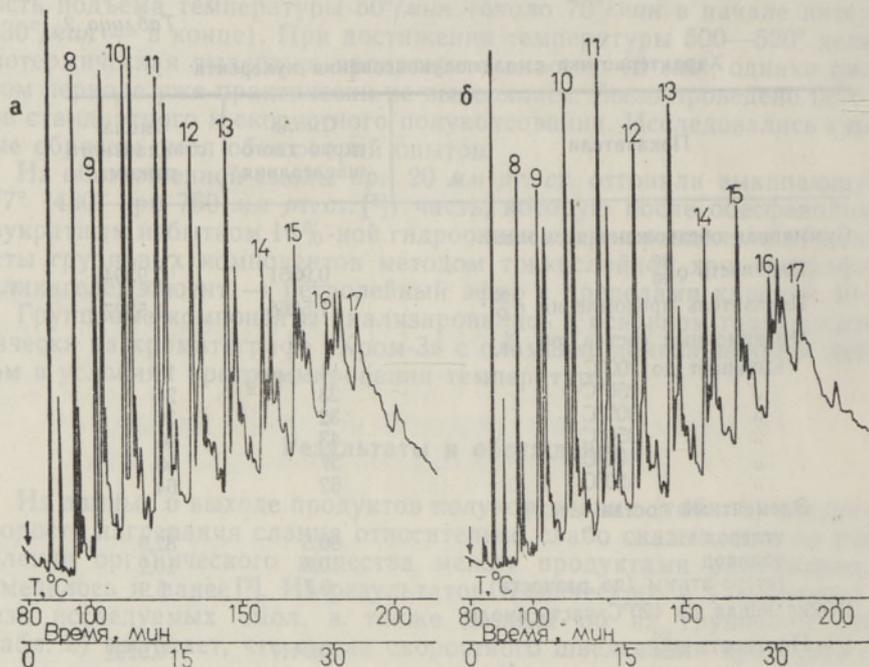


Рис. 1. Хроматограммы концентратов алифатических углеводородов смолы полукоксования кукурсита при скоростном нагреве (а) и стандартном режиме (б). (Цифра показывает число атомов углерода в молекуле алкана).

Условия хроматографирования: длина колонки 8 м, внутренний диаметр 3 мм, 5% полиэтиленгликоля 4000 на гезасорбе, газ-носитель — гелий.

В составе кислородных соединений смол, полученных при скоростном нагреве и при стандартном режиме, также имеются заметные количественные различия.

Фенолы смолы скоростного термоллиза (рис. 2) отличаются намного меньшей концентрацией низкокипящих одноатомных фенолов и значительно более высоким содержанием высококипящих фенолов, особенно 5-*n*-алкилрезорцинов, боковая цепь которых насчитывает 6—9 атомов углерода. Предполагается, что при обычном полукоксовании часть низших гомологов этого ряда фенолов образуется из высших при термическом расщеплении боковой цепи (отсюда высокая концентрация 5-метилрезорцина, продукта β -расщепления, в сланцевых двухатомных фенолах). С другой стороны, высококипящие алкилфенолы представляют собой источник образования дополнительного количества алифатических углеводородов при стандартном режиме полукоксования.

На хроматограммах нейтральных кислородных соединений обнаруживается гомологический ряд соединений, которые, как это было показано ранее [10], являются *n*-алканами ($C_7—C_{17}$). При этом в смоле скоростного термоллиза, как и в стандартной, по мере удлинения углеродной цепи карбонильная группа смещается к середине цепи. Однако в смоле скоростного полукоксования алифатических кетонов значительно больше, что, по всей видимости, объясняется их разложением при стандартном полукоксовании на алифатические углеводороды и низшие кетоны (в том числе ацетон — основной компонент кетонов сланцевой подсмольной воды). Таким образом, высшие алифатические кетоны или продуцирующие их группировки можно также считать одним из источников образо-

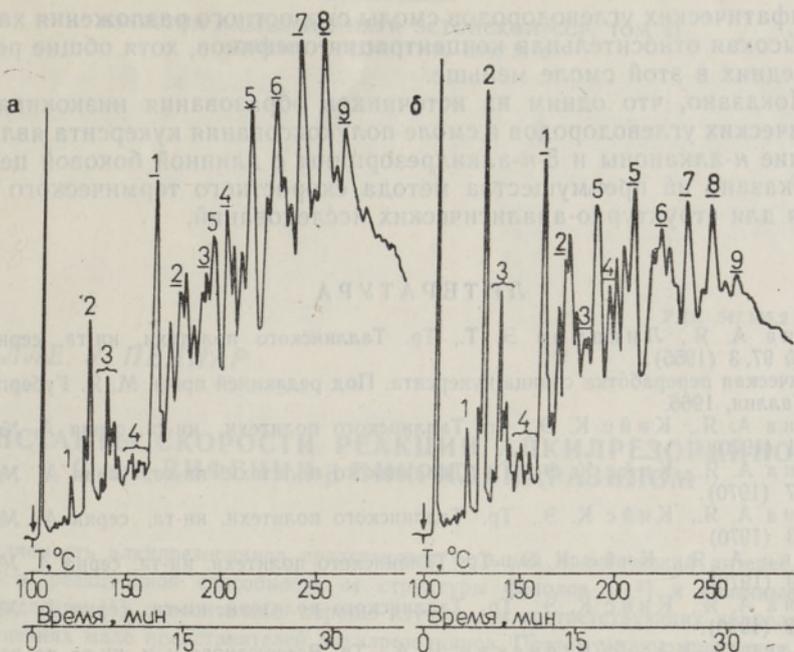


Рис. 2. Хроматограммы фенолов смолы полукоксования кукуерсита при скоростном нагреве (а) и стандартном режиме (б). 1 — оксибензол, 2 — крезолы, 3 — ксиленолы, 4 — C_3 -алкилфенолы, 5 — 1- и 2-нафтолы, 1...9 — 5-*n*-алкилрезорцины (цифра показывает число атомов углерода в боковой цепи).

Условия хроматографирования: длина колонка 6 м, внутренний диаметр 4 мм, 5% апиезона *L* на хромосорбе *G*, газ-носитель — гелий.

вания дополнительного количества легких алифатических углеводов при полукоксовании кукуерсита. В настоящей работе было также установлено, что выход алифатических углеводов при стандартном режиме полукоксования по сравнению со скоростным увеличивается в основном именно за счет соединений C_7 — C_{10} .

Другой интересной особенностью алифатических кетонов смолы скоростного термоллиза кукуерсита является явное преобладание соединений с нечетным числом атомов углерода, что, очевидно, связано с природой жирных кислот, участвовавших в образовании керогена кукуерсита.

В целом, изменение скорости нагрева кукуерсита вносит в состав получаемой смолы лишь количественные изменения; при скоростном нагреве не было обнаружено образования новых групп соединений. Однако при медленном термоллизе значительная часть кислородных соединений разлагается с образованием менее связанных со структурой исходного топлива соединений, и поэтому для структурных исследований скоростное термическое разложение обладает определенными преимуществами.

Выводы

1. Установлено, что по сравнению со стандартной смолой смола скоростного полукоксования кукуерсита содержит больше кислородных соединений и меньше алифатических углеводов. Кислородные соединения отличаются более высоким содержанием высших *n*-алканонов и 5-*n*-алкилрезорцинов с длинной (6—9 атомов углерода) боковой цепью.

Для алифатических углеводородов смолы скоростного разложения характерна высокая относительная концентрация олефинов, хотя общие ресурсы последних в этой смоле меньше.

2. Показано, что одним из источников образования низкокипящих алифатических углеводородов в смоле полукоксования кукурсита являются высшие *n*-алканы и 5-*n*-алкилрезорцины с длинной боковой цепью.

3. Указано на преимущества метода скоростного термического разложения для структурно-аналитических исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аарна А. Я., Липпмаа Э. Т., Тр. Таллинского политехн. ин-та, серия А, № 97, 3 (1955).
2. Термическая переработка сланца-кукурсита. Под редакцией проф. М. Я. Губергрица. Таллин, 1966.
3. Аарна А. Я., Кийс К. Э., Тр. Таллинского политехн. ин-та, серия А, № 285, 31 (1970).
4. Аарна А. Я., Кийс К. Э., Тр. Таллинского политехн. ин-та, серия А, № 285, 37 (1970).
5. Аарна А. Я., Кийс К. Э., Тр. Таллинского политехн. ин-та, серия А, № 285, 43 (1970).
6. Аарна А. Я., Кийс К. Э., Тр. Таллинского политехн. ин-та, серия А, № 285, 49 (1970).
7. Аарна А. Я., Кийс К. Э., Тр. Таллинского политехн. ин-та, серия А, № 285, 55 (1970).
8. Коллеров Д. К., Житенская В. А., Тр. Всесоюзного н.-и. ин-та по переработке сланцев, вып. 3, 86 (1955).
9. Мадорский С., Термическое разложение органических полимеров, М., 1967.
10. Касберг А. Ф., Клесмент И. Р., Химия твердого топлива, № 1, 107 (1969).

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
11/XII 1972

К. UROV, I. KLESMENT, O. EISEN

KUKERSIIDI KIIRUTMISOLI KEEMILISEST KOOSTISEST

Kahel erineval kuumutamiskiirusel (5 ja 50°/min) saadud õlide võrdlev analüüs näitas, et kiirutmisõli sisaldab vähem alifaatseid süsivesinikke (peamiselt *n*-alkaanide arvel) ja enam hapnikuühendeid, esmajoones *n*-alkanoone ja pika külghelaga 5-*n*-alküülresortsiiine. Nimetatud hapnikuühendest või neid produtseerivatest rühmitustest kerogeenis moodustub standardsetes utmistingimustes täiendav kogus madalal temperatuuril keevavad alifaatseid süsivesinikke.

К. UROV, I. KLESMENT, O. EISEN

INVESTIGATION OF CHEMICAL COMPOSITION OF THE KUKERSITE-SHALE RAPID LOW-TEMPERATURE CARBONIZATION OIL

Comparative study of two samples of the oil shale "Kukersite" semicoking oil, obtained at the different heating-up rates (5 and 50°/min), has shown that the rapid low-temperature carbonization oil contains a lesser amount of aliphatic hydrocarbons (mainly on account of *n*-alkanes) and is richer in oxygen-compounds, in the first place *n*-alkanes and 5-*n*-alkylresorcinols with a long side chain. The above-mentioned oxygen-containing compounds or structures they originate from form, under standard semicoking conditions, an additional amount of low-boiling aliphatic hydrocarbons.