

# PROBLEME DER CHEMISCHEN VERWERTUNG DES ÖLSCHIEFERS

Von

A. AARNA

Polytechnisches Institut, Tallinn

Die ständig ansteigende Erdölproduktion und die sich auf dieser Basis entwickelnde Petrolchemie haben die Verwertung fester Brennstoffe als Ausgangsstoffe der chemischen Industrie erheblich in den Hintergrund gedrängt. Die Erdölvorräte nahmen in den letzten Jahrzehnten schneller als die Gesamtproduktion zu und erst in den letzten Jahren wird eine Verminderung dieser Zunahme beobachtet. Die Weltvorräte an Erdöl sollen etwa 50 Milliarden Tonnen betragen, d. h. daß um die Jahrhundertwende ein Erdölmangel zu erwarten ist. Die festen Brennstoffe werden demgemäß ihre ursprüngliche Bedeutung wieder zurückgewinnen.

Die Weltvorräte an Steinkohle schätzt man auf ungefähr  $7 \cdot 10^{12}$  Tonnen, die Vorräte an Ölschiefer auf  $10^{17}$  Tonnen. Der große Umfang der Ölschieferlagerstätten in verschiedenen Weltteilen bietet günstige Möglichkeiten zur Gründung der Ölschieferindustrie.

Die im vorstehenden erwähnte Feststellung macht sich besonders in der Energiewirtschaft der Vereinigten Staaten bemerkbar, s. Tab. 1. Die Angaben in Tabelle 1 bestätigen, daß die Bedeutung des Erdöls und des Erdgases schon um die Jahrhundertwende abnehmen wird, die festen Brennstoffe aber eine zunehmende Bedeutung erlangen werden.

Tabelle 1

Bedeutung der verschiedenen Brennstoffarten  
in der Energiewirtschaft der Vereinigten  
Staaten von Amerika

Brennstoff	Jahre				
	1960	1975	2000	2050	2100
Steinkohle	24	25	45	52	53
Erdöl	47	45	9	2	1
Erdgas	29	25	11	3	1
Ölschiefer	—	5	35	43	45
Insgesamt:	100	100	100	100	100

Die Ölschieferindustrie der Sowjetunion entwickelte sich hauptsächlich auf der Basis des Ölschiefers Kukersit in der Estnischen SSR und im Leninrader Bezirk. Die Gesamtproduktion von Ölschiefer in der Estnischen SSR ist zwischen 1940 und 1970 von 1,8 Millionen Tonnen auf 20 Millionen gestiegen. Von der Gesamtproduktion werden etwa 70 % für Energiegewinnung in großen Kraftwerken und 30 % für thermische Zersetzung zur Öl- und Gasgewinnung verwendet.

Die Ölschieferverarbeitung hat sich in der ganzen Welt hauptsächlich für Ölerzeugung entwickelt. Die ständig wachsende Konkurrenz der Erdölin-

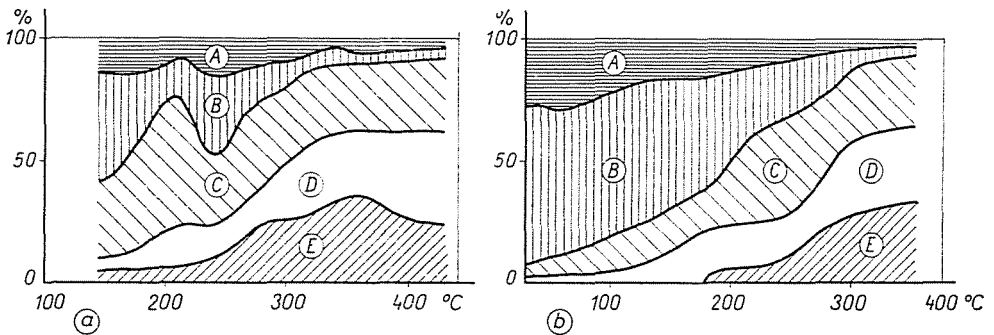


Abb. 1. a) Zusammensetzung des Generatoröls; b) Die Zusammensetzung des Schieferöls bei Verwendung des festen Wärmeträgers. A — Gesättigte Kohlenwasserstoffe; B — Olefine; C — Aromatische Kohlenwasserstoffe; D — Neutrale Sauerstoffverbindungen; E — Phenole

dustrie führte aber zur Einstellung der Ölschieferverarbeitung (England, Schweden, Australien usw.). Es ist selbstverständlich, daß die Öl- und Gasgewinnung durch thermischen Zersetzung des Ölschiefers heute mit der Erdölerzeugung nicht konkurrieren kann. Die Selbstkosten des Ölschieferöls sind etwa 5 bis 10mal höher als die des Erdöls. Die Zukunft der Ölschieferindustrie besteht nicht in der Konkurrenz mit der Erdölindustrie, sondern in der Ergänzung der Petrolchemieindustrie durch spezifische Produktion.

Die durchschnittliche Zusammensetzung des estnischen Ölschieferöls ist in Abb. 1 angegeben. Es sind zwei typische Eigenschaften des Ölschieferöls zu vermerken:

1. die bis 200°C siedenden Fraktionen haben einen hohen Gehalt an ungesättigten Kohlenwasserstoffen und
2. die über 200°C siedenden Fraktionen haben einen hohen Gehalt an Sauerstoffverbindungen.

Wenn die Ausbeute der bis 200°C siedenden Fraktion etwa 5–10% der gesamten Ölmenge beträgt, werden die chemischen Eigenschaften des Ölschieferöls durch die Sauerstoffverbindungen bestimmt. Hier liegt der

grundsätzliche Unterschied zwischen den Eigenschaften des Ölschieferöls und denen des Erdöls: Erdöl ist hauptsächlich ein Gemisch aus Kohlenwasserstoffen, Ölschieferöl ein Gemisch aus Sauerstoffverbindungen. Dieser Unterschied soll auch als Ausgangspunkt für die Entwicklung der chemischen Verwertung des Ölschiefers dienen.

Der hohe Sauerstoffgehalt des Ölschieferöls bietet günstige Möglichkeiten für die Verkokung. Die Koksausbeute ist viel größer als bei der Verkokung von Erdöl. Die chemischen, physikalischen und mechanischen Eigenschaften des Koks, besonders aber die Abwesenheit des Vanadiums, begünstigen die Verwendung des Produktes als Elektrodenkoks.

### Chemie und Technologie der Sauerstoffverbindungen

Forschung, Trennung und Verwendung der sauerstoffhaltigen Verbindungen des Ölschieferöls waren der Gegenstand unserer langjährigen Untersuchungen. Die Gesamtmenge der Sauerstoffverbindungen im Schieferöl beträgt 65—70%. Die chemische Zusammensetzung der Sauerstoffverbindungen läßt sich im folgenden feststellen:

Phenole — Gesamtinhalt etwa 25—30% vorwiegend hochalkylierte Monophenole, Naphthole und zweibasische Phenole wie Resorzin und seine Abkömmlinge, Phenole gebunden mit Heterozyklen;

Ketone — geradkettige aliphatische Ketone bis  $C_{14}$ , zyklische Ketone (Zyklopentanon- und Zyklohexanon-Derivate), aromatische Ketone;

Chinone — eine beträchtliche Menge 9,10-Antrachinon und möglicherweise noch kompliziertere Chinone;

Äther — Phenoläther, komplizierte heterozyklische Verbindungen;

Karbonsäuren — aliphatische, geradkettige Karbonsäuren von  $C_2$  bis  $C_{12}$ , 1—2% bezogen auf das Gesamtöl.

Wie schon aus den vorstehenden Angaben ersichtlich, ist die chemische Zusammensetzung der Sauerstoffverbindungen höchst kompliziert. Es ist zu beachten, daß sich zwischen verschiedenen Verbindungstypen größere Molekülaggregate bilden. Die Bildung von Wasserstoffbrücken im Schieferöl wurde von uns eingehend untersucht. Die Trennung eines solchen Gemisches kann nur unter Anwendung von chemischen und physikalischen Methoden geschehen.

Die erste und wichtigste Aufgabe ist eine gute Trennung der Phenole. Die scheinbar einfache Aufgabe ist in der Praxis gar nicht so einfach zu lösen. Das Phenolgemisch besteht aus Verbindungsgruppen verschiedener Säurestärke und Löslichkeit. Ein beträchtlicher Teil der hochalkylierten Phenole besitzt eine geringe Löslichkeit in wässrigen Alkalilösungen und läßt sich schwer vom Ölgemisch trennen.

Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, eine partielle Entphenolierung vorzunehmen. Die Phenole werden teilweise unter Zugabe von bestimmten Men-

gen Alkalilösung getrennt oder wird die totale Phenolatlösung teilweise neutralisiert und die sich trennenden Phenole werden mit organischen Lösungsmitteln extrahiert. Eine solche Arbeitsweise ermöglicht Konzentrate der Mono- und Diphenole zu gewinnen. Die weitere Trennung der Phenolkonzentrate geschieht durch fraktionierte Destillation.

Von besonderem Interesse sind die zweibasischen Phenole, die fast ausschließlich aus Resorzin und Alkylresorzinen bestehen. Die hohe Reaktionsfähigkeit des 5-Methylresorzins, des 2,5-Dimethylresorzins usw. ermöglichte uns, die großtechnische Synthese der Gerbstoffe, Epoxydharze und Resorzin-Klebstoffe zu organisieren.

Die Verwendung der alkylierten Phenole und Naphthole hatte bisher wenig Aussicht. Die Synthese der Kondensationsharze scheint aussichtslos zu sein; möglich, daß die Herstellung der Antioxydantien mehr Erfolg haben wird. Die entsprechenden Untersuchungen waren bisher erfolgreich.

Die Trennung der Ketone ist komplizierter. Versuche der selektiven Extraktion unter Verwendung des Methanols und anderer Lösungsmittel hatten nicht den erwünschten Erfolg. Günstiger scheint die Extraktion mit Natriumsulfidlösung zu sein. Die Wirtschaftlichkeit der Ketonentrennung und Verwendung ist bisher unklar.

### Chemie und Technologie der ungesättigten Kohlenwasserstoffe des Schieferöls

Wie schon im vorstehenden erwähnt wurde, enthalten die niedersiedenden Fraktionen des Schieferöls bis 70% ungesättigte Kohlenwasserstoffe. Die Verteilung der Alkene wird in Tab. 2 angegeben.

Tabelle 2

Fraktion, °C	Zusammensetzung, %		
	RCH = CH <sub>2</sub>	RCH = CHR RRC = CH <sub>2</sub> RR'C = CHR	RR'C = CR''R''
65—95	27	11	0,4
95—122	24	8	0,7
122—150	19	9	0,9
150—200	13	7	1,5
200—250	9	9	2,0

Die leichtsiedenden Fraktionen enthalten in erheblichen Mengen  $\alpha$ -Olefine und bieten gute Möglichkeiten zur Alkylierung der aromatischen Kohlenwasserstoffe. Diese Eigenschaft wird in der estnischen Ölschiefer-

industrie zur Gewinnung synthetischer Waschmittel benutzt. Es wurden zwei Verfahren entwickelt: die Gewinnung der Alkylsulfonate durch Behandlung der Alkene mit Schwefelsäure und die Synthese der Alkylarylsulfonate durch Alkylierung des Benzols und anschließende Sulfonierung des Alkylbenzols. Es ist bekannt, daß Alkylphenole vorzügliche Grundstoffe zur Gewinnung synthetischer Waschmittel sind. Die Versuche, Schieferölphenole mit den Siedegrenzen 180—250 °C und der Ölfraktion 110—150 °C als Alkylierungsmittel zu verwenden, waren erfolgreich, und bieten günstige Möglichkeiten zur Erweiterung der Waschmittelproduktion.

### Chemie und Technologie der aromatischen Kohlenwasserstoffe

Das Hochtemperaturverfahren zur thermischen Zersetzung des Ölschiefers gestattet die Gewinnung des Schieferöls mit einem hohen Aromatengehalt. Die typische Zusammensetzung des Hochtemperaturöls ist die folgende:

aromatische Kohlenwasserstoffe	—	53%
ungesättigte Kohlenwasserstoffe	—	13%
gesättigte Kohlenwasserstoffe	—	5%
Sauerstoffverbindungen	—	24% und
Naphthalin	—	5%.

Die Trennung der Aromaten ist erst nach der Pyrolyse der leichten Schieferölfraktionen möglich. Bei der Pyrolyse werden die Alkene, Alkane und Zykloalkane hauptsächlich bis zu Gas pyrolysiert und es wird nur eine geringe Aromatisierung des Gemisches beobachtet. Die Benzolgewinnung hat sich als wirtschaftlich erwiesen, die methylierten Benzole können aber als Lösungsmittel verkauft werden. Das gab Grund zur Entwicklung eines Oxidationsverfahrens. Die halbtechnischen Versuche der Benzoesäure- und Phtalsäuregewinnung waren erfolgreich, und zur Zeit wird eine Disproportionierung beider Säuren zur Terephtalsäure geplant.

Die kurze Zusammenfassung der Hauptrichtungen zur Verwertung des Schieferöls als Ausgangsstoff der chemischen Industrie zeigt, daß durch Schieferöl das Erdöl erfolgreich ergänzt werden kann. In den letzten Jahrzehnten wird eine grundsätzliche Änderung in der Produktionsverteilung beobachtet (Tab. 3).

Die Produktionsverteilung hat sich aber nur scheinbar verändert. Vorläufig sind wir gezwungen, in geringer Menge Heizöl zu erzeugen, da Ölschieferheizöl eine niedrigere Viskosität besitzt und vanadiumfrei ist. In der Zukunft wird Heizöl durch Erdgas ersetzt und die entsprechende Ölmenge für eine weitere Verarbeitung freigegeben werden.

Tabelle 3

Produkte	Alte Produktionsverteilung	Neue Produktionsverteilung
Heizöl	73	19
Benzin	15	—
Dieseltreibstoff	2	—
Holzkonservierungsöl	4	30
Bitumen	5	—
Elektrodenkoks	—	20
Waschmittel	—	10
Klebstoffe und Gerbstoffe	—	5
Leichte Aromaten	—	5
Lösungsmittel	—	5
Naphthalin	—	1
Sonstige chemische Produkte	1	5
Insgesamt	100	100

### Zusammenfassung

Verfasser stellt fest, daß die festen Brennstoffe wegen der beschränkten Erdölvorräte der Welt in der Energiewirtschaft und der chemischen Verwertung eine steigende Bedeutung haben werden. Zur Zeit kann die thermische Zersetzung des Ölschiefers zu Gas und Öl die Produktion der Petrolchemie ergänzen, da das so erhaltene Öl eine andere Zusammensetzung hat und vorwiegend Sauerstoffverbindungen enthält.

### Literatur

1. WEEKS, L. G.: Petrol. Eng. **31**, 24—31 (1959).

Prof. Dr. Ing. Dr. h. c. Agu AARNA, Polytechnisches Institut, Tallinn, UdSSR.