

И. КЛЕСМЕНТ, Юта РИККЕН, Эмилия МЯГИ, К. УРОВ, О. ЭЙЗЕН

СОСТАВ ТЯЖЕЛОЙ СЛАНЦЕВОЙ СМОЛЫ. ХАРАКТЕРИСТИКА ПРОДУКТОВ ТЕРМОЛИЗА КИСЛОЙ ЧАСТИ СМОЛЫ

I. KLESMENT, Jutta RIKKEN, Emili MAGI, K. UROV, O. EISEN. PÕLEVKIVI RASKEOLI KOOSTIS.
OLI HAPPELISE OSA TERMOLÜÜSIPRODUKTIDE ISELOOMUSTUS

I. KLESMENT, Jutta RIKKEN, Emili MAGI, K. UROV, O. EISEN. THE COMPOSITION OF HEAVY
SHALE OIL. THE CHARACTERIZATION OF THERMOLYSIS PRODUCTS OF ACIDIC
CONGREDIENTS

В работе [1] методом термической деструкции были охарактеризованы алифатические структуры обесфеноленной тяжелой сланцевой смолы. Объектом настоящего исследования были кислые составляющие смолы. Фенолы выделялись из смолы, разбавленной бензолом, 10%-ной NaOH (выход 32%) и разделялись на группы методом распределительной хроматографии [2]. Отношение пробы и адсорбента (силикагель L 100—200 мкм, пропитанный этилацетатом) было 1:20. Для вымывания фенолов служили последовательно дихлорэтан, этилацетат и метанол. Коли-

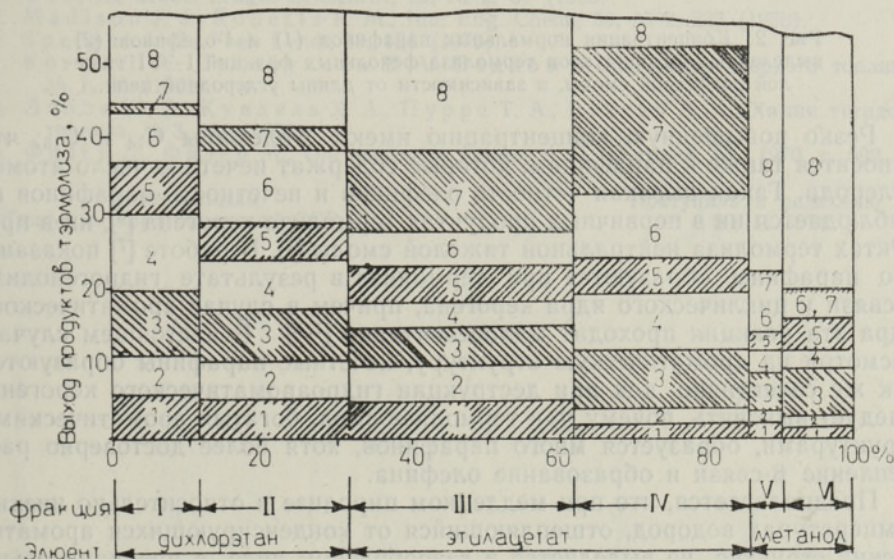


Рис. 1. Состав продуктов термоллиза фракций I—VI фенолов тяжелой сланцевой смолы; количества фракций и элюентов, примененные при хроматографическом разделении. 1 — парафины, 2 — олефины, 3 — алкилбензолы, 4 — полициклические ароматические соединения, 5 — нейтральные кислородные соединения, 6 — одноатомные фенолы, 7 — двухатомные фенолы, 8 — кокс, вода, газ и потери.

чество отдельных фракций, балансы их последующего термоллиза [1] и групповые составы жидких продуктов термоллиза представлены на рис. 1. Общая характеристика фенолов термоллиза дана в работах [3-5]. Ароматические углеводороды, образующиеся из нейтральных [1] и кислых составляющих тяжелой сланцевой смолы, имеют близкий состав. Своеобразный состав имеют нормальные углеводороды пиролизатов (рис. 2).

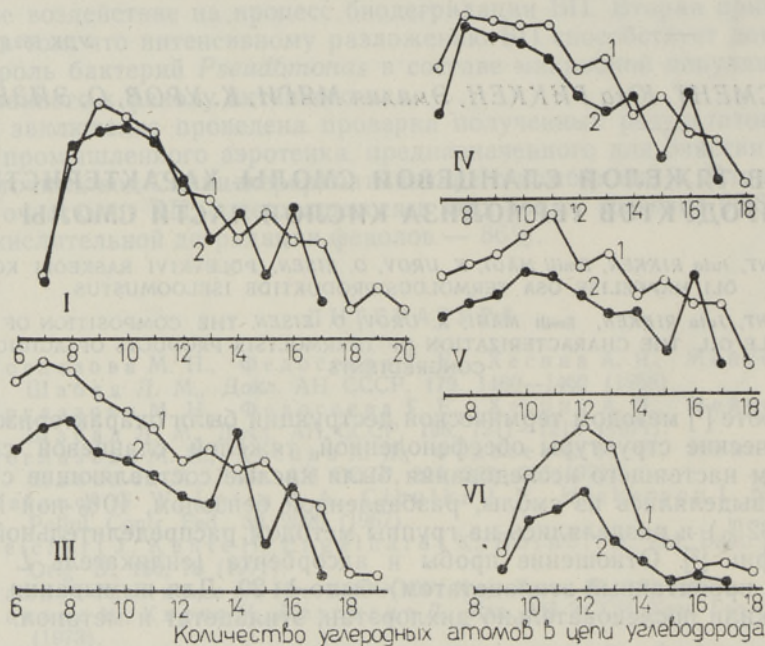


Рис. 2. Концентрация нормальных парафинов (1) и 1-олефинов (2), выделенных из продуктов термоллиза фенольных фракций I—VI тяжелой сланцевой смолы, в зависимости от длины углеродной цепи.

Резко повышенную концентрацию имеют 1-олефины C_{14} и C_{16} ; что относится также к парафинам, которые содержат нечетное число атомов углерода. Такая высокая четность олефинов и нечетность парафинов не наблюдается ни в первичных продуктах термоллиза керогена [6], ни в продуктах термоллиза нейтральной тяжелой смолы [1]. В работе [7] показано, что парафины образуются при термоллизе в результате гидрогенолиза α -связи у циклического ядра керогена, причем в случае ароматического ядра эта реакция проходит малоселективно [1, 8]. В настоящем случае, несмотря на ароматическую структуру, нечетные парафины образуются так же селективно, как при деструкции гидроароматического керогена. Следует выяснить, почему при термоллизе смол, богатых ароматическими структурами, образуется много парафинов, хотя более достоверно расщепление β -связи и образование олефина.

Предполагается, что при медленном пиролизе и относительно низких температурах водород, отщепляющийся от конденсирующихся ароматических структур, не выделяется в газообразном виде, а предварительно перераспределяется, причем избыточный водород перемещается по сопряженным системам двойных связей [9-11] до слабой $C-C$ -связи, где он обуславливает гидрогенолитическое отщепление парафина. Таким образом, парафины образуются в результате высокой подвижности водорода в конденсированных ароматических структурах.

В кислой части тяжелой смолы присутствуют ароматические 1,3-дигидрокси- и таутомерные с ними β -дикарбонильные структуры, в которых водород особенно подвижен, что и может обуславливать более селективное образование парафинов путем расщепления α -связи.

Результаты настоящей работы показывают, что при 400—450 °C от 1,3-дигидрокси-5-алкильных структур олефины отщепляются путем селективного β -расщепления, при более высоких температурах селективность их ниже [12].

Следует отметить, что с удлинением цепей олефинов от 12 до 17 атомов углерода их «четность» значительно повышается. Какие структуры исходной тяжелой смолы это обуславливают, нам пока не известно.

Учитывая, что алифатические цепи C_{11} — C_{17} , биологическое происхождение которых отчетливое, в кислой части тяжелой смолы связаны с резорциновыми структурами, можно предположить, что они происходят из жирных кислот C_{18} — C_{24} . Такие кислоты присутствуют в некоторых морских организмах [13], они чрезвычайно ненасыщены, что и может объяснить низкое содержание в керогене кукурсита парафиновых цепей соответствующей длины.

ЛИТЕРАТУРА

1. Клесмент И., Риккен Ю., Эйзен О., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., в печати.
2. Клесмент И. Р., В сб.: Химия и технология горючих сланцев и продуктов их переработки, вып. 11, Л., 1962, с. 256.
3. Пурре Т. А., Лилле Ю. Э., Клесмент И. Р., В сб.: Химия и технология горючих сланцев, вып. 19, Л., 1973, с. 88.
4. Риккен Ю., Салусте С., Клесмент И., Пурре Т., Эйзен О., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 22, № 2, 131 (1973).
5. Лилле Ю. Э., Автореф. докт. дисс., Таллин, 1973.
6. Клесмент И. Р., Химия твердого топлива, № 2, 33 (1973).
7. Клесмент И. Р., Химия твердого топлива, № 3, 112 (1973).
8. Wiel A., Erdoel-Erdgas-Zeitschrift, 85, № 2, 51 (1969).
9. Madison J. J., Roberts R. M., Ind. Eng. Chem., 50, № 2, 237 (1958).
10. Speight J. G., Fuel, Lond., 49, 134 (1970).
11. Коган Л. А., Сухорукова Е. А., Беднов В. М., Химия твердого топлива, № 1, 96 (1971).
12. Лилле Ю. Э., Кундель Х. А., Пурре Т. А., Биттер Л. А., Химия твердого топлива, № 3, 128 (1972).
13. Физер Л., Физер М., Органическая химия, т. II, «Химия», М., 1970, с. 592.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
29/III 1974