

И. КЛЕСМЕНТ, Юта РИККЕН, О. ЭЙЗЕН

СОСТАВ ТЯЖЕЛОЙ СЛАНЦЕВОЙ СМОЛЫ. ХАРАКТЕРИСТИКА ПРОДУКТОВ ТЕРМОЛИЗА НЕЙТРАЛЬНОЙ ЧАСТИ СМОЛЫ

Ранее [1, 2] показано, что высококипящая смола полукоксования эстонского горючего сланца-кукерсита содержит в большом количестве соединения, имеющие длинные алкильные цепи. Высказано мнение, что указанная смола является неполностью разложившимся керогеном. Целью настоящей работы было разделение смолы на химические группы и установление различий в структуре отдельных групп с помощью низкотемпературной термической деструкции.

Объектом исследования служил остаток перегонки генераторной смолы, характеристика которой приведена в [1]. Кислые соединения выделяли из смолы щелочью, а асфальтены осаждали петролейным эфиром. Обработанную смолу разделяли на группы хроматографированием на силикагеле марки КСМ (0,1—0,25 мм) при соотношении адсорбента и вещества 10:1. Выход отдельных групп смолы и их характеристики даны в табл. 1. Основными компонентами являются кислородные соединения. Выход кислых соединений — фенолов — также довольно высок.

Таблица 1

Характеристика групп соединений, выделенных из тяжелой сланцевой смолы

Фракция	Элюент	Выход, %	n_D^{20}	Элементный состав				
				C	H	S	O	H/C
Исходная смола		100	1,588	83,9	8,9	0,64	6,5	0,106
1. Алкилароматические соединения	петролейный эфир	3,7	1,541	85,7	13,6	0,32	0,3	0,158
2. Алкилароматические соединения	петролейный эфир + бензол (1:1)	12,5	1,589	87,4	9,8	0,68	2,1	0,113
3. Полициклические соединения	бензол	17,4	1,591	85,3	8,9	0,77	5,0	0,104
4. Кислородные соединения I	ацетон	2,8	1,597	83,4	7,4	0,40	8,8	0,088
5. Кислородные соединения II	этиловый спирт	21,5	1,587	82,3	8,9	0,55	8,2	0,108
Фенолы		32,2	1,572	80,4	8,6	0,40	10,6	0,106
Асфальтены		9,9	—	71,3	6,4	0,19	22,1	0,090

Заметно, что показатели преломления и соотношения Н/С у отдельных групп довольно близки. Основное различие состоит в содержании кислорода.

Термическое разложение (деструктивная дистилляция) исследуемых групп смолы проводили в колбах для перегонки (ГОСТ 10394-63; объем 100 мл), нагреваемых в тигельной печи. Легучие продукты деструкции собирали в приемник, охлаждаемый льдом. Количество и состав газа не определяли. Температуру колбы (измеряемую в жидкой фазе) быстро поднимали до 300°C, а затем со скоростью 1,5° в минуту — до 450°. Выход продуктов деструкции приведен в табл. 2.

В данных условиях опыта часть высококипящих продуктов термолита не перегонялась. Для выделения их кокс экстрагировали бензолом. По данным элементного анализа в экстрактах присутствуют полициклические ароматические соединения, содержащие также кислород [3]. Так

Таблица 2

Выход продуктов при термолитизе тяжелой смолы и ее групп

Исходное вещество термолита	Выход, %				
	нерастворимого кокса	экстракта кокса	дистиллята	воды	газа и потеря
Суммарная тяжелая смола	30,0	1,7	55,7	1,7	10,9
Алкилароматические соединения (фр. 1)	25,2	—	52,8	3,5	18,5
Алкилароматические соединения (фр. 2)	36,5	5,5	48,8	следы	9,5
Полициклические ароматические соединения (фр. 3)	30,8	3,7	53,6	следы	11,5
Кислородные соединения (фр. 4 и 5)	32,4	0,8	53,6	4,1	9,1
Фенолы	36,8	5,0	33,4	5,7	19,1
Асфальтены	49,5	3,0	26,3	6,8	14,4

Таблица 3

Характеристика дистиллятов термолита групп смолы

Исходное вещество термолита	n_D^{20}	d_4^{20}	Элементный состав				
			С	Н	S	O	Н/С
Суммарная тяжелая смола	1,5215	0,930	81,4	9,2	0,43	—	0,113
Алкилароматические соединения (фр. 1)	—	—	87,0	12,2	0,10	0,8	0,144
Алкилароматические соединения (фр. 2)	1,4822	0,909	83,6	11,2	0,67	5,0	0,135
Полициклические ароматические соединения (фр. 3)	1,5029	0,972	84,1	9,4	0,43	6,1	0,112
Кислородные соединения (фр. 4 и 5)	1,5100	0,988	81,9	9,3	0,46	9,0	0,122
Фенолы	1,4688	0,874	80,9	10,7	0,27	9,0	0,134

Групповой состав дистиллятов термоллиза (вес. %)

Таблица 4

Исходное вещество термоллиза	Парафины	Олефины	Алкилароматические соединения	Полициклические ароматические соединения	Нейтральные кислородные соединения	Фенолы
Суммарная тяжелая смола	9	7	23		27	34
Алкилароматические соединения (фр. 1)	22	17	9	46	6	—
Алкилароматические соединения (фр. 2)	16	13	31	25	11	4
Полициклические ароматические соединения (фр. 3)	6	4	13	37	24	16
Кислородные соединения (фр. 4 и 5)	8	7	21	13	22	29

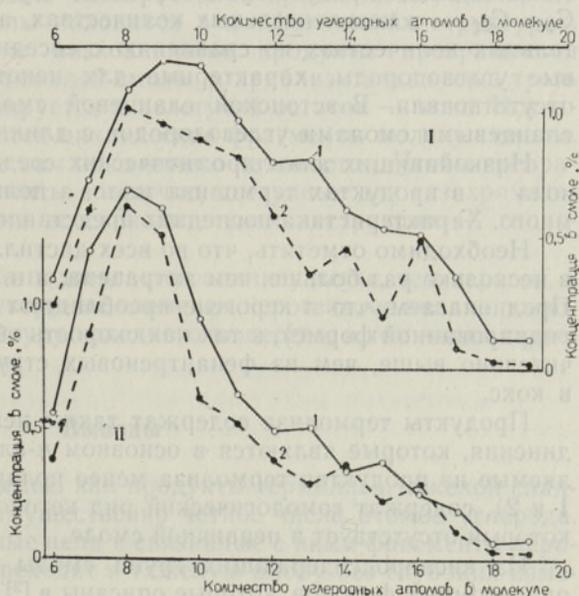
как термоллиз проводили при относительно низкой температуре, то выход дистиллятов был несколько меньше, чем в предыдущих работах [1, 2]. Характеристика жидких продуктов термоллиза дана в табл. 3. Летучие продукты термоллиза обогащались водородом, причем, как и в исходных фракциях, соотношения Н/С у них близки.

Обесфеноленные дистилляты разделяли на группы методом препаративной тонкослойной хроматографии [4, 5]. Как видно из табл. 4, из всех групп смолы образуется довольно много парафинов и oleфинов, а часть нейтральных кислородных соединений превращается при термоллизе в фенолы. Индивидуальный состав выделенных групп определяли газохроматографически на «Хром-4», используя параллельные колонки и пламенно-ионизационный детектор.

Главными компонентами на хроматограммах суммарных дистиллятов были *n*-парафины и соответствующие 1-олефины. Хроматограммы всех дистиллятов схожи и указывают (в отличие от данных табл. 4) на почти равное содержание алифатических углеводородов в них.

Как и в первичных смолах полукоксования, oleфины, содержащие четное число атомов углерода (14 и 16), имеют повышенную концентрацию. Это объясняется образованием их путем β -расщепления у ароматического ядра и присутствием нечетных алкильных цепей в исходном керогене [6, 7]. В отличие от первич-

Концентрация нормальных углеводородов термоллиза ароматических углеводородов тяжелой сланцевой смолы (I) и смолы полукоксования (II) в зависимости от углеродной цепи. 1 — *n*-парафины и 2 — *n*-1-олефины.



ной смолы в данном случае концентрация парафинов изменяется монотонно с удлинением углеродной цепи. Это обусловлено более ароматизированным характером тяжелой смолы по сравнению с керогеном: у ароматического ядра олефины образуются путем селективного β -расщепления, а процесс парафинообразования сложнее [8]. Составы «первичных» и «вторичных» n -углеводородов представлены на рисунке.

В первичной смоле концентрация n -углеводородов C_8 — C_{10} , имеющих более короткие углеродные цепи, выше [9]. В тяжелой смоле цепи разной длины присутствуют в близких концентрациях.

Так как при термической деструкции цепи C_8 — C_{10} отщепляются труднее, чем длинные, логично ожидать, что они остаются связанными в тяжелой смоле. Такое несоответствие можно объяснить тем, что короткие цепи являются составной частью макроциклов керогена, легко разлагаемых при нагреве.

Олефины, полученные в результате термолиза тяжелой смолы, характеризуются высоким содержанием 1-изомеров. Изомерный состав олефинов в пределах C_{11} — C_{17} следующий (в скобках приведены соответствующие данные для первичных олефинов): 1-олефины составляют 60 (43)%, 2-транс- — 11 (14)%, 2-цис- — 8 (9)% и остальные — 21 (34%). Первичные олефины содержат больше изомеров, имеющих двойную связь в середине цепи. Предполагаем, что исходным биологическим материалом этих олефинов были моноеновые жирные кислоты, имеющие двойную связь в середине цепи. При их полимеризации в ходе диагенеза образуются вторичные алкильные цепи [7], которые при термолизе легко отщепляются и поэтому накапливаются в продуктах первой термической обработки. Двойная связь при этом восстанавливается на исходном месте — в середине цепи.

В смолах полукоксования некоторых горючих сланцев присутствуют парафины, содержащие до 30 атомов углерода [10]. Для определения парафинов фракцию 1 разделяли дополнительно на тонком слое и выделяли фракцию алифатических углеводородов ($n_D^{20} = 1,4735$, 0,5% в пересчете на исходную смолу). С помощью газохроматографической колонки, употребляемой для высокотемпературного анализа, установили, что в тяжелой смоле присутствуют нормальные углеводороды C_{14} — C_{32} , причем C_{26} — C_{32} — в незначительных количествах, а C_{23} и C_{25} — в более значительных количествах по сравнению с соседними гомологами. Изопреновые углеводороды, характерные для некоторых ископаемых осадков, отсутствовали. В эстонской сланцевой смоле по сравнению с другими сланцевыми смолами углеводородов с длинными цепями очень мало.

Низкокипящих алкилароматических соединений — производных бензола — в продуктах термолиза мало, а полициклических соединений — много. Характеристика последних представлена в [1].

Необходимо отметить, что во всех дистиллятах термолиза фенантрена в несколько раз больше, чем антрацена, а в первичных смолах наоборот. Предполагаем, что в керогене преобладают антраценовые структуры (в гидрированной форме), а так как скорость образования кокса из них значительно выше, чем из фенантреновых структур [11], они превращаются в кокс.

Продукты термолиза содержат также нейтральные кислородные соединения, которые являются в основном n -алкилкетонами. Кетоны, выделяемые из продуктов термолиза менее полярных групп смолы (фракции 1 и 2), содержат гомологический ряд кетонов с неизвестной структурой, который отсутствует в первичной смоле.

Из кислородсодержащих групп смолы образуется довольно много одноатомных фенолов, которые описаны в [2].

Обсуждение результатов

Все группы тяжелой смолы содержат прямолинейные углеродные цепи, которые отщепляются при термоллизе в виде парафинов или олефинов. Тот факт, что 1-олефины C_{14} и C_{16} имеют более высокую концентрацию по сравнению с соседними гомологами, без всяких сомнений, указывает на сохранение связи между алкильной цепью и циклическим фрагментом керогена при полукоксовании. Можно предположить, что и другие циклические структурные элементы отражают строение исходного вещества, т. е. тяжелая сланцевая смола полукоксования является осколком исходного керогена.

Об образовании высококипящих смол при низкотемпературной деструкции твердого топлива существуют разные предположения. Предполагается, например, что в конденсационных системах сланцеперегонных установок низкомолекулярные продукты смолы полимеризуются, в результате чего образуется часть тяжелой смолы [12]. Существует также мнение, что парафины с длинной цепью, присутствующие в продуктах полукоксования каменного угля, являются продуктами полимеризации низкомолекулярных олефинов [13, 14]. Однако образование прямолинейных углеродных цепей в условиях полукоксования невозможно с точки зрения термодинамики. Результаты настоящей работы показывают ошибочность перечисленных предположений.

Углеводороды термоллиза отдельных групп тяжелой сланцевой смолы по своему индивидуальному составу мало различаются. Различие установлено главным образом по содержанию кислорода и полициклических структур.

Еще недавно [15] тяжелую смолу рассматривали как смесь ароматических кислородных соединений. Результаты настоящей работы показывают, что не менее 30% углерода нейтральной смолы находится в прямолинейных углеродных цепях, при этом учтены только алифатические составляющие продуктов термоллиза. Количество алифатического углерода, несомненно, еще больше, так как при термоллизе происходят также ароматизация и глубокое изменение алифатических структур. Лилле и др. [16-18] на основе данных ЯМР-спектроскопии предполагают даже, что 60% углерода тяжелой смолы находится в алифатических структурах.

При термоллизе в жидкие низкокипящие продукты превращается немногим больше половины тяжелой смолы, а приблизительно одна треть конденсируется и полимеризуется в нелетучий остаток — кокс. Исходным веществом кокса являются циклические фрагменты молекул смолы. О строении этих фрагментов нам пока ничего не известно. Чтобы превратить полициклические фрагменты в летучие, доступные для газохроматографического анализа, нужна восстановительная деструкция — гидрокрекинг.

Тяжелая сланцевая смола подвергается анализу легче, чем кероген, а так как смола содержит структурные элементы керогена, ее анализ позволяет установить также структуру исходного вещества, в том числе строение циклических фрагментов.

Выводы

1. Олефины с длинной цепью как продукты термоллиза тяжелой сланцевой смолы содержат преимущественно четное число атомов углерода. Это показывает, что алкильные цепи и связанные с ними фрагменты керогена при полукоксовании переходят в тяжелую смолу без глубоких изменений.

2. Группы соединений нейтральной тяжелой смолы содержат тождественные углеводородные структуры. Они различаются главным образом по содержанию кислорода и полициклических структур.

ЛИТЕРАТУРА

1. Клесмент И., Риккен Ю., Эйзен О., Пурре Т., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., **21**, № 1, 3 (1972).
2. Риккен Ю., Салусте С., Клесмент И., Пурре Т., Эйзен О., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., **22**, № 2, 131 (1972).
3. Лахе Л., Эйзен О., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., **18**, № 3, 225 (1969).
4. Касберг А. Ф., Клесмент И. Р., Химия твердого топлива, № 1, 107 (1969).
5. Klesment I., J. Chromatog., **91**, 705 (1974).
6. Клесмент И. Р., Химия твердого топлива, № 2, 33 (1973).
7. Клесмент И. Р., Химия твердого топлива, № 3, 112 (1973).
8. Wiel A., Erdöl-Erdgas-Zeitschr., **85**, № 2, 51 (1969).
9. Клесмент И., Уров К., Эйзен О., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., **22**, № 4, 306 (1973).
10. Клесмент И. Р., Салусте С. Я., Эйзен О. Г., Химия твердого топлива, № 4, 137 (1971).
11. Магарил Р. З., Образование углерода при термических превращениях индивидуальных углеводородов и нефтепродуктов, М., 1973.
12. Семенов С. С., Забродин В. И., Химия и технология топлива и продуктов его переработки, вып. 8, Л., 1959, с. 75.
13. Maheg T. P., J. Chromatog., **10**, 324 (1963).
14. Maheg T. P., Fuel, **47**, № 5, 359 (1968).
15. Эйзен О. Г., Методы анализа смол переработки топлива и химический состав эстонской сланцевой смолы. Автореф. докт. дис., Таллин, 1967.
16. Лилле Ю., Пехк Т., Пурре Т., Биттер Л., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., **22**, № 1, 17 (1973).
17. Лилле Ю. Э., Пурре Т. А., Дойлов С. К., Пехк Т. И., Мурд А. Г., Кайдаш Н. Ю., Высоцкая В. В., Тр. Таллинск. политехн. ин-та, серия А, № 332, 185 (1973).
18. Лилле Ю. Э., Исследования в области алкилрезорцинов. Автореф. докт. дис., Таллин, 1973.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
29/III 1974

I. KLESMENT, JUTA RIKKEN, O. EISEN

RASKE PÕLEVKIVIÕLI KOOSTIS. NEUTRAALOLI TERMOLÜÜSIPRODUKTIDE ISELOOMUSTUS

Olulist adsorptsioonkromatograafiliselt eraldatud grupid lagundati temperatuuril 300—450 °C ja uuriti saadud vedelproduktide koostist. Paarisarvu süsinikaatomitega 1-olefiinidel on kõrge kontsentratsioon. Järeldatakse, et raskeõli aroomaatsete struktuuridega seotud pikad ahelad sisaldavad peamiselt 13, 15 ja 17 süsinikuaatomit. Raskeõli on pooleldi lagunenuid keroogen.

I. KLESMENT, JUTA RIKKEN, O. EISEN

THE COMPOSITION OF ESTONIAN OIL SHALE SEMICOOKING HEAVY TAR. THE CHARACTERIZATION OF NEUTRAL TAR THERMAL DECOMPOSITION PRODUCTS

Compound groups separated from tar by adsorption chromatography were submitted to cracking at 300—450 °C and the composition of liquid products was investigated. Even carbon numbered 1-olefins are present in elevated concentrations inferring to long hydrocarbon chains that contain mostly 13, 15 and 17 carbon atoms and are attached to aromatic structures of heavy tar. Heavy tar is an intermediate of keroген thermal fission.