

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА И СВОЙСТВ ТЯЖЕЛЫХ ФРАКЦИЙ ДЕГТЯ ТЕРМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ СЛАНЦА С ТВЕРДЫМ ТЕПЛОНОСИТЕЛЕМ И ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ НИХ БИТУМОВ

Э. Х. ЛИЙВ

Разрабатываемый в настоящее время высокоинтенсивный метод термической переработки горючих сланцев твердым теплоносителем [1, 2] дает дегти, содержащие определенное количество (до 60%) тяжелых фракций. Химический состав последних в литературе не освещен, а возможности их квалифицированного использования выяснены в недостаточной степени. Однако опубликованные работы показывают [1, 2], что жидкие продукты, полученные при высокоскоростном методе термической переработки, отличаются от соответствующих продуктов действующих в настоящее время установок. В частности, предполагается, что при такой переработке снижается роль нежелательных вторичных реакций.

Недостаточно изучен также химический состав аналогичных фракций сланцевых дегтей, полученных в других технологических условиях, хотя некоторые данные по этому вопросу у нас имеются [3, 4, 9]. Применение современных физико-химических методов анализа (хроматография, молекулярная спектроскопия, молекулярная перегонка и др.) открывает перспективы для более глубокого изучения таких фракций и полученных из них битумов [5-8]. В последние годы Дж. Гоппель и Дж. Кнотнерус провели исследование поведения различных функциональных групп и химических связей в процессе получения нефтяного битума [10]. Нами была исследована химическая сторона процесса образования битума из сланцевого дегтя туннельных печей [14], а также роль асфальтенов в этом процессе [15].

В данной работе для исследования тяжелых фракций дегтя термической переработки эстонских сланцев твердым теплоносителем и полученных из них битумов были применены физико-химические и химические методы. Целью настоящей работы было выяснение особенностей вышеуказанного дегтя и полученных из него битумов, а также влияния этих отличительных свойств на качество указанных продуктов.

В качестве исходного продукта был использован тяжелый деготь, полученный с опытно-промышленной установки переработки сланцевой мелочи твердым теплоносителем сланцехимического комбината «Киви-ыли» (испытание № 61 1954 г.). Температура полукоксования 460—480°С, продолжительность 20—30 минут. Суммарный выход жидких продуктов составлял 21% на сухой сланец (содержание органического вещества 42,8%). Характеристика использованного исходного тяжелого дегтя следующая:

Удельный вес d_4^{20}	1,030
Механические примеси, %	1,57
Содержание асфальтенов, %	15,6
Элементарный состав органической части, %	
С	82,69
Н	9,40
N	0,39
S	0,65
O (по разности)	6,87

Исходный деготь был освобожден от легких фракций отгонкой до 200° в вакууме при 20 мм рт. ст. Для получения битума остаток отгонки (1 кг) подвергся окислению путем пропускания воздуха в изотермических условиях с использованием искусственного перемешивания. Скорость пропускания воздуха составляла 6 литров в минуту, температурный режим — 150, 200 и 250°. Пробы отбирались периодически, при этом процесс окисления не прерывался. Пропускание воздуха продолжалось до получения битума марки БС-4.

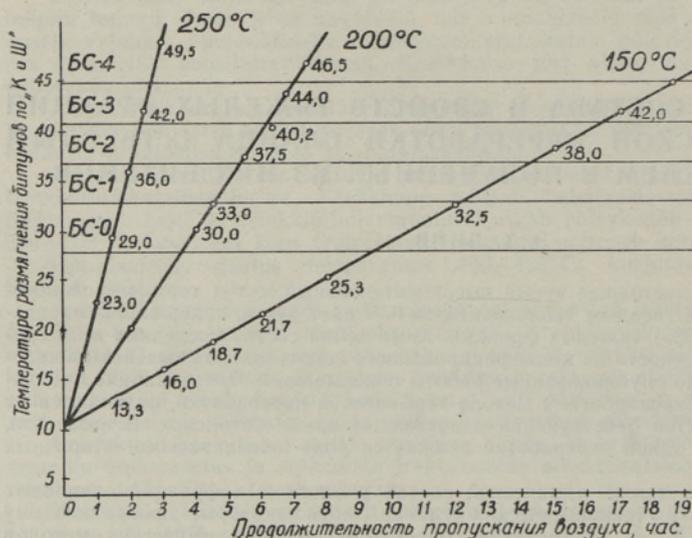


Рис. 1.

Зависимость температуры размягчения битумов (определенной по методу «Кольцо и шар») от продолжительности пропускания воздуха при различных температурных режимах (150, 200 и 250° С).

Как видно из рис. 1, температура размягчения битумов (определенная по методу «Кольцо и шар») увеличивается пропорционально продолжительности пропускания воздуха. Последняя для получения битума определенной марки увеличивается по мере снижения температурного режима с 3 часов при 250° до 18,5 часов при 150° (аналогично показателям изготовления битума из дегтя туннельной печи).

Изменение температурного режима отражается на кажущейся энергии активации процесса окисления. Вычисление последней затрудняется тем, что в данном случае кислород реагирует в разных направлениях (присоединение кислорода, деструкция, конденсация, полимеризация, дегидрогенизация исходного продукта и др.). Это обстоятельство усложняет также определение степени окисленности исходного дегтя и битумов.

Так как основным результатом воздействия кислорода на молекулы исходного дегтя являются процессы конденсации, то можно считать, что такие показатели, как вязкость и температура размягчения битума, непосредственно характеризуют степень окисленности вещества.

На этом основании мы считали возможным использовать уравнение

$$E = 4,575 \frac{T_2 \cdot T_1}{T_2 - T_1} \lg \frac{\tau_1}{\tau_2},$$

где E — кажущаяся энергия активации процесса (кал/моль), τ_1 и τ_2 — продолжительность пропускания воздуха при температурном режиме соответственно T_1 и T_2 °К для получения битума одинаковой температуры размягчения.

Полученные нами значения энергии активации процесса окисления тяжелого дегтя (7370 кал/моль для области температур 150—200° и

9770 кал/моль для области 200—250°) несколько ниже значения энергии активации процесса окисления сланца кислородом воздуха, найденного А. К. Митюревым [13]. С повышением температуры окисления кажущаяся энергия активации процесса увеличивается, что указывает на углубленные процессы разложения более устойчивых С—С- и С—О-связей.

Температурный коэффициент скорости процесса окисления* мало зависит от области взятых температур и колеблется в пределах 1,20—1,24.

Таблица 1

Характеристика исходного продукта и битума марки БС-2 из дегтя термической переработки сланца с твердым теплоносителем, полученных при различных технологических режимах

Показатели	Исходный продукт	Температурный режим, °С		
		150	200	250
Удельный вес, d_4^{20}	1,0686	1,1097	1,1062	1,1036
Температура размягчения (по методу «Кольцо и шар»), °С	10,5	42,0	44,0	42,0
Температура каплепадения, °С	—	48,3	49,8	51,4
Пенетрация при 25° С	—	122	—	93
Потери в весе при нагревании (при 163° С), %	6,12	3,56	3,16	1,54
Повышение температуры размягчения после нагревания, °С	10,1	9,5	10,8	12,4
Элементарный состав органической части, %				
С	83,91	78,25	81,24	83,15
Н	8,89	7,86	8,31	8,46
N	0,30	0,24	0,27	0,19
S	0,47	0,48	0,50	0,42
O (по разности)	6,43	13,17	9,68	7,78
Нерастворимые в бензоле, %	1,9	6,8	5,8	3,9
Содержание золы, %	1,37	1,43	—	1,41
Число омыления, мг КОН/г	15,6	40,2	—	17,0
Кислотное число, мг КОН/г	4,7	9,8	—	2,6
Средний молекулярный вес	337	718	615	563
Отношение С/Н	9,43	9,96	9,78	9,82

Общая характеристика исходного продукта и полученных битумов приведена в табл. 1. Удельный вес исходной фракции дегтя в процессе окисления увеличивается, причем особенно заметно это происходит при низкой температуре. Указанное явление связано с тем, что при низкой температуре окисления наблюдается более заметное увеличение молекулярного веса (примерно в 2 раза). Кроме того, как будет показано ниже, молекулярный вес асфальтенов битума низкотемпературного режима также выше, чем высокотемпературного. Следовательно, при низкотемпературном режиме окисления имеет место более интенсивное уплотнение вещества исходного продукта, что происходит за счет соединения его молекул с помощью кислорода. Этим объясняется как большая пенетрация низкотемпературного битума по сравнению с высокотемпературным при одной и той же температуре размягчения, так и связанное с этим более высокое качество битума низкотемпературного режима окисления. (Последнее обстоятельство видно из данных о повышении температуры размягчения битума после нагревания.) Потери в весе при нагревании

* Вычислен по формуле $k = \left(\frac{\tau_1}{\tau_2} \right)^{\frac{10}{t_1 - t_2}}$.

битума, полученного из дегтя термической переработки сланца с твердым теплоносителем, ненормально велики и превышают нормы государственных стандартов.

Содержание кислорода в дегте при высокотемпературном режиме окисления (250°) увеличивается незначительно. Влияние температурного режима на содержание кислорода оказывается более заметным, чем у битумов из дегтя туннельной печи. Содержание серы в процессе окисления мало изменяется, что показывает устойчивость соединений серы по отношению к действию кислорода.

Содержание нерастворимых в бензоле веществ у полученных битумов более значительное, чем в битумах из дегтя туннельной печи, и превышает разрешенные стандартами пределы (1%). Однако на качество битума указанное отклонение влияет слабо, так как минеральных примесей в полученной для исследования пробе имеется мало (1,37%). В случае высокого содержания минеральных примесей погодоустойчивость битумов должна снижаться, поскольку эти примеси содержат много окиси кальция, которая реагирует с имеющимися в битуме фенолами, образуя растворимые в воде феноляты. Нерастворимость в бензоле карбонидов, содержащихся в битуме, обусловлена более высокой степенью конденсированности неустойчивых кислородных соединений. Кислотные числа по величине незначительны, но выше, чем у битумов из дегтя туннельной печи.

В пределах изученного интервала температур отношение С/Н в процессе окисления несколько увеличивается, что указывает на то, что одновременно с окислением протекают и реакции конденсации.

Данные о распределении кислорода по отдельным функциональным группам приведены в табл. 2. (Для сравнения приведены также данные о содержании функциональных групп в соответствующих продуктах туннельной печи.)

Таблица 2

Распределение кислорода по функциональным группам в исходном продукте и битумах из дегтя полукоксования сланца в различных установках

Происхождение исходного дегтя	Температурный режим окисления, $^{\circ}\text{C}$	Общее содержание кислорода, %	Содержание кислорода функциональных групп							
			—ОН		=CO		—COO—		—COOH	
			в % от битума	в % от общего содержания кислорода	в % от битума	в % от общего содержания кислорода	в % от битума	в % от общего содержания кислорода	в % от битума	в % от общего содержания кислорода
Установка полукоксования с твердым теплоносителем	Исходный продукт	6,43	4,92	76,4	1,84	28,6	0,89	13,8	0,27	4,2
	150	13,17	6,00	45,6	2,22	16,8	2,29	17,4	0,56	4,3
	250	7,78	4,03	51,8	1,96	25,2	0,97	12,5	0,15	1,9
Туннельная печь	Исходный продукт	6,79	4,38	64,5	1,93	28,4	0,62	9,1	0,03	0,4
	150	7,09	3,94	55,6	1,83	25,8	0,75	10,6	0,03	0,4
	250	6,46	3,76	58,3	1,30	20,2	0,53	8,2	0,00	0,0

Содержание гидроксильных групп определялось методом ацетилирования уксусным ангидридом в пиридине; содержание карбонильных групп — методом оксимирования солянокислым гидроксиламином.

Сложноэфирный кислород был определен методом омыления только приблизительно, так как, согласно данным А. Я. Аарна и В. Т. Палуоя^[11], их точное определение таким методом в сланцевых продуктах невозможно. Карбоксильная группа определялась титрованием спиртовым раствором едкого кали. Определение карбоксильных групп было затруднено из-за их малого количества и нерезкого скачка потенциала. Эквивалентной точкой считали отсутствие потенциала. Все титрования проводились потенциометрически с использованием стеклянного или платинового электродов и лампового потенциометра ЛП-5. Благодаря очень малой силе тока в электродной цепи поляризация электродов при измерениях почти исключалась. Поэтому при титровании были получены резкие скачки потенциала в эквивалентной точке (рис. 2).

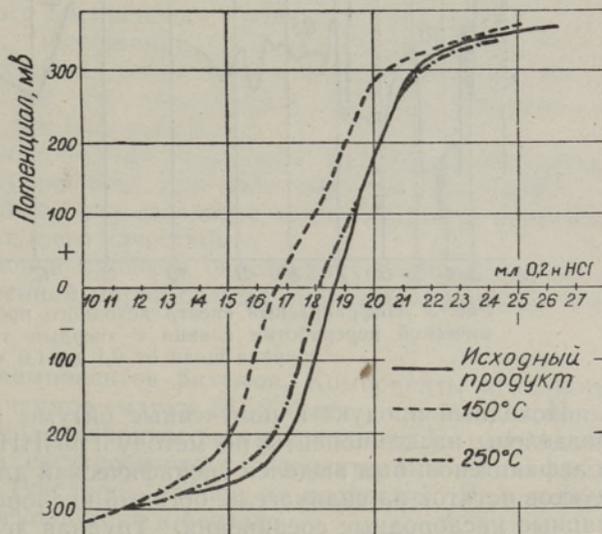


Рис. 2.

Потенциометрические кривые титрования NaOH соляной кислотой с помощью стеклянного электрода в спиртобензольном растворе битума.

В случае исходного дегтя сумма кислорода функциональных групп превышает общее содержание кислорода, найденное элементарным анализом. Это можно объяснить недостаточной точностью методов определения карбонильных и сложноэфирных групп (метод ацетилирования для определения гидроксильных групп более точен).

Содержание гидроксильной группы в данном исходном продукте превышает содержание его в соответствующем продукте туннельной печи, что свидетельствует о повышенном содержании в нем фенолов. В процессе окисления при низкой температуре содержание гидроксильного кислорода увеличивается до 6%. При высокотемпературном окислении содержание гидроксильной группы уменьшается, что объясняется реакциями конденсации фенолов.

По сравнению с битумами из дегтя туннельной печи в данном случае наблюдается относительно большее содержание карбоксильных групп. При низкотемпературном окислении содержание карбоксильных групп увеличивается, при высокотемпературном — уменьшается. Содержание сложноэфирного кислорода значительно увеличивается (по данным омыления) только при низкотемпературном окислении (150°). Следовательно, при низкотемпературном окислении резкое повышение содержания кислорода в случае дегтя термической переработки сланца с твердым теплоносителем обусловлено увеличением содержания всех функциональных групп с возникновением новых С—О- и С=О-связей вместо С—Н-связей.

Тяжелые фракции дегтя полукоксования сланца твердым теплоносителем дают весьма хороший инфракрасный спектр (рис. 3), по которому также доказывается наличие гидроксильной группы ($2,9 \mu$), $=\text{CH}_2$ - и $-\text{CH}_3$ -групп ($3,4$; $6,8$; $7,2 \mu$) и эфирного кислорода ($8,6$ — $9,2 \mu$). Отчетливую полосу в области $10,0$ — $10,4 \mu$ иногда связывают с наличием нефтеных колец.

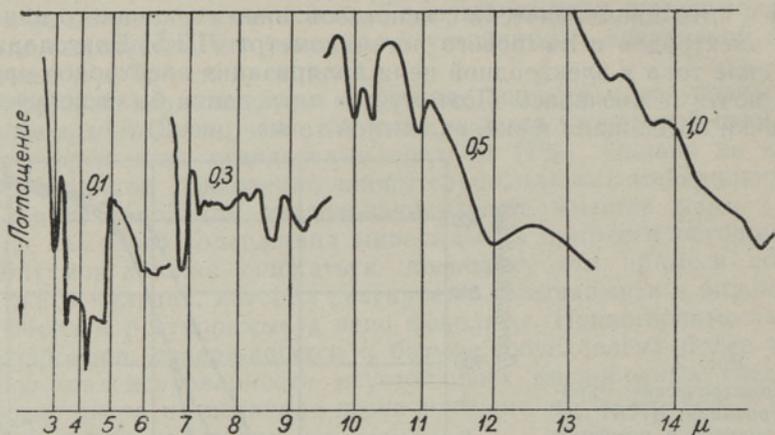


Рис. 3. Инфракрасный спектр исходного продукта из дегтя термической переработки сланца с твердым теплоносителем (при ширине щели от 0,1 до 1,0 мм).

Исходный продукт и полученные битумы марки БС-2 и БС-3 были разделены на компоненты по методу ГрозНИИ^[12]. Кроме масел, смол и асфальтенов, был выделен специфический для жидких сланцевых продуктов остаток на силикагеле, богатый кислородом (так называемые полярные кислородные соединения). Трудная десорбция последних из силикагеля только полярным растворителем (например этиловым спиртом) свидетельствует об их полярном характере.

Таблица 3

Компонентный состав исходного продукта и битумов различного технологического режима, полученных из дегтя термической переработки сланца с твердым теплоносителем

Температурный режим получения битума, °С	Температура размягчения битума, °С	Марка битума	Компонентный состав, %					
			масла	смолы	кислородные соединения	асфальтены	карбоиды	потери при разделении
Исходный продукт	10,5	—	44,7	15,6	10,5	26,9	1,9	0,4
150	42,0	БС-2	24,9	13,1	12,5	42,2	6,8	0,5
	45,1	БС-3	28,2	12,9	11,2	46,8	0,9	
200	44,0	БС-2	29,6	14,5	10,5	38,1	5,8	1,5
	46,9	БС-3	26,0	13,2	9,4	50,2	1,2	
250	42,0	БС-2	20,1	22,9	6,8	44,6	3,9	1,7
	49,5	БС-3	20,7	21,4	5,9	50,7	1,3	

Данный исходный продукт содержит больше компонентов с более высоким молекулярным весом (кислородные соединения, асфальтены, карбоиды), чем соответствующий продукт из дегтя туннельной печи.

Характерной чертой исходной фракции данного дегтя является дополнительное возникновение карбоидов в процессе окисления, чего не наблюдается у дегтей туннельной печи.

Это, по-видимому, связано с наличием неустойчивых неопредельных соединений в исходных тяжелых фракциях этого вида дегтя. При низкой температуре возникновение карбоидов носит более интенсивный характер (до 6,8%), по-видимому, потому, что продолжительность пропускания воздуха значительно больше (до 18,5 часов).

Содержание масел в процессе окисления уменьшается. При высокотемпературном режиме это уменьшение происходит более резко, чем при низких температурах. Содержание смол при низкотемпературном окислении (ниже 200°) несколько уменьшается, а при высоких температурах окисления повышается, что объясняется, по всей вероятности, более интенсивным переходом масел в смолы.

Содержание группы кислородных соединений при низкотемпературном окислении (150°) увеличивается, при более высокой температуре — уменьшается. Следовательно, оно связано с температурным режимом получения битума, а также с его качеством.

Содержание асфальтенов в процессе окисления увеличивается, но в случае получения определенной марки битума оно мало зависит от температурного режима.

Химическая природа компонентов битумов. Компоненты исходного продукта и полученных битумов марки БС-2 были охарактеризованы элементарным составом, молекулярным весом и подвергнуты изучению при помощи инфракрасной спектроскопии.* Элементарный состав был определен микрометодом (кислород найден по разности). Молекулярный вес определялся криоскопически в бензоле.

Отдельные компоненты битума, выделенные на силикагеле, отличаются друг от друга по элементарному составу и молекулярному весу (табл. 4).

Масла — темные жидкие вещества со сравнительно низким молекулярным весом (335—344). Содержание кислорода и степень конденсированности также относительно низкие. Элементарный состав, молекулярный вес и степень конденсации (С/Н) масел мало зависят от температуры образования битума. Это обстоятельство свидетельствует о том, что менее устойчивые соединения переходят в процессе окисления в другие компоненты, а оставшиеся соединения более устойчивы к действию кислорода даже при повышенной температуре.

Смолы — тоже темные жидкие вещества со сравнительно низким молекулярным весом (362—423). В процессе окисления в элементарном составе смол наблюдается увеличение содержания водорода и углерода, что объясняется переходом части масел, богатых водородом, в смолы и части смол в асфальтены. Этой же причиной можно объяснить и уменьшение степени конденсированности в процессе окисления, особенно при высокотемпературном режиме (250°). При низкой температуре (150°) молекулярный вес смол увеличивается незначительно, при высокой температуре — более заметно.

Для кислородных соединений характерно увеличение со-

* Инфракрасные спектры сняты О. И. Зильбербрандт на спектрофотометре ИКС-11 выпуска 1954 года.

Таблица 4

Химическая характеристика компонентов битумов марки БС-2 из дегтя термической переработки сланца с твердым теплоносителем

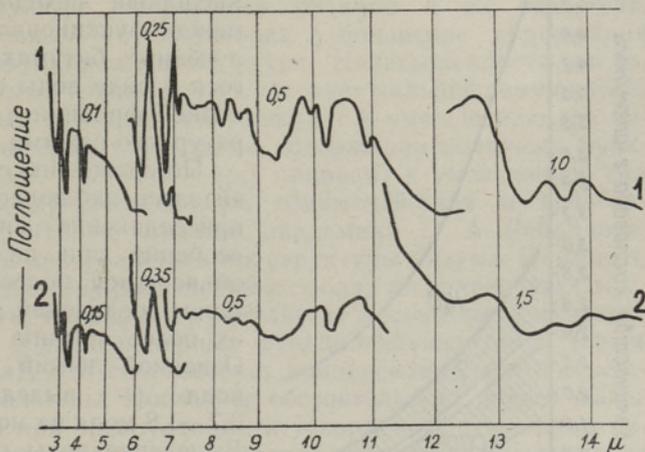
Температурный режим получения битума, °С	Компоненты	Элементарный состав, %					Отношение С/Н	Средний молекулярный вес	Средняя эмпирическая формула
		С	Н	N	S	O (по разности)			
150	Масла	84,63	9,50	0,21	0,73	4,93	8,90	344	$C_{24,2}H_{32,7}O_{1,1}$
	Смолы	83,85	9,28	0,22	0,78	5,87	9,03	374	$C_{26,1}H_{34,8}O_{1,4}$
	Кислородные соединения	74,80	8,15	0,23	0,77	16,05	9,17	(813)	$C_{50,7}H_{66,3}O_{8,2}$
	Асфальтены	75,75	6,79	0,23	0,49	16,74	11,14	1147	$C_{72,4}H_{86,8}O_{12,0}$
200	Масла	84,65	9,54	0,25	0,75	4,81	8,86	335	$C_{23,6}H_{31,9}O_{1,0}$
	Смолы	81,72	9,13	0,27	0,85	8,03	8,94	423	$C_{28,8}H_{38,7}O_{2,1}$
	Кислородные соединения	76,57	8,30	0,29	0,81	14,03	9,23	—	—
	Асфальтены	81,79	7,98	0,15	0,57	9,51	10,24	851	$C_{69,7}H_{67,3}O_{5,1}$
250	Масла	84,27	9,47	0,29	0,71	5,26	8,90	339	$C_{23,8}H_{32,1}O_{1,1}$
	Смолы	84,65	9,57	0,18	0,86	4,74	8,85	417	$C_{29,4}H_{39,8}O_{2,0}$
	Кислородные соединения	76,85	8,50	0,24	0,76	13,65	9,04	—	—
	Асфальтены	82,38	7,81	0,30	0,49	9,02	10,57	898	$C_{61,6}H_{70,2}O_{5,1}$
Исходный продукт	Смолы	81,29	8,85	0,31	0,69	8,86	9,18	362	$C_{24,5}H_{32,1}O_{2,0}$
	Кислородные соединения	76,50	8,28	0,20	0,80	14,22	9,23	(878)	$C_{56,1}H_{72,8}O_{7,8}$
	Асфальтены	81,10	8,02	0,16	0,39	10,33	10,12	567	$C_{38,3}H_{45,5}O_{3,7}$

держания кислорода при низкотемпературном окислении и уменьшение его при более высоких температурах (200° и выше). Так как при низкой температуре увеличивается и содержание самих кислородных соединений, то, следовательно, в этих условиях в соединениях этого компонента битума происходит накопление кислорода. Степень конденсированности в данном случае выше, чем у кислородных соединений битумов из дегтей туннельной печи, что указывает на более ароматический характер рассматриваемых соединений. Молекулярные веса кислородных соединений ненормально высокие. По-видимому, малоустойчивый характер этих соединений привел во время разделения и очистки к значительной их конденсации.

Асфальтены битумов — твердые темные вещества с высокой степенью конденсированности (10,12—11,14) и с высоким молекулярным весом. Содержание кислорода в асфальтенах сильно зависит от температурного режима получения битума. При низкой температуре (150°) содержание кислорода в асфальтенах увеличивается приблизительно в 1,6 раза, при более высоких температурах (200—250°) — уменьшается. Молекулярный вес асфальтенов в процессе окисления увеличивается. Особенно сильно это заметно при низкотемпературном режиме (приблизительно в 2 раза), меньше при высоких температурах.

Содержание азота и серы в компонентах незначительно ($N = 0,15 - 0,31\%$; $S = 0,39 - 0,86\%$). Как азот, так и сера распределены по компонентам довольно равномерно, и их содержание мало изменяется в процессе окисления. В маслах и смолах в процессе получения битума наблюдается увеличение содержания водорода, а в асфальтенах его уменьшение. Это подтверждает сделанный ранее некоторыми авторами вывод о перераспределении водорода в процессе окисления в данных условиях.

Рис. 4.
Инфракрасные спектры масел исходного продукта (1) и битума (2) высокотемпературного режима (250°) из дегтя термической переработки сланца с твердым теплоносителем.



Инфракрасные спектры некоторых масел и смол показаны на рис. 4 и 5. В спектрах масел установлены полосы следующих групп: $2,9 \mu$ ($-\text{OH}$); $3,4 - 3,6 \mu$ ($\text{C}-\text{H}$, $=\text{CH}_2$); $6,2 \mu$ (двойная связь ароматики); $6,9$ и $7,2 \mu$ ($=\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$); $8,2 - 9,3 \mu$ (ароматические и алифатические эфиры); $13,4 \mu$ (моноциклическая ароматика); $13,8 \mu$ (длинные алифатические цепи). Полосы $=\text{CH}_2$ - и $-\text{CH}_3$ -групп, а также эфирного кислорода при высокой температуре окисления уменьшаются (разрыв некоторых одиночных $\text{C}-\text{C}$ - и $\text{C}-\text{O}$ -связей).

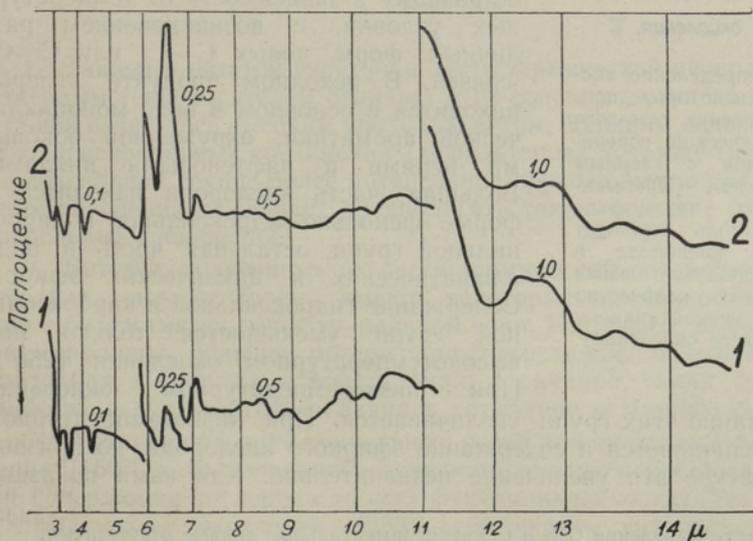


Рис. 5.
Инфракрасные спектры смол исходного продукта (1) и битума (2) высокотемпературного режима (250°) из дегтя термической переработки сланца с твердым теплоносителем.

В спектрах смол также наблюдаются полосы С—Н-связей (3,4 μ); =СН₂- и —СН₃-групп (6,9 и 7,2 μ), полоса двойной связи (6,2 μ) и полосы в области 12,0 μ и 13,4 μ (часто присваиваемые моноциклической ароматике с боковыми цепями). Из кислородных групп найдены гидроксильная группа и эфирный кислород. В процессе окисления при высокой температуре (250°) в смолах наблюдается некоторое уменьшение интенсивности полос эфирного кислорода, а также =СН₂-групп (6,8 μ).

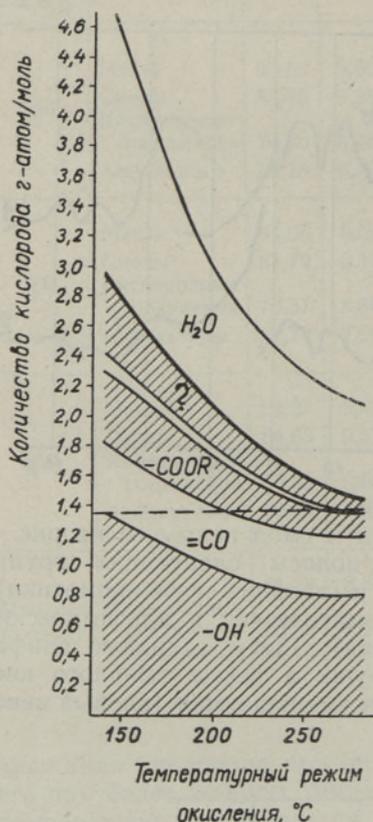


Рис. 6. Распределение кислорода по некоторым продуктам окисления тяжелого дегтя термической переработки сланца с твердым теплоносителем. (Прерывистая линия на уровне 1,34 г-атом/моль отражает содержание кислорода в исходном продукте; выше нее показано количество кислорода, присоединившегося в процессе окисления).

(150°) содержание этих групп увеличивается. При низкотемпературном окислении увеличивается и содержание эфирного кислорода, но при высокой температуре это увеличение незначительно. Как нами показано

Распределение прореагировавшего кислорода исходного дегтя и воздуха между функциональными группами в полученных битумах, а также выделившегося в виде воды в г-атомах на моль исходной фракции в зависимости от температурного режима показано на рис. 6. *

По сравнению с дегтем туннельной печи здесь наблюдается более интенсивное присоединение кислорода из воздуха, особенно при низкой температуре. Это объясняется более неопределенным характером соединений в исходном продукте и их более низким молекулярным весом. Основной легкий продукт окисления — вода — выделяется в количестве 0,7—1,8 моля на моль исходного продукта. Выделение воды обусловлено реакциями дегидрирования с разрывом С—Н-связей и сопровождается образованием кислородных функциональных групп, эфирных мостиков или С—С-связей.

Следовательно, в результате окисления дегтя кислородом воздуха происходит частичная конденсация относительно низкомолекулярных соединений и переход их в асфальтены. Однако эти реакции конденсации могут протекать по-разному в зависимости от температурных условий, с возникновением различных форм новых С—С- или С—О-связей. В исходном продукте углерод находится в основном в виде моноциклической ароматики, окруженной боковыми цепями и нафтеновыми циклами. Большая часть кислорода находится в форме фенольно-гидроксильной и карбонильной групп, остальная часть в виде алифатических и циклических эфиров. Содержание гидроксильной и карбоксильной групп уменьшается только при высокотемпературном окислении (250°). При низкотемпературном окислении

* О количестве выделения CO₂ и CO экспериментальные данные отсутствуют.

раньше^[15], образование асфальтенов при высокотемпературном режиме происходит при помощи не С—О-, а С—С-связи, что приводит к их большему обуглероживанию и обеднению кислородом. Последнее обстоятельство повышает их хрупкость при низких температурах.

При температуре окисления выше 170° появляются признаки разложения некоторых одиночных С—О- и С—С-связей (появление летучих продуктов окисления и спектральные данные), что вызывает существенные изменения в структуре получаемых битумов и их свойствах. Неустойчивость С—О-связей обуславливает уменьшение содержания кислорода некоторых функциональных групп. Ненасыщенность кислородными функциональными группами способствует дальнейшему окислению битума в природных условиях, что приводит к уменьшению его погодоустойчивости. Кроме того, уменьшение содержания полярных функциональных групп (—ОН, —СООН и др.) приводит к уменьшению сил межмолекулярного ван-дер-ваальсовского взаимодействия и ослаблению водородной связи, что, по мнению академика П. А. Ребиндера, уменьшает устойчивость пространственной структуры битума. Повышенное содержание ароматических соединений в смолах по сравнению с маслами позволяет полагать, что в них и в результате высокотемпературного окисления сохраняется больше полярных функциональных групп (связь $S_{ар}-O$ более устойчива). Это способствует конденсации смол в естественных условиях в асфальтены. Последнее обстоятельство делает такие битумы неустойчивыми при эксплуатации и ускоряет их старение и повышение хрупкости. При высокой температуре окисления расщепление некоторых одиночных С—О- и С—С-связей происходит главным образом в боковых цепях ароматики. Это приводит к уменьшению длины и числа боковых цепей и тем самым к сокращению температурного интервала пласто-эластического состояния битума.

Все это вместе взятое является основной причиной снижения качества битума, полученного окислением при температуре выше 170—180°.

Выводы

1. Тяжелый остаток перегонки дегтя термической переработки сланца с твердым теплоносителем отличается от соответствующего продукта туннельной печи более высоким удельным весом, большим содержанием высококонденсированных соединений (асфальтенов), а также гидроксильной и карбоксильной групп. Более интенсивное присоединение кислорода в процессе окисления разрешает предполагать также большее содержание непредельных соединений.

2. Битумы, полученные из дегтя термической переработки сланца с твердым теплоносителем, имеют некоторые особенности по сравнению с битумами из дегтя туннельной печи. Например высокое содержание карбоидов, большие потери при нагревании, большее содержание кислорода в битумах и асфальтенах. Причиной таких отличительных свойств следует считать отличия в характере исходного сырья.

3. В отличие от дегтя туннельных печей при низкотемпературном окислении (150°) использованного исходного продукта наблюдается увеличение содержания кислорода во всех функциональных группах. При высокотемпературном окислении (250°) содержание гидроксильного и карбоксильного кислорода уменьшается.

4. Компонентный состав битума в целом (определенный по методу ГрозНИИ) не может служить достаточной характеристикой качества сланцевого битума. Содержание выделенной нами группы кислородных соединений зависит от температурного режима получения битума.

5. На основе детального изучения отдельных компонентов исходного сырья и битумов установлено влияние температурного режима окисления на химическую природу составных компонентов полученных битумов и выяснены основные факторы, влияющие на снижение качества битума высокотемпературного режима.

6. С помощью инфракрасной спектроскопии подтверждается наличие эфирного кислорода и $=\text{CH}_2$ - и $-\text{CH}_3$ -групп в компонентах исходного дегтя и полученных битумов.

7. Имеется возможность использования тяжелых фракций дегтя термической переработки сланца с твердым теплоносителем (в случае низкого содержания в них минеральных примесей) для изготовления окисленного битума удовлетворительного качества.

Настоящая работа проведена под руководством доктора технических наук Е. И. Казакова, которому автор выражает благодарность.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Т. Кыль, Термическое разложение сланца-кукерсита в условиях переработки с твердым теплоносителем, «Горючие сланцы. Химия и технология», вып. 1, Москва—Таллин, 1954.
2. З. Ф. Чуханов, Л. Н. Хитрин, Энерготехнологическое использование топлива, Изд. АН СССР, 1956.
3. Ю. Ю. Хюссе, Химическая характеристика высших фракций генераторной смолы прибалтийского сланца, ГИЗ «Научная литература», Тарту, 1949.
4. О. Г. Эйзен, О химическом составе тяжелых фракций генераторной смолы прибалтийского горючего сланца, Труды Таллинского политехнического института, Серия А, вып. II, № 63, 1955.
5. А. К. Савин, С. Д. Воробьев, Применение метода хроматографии к исследованию битумов, Труды Московского автомобильно-дорожного института, вып. 15, 1953.
6. E. Magiani, Application of Paper Partition Chromatography to Petroleum Analysis, J. Inst. Petr., 39, 240, 1953.
7. R. E. Hubbard, K. E. Stanfield, Determination of Asphaltene, Oils and Resins in Asphalt, Anal. Chem., 20, 460, 1948.
8. G. O'Donnell, Separating Asphalt into Its Chemical Constituents, Anal. Chem., 23, No. 6, 1951.
9. В. А. Ланин, Н. Г. Эдельштейн, Исследование химического состава низкотемпературного каменноугольного дегтя, Труды ИГИ АН СССР, т. 5, 1955.
10. Дж. Гоппель, Дж. Кнотнерус, Основы производства окисленных битумов, Сб. «IV международный нефтяной конгресс», т. IV, Гостоптехиздат, М., 1956.
11. А. Я. Аарна, В. Т. Палуоя, Вопросы определения кислородосодержащих функциональных групп в сланцевой смоле, Труды Таллинского политехнического института, Серия А, № 73, 1956.
12. М. Г. Старицкий, Методы испытания битумных и дегтевых дорожностроительных материалов, Дориздат Гушосдора НКВД СССР, 1941.
13. А. К. Митюрёв, Кинетика окисления сланца прибалтийского месторождения, Труды ВНИИПС, вып. 5; Химия и технология горючих сланцев и продуктов их переработки, Гостоптехиздат, Л., 1956, стр. 79.
14. Е. И. Казаков, Э. Х. Лийв, Исследование состава и процесса образования сланцевого битума из дегтей туннельных печей, Химия твердого топлива и масел, № 9, 1957.
15. Э. Х. Лийв, Исследование природы и кинетики образования асфальтенов окисленных сланцевых битумов, Изв. АН ЭССР. Серия техн. и физ.-мат. наук, т. VI, № 1, 1957.

TÄHKE SOOJUSKANDJAGA UTTESEADMEST SAADUD PÕLEVKIVI-RASKEÕLI JA SELLEST VALMISTATUD BITUUMENI KOOSSEIS NING OMADUSED

E. Liiv

Resüme

Tähe soojuskandjaga utteseadmest saadud põlevkivi-vedelproduktidest moodustab raskeõli kuni 60%. Selle õli keemilist koostist ja kasutamisevõimalusi pole seni kirjanduses üksikasjalisemalt käsitletud. Nende küsimuste selgitamiseks uuriti Kiviõlis asuvas pooltööstuslikust katseeadmest saadud raskeõli vaakumdestillatsiooni (üle 200° C/20 mm Hg) jääki. Sellest jäägist õhuga läbipuhumise teel mitmesuguste (150—250°) oksüdatsioonitemperatuuride juures valmistatud bituumeneid (margiga «BC-1» kuni «BC-4») uuriti keemiliste ja tehniliste meetoditega.

Tähe soojuskandjaga uttesüsteemist saadava põlevkivi-raskeõli vaakumdestillatsiooni jääk erineb tunnelahjust saadavast vastavast produktist suurema erikaalu ja kõrgmolekulaarsete ühendite (asfalteenide), hüdroksüül- ning karboksüülrühmade suurema sisalduse poolest. Intensiivsem õhuhapnikuga ühinemine oksüdatsiooniprotsessis lubab oletada, et raskeõli sisaldab küllastumata ühendeid suuremal hulgal. Kuna uuritava raskeõli koostis oli erinev, siis olid ka neist saadud bituumenitel, võrreldes tunnelahjuulist saadud vastavate bituumenitega, mõnevõrra erinevad näitajad (suurem kaalukadu soojendusksel, suurem hapnikusisaldus bituumenis ning asfalteenides jt.).

Hapniku jaotumise selgitamine üksikute funktsionaalsete rühmade vahel raskeõlis ja bituumenites näitas, et madalatemperatuurilise (150°) oksüdatsiooni puhul suureneb hapnikusisaldus kõikide funktsionaalsete gruppide osas. Kõrgetemperatuurilisel (250°) oksüdatsioonil väheneb hüdroksüül- ja karboksüülrühmade hapnikusisaldus. Infrapunase spektroskoopia abil on kindlaks tehtud eetrilise hapniku ja CH₂- ning CH₃-rühmade olemasolu uuritavas raskeõlis ja sellest saadud bituumenites. Kindla margi puhul oleneb bituumeni grupikoosseis (välja arvatud hapnikuühendite rühm) vaid vähesel määral temperatuurirežiimist. See asjaolu ei võimalda grupikoosseisu määramise alusel hinnata bituumeni kvaliteeti. Üksikute gruppide keemilise koostise uurimine selgitas temperatuuritingimuste mõju oksüdatsiooniprotsessile ja saadavate bituumenite kvaliteedile. Kõrgel temperatuuril saadud bituumenite madala kvaliteedi põhjuseks on eetrilise C—O- ja mõningate C—C-seoste ebapüsivus neis tingimustes. See kutsub esile sügavad muutused ja ümbergrupeeringud saadavate bituumenite keemilises struktuuris.

Juhul, kui tähe soojuskandjaga utteseadmest saadud põlevkivi-raskeõli sisaldab vähe mineraalainet (tuhka), on temast oksüdeeritud bituumen rahuldavate tehniliste näitajatega.

Eesti NSV Teaduste Akadeemia
Keemia Instituut

Saabus toimetusse
26. III 1957

HEAVY OIL OBTAINED IN OIL SHALE LOW TEMPERATURE CARBONIZATION PLANTS WITH A SOLID HEAT CARRYING AGENT AND THE COMPOSITION AND PROPERTIES OF BITUMENS MANUFACTURED THEREFROM

E. Liiv

Summary

Heavy oil amounts up to 60% of the oil shale liquid products obtained in low temperature carbonization plants with a solid heat carrying agent. Up to the present the chemical composition and the utilization possibilities of this oil have not yet been thoroughly investigated.

In order to elucidate these questions a series of tests has been carried out at the Kiviõli semi-industrial pioneer plant, investigating heavy oil residues obtained at vacuum distillation (20 mm Hg) at a temperature exceeding 200° C. Bitumens manufactured from these residues by air blowing at different (150°—250°) oxidation temperatures (brands ranging from «BC-1» up to «BC-4») have been studied by means of chemical and technical methods.

Heavy oil vacuum distillation residues obtained in oil shale low temperature carbonization systems with a solid heat carrier differ from the corresponding products obtained in tunnel ovens by a higher specific gravity and by higher contents of higher molecular combinations (asphaltenes) and hydroxylic and carboxylic groups. An intensified combination of oxygen in the course of the oxidation process suggests that the heavy oil contains considerable quantities of unsaturated combinations. As the composition of the heavy oil under study was different, consequently the bitumens manufactured therefrom, when compared with corresponding bitumens manufactured from tunnel oven oils, possessed somewhat different exponents (greater weight losses under heat tests, higher contents of oxygen in bitumen and asphaltenes).

The elucidation of the distribution of oxygen between separate functional groups in heavy oil and bitumen has shown that in cases of low temperature oxidation (150°) the content of oxygen increases in all functional group series. Under high-temperature oxidation (250°) the content of oxygen decreases in hydroxylic and carboxylic groups. The presence of etherous oxygen and of the groups CH_2 and CH_3 in the heavy oil under investigation and in bitumens derived therefrom is proved by means of infra-red spectroscopy. In case of a definite brand the group composition of the bitumen but inconsiderably depends on the temperature régime (with the exception of the oxygen-combinations group). This circumstance does not allow to evaluate the quality of the bitumen on the basis of a determination of group composition. The investigation of the chemical composition of separate groups has given the possibility of stating the influence of temperature conditions on the oxidizing process and on the quality of the manufactured bitumens. The low quality of bitumens obtained at high temperatures is caused by the instability of ether C—O-bonds and of some C—C-bonds under these conditions, which results in considerable changes and re-groupings in the chemical structure of bitumens thus derived.

In cases when the heavy oil obtained in oil shale low temperature carbonization plants with a solid heat carrying agent contains inconsiderable quantities of mineral matter (ashes), the bitumens oxidized therefrom possess satisfactory technical exponents.

*Academy of Sciences of the Estonian SSR,
Institute of Chemistry*

Received
March 26, 1957