

Kas põlevkivi saaks olla Eesti kemikaalitööstuse aluseks?

**Margus Lopp,
Professor emeritus
Tallinn Tehnikaülikool**



Väike ülevaade Eesti keemiatööstusest 2022:

Kemikaalide ja keemiatoodete tootmine Eestis (andmed Eesti Keemiatööstuse Liidu direktorilt Haldar Meybaumilt)

Ettevõtteid	133
Müügitulu	626 miljonit
Eksport (~81% mahust)	512 miljonit
koos seotud toodetega	üle 1 miljardi
Tööjõu tootlikkus	48,3 tuhat ühe töötaja kohta
Investeeringuid	28 miljonit aastas

Suuremad keemiatööstuse ettevõtted Eestis:

	Töötajaid
VKG Oil AS (<i>Kohtla-Järve</i> ; puhastatud naftatoodete tootmine)	627
Wolf group sh. Krimelte (<i>Tallinn</i> ; värvid, lakid, ehitusvahud)	480
Silmet (<i>Sillamäe</i> ; anorgaanilised ained)	430
Eurobio Lab (<i>Tallinn</i> ; parfüümid etc)	237
Eastman Specialties (<i>Kohtla-Järve</i> ; bensoehape)	157
AS VNK (<i>Kohtla-Järve</i> ; orgaanilised põhikemikaalid)	149
Akzo Nobel Baltics (<i>Tallinn</i> ; värvid, lakid)	123
Mayeri Industries AS (<i>Tartu</i> ; pesemis- ja puhastusvahendid)	118
Henkel Balti (<i>Pärnu</i> ; värvid, lakid)	100
Tikkurila AS (<i>Tallinn</i> ; värvid, lakid)	82
Chemi-Pharm (<i>Saku</i> ; pesemis-, puhastusvahendid; suund ravimitööstusesse)	75
Hermseal AS (<i>Viljandi</i> ; värvid, lakid)	13
Jne...	

Euroopa keemiatööstuse jaoks on praegune kriis jõudnud tasemele, kus ei ole võimalik enam säilitada jätkusuutlikkust. Esimest korda on tekkinud olukord, kus **Euroopa Liit impordib (nii mahult kui ka väärtuselt) rohkem kemikaale kui ekspordib**. Seetõttu oli 2022. aasta esimesel poolel kaubavahetuse puudujääk 5,6 miljardit eurot. See tendents süvenes ka 2023. aastal.

EL näeb ette arengut järgmises suunas:

- **Tuua keemiatööstus Euroopasse tagasi** (Hiinast, Indidast jm)
- Viivitamatult tuleb kavandada ja rakendada põhjalikult kooskõlastatud üle-Euroopalisi meetmeid, **mis piiraks energiahindade mõju konkureerivatele majandustele (sh keemiatööstusele), suurendaks energiavarustust ning stimuleeriks energiatarbimise vähendamist.**

Põlevkivi on Eesti kõige mahukam (keemiline) maavara 2022. aastal kasutati seda järgmiselt:

Toodang	Kokku
Kaevandatud põlevkivi (T)	10 623 535
Elekter põlevkivist (MWh)	4 341 008
Põlevkiviõli (T)	1 097 797
Peenkeemia- ja fenooltooted (T)	2 788
Soojus (MWh)	1 234 937
Tuhk (T)	6 464 635
Toorainena kasutatud tuhk (T)	100 659
Aheraine (T)	5 305 086
Toorainena kasutatud aheraine (T)	5 311 594

Põlevkiviõli

Temperatuuril üle 300 °C põlevkivi polümeerne skelettstruktuur laguneb individuaalseteks ja oligomeerseteks ühenditeks, mida on arvult väga palju, aga igaühte koguseliselt vähe. Kunagi määrasime GC-MS järgi üle 300 erineva ühendi.

Põlevkiviõlil on küllalt unikaalsed omadused, nt:

- tal on madal tahkumispunkt (fenoolide ja resortsinoolide vesiniksidemete tõttu õlis). Seepärast kasutatakse seda külmadel meredel sõitvate laevade kütuse lisandina
- Tema erikaal on suurem kui 1 ja seepärast ei tõuse see õli vee pinnale.

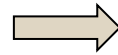
Põlevkiviõli hind jälgib üpris täpselt toorõli hinda maailmaturul.

Üldiselt

Keemiatööstus võiks olla Eestile sobilik tööstusala, kuna:

- selle käive on suur ja vajalik inimressurss väike (tööviljakus on suur; on vajalik töötajate hea teoreetiline ja praktiline ettevalmistus);
- keemiatööstus ei ole kergesti kolitav – tekkivad ettevõtted jäävad Eestisse;
- keemiatööstus Eestis on edukas eriti siis, kui kasutab kohalikku toorainet: puitu, põlevkivi ja fosforiiti jms.

Eelnevate tabelite andmed kohe sunnivad küsima:
Kas on võimalik konverteerida põlevkivi otse väärtuslikeks kemikaalideks?
Kas põlevkivi võiks olla Eestis keemiatööstuse aluseks?



Kemikaalid?

Selle üle arutlemiseks peab lähtepunktina aru saama põlevkivi keemilisest struktuurist.

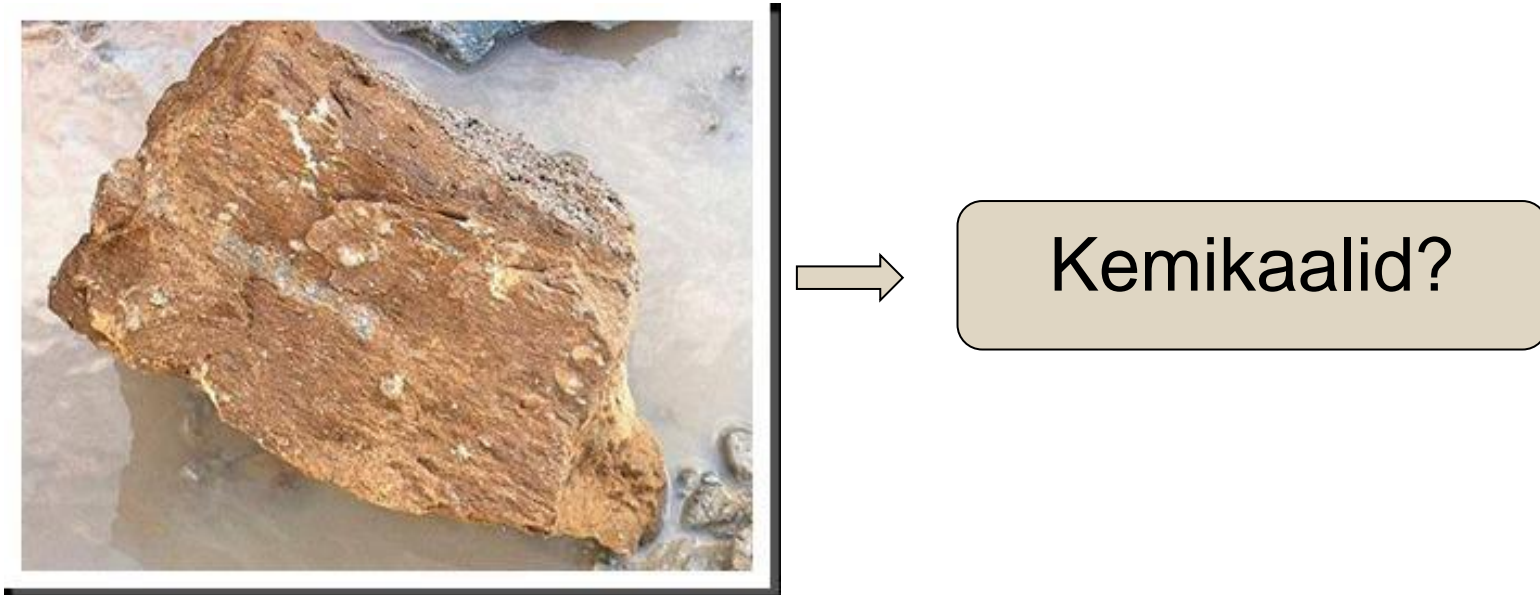
Eesti põlevkivi (kukersiidi) keskmine elementkoostis on järgmine

C %	H %	N %	S %	O %	TIC %	TOC %	OM [%]
38.4	4.4	0.1	1.7	17.8	3.3	35.1	47.1

Sellest saab kergesti arvutada orgaanilise aine formaalse molekulaarvalemi:



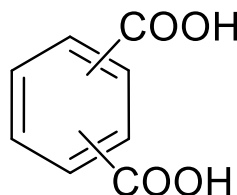
Et keemik saaks midagi millekski kasulikuks muundada, sunnivad eelnevate tabelite andmed kohe küsima:
Kas on võimalik konverteerida põlevkivi otse väärtuslikeks kemikaalideks?



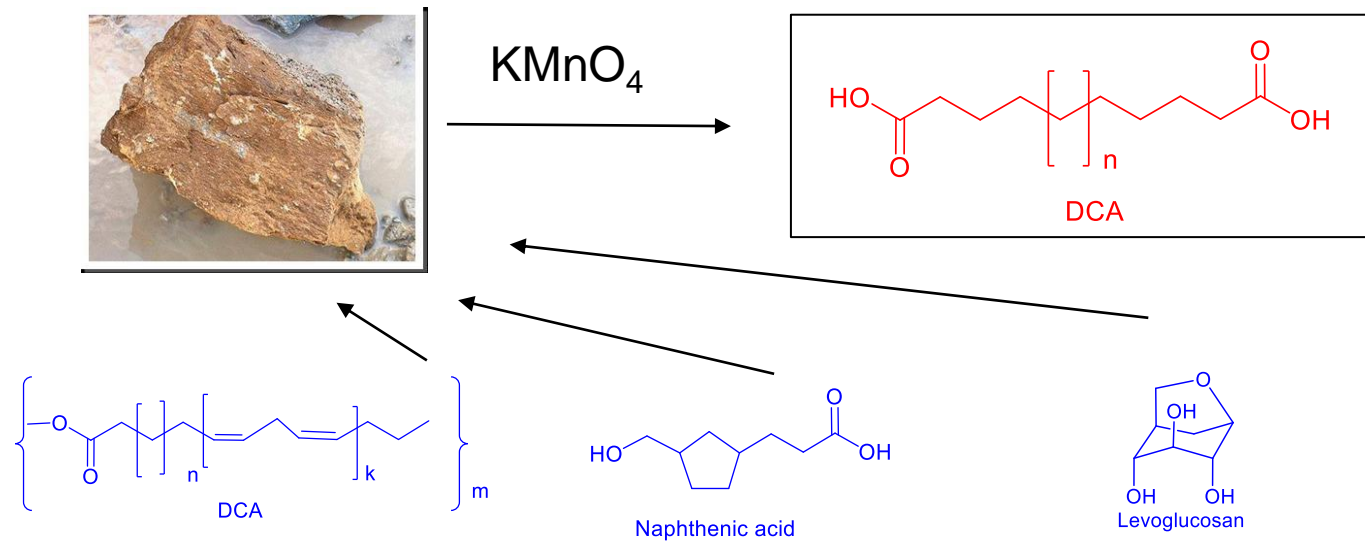
Selle üle arutlemiseks peab iga keemik lähtepunktina aru saama põlevkivi keemilisest struktuurist.

Eesti põlevkivi struktuuri kohta järeldasid *Zalessky* ja *Fokin* juba üle 100 aasta tagasi, et see võiks pärineda *Gloeocapsomorpha Prisca* nimelisest tsüanobakterist.

Põlevkivi orgaanilise aine (kukersiidi) keemilise struktuuri uurimise alusepanijaks oli toleaegne Tartu Ülikooli professor *Paul Kogerman*. Tema leidis, et kukersiidi (Kukruse põlevkivi) oksüdeerimisel KMnO_4 -ga ei teki bensoehappe derivaate ja tegi järelduse, et: “*Probably the organic matter of kukersite consists of a mixture of unsaturated open chain and cyclic hydrocarbons with a small amount of unsaturated acids and traces of paraffins. Low content of aromatics.*”

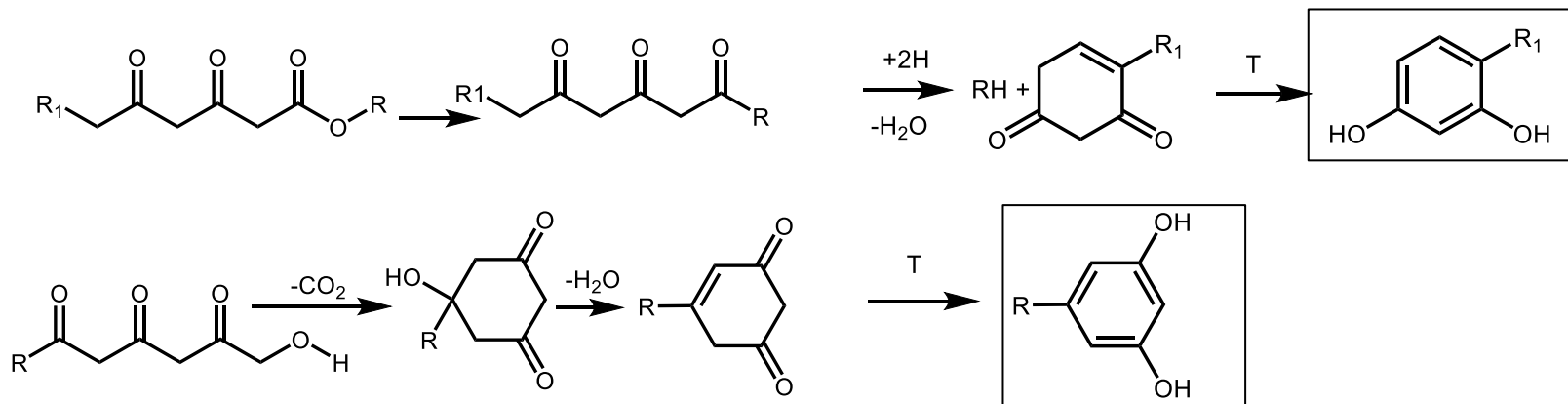


Aleksandra Fomina ja Linda Pobul TA keemia Instituudist leidsid, et kukersiidi oksüdeerimisel KMnO_4 -ga tekivad dikarboksüühapped. Nad oletasid, et kukersiit kujutab endast *mittearomaatsete polümeersete rasv- ja nafteenhappete polükondensatiooni-produkti, ja levoglükosaani-sarnaseid struktuure ("watery humus").*



Hugo Raudsepp, Agu Aarna ja Endel Lippmaa Trallinna Polütehnilisest Instiudist oletasid ja osaliselt tõestasid, et resortsinoolsed struktuuriühikud peavad põlevkivis endas juba olemas olema ~20% põlevkivi koostisest.

Ilmar Klesment TA Keemia Instituudist aga oletas, et resortsinoolid moodustuvad ketoonidest ja aldehüüdidest (pärit polüestritest) termilise töötlemise käigus ja seepärast on põlevkiviõlis palju resortsinoole:



Nad näitasid, et sellised üleminekud on põhimõtteliselt võimalikud.

Kogu see uurimine tol ajastul kehva analüütilise võimekuse tõttu sarnaneb visuaalselt *Peeter Mudisti* maalil „Surematu togib jääkuhjatist“ toodud pildiga: togi, mis sa togid, aga mingit selget vastust ei tule!



1918
 TALLINNA TEHNIKAÜLIKOOL
TALLINN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

November 25,
2023

Tartu, Keemiaosakonna vilistlaste
kokkutulek

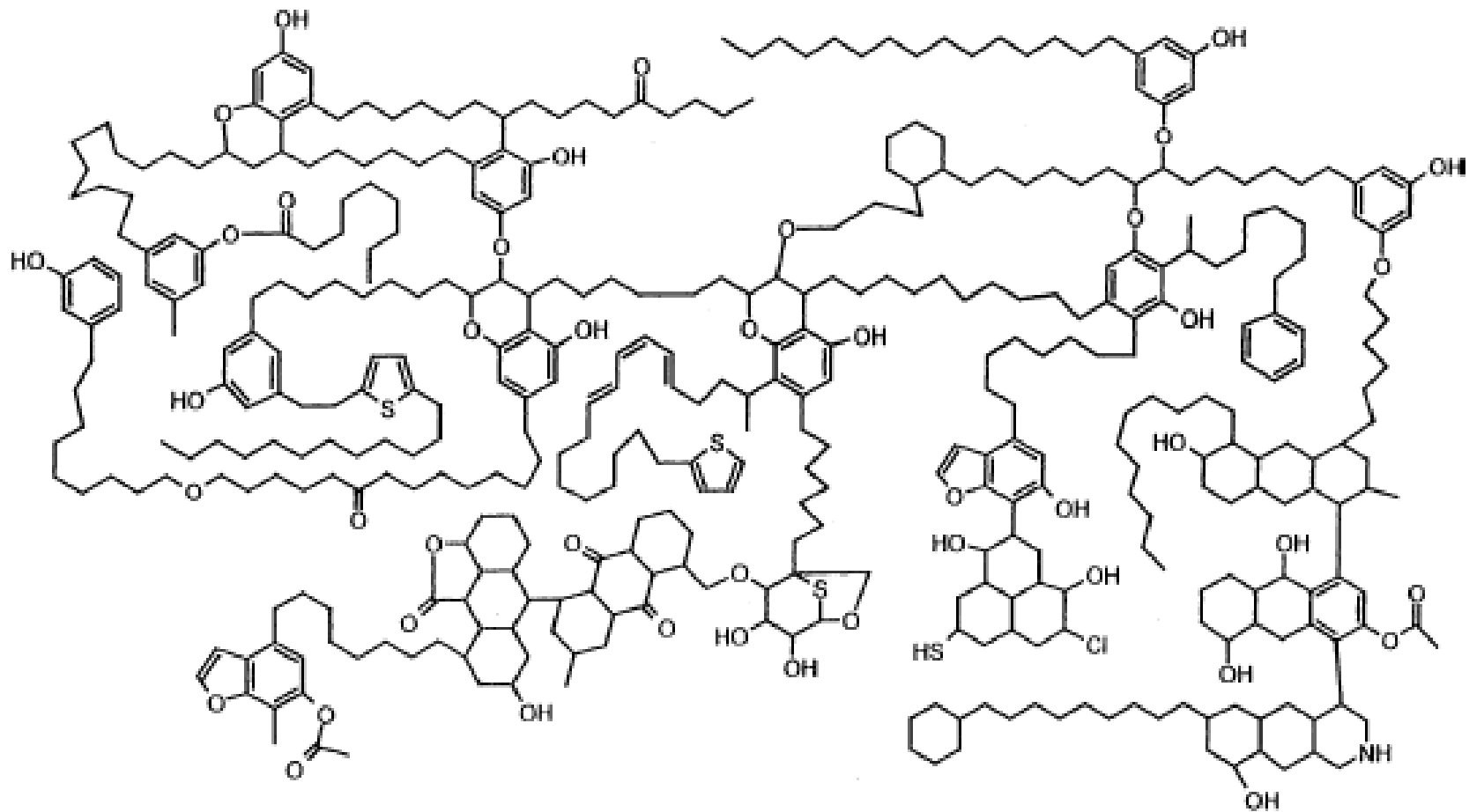
Ülo Lille, tookord veel K.-J. Põlevkiviinstituudist, kritiseeris teravalt *Ilmar Klesmenti* ja väitis, et resortsinoolid ei saa moodustuda (polümeersetest) hüdroksü-ühenditest ja ketoonidest, sest pürolüüsil need lagunevad ja annavad *pürolüütilise vee*.

Samas pani ta aga tähele, et looduslikes organismides (tsüanobakterites) leiduvad resortsinoolid on sarnased põlevkiviõlis leiduvate resortsinoolidega. Kasutades oma põlevkivialast kogemist ja prostaglandiinide uurimisel saadud kompetentsi, sidus *Lille* omavahel Prisca-tüüpi mikroorganismide struktuuri kukersiidi võimaliku keemilise struktuuriga:

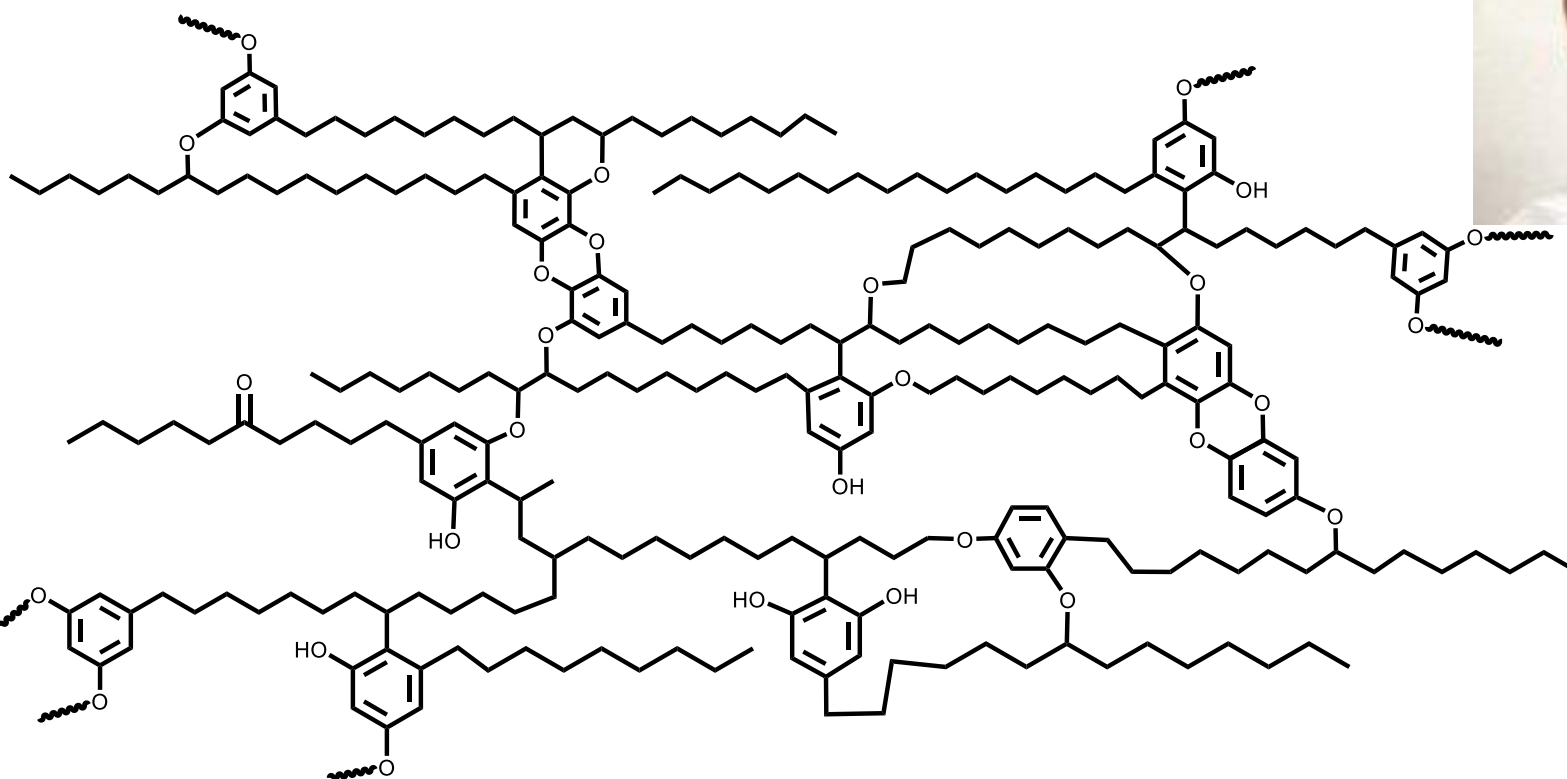


Aastal 1999, olles juba Tallinna Tehnikaülikoolis ja lõpetades prostaglandiidide teemat, esitas *Lille* hüpoteesi, et kukersiidi põhiskeleti aluseks on 1,3-benseenediolid (resortsinoolid), mis on omavahel ühendatud alifaatsete süsinikahelatega.

Aastal 2003. aastal ta tõestas oma hüpoteesi ^{13}C TMR spektrite abil. Selle põhjal esitas ta järgmise kukersiidi (Kukruse põlevkivi) kerogeeni (põlevkivi orgaaniline osa) mudeli.



Samal ajal uuris *Blokker et al.* kukersiidi oksüdatsiooni RuO_4 -ga. Ta jõudis samale järeldusele kui *Lille*. Ta pakkus välja järgmise struktuurimudeli:

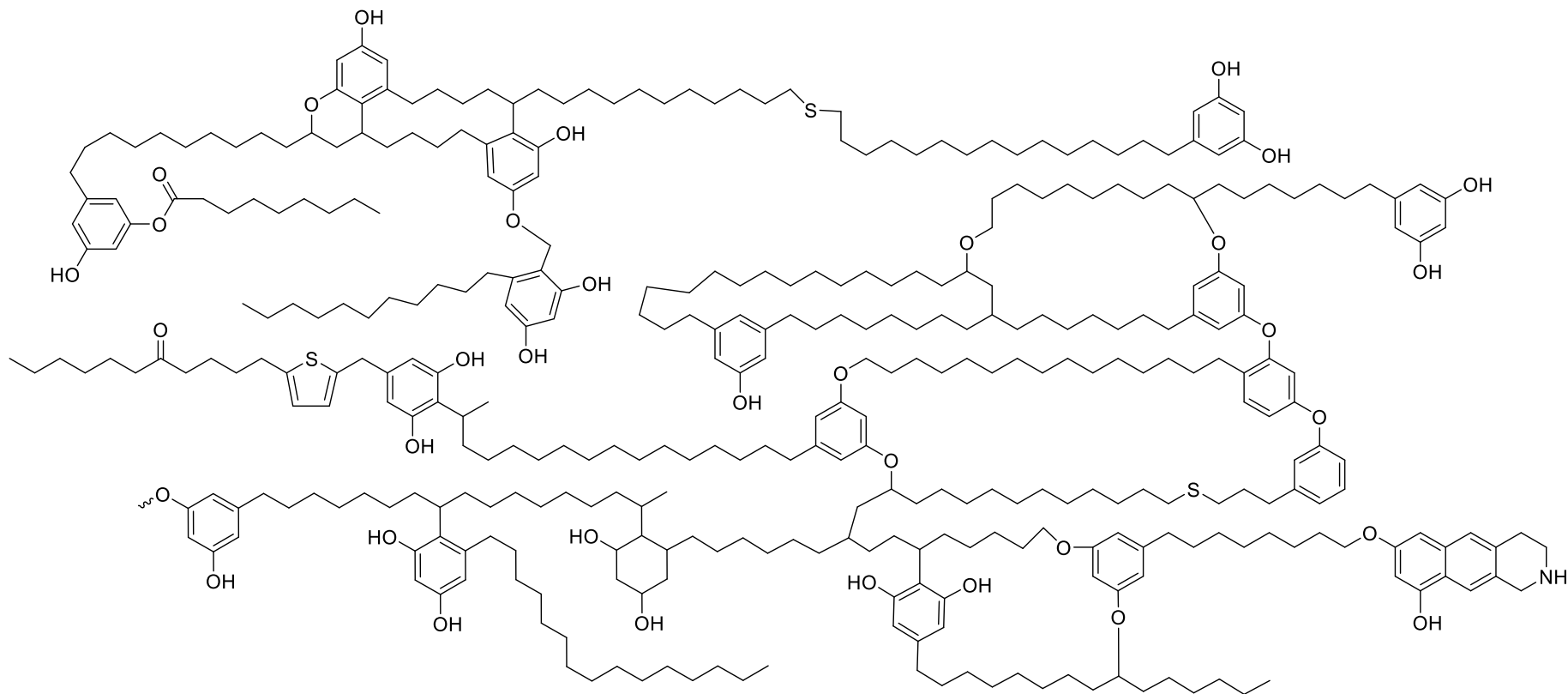


On selge, et need kaks struktuurimudelit on põhijoontes samad:

- Kukersiidi skeleti aluseks on resortsinooli ühikud
- Need resortsinooli tsüklid on omavahel seotud alifaatsete süsinikahelatega.

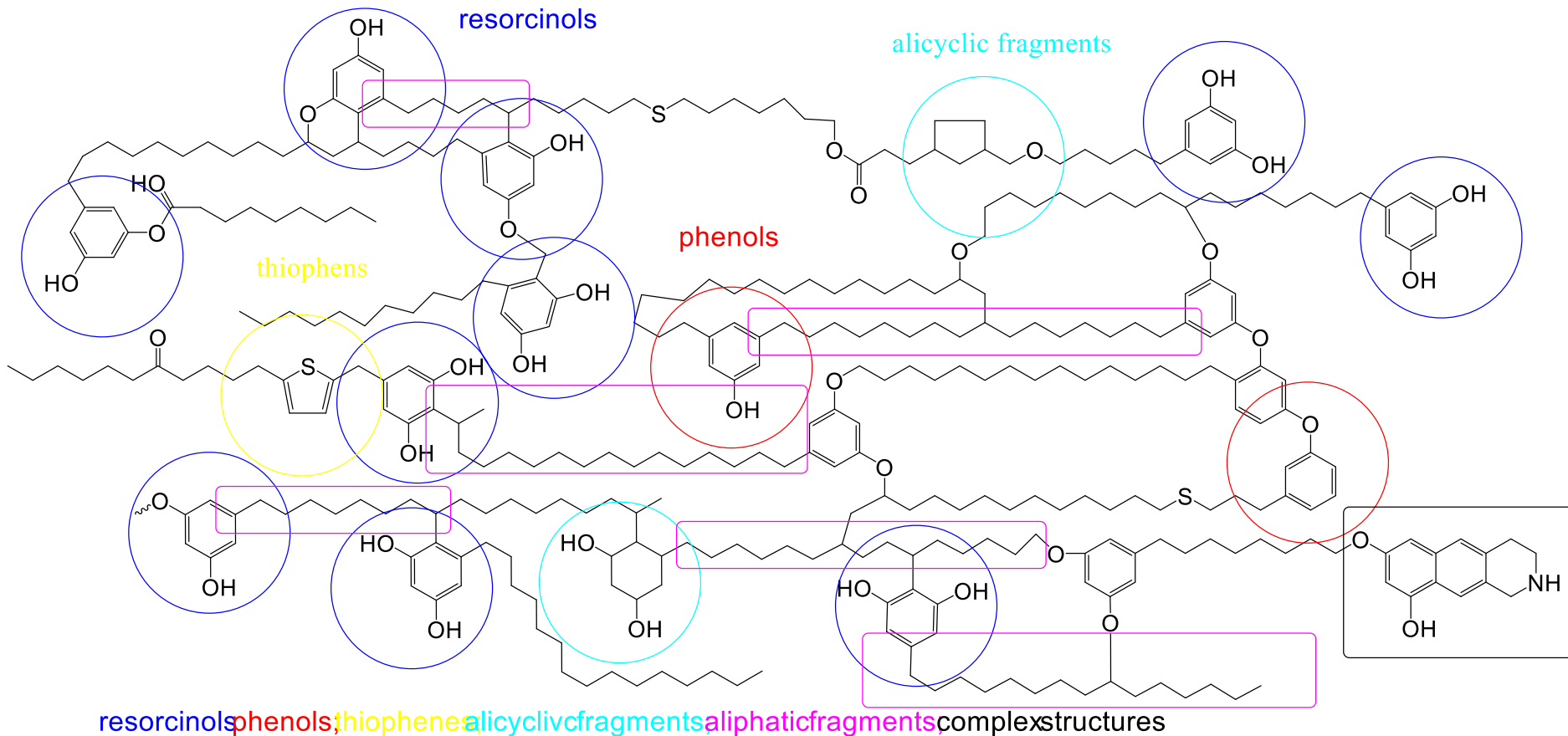
Oluline puudus neil mudelitel on see, et vabade fenoolsete OH-rühmade ja fenooli eetrite omavaheline suhe ei ole selle mudeliga täpselt määratud.

Võtteks aluseks kukersiidi kerogen molekulaarvalemi $C_{10}H_{15.2}O_{0.93}S_{0.08}N_{0.03}$, võib **Lille-Blokker'i** struktuurimudeli esitada järgmisel kujul:

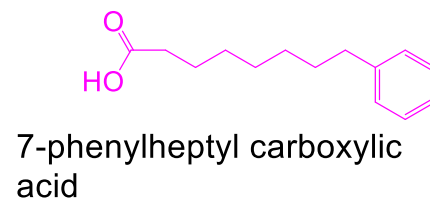
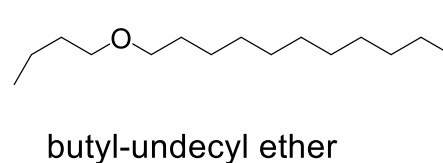
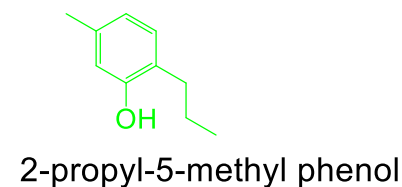
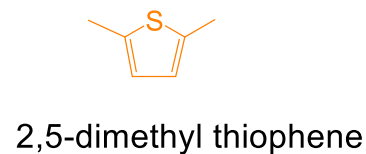
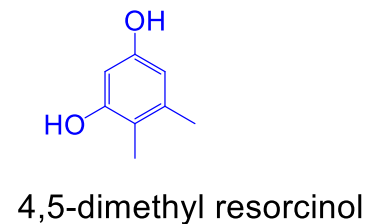
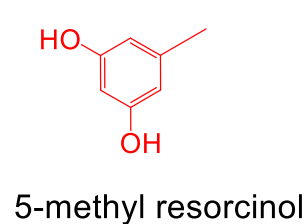
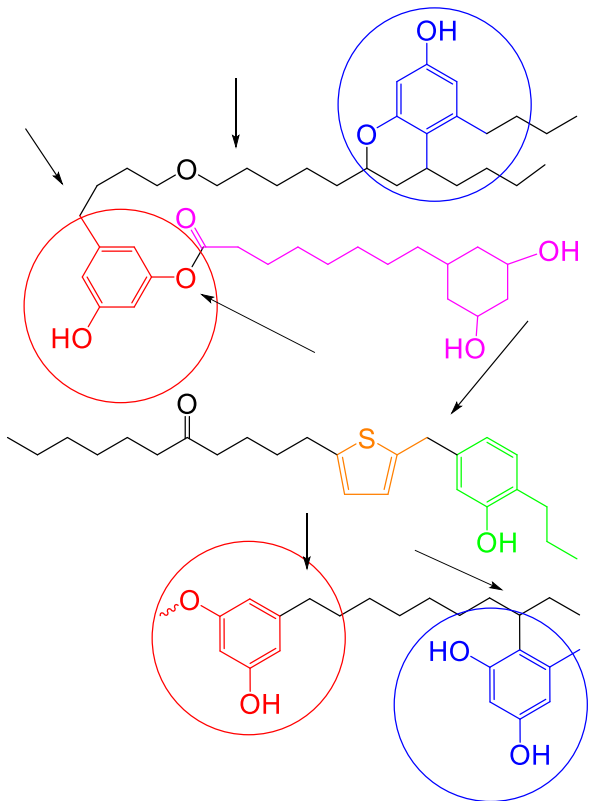


Vabade OH-rühmade hulk on selles valemis problemaatiline, aga sellega me juba tegeleme.

See struktuurimudel on heaks aluseks kukersiidi struktuuri-fragmentide väärtuse hindamisel ja nendest kemikaalide selektiivse saamise meetodi arendamisel.

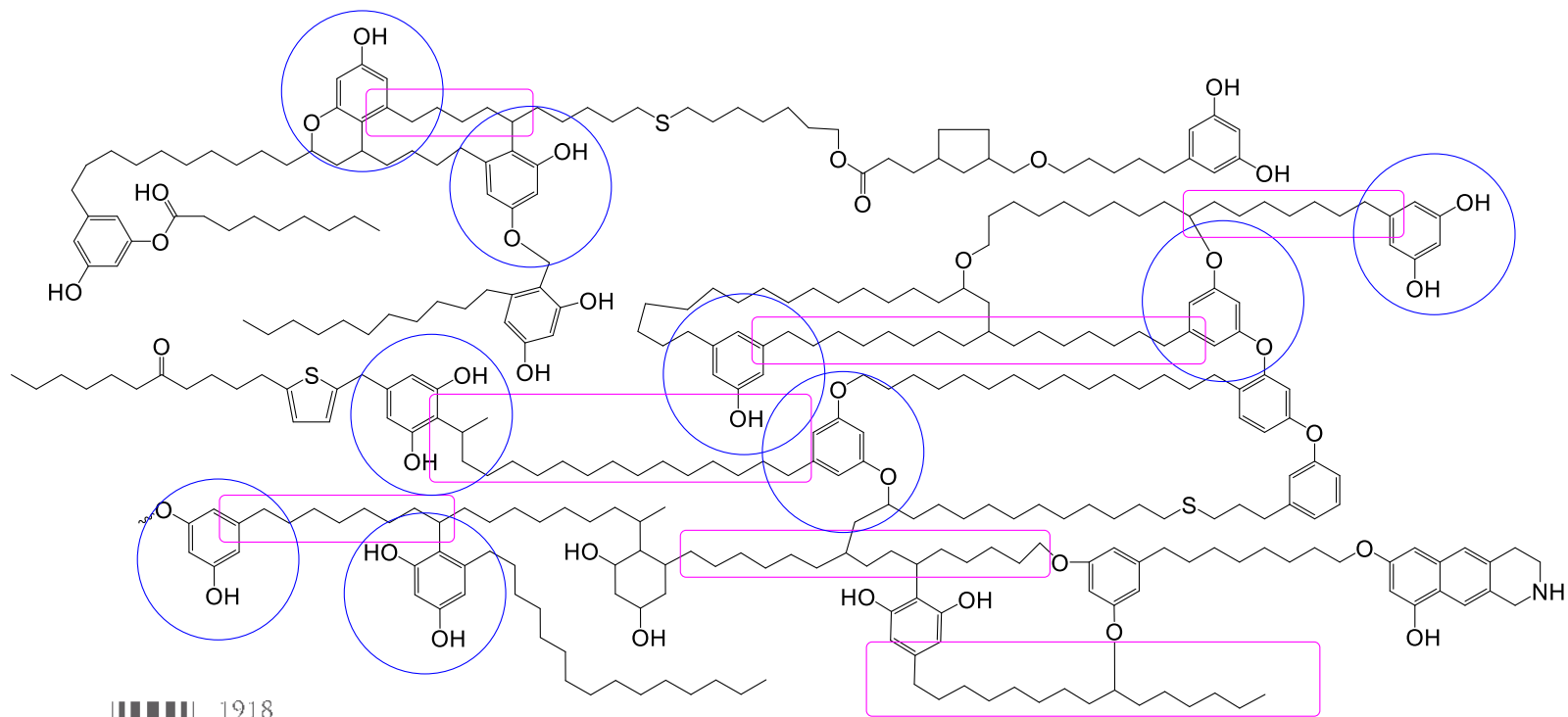
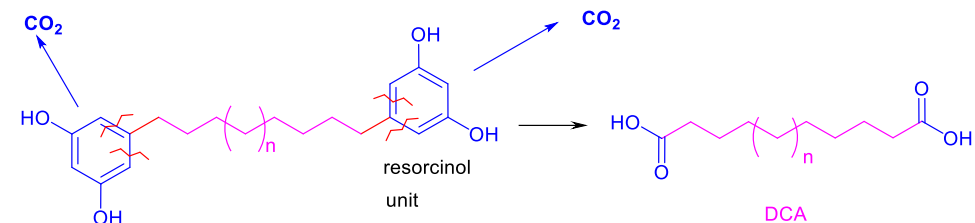


Termilisel krakkimisel lõhutakse radikaalreaktsioonides põlevkivi struktuuriskelett ja moodustub mitteselektiivselt keeruline ühendite segu, milles on sadu erinevaid ühendeid.



+ a huge number of different products

Katalüütiline oksüdatsioon õhu või lämmastikhappega on selektiivsem meetod, eraldades resortsinooli tuumade vahel oleva alifaatse osa dikarboksüülhapetena.

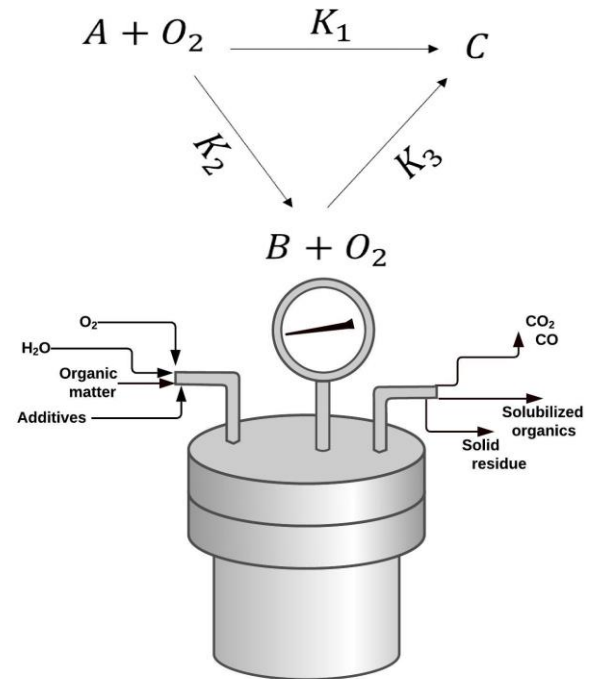
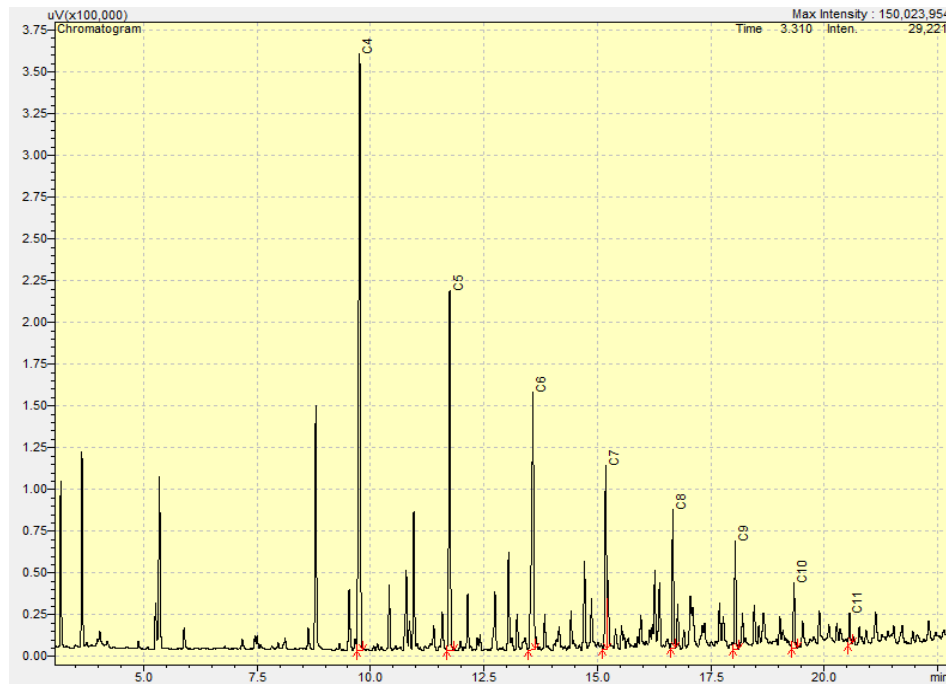


1918

TALLINNA TEHNIKAÜLIKOOL

TALLINN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

Me oleme uurinud kukersiidi oksüdeerimise **WAO** protsessi [1,2,3]



1. Kaldas, K., Preegel, G., Muldma, K., Lopp, M. Reactivity of Aliphatic Dicarboxylic Acids in Wet Air Oxidation Conditions. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2019, **58**, 25, 10855–10863.
2. Kaldas, K., Preegel, G., Muldma, K., Lopp, M. Wet Air Oxidation of Oil Shales : Kerogen Dissolution and Dicarboxylic Acid Formation. *ACS Omega*, 2020, **5**, 22021–22030.
3. Kaldas, K., Niidu, A., Preegel, G., Uustalu, J. M. Muldma, K., Lopp, M. Aspects of kerogen oxidative dissolution in subcritical water using oxygen from air. *Oil Shale*, 2021, **38**, 199-214.
4. Mets, B., Uustalu, J. M., Lopp, M., Kaldas, K. Oxidation of kukersite – a two-step model for assessing the potential of shale-derived chemicals by advanced oxidation process. (*Oil Shale*, Under publication)

DCAs moodustumine erinevatest põlevkividest WAO protsessis [1]

Põlevkivi	TOC %	Muundus%	DCA saagis ^a %
kukersiit	35.1	95	10.8
Green River (USA)	13.0	93	4.8
Jordan	12.7	82	2.8

Tingimused: T= 175°C; P_{total}= 40 bar of 50% O₂; t=3h; 20 g/L põlevkivi vees.

^aSaagis (C4–C10) arvatuna TOC (total organic carbon) väärtusest

1. Kaldas, K.; Preegel, G.; Muldma, K.; Lopp, M. Wet Air Oxidation of Oil Shales: Kerogen Dissolution and Dicarboxylic Acid Formation. *ACS Omega*, **5**, 22021-22030

Alternatiivseks oksüdatsioonimeetodiks on lämmastikhappe oksüdatsioon õhu juuresolekul.

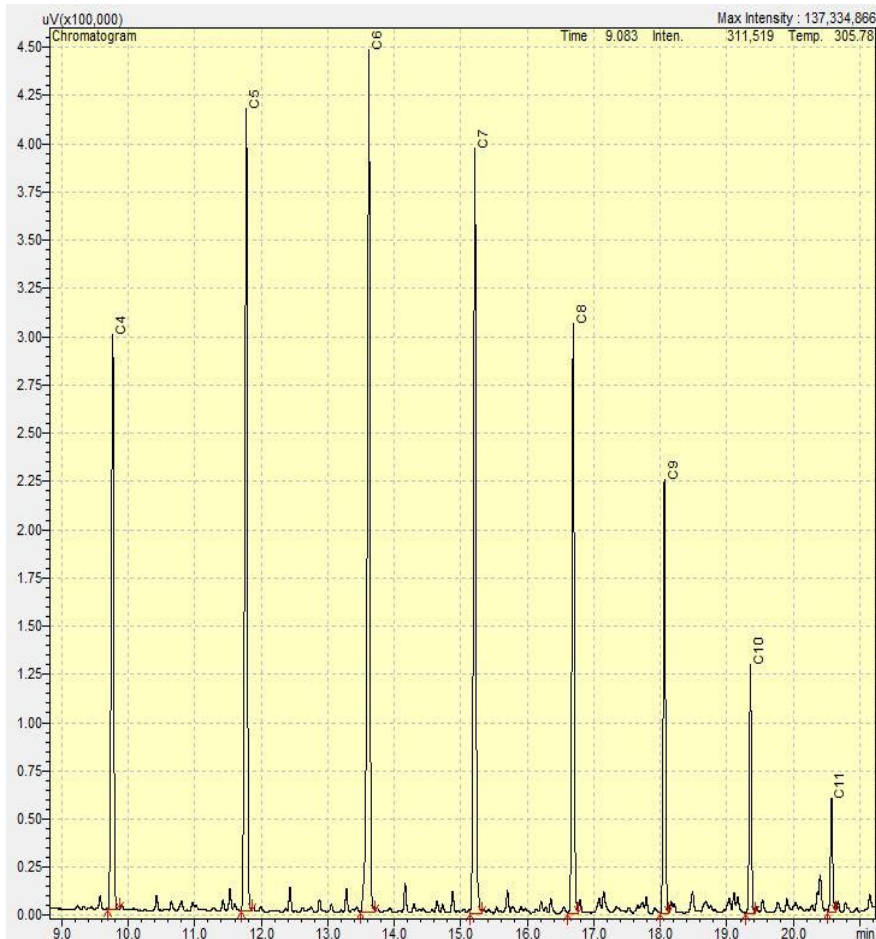
Table. Põlevkivi K-90* oksüdeerumine lämmastikhappega õhu juuresolekul (110°C; 2 h) [1]

No	Air l/150g	DCA yield %
1	61	23
2	116	30
3	227	29
4	0	24

*K-90 (orgaanilise aine sisaldus põlevkivis 90%)

1. R. Veski, A. Fomina, A. Ilin, M. Palvadre. *Slants. Khim. Prom.*, **1964**, No1-2, p. 31-34.

Meie eksperimendid on andnud järgmise tulemuse (võrdluseks õhuoksidatsiooni segu):



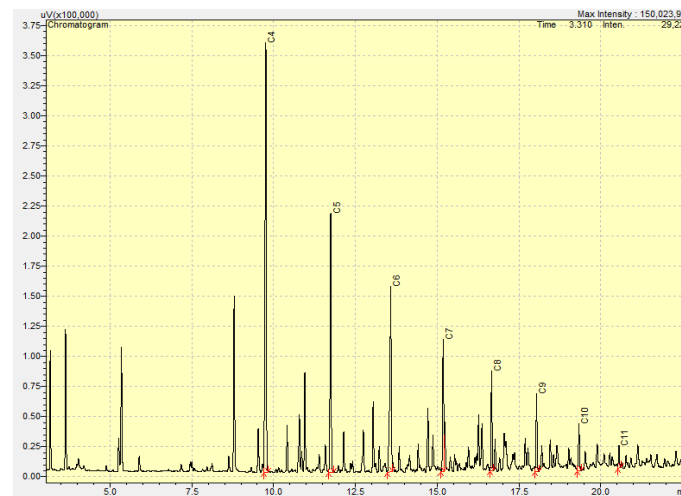
K-37, HNO₃, 120 °C*

DCA C4-C10 – saagis 39%;

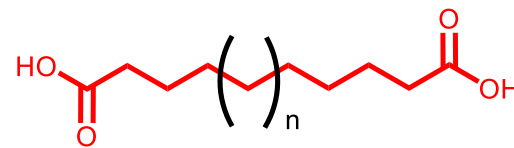
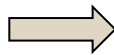
DCA + lahustunud orgaanika – saagis 53%

**TOC = 37%*

Õhuoksidatsioon



Oksüdatsiooniprotsessis tekib peale soovitud keemiliste ühendite ka oligomeerset vähereaktiivset orgaanilist massi.



dicarboxylic acids
and other small
molecules

~50%



„dissolved organics“
multi-functionalized
oligomeric compounds

~50%



1918

TALLINNA TEHNIKAÜLIKOOL

TALLINN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

November 25,
2023

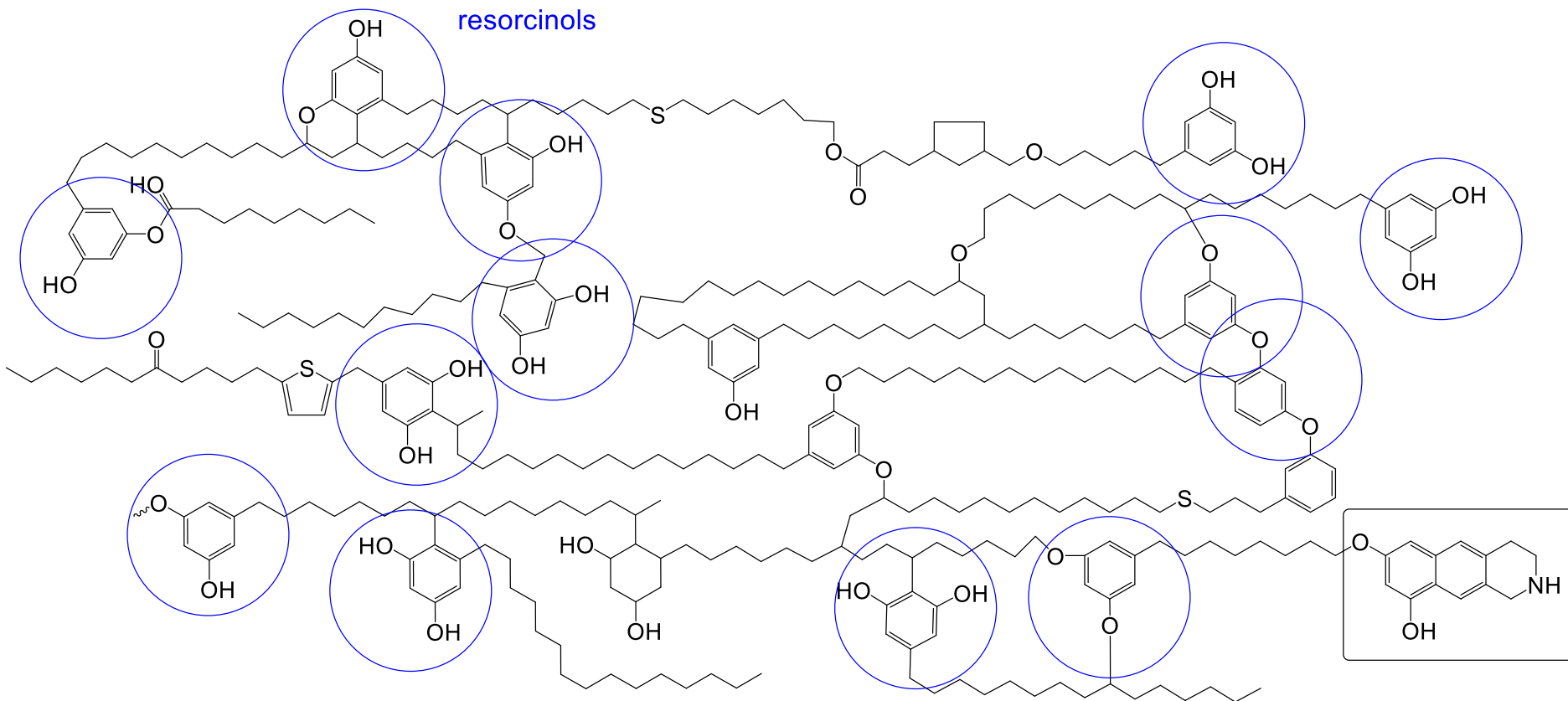
Tartu, Keemiaosakonna vilistlaste
kokkutulek

Põlevkivi pidevavoolu oksüdatsiooni laboratoorne seade Tehnikaülikooli laboris (koostöös Alexela Grupiga).



Jaan Mihkel Uustalu,
projekti peainsener
ja
Villem Koeren
tehnoloogia üliõpilane
pilootseadme juures.

Kukeriidi väärtuslikumad struktuuriühikud on resortsinooli tuumad (~20% kerogeeni struktuurist). Kuidas neid tervelt kätte saada?



Kas põlevkivi saaks olla Eesti kemikaalidel põhineva keemiatööstuse aluseks? Kas põlevkivi kasutamise paradigma muutus on võimalik?

Eelpooltoodud struktuuripõhiste probleemidele lahenduste leidmise korral on vastus:

Jah, kindlasti, kuid vaja on struktuuripõhiseid põlevkivi muundamise uuringuid.

Põlevkivi keemiatööstuse jaoks vajalik põlevkivi kogus oleks sadades kordades väiksem kui praegu energeetikas ja õlitootmisel kasutatav kogus.



Tallinna Tehnikaülikooli tööstuskeemia labor 2023

 1918
TALLINNA TEHNIKAÜLIKOOL
TALLINN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

November 25,
2023

Tartu, Keemiaosakonna vilistlaste
kokkutulek

Täna teid tähelepanu eest!

Head peotuju!