

Põlevkivi kui potentsiaalne kemikaalide algallikas

Kas põlevkivi saaks olla Eesti kemikaalitööstuse
aluseks?



**Margus Lopp,
Professor emeritus
Tallinn Tehnikaülikool**

Üldiselt

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 ja edasi.

EL näeb ette arengut järgmises suunas:

- **Tuua keemiatööstus Euroopasse tagasi** (Hiinast, Indidast jm)
- Viivitamatult kavandada ja rakendada põhjalikult kooskõlastatud üle-Euroopalisi meetmeid, mis piiraks energiahindade mõju konkureerivatele majandustele (sh keemiatööstusele), suurendaks energiavarustust ning stimuleeriks energiatarbimise vähendamist.
- keemiatööstus saab olla edukas eriti siis, kui kasutab kohalikku toorainet (**Eestis puitu, põlevkivi, fosforiiti, lantanoide jms**).

Kuna rumalate bürokraatlike reeglite tulv ei vähene, on lootust paranemiseks vähe.

Kas keemiatööstus võiks olla Eestile tulevikus sobilik tööstusala?

- Keemiatööstuse käive on suur ja vajalik inimressurss väike (tööviljakus on kõrge; on vajalik töötajate hea teoreetiline ja praktiline ettevalmistus);
- Keemiatööstus ei ole kergesti kolitav – tekkinud ettevõtted jäävad Eestisse;
- Keemiatööstus Eestis saab olla edukas eriti siis, kui kasutab kohalikku toorainet: puitu, põlevkivi ja fosforiiti, lantanoide jms.
- Eestis vähendaks põlevkivipõhise keemiatööstuse rajamine energeetilise kasutamise kõrval ja asemel põlevkivi kasutamist kümneid kordi sama toodangu väärtuse juures

2022. aastal toodeti 10 600 000 tonni põlevkivi, millest toodeti elektrit ja õli ja vaid 3000 tonni kemikaale:



10 miljonit tonni



Kemikaalid ~3 tuhat tonni

100 000 tonnist põlevkivist võiks saada vaid tagasihoidliku 10% saagise korral kuni 10 000 tonni kemikaale, mille väärtus võiks olla pessimistlikult kalkuleerides 5 EUR/kg ja optimistlikult kalkuleerides 20 EUR/kg

5000 EUR x 10 000 tonni = 50 000 000
Optimistlikult

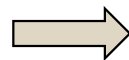
50 miljonit eurot
200 miljonit eurot

Et siit saaks tulusat äri ja luua uut keemiatööstust, peab põlevkivitööstuse paradigma täielikult muutuma ja hakkama tõsiselt tegelema sellesuunalise teadusega.

Kas põlevkivil on potentsiaali olla keemiatööstuse toormeks?

Sellele küsimuse vastuse saamiseks tuleb lahendada järgmine probleem:

Kuidas konverteerida põlevkivi struktuuri olulised fragmendid otse väärtuslikeks kemikaalideks? Selle lahendamisest sõltub vastus pealkirja küsimusele.



Kemikaalid?

Põlevkivi on uuritud ja teadust tehtud üle 150 aasta.

Põlevkivi uurimine on sarnanenud oma kehva analüütilise võimekuse tõttu visuaalselt *Peeter Mudisti* maaliga „Surematu togib jääkuhjatist“: togi, mis sa togid, aga mingit selget vastust ei tule!



1918
TALLINNA TEHNIKAÜLIKOOL
TALLINN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

Keemiku jaoks algab kõik uuritava aine ehitusest ja 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

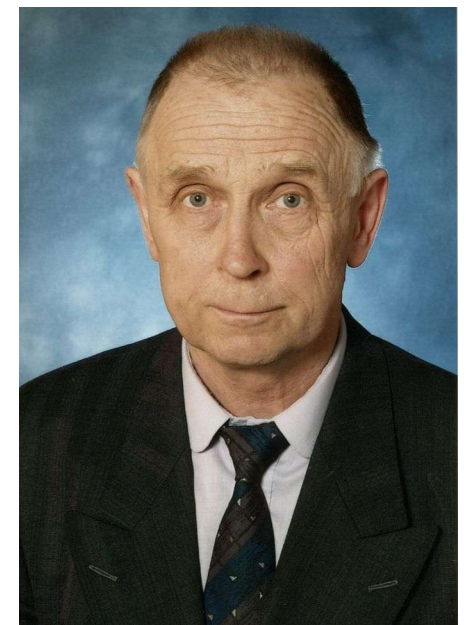
Sellest saab kergesti arvutada orgaanilise aine formaalse molekulaarvalemi:



Nagu öeldud, algab keemiku jaoks kõik molekuli (aine) struktuurist!

Tuntud molekulaarvalem ei ole struktuur! Mida me teame?

Juba eelmise sajandi 80-ndatel pani Ülo Lille tähele, et looduslikes organismides (tsüanobakterites) leiduvad resortsinoolid on sarnased põlevkiviõlis leiduvate resortsinoolidega. Kasutades oma põlevkivialast kogemust ja prostaglandiinide uurimisel saadud biokeemia-alast kompetentsi, sidus Lille omavahel mikro-organismide struktuuri ja kukersiidi võimaliku keemilise struktuuri.

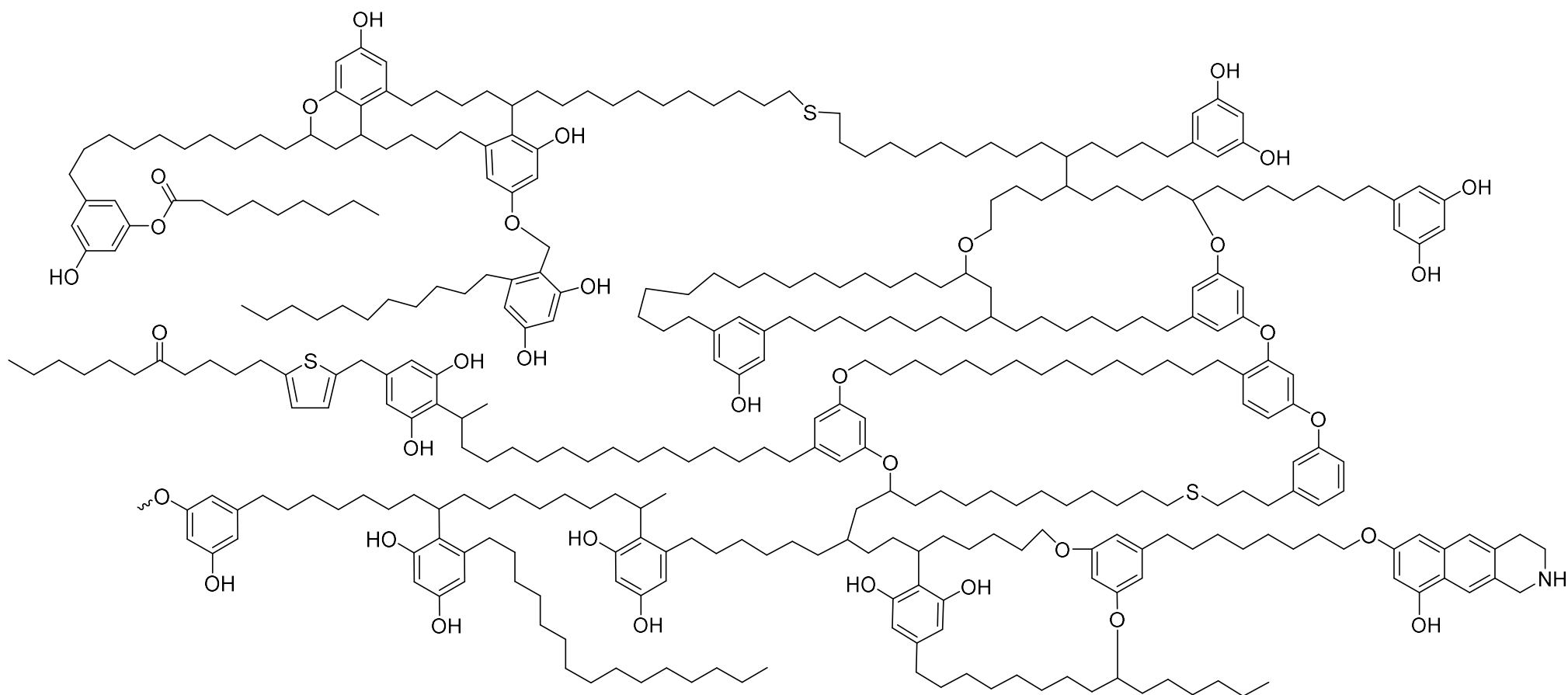


Aastal 1999, esitas Lille hüpoteesi, et kukersiidi põhiskeleti aluseks on 1,3-benseenediolid (resortsinoolid), mis on omavahel ühendatud alifaatsete süsinikahelatega.

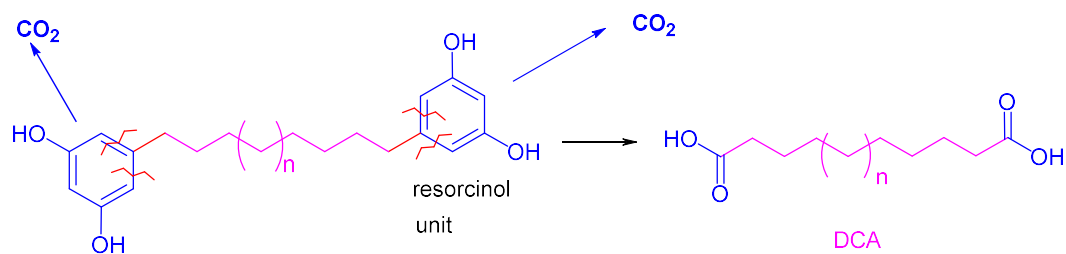
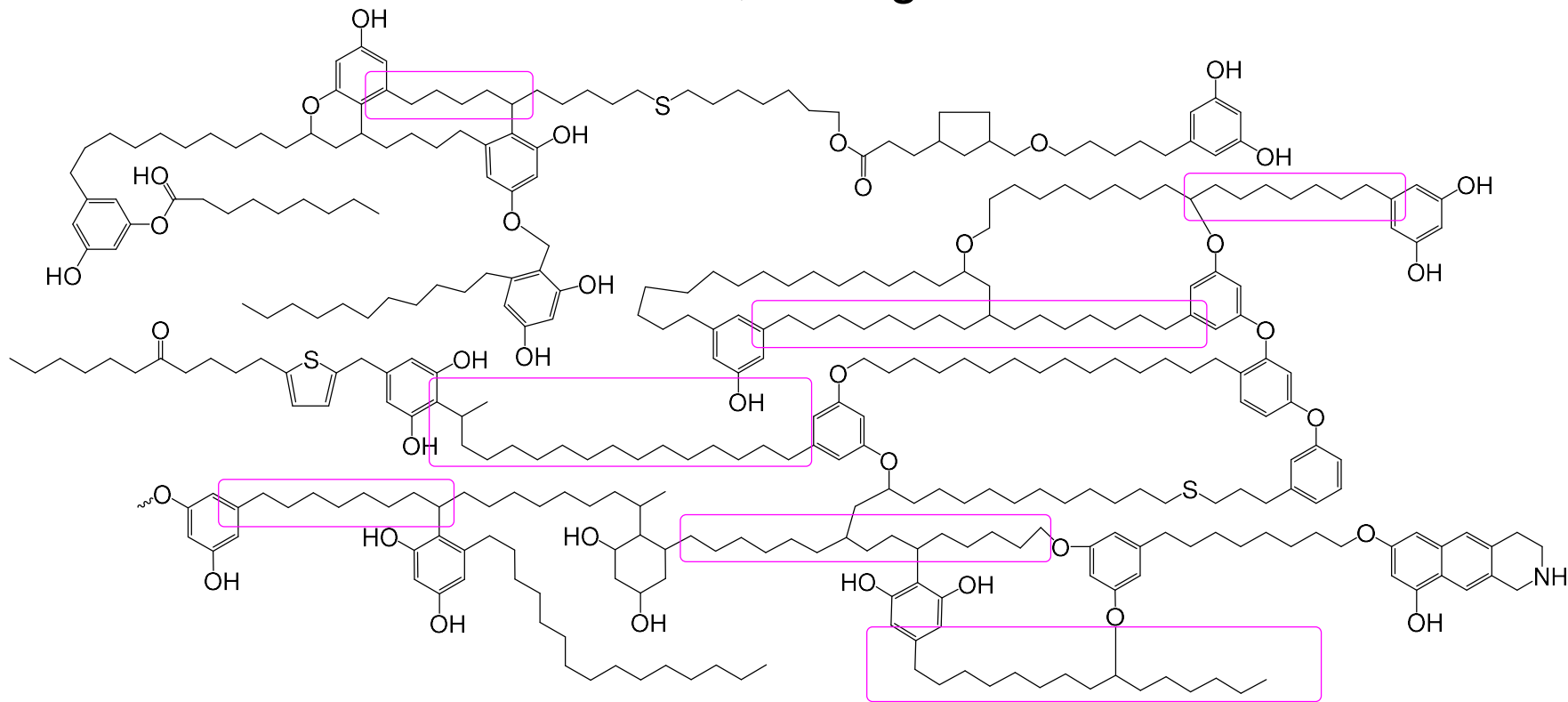
Samale järeldusele jõudis samal ajal Peter Blokker Hollandist.



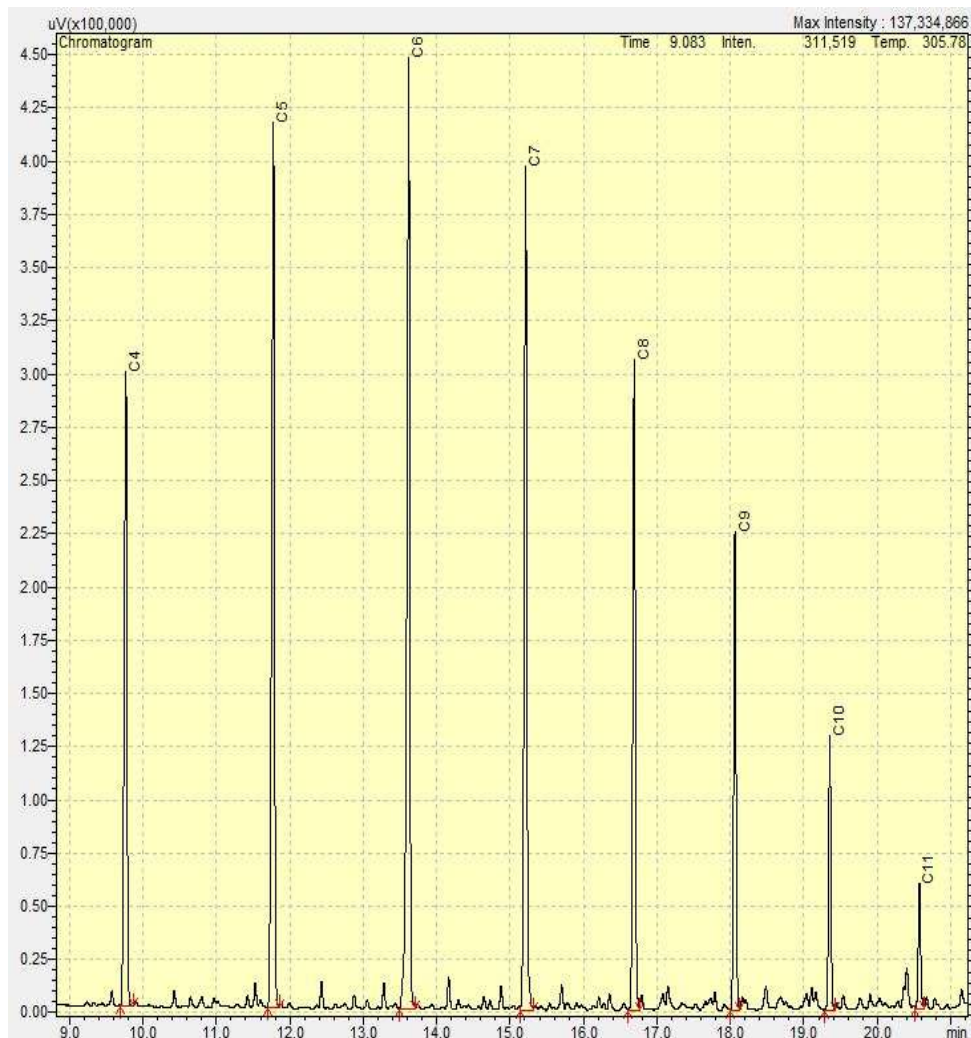
Üldise **Lille-Blokker'i** struktuurimudeli võib esitada järgmisel lihtsustatud kujul:



Praegu on teada, et kukersiiti oksüdeerides saab resortsinooli tuumade vahel oleva alifaatse osa muundada dikarboksüülhapeteks. Seda tehnoloogiat arendas eelmise sajandi kuuenümnendatel-seitsmekümnendatel *Aleksandra Fomina* TA Keemia Instituudist, mis aga tööstusliku rakenduseeni ei jõudnud.



Oksüdeerijaks sobib nii õhuhapnik kui ka lämmastikhape. Meie eksperimendid nii õhuga- kui ka lämmastikhappe oksüdatsioonil (Kerox protsess) on andnud järgmise tulemuse:



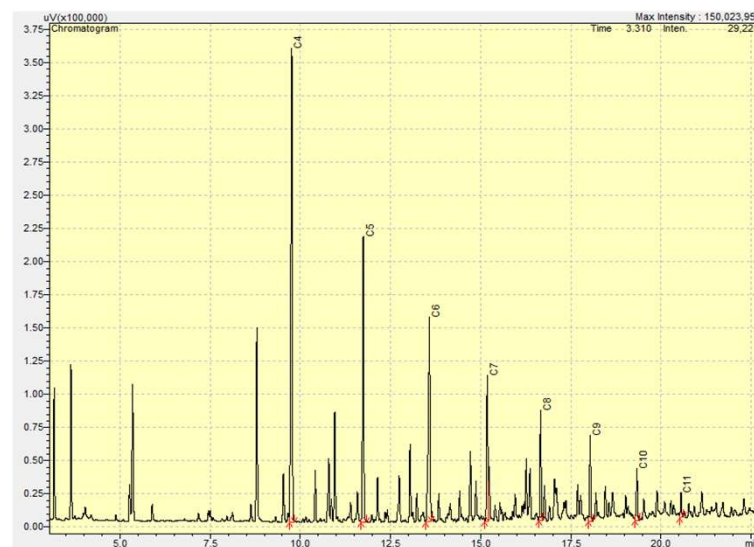
K-37, HNO₃, 120 °C*

DCA C4-C10 – saagis 39%;

DCA + lahustunud orgaanika – saagis 53%

**TOC = 37%*

Õhuoksüdatsioon



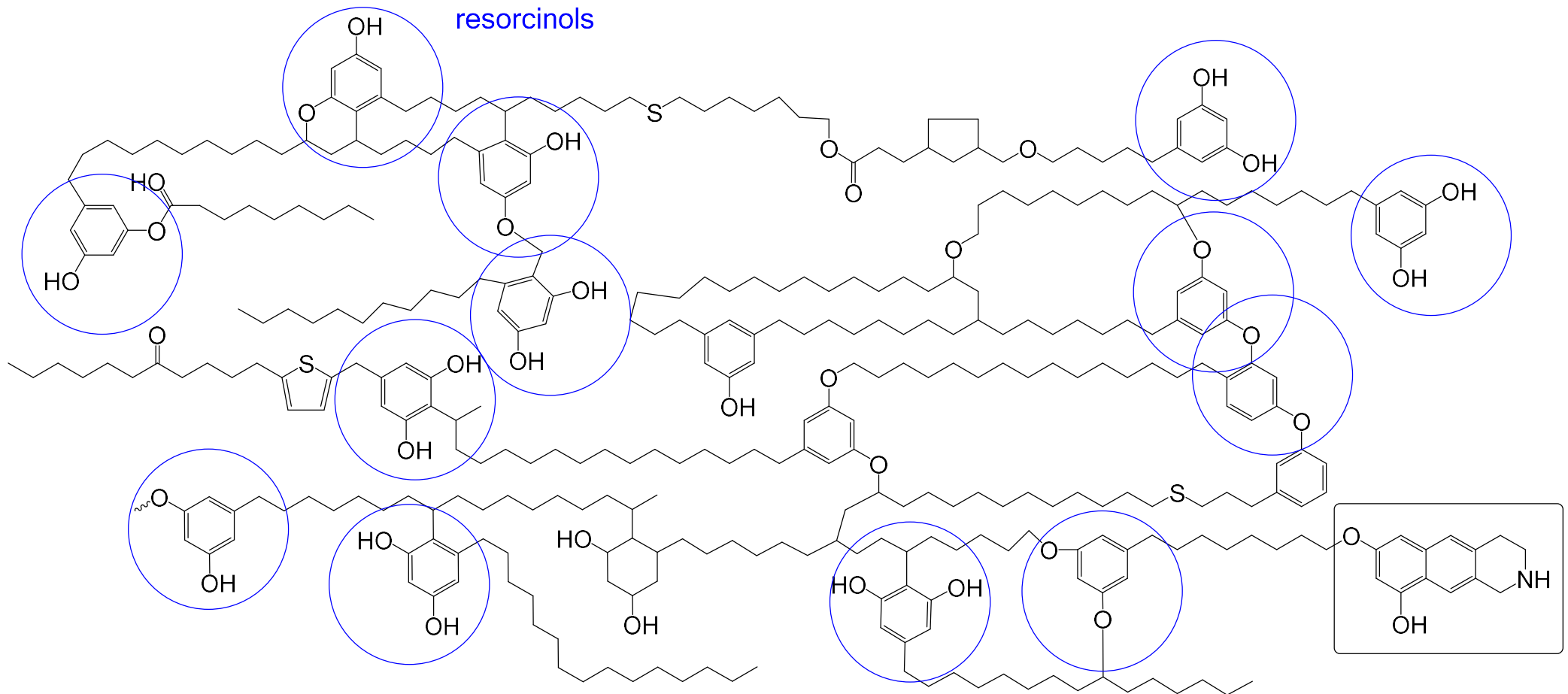
Töötati välja põlevkivi pidevavoolu oksüdatsiooni protsess (koostöös Alexela Grupiga).



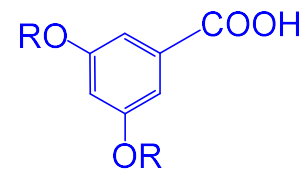
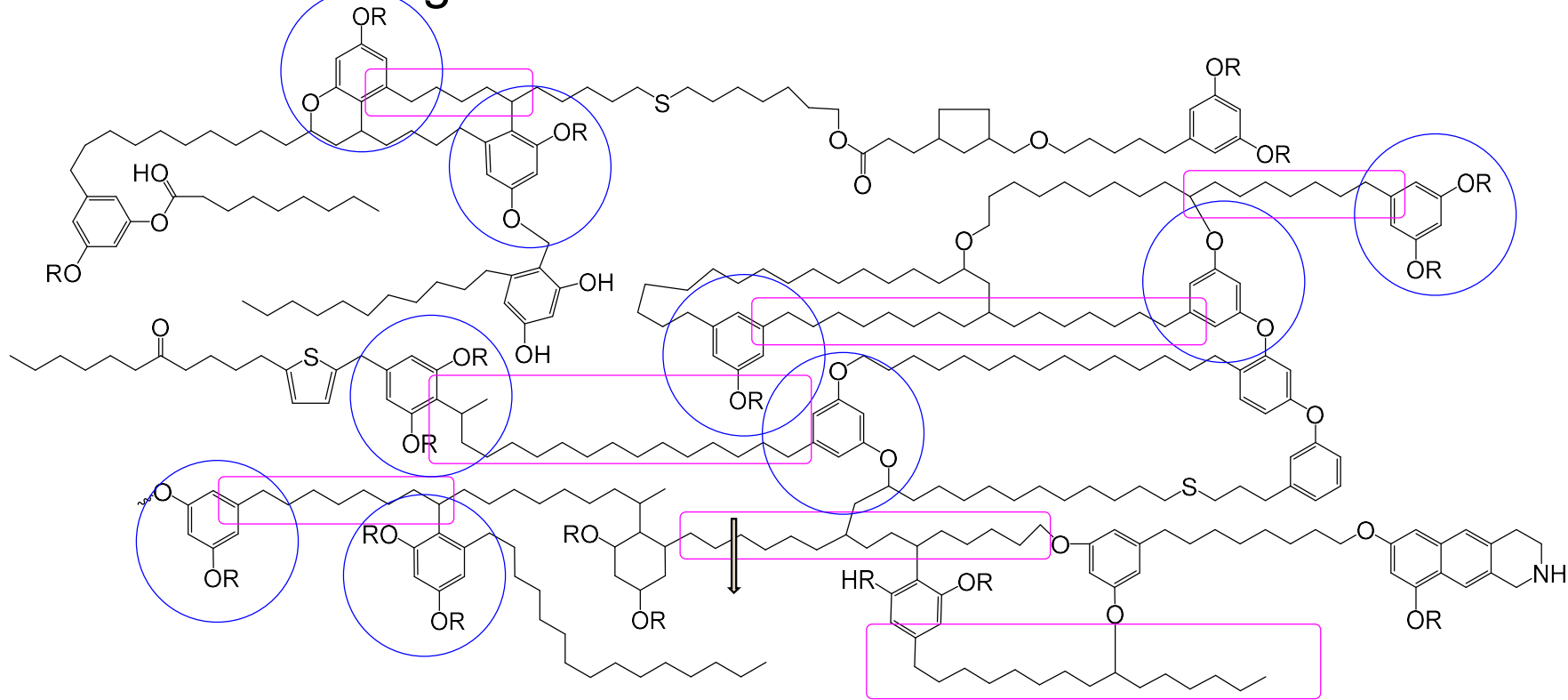
Jaan Mihkel Uustalu,
projekti peainsener
ja
Villem Koeren
tehnoloogia üliõpilane

Laboratoorne seade Tehnikaülikooli tööstuskeemia laboris.

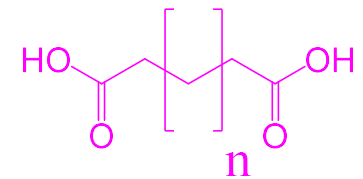
Kukersiidi väärtuslikumad struktuuriühikud on resortsinooli tuumad (~20% kerogeeni struktuurist), mis õhu- ja lämmastikhappe oksüdatsioonil lagunevad. Siit teaduslik probleem: kuidas see väärtuslik struktuurielement kas tervelt, või veidi muundatud kujul, kätte saada?



Üks võimalik tee on lõhustamise-eelne kukersiidi **keemiline muundamine (derivatiseerimine)** misjärel toimub oksüdatsioon teist rada pidi. Võimalike erinevate kerogeeni derivaatide hulk on lai, samuti on mitmekesine derivaatiseeritud kerogeeni muundamisreaktsioonide hulk ning saadavate erinevate produktide võimalik kogum.

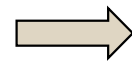


3,5-alkoksübensoehape

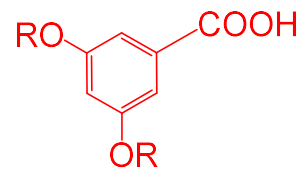


dikarboksüülhape

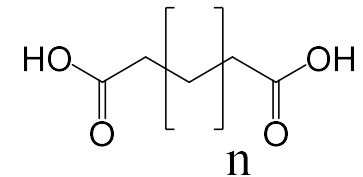
Selle idee edukas rakendamine võiks viia juba kindlasti Eestis põlevkivipõhise keemiatööstuse tekkele.



Muundamine



3,5-alkoksübensoehape
20-30%



dikarboksüülhape
30-40%

Kukersiidi kasutamise teised võimalused

Lisaks kemikaalidele võiks põlevkivi olla otseseks orgaaniliseks toormeks läbi sobivate muundumiste erinevate plastide, ehitusmaterjalide, isegi lõhkeainete saamiseks. Siin on tegelikult väga suur perspektiiv!

On hämmastav, et selliseid uuringuid ei ole seni üldse läbi viidud. Üheks põhjuseks võib olla põlevkivi-uuringute rahastamise välistamine: ligi 30 aastat on sõna „põlevkivi“ tähendanud midagi halba ja peaaegu keelatud ja vaenulikku.

Samas on selle aja jooksul sarnase suunitlusega uuringud teostatud väga arvukalt ligniini kasutusvaldkonnas. Ja tehakse edasi!

Põlevkivi ei ole vaid põletamiseks ja õli saamiseks!

Veelkord üldisest

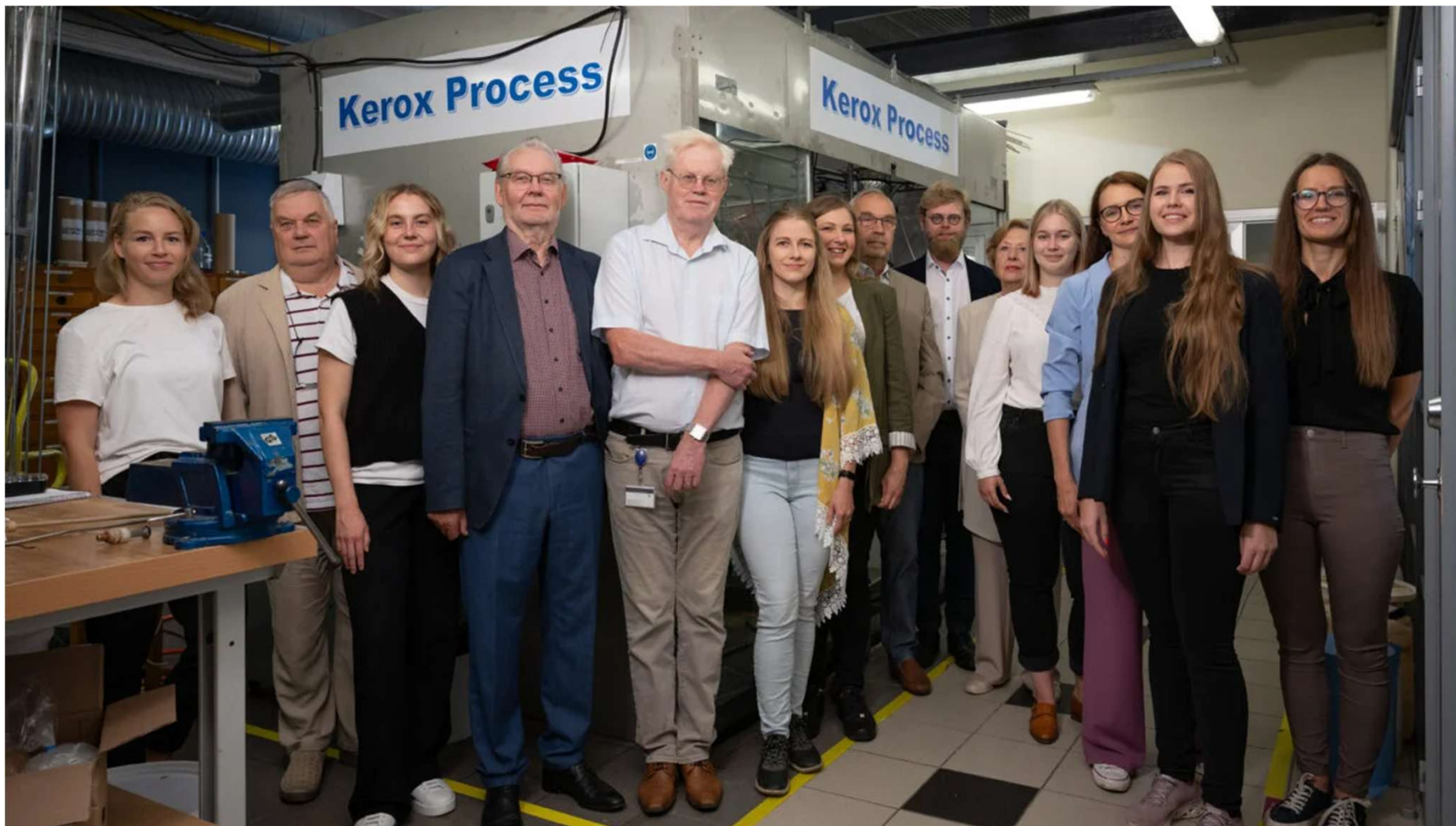
Iga uue tehnoloogia loomine algab **baasteadusega** ülikoolis. Ainult akadeemiline uurimistöö annab vajaliku info otsustamiseks selle üle, kas uuritav idee on tehnoloogiliseks arendamiseks perspektiivne või mitte. Seejärel peaksid algama **tehnoloogilised rakendusuringud aga ka turunduse ja majanduslikkuse uuringud**. Neid Eestis seni meelsasti ei rahastata.

Kui rakendusuringud õnnestuvad, siis on **aeg ideest tehnoloogiani 5-15 aastat** (või veelgi rohkem). Kerox protsessil oli aeg ideest laboratoorse katseseadmeni 7 aastat, tööstusliku pilootseadmeni 10 aastat.

Vaja on struktuuripõhiseid põlevkivi muundamise baas- ja rakendusuringuid, et muuta kukersiidi kasutamise paradigmat.

Eelpooltoodud probleemidele lahenduste leidmise korral on kindlasti võimalik, et põlevkivi võiks olla kemikaalide keemiatööstuse aluseks.

.



Tallinna Tehnikaülikooli tööstuskeemia labor 2025. a.

 1918
TALLINNA TEHNIKAÜLIKOOOL
TALLINN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

20. märts 2025

Tuleviku keemiatehnoloogiate päev,
TTÜ

Täna teid tähelepanu eest!