

И. ГЕОРГИЕВ, К. КАЛОЯНЧЕВА, К. АНДОНОВА

ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ МЯГКОГО ПИРОЛИЗА МАСЕЛ, ВЫДЕЛЕННЫХ ИЗ СЛАНЦЕВОЙ СМОЛЫ

Наряду с прямым изучением физическими методами органического вещества горючих сланцев, большой научный и практический интерес представляет и исследование химического состава сланцевых экстрактов, продуктов термической деструкции сланцев (смог) и пр. В то время как низкокипящая часть смол исследована сравнительно подробно [1—7], работы по их тяжелой, высококипящей части весьма немногочисленны [8].

При изучении тяжелой части смол, выкипающей при температуре выше 350 °С, ее разделяют на групповые компоненты — масла, смолы, асфальтены, которые затем анализируют отдельно. Учитывая специфику состава сланцевой смолы, полученной из болгарских сланцев (в ней практически отсутствуют фенолы и фенольные группы), ее разделяют по методике, разработанной для тяжелых нефтяных остатков [9].

В работе [8] приводятся результаты изучения различными физическими методами масел, выделенных из тяжелой части сланцевой смолы. Смолу получали при переработке болгарских горючих сланцев в установке с твердым теплоносителем; содержание в ней масел составило около 60 %. Эти масла на 26 % состоят из *n*-алканов C₁₇—C₃₄ и на 31 % — из дизамещенных нафталинов C₁₈—C₂₀ [8]. В маслах присутствуют и производные бензола, а также полициклические ароматические углеводороды. Для более глубокого изучения той части масел, которая не поддается прямому анализу, мы подвергали выделенные масла мягкому пиролизу в специально сконструированной аппаратуре, позволяющей осуществлять точный температурный контроль, быстро извлекать, охлаждать, разделять и количественно определять продукты деструкции масел, которые затем анализировали газохроматографически.

Чтобы уточнить температурный интервал, в котором имеет место мягкая термическая деструкция масел, были проведены предварительные эксперименты в интервале температур от 20 до 500 °С. При нагреве до 380 °С изменений в системе не отмечается. При дальнейшем повышении температуры начинается выделение легкого светлого дистиллята, которое продолжается приблизительно до температуры 400 °С, после чего в охладительной системе начинает выделяться более тяжелый парафинистый продукт — преимущественно в интервале 400—420 °С. При 420 °С наблюдается усиленное газовыделение (в основном CH₄ и H₂) и выделение тяжелого продукта смолнистого вида. При нагреве свыше 460 °С исследованная проба карбонизируется и превращается в кокс.

По результатам предварительных экспериментов был выбран температурный интервал для отбора и исследования продуктов деструкции — от 380 до 400 °С, поскольку при температуре выше 400 °С, кроме выделения первичных тяжелых соединений масел, можно ожидать и углубления их вторичного пиролиза. Проба, выделенная в этом интервале, составляла 5,5 % от общего количества дистиллята. Так как температура кипения масел превышает 350 °С, очевидно, что выделенный дистиллят является продуктом начальных процессов деструкции масел.

В выбранном температурном интервале отбирали две фракции продуктов деструкции — при 380—390 и 390—400 °С, чтобы установить, как изменяется состав продуктов деструкции с повышением температуры.

Таблица 1

Состав продукта, полученного при частичной термической деструкции масел тяжелого остатка, %

Соединение	Температурный интервал, °С		Среднее содержание
	380—390	390—400	
<i>n</i> -Пентан	2,05	3,62	2,80
<i>n</i> -Гексан	6,59	10,24	8,49
<i>n</i> -Гептан	6,25	8,20	7,42
<i>n</i> -Октан	8,65	6,15	7,35
<i>n</i> -Нонан	8,90	6,38	7,59
<i>n</i> -Декан	9,76	5,52	7,54
Изопентан	0,86	1,58	1,23
2-Метилпентан	Отс.	2,36	1,23
2-Метилгексан	0,51	2,70	1,65
2,3,3-Триметилпентан	7,70	4,26	5,91
2,3,4-Триметилпентан	0,86	0,32	0,58
2,4-Диметил-3-пропилпентан	3,60	Отс.	1,72
5-Метилнонан	Отс.	3,59	1,87
Гексен-1	2,40	6,78	4,68
Гептен-1	3,25	5,91	4,63
Октен-1	4,11	3,70	3,90
Нонен-1	4,45	2,99	3,63
Децен-1	7,70	3,94	5,74
3-Метилпентен-1	Отс.	0,31	0,16
2-Метилпентен-1	Отс.	2,76	1,44
5-Метилгексен-1	0,26	2,36	1,36
4-Метилгексен-1	1,03	Отс.	0,49
3-Метилгептен-1	0,51	Отс.	0,24
<i>цис</i> -Гептен-2	Отс.	0,79	0,41
Неидентифицированный алкен	0,17	0,24	0,21
То же	0,60	1,58	1,11
Гексадиен	Отс.	2,36	1,23
Толуол	1,54	0,70	1,15
Этилбензол	2,23	0,71	1,44
<i>и</i> -Ксилол + <i>n</i> -ксилол	4,37	0,95	2,58
<i>с</i> -Ксилол	3,42	1,97	2,66
<i>n</i> -Пропилбензол	1,28	Отс.	0,61
1-Метил-3-этилбензол	Отс.	3,50	1,82
<i>Трег</i> -бутилбензол	4,28	Отс.	2,05
Изобутилбензол + <i>n</i> -бутилбензол	2,65	3,47	3,08

Выделенные фракции анализировали газохроматографически на аппарате «Карло Эрба» в следующих условиях: капиллярная колонка длиной 100 м со скваланом в качестве неподвижной фазы эффективностью 1 млн теоретических тарелок относительно *n*-гептана. Углеводороды идентифицировали по приведенным в литературе индексам удерживания [10—12], а также с помощью доколлоночных методов-спутников — гидрирования и сульфирования (H_2SO_4 ,

Ag₂SO₄/H₂SO₄) и др. В результате была достигнута почти полная идентификация отдельных углеводов (таблицы 1 и 2). Всего идентифицировано 33 соединения. Как и следовало ожидать, в связи с преимущественно алифатической природой масел в продуктах деструкции преобладают алканы: около 41 % нормальных и 14 % изоалканов. Алкены, представленные почти исключительно *n*-алкенами-1, — следующая по содержанию группа. Из них прямоцепочечных около 23 %, изоалкенов около 4 % и диенов около 1 %. Состав *n*-алканов, полученных в разных температурных интервалах, различен: при более низкой температуре образуются преимущественно C₈—C₁₀, а при более высокой — *n*-C₆—C₇, то есть более короткоцепочечные. Аналогичная тенденция наблюдается и для *n*-алкенов-1. Ранее было показано, что в маслах, выделенных из тяжелых сланцевых смол, содержатся длинноцепочечные алканы C₁₇—C₃₄ с максимумом при C₂₀—C₂₄ [8]. Принимая во внимание то, что при нагревании смесь высших алканов сравнительно стабильна и слабо деструктируется при тех температурах, которые были нами выбраны для пиролиза, наличие алканов и алкенов в продуктах пиролиза следует скорее связывать с деалкилированием алкилароматических углеводов или алкилциклических соединений в исходных маслах, чем с деструкцией длинноцепочечных алканов.

Таблица 2

Суммарный состав идентифицированных продуктов частичной деструкции масел, %

Группа соединений	Температурный интервал, °C		Среднее содержание
	380—390	390—400	
<i>n</i> -Алканы	42,20	40,11	41,19
Изоалканы	13,53	14,81	14,19
Циклоалканы	Отс.	Отс.	Отс.
<i>n</i> -Алкены	21,91	23,32	22,58
Изоалкены	1,80	6,22	4,10
Неидентифицированные:			
алкены	0,77	1,82	1,32
диены	Отс.	2,36	1,23
ароматические соединения	19,77	11,30	15,39

Отметим, что в нашем исследовании было установлено отсутствие циклоалканов в продуктах деструкции масел. Известно, что при термическом воздействии из циклоалканов образуются диены. В небольших количествах они обнаружены нами только в продуктах более высокотемпературного пиролиза масел. Это дает основание для предположения, что в маслах нет соединений с изолированными алициклами.

Изоалканы в продуктах деструкции масел представлены практически только тремя производными пентана (преобладают 2,3,3-триметилпентан и 2,4-диметил-3-пропилпентан), и вполне вероятно, что они образовались при деструкции одних и тех же или сходных по структуре соединений масел.

В продуктах мягкого пиролиза масел идентифицировано восемь ароматических соединений. Среди них нет бензола. Не обнаружено и его триалкил- и алкенилпроизводных. В сумме ароматические соединения составляют около 15 % от продуктов пиролиза масел. Среди них преобладает третичный бутилбензол, а также мета- и пара-ксилолы. По содержанию моноалкил- и диалкилароматических соединений продукты деструкции масел в обоих температурных интервалах различаются мало.

Сопоставив полученные нами данные о составе продуктов мягкого пиролиза масел, выделенных из тяжелых сланцевых смол, с полученными ранее данными о составе этих масел [8], можно сделать вывод, что ароматические соединения, содержащиеся в продуктах пиролиза, образовались в основном из алкилароматических соединений исходных масел, причем их образование протекает интенсивно уже в более низкотемпературном интервале. Последнее указывает на наличие лабильных связей в структуре соединений, входящих в состав масел, подвергавшихся пиролизу. Кроме того, при пиролизе выделяются СО и СО₂, что указывает на наличие кислородсодержащих функциональных групп в структуре масел. Поэтому можно считать, что алкилбензолы при пиролизе масел образуются не только в результате деалкилирования ароматических соединений, но и в результате деструкции циклических и длинноцепочечных алифатических соединений, в которых имеются кислородсодержащие функциональные группы. Отсутствие же бензола в продуктах пиролиза можно объяснить отсутствием в маслах соединений с изолированными бензольными ядрами, в том числе дифенилового типа.

Выводы

1. При газохроматографическом анализе продуктов, полученных при мягком пиролизе масел тяжелого остатка сланцевой смолы, идентифицировано 33 соединения. Преобладают алканы (около 55 %), затем следуют алкены (около 31 %), остальное — ароматические соединения. Циклоалканы не обнаружены.
2. Вероятно, в структуре ароматической части масел отсутствуют изолированные ароматические ядра с боковыми заместителями, равно как и изолированные алициклы.
3. Вероятно, в структуре масел имеются в значительном количестве такие фрагменты, при деструкции которых образуется преимущественно 2,3,3-триметилпентан.

ЛИТЕРАТУРА

1. Горючие сланцы Болгарии. Геологические, химические и биологические исследования. — София, 1983.
2. Развигорова М., Ангелова Г. О составе и структуре органического вещества сланцев месторождения Красава // Горючие сланцы. 1984. Т. 1, № 2. С. 119—125.
3. Ангелова Г., Минкова В., Горанова М. Термическая деструкция твердого горючего ископаемого в присутствии водяного пара при атмосферном давлении // Изв. Болг. АН. Хим. 1981. Т. 24, № 2. С. 251—257.
4. Наппа Л., Клесмент И., Винк Н., Кайлас К. Изучение органического вещества горючего сланца месторождения Мандра низкотемпературной деструктивной гидрогенизацией // Изв. АН ЭССР. Хим. 1979. Т. 28, № 3. С. 191—197.
5. Наппа Л., Клесмент И., Винк Н. Гидрогенизация и конверсия болгарского сланца месторождения Бобов дол // Изв. АН ЭССР. Хим. 1984. Т. 33, № 3. С. 141—146.
6. Наппа Л., Клесмент И., Винк Н., Луйк Х. Ожижение органического вещества болгарского сланца месторождения Красава в автоклаве // Горючие сланцы. 1987. Т. 4, № 2. С. 44—55.
7. Минкова В., Ангелова Г., Развигорова М., Горанова М. — Изв. Болг. АН Хим. 1980. Т. 13, № 3. С. 376—382.
8. Георгиев И., Ангелова Г., Димитрова Ц. О составе и структуре групповых компонентов тяжелой фракции сланцевого масла // Там же. 1985. Т. 18, № 3. С. 376—382.

9. Красюков А. Нефтяной кокс. — М., 1966. С. 120.
10. Kovats E. // *Helv. chim. acta*. 1958. N 11. P. 1915.
11. Littlewool A. // *J. Gas Chromatogr.* 1963. N 1. P. 6.
12. Hively R., Hinton R. // *Ibid.* 1968. N 6. P. 203.

Представил К. Э. Уров

Поступила в редакцию
1.04.1988

Научно-исследовательский
Институт «Минпроект»
Институт органической химии
Болгарской Академии наук
г. София

Iv. GEORGIEV, K. KALOYANTCHEVA, K. ANDONOVA

GASCHROMATOGRAPHIC STUDY OF SOFT PYROLYSIS PRODUCTS OF OILS FROM OIL SHALE TAR

A thermal destruction of Bulgarian oil shale is carried out in a hard heat carrier installation. The part boiling over 350 °C is separated from the resulted tar. The obtained heavy residue is divided into oils, resins and asphaltenes. The obtained oils are subjected to light partial pyrolysis in the temperature ranges 380—390 and 390—400 °C. The separated steam-gaseous products are caught and analysed by capillary gas chromatography. 33 compounds are identified. It is marked also the CO and CO₂ separation. Alkanes are most (41 % *n*-alkanes and 19 % isoalkanes), followed by alkenes (22 % *n*-alkenes and 4 % isoalkenes). The least is the amount of the aromatic compounds (15 %). There are no cycloalkanes and benzene. The isoalkanes in practice involve pentane derivatives — 2,3,3-trimethylpentane.

It is supposed that both alkanes and alkenes are obtained mainly by the destruction of the alkylaromatic compounds. Substitutes in the side part may be cyclic or normal chain with an oxygen-containing functional group. It was supposed that there are no free connected cycloalkanes C₅ and C₆ in the studied products as well as benzene nuclei or compounds of biphenyl type.

Scientific Research Institute «Minproekt»
Sofia

Bulgarian Academy of Sciences,
Institute of Organic Chemistry
Sofia

Table 1

Yields of hydrocarbons from the soft pyrolysis of oils from oil shale tar at 380—390 °C and 390—400 °C

Group of compounds	Soft pyrolysis at 380—390 °C		Soft pyrolysis at 390—400 °C	
	Yield, %	Relative yield, %	Yield, %	Relative yield, %
Alkanes	41	100	41	100
Alkenes	22	54	22	54
Aromatic compounds	15	37	15	37
Cycloalkanes	0	0	0	0
Benzene	0	0	0	0
Biphenyl type	0	0	0	0