

Х. Э. ЛУЙК, **И. Р. КЛЕСМЕНТ****ИССЛЕДОВАНИЕ ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ
ДЖАМСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ УЗБЕКСКОЙ ССР****1. ОЖИЖЕНИЕ В ПРИСУТСТВИИ
ХИМИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ**

Термическая деструкция горючих сланцев в автоклавах перегретыми или пребывающими в сверхкритических условиях растворителями (парогазофазная экстракция), когда термолизу способствует давление паров экстрагента-растворителя, находит все более широкое применение в химии твердого топлива. Данные литературы [1, 2] подтвердились в наших исследованиях [3—5] с индивидуальными и бинарными растворителями (алифатические и ароматические углеводороды, спирты, их смеси с водой) в интервале критических температур $t_{кр}$ 234—319 °С. Оказалось, что в состоянии сверхкритического газа (температура, давление и плотность газовой системы данного состава превышают соответствующие критические параметры) растворители более эффективны, чем в виде пара или жидкости.

В публикуемой работе рассматривается влияние на процесс ожижения керогена аммиака и углекислого газа. Эти соединения в условиях ожижения могут оказаться химически активными, а их действие при деструкции керогена пока не изучено.

Термическую деструкцию считают необратимым процессом, и это совершенно верно для проточных установок, где продукты реакции сразу выходят из реакционной зоны. Другое дело — случай замкнутой системы в автоклаве, где устанавливается определенное псевдоравновесие. Действие таких низкокипящих компонентов деструкции, как H_2 , CO и H_2O , уже относительно изучено: они оказывают большое влияние на процесс разложения и состав образующихся продуктов, если в большом количестве добавляются извне в замкнутую систему.

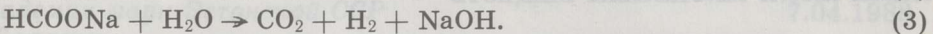
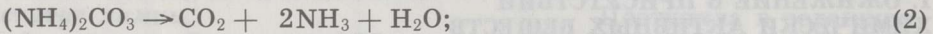
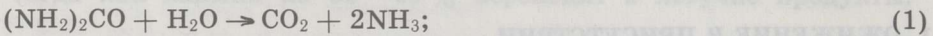
Углекислый газ и аммиак тоже являются продуктами деструкции топлива; концентрация CO_2 в газе деструкции некоторых сланцев может достигать 30 % и более [6], тогда как содержание аммиака обычно ничтожное. Оба эти соединения могут в условиях автоклава реагировать со структурными элементами керогена. Например, NH_3 может образовывать с карбонильными группами кетимины и далее уже амины, а CO_2 с фенольными структурами — соединения типа салициловой кислоты. Отмечается, что CO_2 часто используется в качестве газоносителя при флюидной хроматографии, в условиях которой (температура до 250 °С, давление до 10 МПа) он считается инертным газом [7], хотя по этому поводу и выражены сомнения [8]. Для упрощения эксперимента, кроме газообразного CO_2 , мы использовали карбамид и карбонат аммония, при термической деструкции которых CO_2 и NH_3 образуются уже в мягких условиях.

Критические параметры использованных при ожижении газов и жидкостей [9—11]

Газ/жидкость	Температура, °С	Давление, МПа	Плотность, г/см ³
CO ₂	31,3	72,90	0,460
NH ₃	132,4	11,13	0,240
H ₂	-239,9	1,28	0,031
H ₂ O	374,2	22,68	0,344
C ₆ H ₆	288,9	4,83	0,302

В табл. 1 охарактеризованы газы и жидкости, в атмосфере которых проводили ожижение сланца.

При повышенной температуре освобождение CO₂, NH₃ и H₂ использованными нами донорами описывается следующими реакциями:



Целью настоящей работы является оптимизация процесса ожижения в присутствии указанных реактивов для получения наивысшего выхода смолы, а также сравнение этого процесса с ранее изученными процессами ожижения в среде бензола и водорода. Исследуются также влияние воды в указанных системах и состав образующейся смолы.

Для работы был выбран горючий сланец Джамского месторождения Самаркандской области, поскольку в это же время он был объектом комплексного исследования различными методами. Его зольность 65 %, элементный состав органического вещества (ОВ), %: С 58,0, Н 6,9, N 2,0, O + S 33,1.

Экспериментальная часть

Опыты по ожижению проводили во вращающихся автоклавах вместимостью 20 см³, которые нагревали в термостате до нужной температуры со скоростью 4 °С/мин и затем выдерживали в изотермических условиях с точностью ±5 °С. Большую часть опытов проводили при t (360±5) °С и времени экстрагирования 6 ч. Массовое отношение сланца к экстрагенту во всех опытах составляло 1 : 2 — 4 г сланца и 8 г экстрагента-реагента соответственно.

Углекислый газ выпускали из баллона в виде «сухого льда», который взвешивали в охлажденном автоклаве.

Количество газовых продуктов определяли взвешиванием автоклавов до и после открытия. Экстракт (смола) вымывали из автоклава бензолом и отделяли от твердого остатка фильтрованием на стеклянных фильтрах № 40. Твердый остаток сушили в сушильном шкафу при температуре 105 °С. Бензол отгоняли из фильтрата в ротационном испарителе под вакуумом. Методом препаративной тонкослойной хроматографии (ТСХ) суммарные экстракты разных опытов разделяли на шесть групп соединений: алифатические углеводороды, моно- и полициклические арены, слабополярные и сильнополярные (две группы) соединения. ТСХ осуществляли на пластинке 24 × 24 см; толщина незакрепленного слоя адсорбента (силикагель L 40—100 мкм) 2 мм, масса пробы 0,5 г.

Асфальтены осаждали из суммарного экстракта, растворенного в хлороформе, *n*-гексаном.

Индивидуальные соединения в суммарных экстрактах и в группах, выделенных с помощью метода ТСХ, определяли газожидкостной хроматографией на двухколоночном анализаторе «Хром-4» с пламенно-ионизационным детектором при программированном температурном режиме термостата колонок (нагрев от 50 до 320 °С, скорость подъема температуры 5 °С/мин). Использовали насадочные колонки 3,6 м × 3 мм, 4 % Е 301 на хроматоне N-AW-DMCS (0,125—0,160 мм).

Ик-спектры снимали на спектрометре «Specord 75IR». Количественное определение элементного состава осуществляли на анализаторе 186СНН фирмы «Hewlett Packard».

Обсуждение результатов

На первом этапе ожигения были оптимизированы временной и температурный режимы, а также соотношения реагирующих веществ в автоклаве. Были определены зависимости выхода смолы при ожигении исходного сланца с CO_2 , водой и их бинарной смесью (1 : 1 по массе) от температуры и времени (рис. 1). Кривые зависимости выхода смолы от температуры (рис. 1, а) при ожигении с индивидуальными компонентами — водой и углекислым газом — параллельны друг другу по всей длине и показывают, что при повышении температуры от 310 до 330 °С прирост выхода смолы больше, чем в области от 330—360 °С. При ожигении бинарной смесью CO_2 — H_2O отмечается обратное явление — выход смолы в области 330—360 °С резко увеличивается, прирост смолы в этом интервале в два раза больше, чем при 310—330 °С. При температурах выше 360 °С выход смолы при ожигении как с индивидуальными экстрагентами, так и с их бинарной смесью резко снижается.

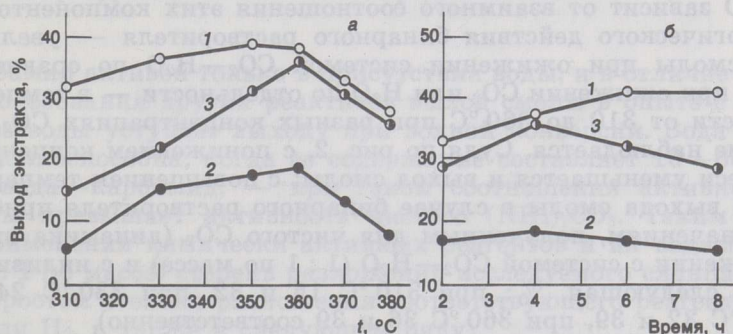


Рис. 1
Зависимость выхода экстракта из горючего сланца Джамского месторождения от температуры (при продолжительности ожигения 4 ч) (а) и от времени (при температуре процесса 360 °С) (б). Среда ожигения: 1 — углекислый газ, 2 — вода, 3 — их бинарная смесь

Временная зависимость выхода смолы (рис. 1, б) для индивидуальных и бинарных растворителей имеет общие черты, а именно: при увеличении продолжительности экстракции до 4 ч (в случае углекислого газа до 6 ч) выход смолы растет линейно, дальнейшее увеличение времени экстракции на выход смолы не влияет. В целом сравнение между собой зависимостей температуры ожигения—выход смолы и время ожигения—выход смолы для керогена исследованного сланца и других богатых гетероэлементами керогенов сланца, например сланцев месторождений Сырьского и Красава [12], показывает их общие черты: не наблюдается четкой зависимости прироста выхода

смолы в результате действия температуры ожигения либо его продолжительности; разложение основной части керогена происходит уже в низкотемпературной области и при коротком времени контакта с растворителем, а при повышении температуры и увеличении продолжительности ожигения разрушающий потенциал экстрагента не содействует дальнейшему разложению исходного материала, но действие его направлено уже в сторону реакции крекинга больших «осколков» керогена — целевой первичной смолы.

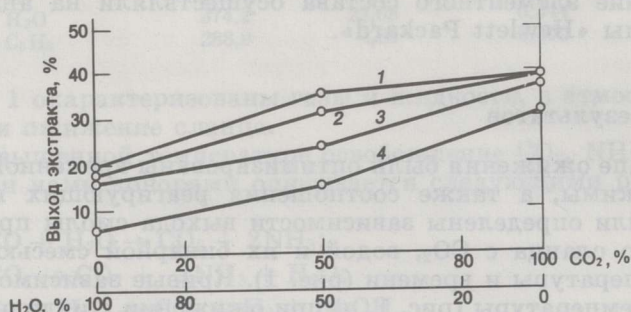


Рис. 2

Зависимость выхода экстракта при ожигении в среде H₂O—CO₂ от соотношения компонентов системы. Условия экстрагирования: соотношение сланец—экстрагент 1:2, продолжительность процесса 4 ч, температура 360 (1), 350 (2), 330 (3) и 310 °C (4)

Оказалось, что самым оптимальным является 6-часовое экстрагирование при 360 °C. При этих условиях исследовали и то, как выход смолы при ожигении исследуемого сланца с бинарной смесью CO₂—H₂O зависит от взаимного соотношения этих компонентов (рис. 2). Синергического действия бинарного растворителя — увеличения выхода смолы при ожигении системой CO₂—H₂O по сравнению с выходом при ожигении CO₂ или H₂O по отдельности — в температурной области от 310 до 360 °C при разных концентрациях CO₂ и H₂O в смеси не наблюдается. Судя по рис. 2, с понижением концентрации CO₂ в смеси уменьшается и выход смолы; с повышением температуры значения выхода смолы в случае бинарного растворителя приближаются к значениям, полученным для чистого CO₂ (динамика выходов при ожигении с системой CO₂—H₂O (1 : 1 по массе) и с индивидуальным CO₂ следующая, %: при 310 °C 15 и 32, при 330 °C 24 и 37, при 350 °C 32 и 39, при 360 °C 36 и 39 соответственно).

Была изучена также зависимость выхода смолы и газа ожигения сланца в системах (NH₄)₂CO₃—H₂O, CO(NH₂)₂—H₂O и HCOONa—H₂O от соотношения их индивидуальных компонентов (рис. 3). Выход газа рассчитывали следующим образом: определяли потерю массы автоклава в момент его открытия от общей массы реакционной смеси (сланец+вода+реагент). Однако следует учесть, что действительный выход газа обязательно выше, поскольку необходимо считаться с растворимостью газов в воде.

Рис. 3 свидетельствует о том, что выход смолы возрастает с повышением степени разложения соответствующего реагента — карбоната аммония, карбамида или формиата натрия на газовые продукты. В случае формиата натрия и карбоната аммония максимальные выходы получены в опытах без воды, причем выход смолы растет по абсциссе в сторону уменьшения соотношения вода/реагент. Уже давно установлено, что при гидрогенизации бурых углей в присутствии формиатов прибавление воды не оказывает стимулирующего влияния на выход смолы [13].

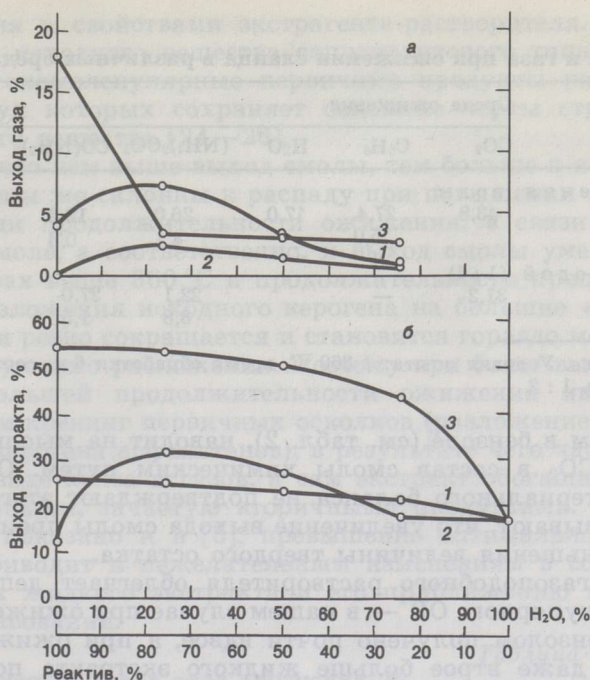
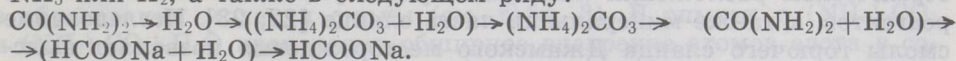


Рис. 3

Зависимость выхода газа (а) и экстракта (б) от соотношения компонентов системы вода—химический реактив: 1 — $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$, 2 — $(\text{NH}_2)_2\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$, 3 — $(\text{HCOONa} + \text{H}_2\text{O})$. (Температура ожигения 360°C , продолжительность 4 ч)

Карбамид активен только в присутствии воды, и в отличие от случаев использования других реактивов выход смолы в опыте с карбамидом без воды уступает выходу при водной конверсии. Вода наиболее реакционноспособна, когда ее содержание составляет 10—60 % в системе вода—карбамид, — при таком соотношении активность этой системы превышает активность чистого $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Таким образом, при применении химически активных реагентов и их водных растворов (1 : 1 по массе) степень разложения исследуемого сланца повышается с ростом степени разложения соответствующего реагента на CO_2 , NH_3 или H_2 , а также в следующем ряду:



Как и ожидалось, наиболее значительно на выход смолы влияет образующийся из формиата *in situ* водород — происходит термическое разложение крупных фрагментов и их стабилизация водородом, в результате которой образуются в основном низкомолекулярные продукты.

Горючий сланец Джамского месторождения ожигали в парогазовых атмосферах разного химического состава при прочих одинаковых условиях (табл. 2).

Чтобы оценить эффективность влияния данного экстрагента-растворителя на разложение ОВ, мы осуществили сравнительное ожигание с бензолом (который является химически инертным и стабильным в условиях опыта), а также ожигание без экстрагента-растворителя («сухое ожигание»), характеризующее чисто термическую устойчивость данного керогена в замкнутой системе при низком давлении. Высокий выход смолы, полученный в присутствии CO_2 по сравнению

Таблица 2

Выход смолы и газа при ожигении сланца в различных средах, % на ОВ

Продукт	Среда ожигения						«Сухое ожигение»
	CO ₂	C ₆ H ₆	H ₂ O	(NH ₄) ₂ CO ₃	CO(NH ₂) ₂	HCOONa	
Без добавления воды							
Смола	43,8	27,4	17,0	26,0	12,6	5,2	14,3
Газ		5,0		4,1	0,3	17,6	12,5
В смеси с водой (1:1)							
Смола	31,2	—		22,1	27,0	51,4	
Газ				3,8	1,5	3,5	

Примечание. Условия опыта: t 360 °С, время обработки 6 ч, соотношение сланец—растворитель 1:2.

с ожигением в бензоле (см. табл. 2), наводит на мысль о возможном внедрении CO₂ в состав смолы химическим путем. Однако данные полного материального баланса не подтверждают этого предположения, а показывают, что увеличение выхода смолы происходит именно за счет уменьшения величины твердого остатка.

Наличие газоподобного растворителя облегчает деполимеризацию высокомолекулярного ОВ — в нашем случае при ожигении сверхкритическим бензолом получено почти вдвое, а при ожигении углекислым газом даже втрое больше жидкого экстракта по сравнению с «сухим ожигением». Хотя вода малоактивна в субкритическом состоянии и, по данным настоящего исследования, будучи взята в избытке, слабо взаимодействует с (NH₄)₂CO₃, CO(NH₂)₂ и HCOONa, в процессе она выступает как растворитель/разбавитель, который противодействует биомолекулярным реакциям конденсации и реполимеризации первично расщепленных фрагментов керогена, и как физический агент — пары воды повышают общее давление в автоклаве. Воду нельзя считать инертной и в химическом смысле, поскольку, будучи окислителем-восстановителем, она вызывает гидролитическое расщепление многих нестойких веществ [14—17].

Как при ожигении в среде перегретых индивидуальных растворителей [18] и их смесей [19], так и при гидрогенизации твердых топлив [20, 21] важнейшими факторами, которые определяют выход и состав образующихся продуктов, являются химическая структура ОВ данного топлива, способность структурных единиц керогена взаимодействовать со свободными активными частицами среды, образующимися при термическом разложении лабильных растворителей или химических реагентов, а также минеральная часть сланца [22, 23]. Исследование смолы горючего сланца Джамского месторождения позволяет выяснить как специфику его керогена, так и его место среди изучавшихся в нашей лаборатории горючих сланцев различных месторождений.

Состав экстракта

Экстракт ожигения горючего сланца Джамского месторождения представляет собой типичную тяжелую смолу с малой фугитивностью — пиробитум с высокой плотностью и молекулярной массой. Экстракт относительно беден асфальтенами, среднее содержание которых 10—15 % (полученный в аналогичном опыте экстракт сланца-кукерсита, например, содержит 47 % нерастворимых в *n*-гексане веществ).

При ожигении сланцев в автоклаве происходит сложный комплекс реакций образования асфальтенов из керогена и их последующего разложения на легкую смолу, газ и кокс, который определяется усло-

виями ожигения и свойствами экстрагента-растворителя. Известно, что асфальтены исходного вещества сапропелитового типа представляют собой высокомолекулярные первичные продукты разложения, строение молекул которых сохраняет основные черты структурных единиц исходного вещества [24—26].

Установлено, что чем выше выход смолы, тем больше в ней асфальтенов. Асфальтены же склонны к распаду при повышении температуры и увеличении продолжительности ожигения, в связи с чем их содержание в смоле, а соответственно, и выход смолы уменьшаются. При температурах выше 360 °С и продолжительности процесса более 4 ч скорость разложения исходного керогена на большие «малоизмененные» осколки резко сокращается и становится гораздо меньше скорости их последующего разложения. Поэтому при более высоких температурах и большей продолжительности ожигения имеет место главным образом крекинг первичных осколков (разложение уже образовавшихся из керогена асфальтенов), в результате чего часть экстракта теряется в виде кокса и газов, а сам экстракт обогащается более низкомолекулярными, зачастую вторичными продуктами. Таким образом, как это показано и в [3], превышение оптимального уровня температуры приводит к нежелательным изменениям в составе уже образовавшегося жидкого экстракта и его приближению по составу к смоле полукоксования.

Таблица 3

Элементный состав смол ожигения, %

Среда ожигения	С	Н	N	O+S
CO ₂	83,1	10,0	1,1	5,8
C ₆ H ₆	82,2	8,7	0,9	8,2
HCOONa	83,0	11,8	2,0	3,2
(NH ₄) ₂ CO ₃	77,7	9,5	4,8	8,0
H ₂ O + +(NH ₂) ₂ CO	75,7	9,3	5,1	9,9
«Сухое ожигение»	84,8	9,7	0,7	4,8

Данные элементного анализа продуктов ожигения (табл. 3), с одной стороны, служат их общей характеристикой, а с другой — говорят о химизме процесса и возможном метаболизме между исходным ОВ и экстрагентом/реагентом. Элементный состав продуктов ожигения свидетельствует в пользу химической инертности CO₂. В то же время образующиеся *in situ* водород и аммиак активно участвуют в образовании молекул смолы (см. табл. 3). В опытах с (NH₄)₂CO₃ и (NH₂)₂CO + H₂O происходит обширное внедрение атомов азота в состав экстракта: содержание в нем азота может быть в семь раз больше, чем в экстракте ожигения в инертном растворителе (бензоле). В [27] установлено, что при ожигении углей в среде азотистых соединений азот внедряется в высококипящую часть смолы в результате экстенсивных реакций конденсации самих азотистых соединений. В этом случае причиной внедрения азота в состав экстракта следует считать воздействие аммиака — азот, по-видимому, передается посредством аминогруппы. Обращает на себя внимание тот факт, что при ожигении как с CO₂, так и в присутствии HCOONa в смолу переходит много «собственного» азота сланца. Зато низкое содержание O+S в экстракте указывает на отсутствие окислительного действия CO₂ в отношении образовавшейся смолы; содержание O+S даже ниже их содержания в экстракте опыта сланец + бензол.

Судя по качественной характеристике ИК-спектров, в суммарных экстрактах преобладают алифатические структуры (заметное погло-

щение на частотах 1370, 1470, 2880, 2930 и 2960 см^{-1}). Полосы поглощения при 724, 747, 1380, 1470, 2860—2880 и 2930—2960 см^{-1} принадлежат метиленовым и метиловым группам ($-\text{CH}_2-$ и $-\text{CH}_3-$). Поглощение на частотах 750, 820, 880, 1020, 1080, 1600 и 3000 см^{-1} свойственно ароматическим соединениям.

ИК-спектры представляют также данные о распределении гетероэлементов в экстрактах по функциональным группам. Большая часть кислорода находится в карбонильных (1700 см^{-1}) и гидроксильных (3400 см^{-1}) группах, поглощение при 1100—1300 см^{-1} свидетельствует о наличии эфирных связей. О наличии алифатических аминов в экстрактах опытов с $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ и $(\text{NH}_2)_2\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ свидетельствует следующий комплекс поглощения: при 1030 см^{-1} (полоса поглощения валентных колебаний $\text{C}-\text{N}$), в области 3300—3500 см^{-1} (полосы свободных валентных колебаний $\text{N}-\text{H}$, положение которых сильно зависит от степени ассоциации) и в области 1550—1650 см^{-1} (деформационные колебания $\text{N}-\text{H}$). Поглощение в области 1000—1100 см^{-1} указывает на валентные колебания функциональной группы $\text{S}-\text{O}$. Эта полоса поглощения имеется во всех спектрах и свидетельствует о том, что данная группа свойственна исходному ОВ и ее наличие не является результатом специфического действия любого из примененных реагентов.

Количественная характеристика ИК-спектров (отношения абсорбционных максимумов поглощения при данной частоте к поглощению при 1470 см^{-1}) свидетельствует о существенном различии полученных экстрактов (см. табл. 4).

Таблица 4

Характеристика смол ожигения по относительным оптическим плотностям D ИК-спектров

Частота поглощения, см^{-1}	«Сухое ожигение»	Среда ожигения				
		C_6H_6	CO_2	HCOONa	$(\text{NH}_2)_2\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$
<i>D</i> приведенные						
720	0,23	0,44	0,30	0,41	0,18	0,34
745	0,29	0,56	0,38	0,33	0,20	0,41
815	0,31	0,52	0,45	0,28	0,18	0,42
880	0,16	0,37	0,35	0,23	0,07	0,25
1040	0,29	0,49	0,40	0,61	0,46	0,55
1380	0,65	0,90	0,82	0,93	0,84	0,92
1420	—	—	0,80	0,86	1,14	0,96
1600	0,41	0,77	0,66	0,72	0,82	0,92
1700	0,14	0,64	0,61	0,76	0,91	0,85
2850	1,04	0,64	0,50	0,51	0,54	0,41
2930	1,33	0,65	0,46	0,44	0,54	0,30
2960	1,08	0,60	0,41	0,42	0,40	0,23
3020	0,24	0,22	0,13	0,11	0,02	—
3400	0,23	0,50	0,38	0,46	0,61	0,63
Отношения D						
2930/2960	1,23	1,08	1,10	1,08	1,36	1,30
3050/2930	0,14	0,28	0,12	0,07	0,03	0,00

Так, жидкий продукт «сухого ожигения» (опыт без растворителя) заметно отличается от других тем, что он беден кислородсодержащими соединениями (относительная оптическая плотность при 3400 см^{-1} в два раза, а при 1700 см^{-1} даже в 4—7 раз меньше, чем в других опытах — табл. 2). Это подтверждается и данными элементного анализа (табл. 3). Кислородные соединения либо слабо выделяются при низком давлении без растворителя, либо разрушаются. Не выделяется по содержанию кислородных соединений и экстракт опыта

сланец + CO₂; наоборот, хотя содержание в нем карбоксильного и карбонильного кислорода заметно больше, чем в экстракте «сухого ожигения», оно остается меньшим, чем во всех других опытах. По интенсивности поглощения при 2850 см⁻¹ смола опыта сланец + CO₂ может характеризоваться как средняя, зато в смоле «сухого ожигения» интенсивность при данной частоте самая большая.

При ожигении в присутствии CO₂, HCOONa, (NH₄)₂CO₃ и водного раствора карбамида в экстрактах появляется интенсивная полоса поглощения при 1420 см⁻¹. Интересно отметить, что экстракты, полученные под действием азотсодержащих реагентов, содержат ароматические группировки (поглощение при 3020 и 3050 см⁻¹) лишь в ничтожных количествах. Скорее всего, аммиак оказывает восстановительное действие. Значение соотношения ароматических и алифатических соединений (3050/2930) максимально для бензольного экстракта (ароматический характер экстрагента может вызывать более селективное образование ароматических соединений).

Таблица 5

Групповой состав, % от суммарной смолы горячего сланца Джамского месторождения

Группа соединений	Среда ожигения					«Сухое ожигение»
	CO ₂	(NH ₄) ₂ CO ₃	(NH ₂) ₂ CO + H ₂ O	HCOONa	C ₆ H ₆	
Алифатические углеводороды	16	20	18	26	17	27
Ароматические углеводороды	29	16	17	18	22	42
В том числе:						
Моноядерные алкиларены	5	6	6	3	8	7
Полиядерные арены	24	10	11	15	14	35
Кислородные соединения	21	14	21	23	20	12
В том числе:						
с Rf 0,2	14	9	} 8 13	Не разделяли	Не разделяли	Не разделяли
с Rf 0,1	7	5				
Гетероатомные соединения	34	50	44	33	41	19
Асфальтены	15	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.
Фенолы	5	Не опр.	Не опр.	Не опр.	4	Не опр.

Хроматографическое исследование суммарных экстрактов показало, что основными хроматографирующимися соединениями являются алканы нормального строения, видны также пики ароматических и кислородных соединений. По групповому составу (табл. 5) от трети до половины всех суммарных экстрактов, разделенных с помощью ТСХ, составляют сильнополярные гетероатомные соединения. Исключение составляет экстракт «сухого ожигения», где гетерополярных соединений мало. Обильное образование в этой смоле полиядерных аренов является, очевидно, признаком бурного протекания вторичных реакций, имеющих место в более полярных фракциях в отсутствие «консервирующей среды защиты». Предположение о том, что большинство гетероатомных соединений обладает алифатической структурой, подтверждается корреляцией данных табл. 4 о соотношении ароматических и алифатических соединений с данными табл. 5 о групповом составе. Можно отметить, что наименьшему выходу жидкого экстракта (опыты сланец + (NH₄)₂CO₃ и «сухое ожигение») отвечает наименьшее содержание в нем гетероатомных соединений. Важно под-

черкнуть также, что в присутствии углекислого газа кислотность экстракта не повышается.

Охарактеризуем индивидуальный состав разделенных на пластинке ТСХ групп, полученных в ходе газохроматографического исследования. Алифатические соединения представлены гомологическими *n*-алканами C_5 — C_{33} , из алканов с разветвленной структурой довольно значительна доля изопреноидов iC_{19} и iC_{20} .

n-Алканы экстрактов всех опытов имеют сходный состав; подобные алканы образуются при термической переработке и других сернистых сланцев (типичная их хроматограмма представлена на рис. 4, а). Во всем диапазоне гомологического ряда наблюдается повышенная концентрация нечетных парафинов; в зависимости от состава среды в автоклаве коэффициент нечетности (КН), рассчитанный по методике [28], в области C_{12} — C_{17} составляет 1,10—1,40, при C_{18} — C_{33} — 1,02—1,17. Интересно то, что максимальные и минимальные значения КН имеют место в присутствии азотсодержащих реактивов, в этом случае КН в области C_{12} — C_{17} составляет 1,32—1,40, а в области C_{18} — C_{33} — 1,02—1,04.

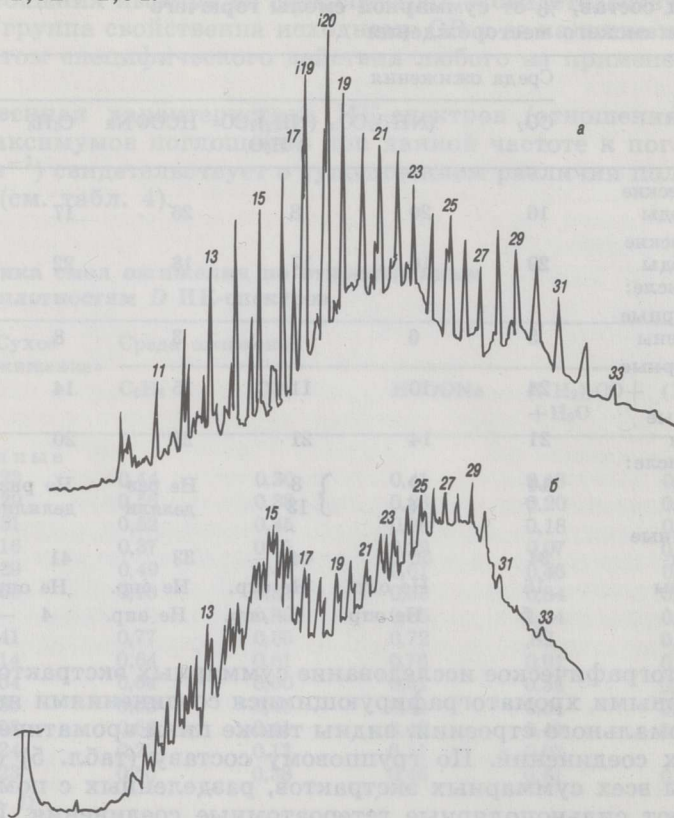


Рис. 4

Хроматограммы *n*-алканов (а) и *n*-алканонов (б), выделенных из суммарного экстракта тонкослойной хроматографией. Цифры над пиками указывают на число атомов углерода в цепи. iC_{19} — iC_{20} — изопреноидные углеводороды

Нейтральные кислородные соединения (рис. 4, б) представлены, как это свойственно геOLIПИДАМ, двумя гомологическими рядами алифатических алканонов — 2-алканонами и диалкилалканонами, имеющими карбонильную группу вблизи центра цепи. Алканоны обоих рядов длинноцепочечные, максимальная длина углеродной цепи достигает

длины цепи высококипящих *n*-алканов, то есть 33 атомов углерода. Однако никакой генетической связи между алканонами и алканами не существует, концентрации алканов и алканонов с одинаковой длиной цепи существенно различаются.

Ароматические углеводороды представлены моно- и полиядерными аренами. Моноядерных алкиларенов значительно меньше, они представлены алкилбензолами, имеющими в боковой цепи до 20 атомов углерода. Состоят они из нескольких гомологических рядов, концентрация индивидуальных соединений уменьшается с увеличением длины боковой цепи. Первые члены гомологического ряда — бензол, толуол, ксилолы и др., теряются при отгонке. Полиядерные арены представлены типичной гаммой, характерной для всех сапропелитов. Присутствуют нафталин, метилнафталин, диметилнафталины, а также другие анелированные соединения, то есть полиядерные арены мало отражают структуру исходного материала.

Сильнополярные гетероатомные соединения преобладают в групповом составе всех экстрактов за исключением опыта «сухого ожигения», что согласуется как с элементным составом исходного материала, так и с относительно низкой температурой деструкции.

Некоторые выводы

Кероген джамского горючего сланца содержит много гетероэлементов, поэтому выход смолы полукоксования из него низок, не превышает 28 %. При автоклавной обработке в присутствии водорода (образующегося из HCOONa) выход смолы почти удваивается, что не удивительно, поскольку благоприятное действие водорода при смолообразовании общеизвестно. В то же время неожиданным было обильное образование смолы в среде CO_2 , которое все-таки существенно снижается при наличии больших количеств воды. CO_2 может химически действовать на кероген, но в продукты его деструкции он не инкорпорируется. Процесс деструкции керогена в среде CO_2 требует дальнейшего исследования.

При разложении карбоната аммония и карбамида тоже образуется CO_2 , но выходы смолы остаются низкими, как при полукоксовании. По всей вероятности, в замкнутом объеме эти соединения полностью не диссоциируют, так как давление препятствует реакциям образования низкомолекулярных газообразных молекул.

Самый важный результат настоящей работы — установление перехода азота из азотсодержащих реагентов в состав продуктов деструкции керогена. В этом отношении действие NH_3 резко отличается от действия CO_2 . По предварительным данным, азот в смоле находится в аминных группах, однако это еще требует уточнения. Ясно и то, что для получения высокоазотистой смолы вместо азотсодержащих реагентов необходимо использовать жидкий аммиак, который создает в автоклаве высокое давление, благоприятно влияющее на процессы аминирования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Maddocks R. R., Gibson J., Williams D. F. Supercritical extraction of coal // Chem. Eng. Progr. 1979. N 6. P. 49—55.
2. Finn M. J., Bower C. J., Hughes R. D. The extraction of coal with supercritical hydrocarbon mixtures // Fluid Phase Equilibria. 1983. N 10. P. 327—336.

3. Луйк Х., Клесмент И. Ожижение концентрата кукуерита при 330—370 °С в перегретых растворителях // Изв. АН ЭССР. Хим. 1985. Т. 34, № 4. С. 253—263.
4. Тедер Ю., Измestъев Ю., Якимова Е., Клесмент И. Газовая экстракция твердых топлив бинарными растворителями // Горючие сланцы. 1987. Т. 4, № 1. С. 57—65.
5. Луйк Х., Клесмент И. Газовая экстракция сапропелитов при 350 °С. Действие спиртов // Изв. АН ЭССР. Хим. 1987. Т. 36, № 1. С. 24—35.
6. Салусте С., Клесмент И., Кягу К. Исследование горючих сланцев Сысольского месторождения Коми АССР. 3. Групповой состав смолы полукочкования // Горючие сланцы. 1985. Т. 2, № 4. С. 329—339.
7. Stahl E., Schilz W. Chem. Ing. Tech. 1976. 48.773.
8. Jenkins R. G., Morgan M. E. Pyrolysis of a lignite in an entrained flow reactor. 3. Pyrolysis in reactive atmospheres of air, carbon dioxide and wet nitrogen // Fuel. 1986. Т. 65. P. 769—771.
9. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. — Л., 1982.
10. Extraction with supercritical gases / Ed. by G. M. Schneider, E., Stahl, G. Wilke. — Weinheim, 1980.
11. Берлин А. Я. Техника лабораторной работы в органической химии. — М., 1973.
12. Луйк Х., Клесмент И. Ожижение органического вещества горючих сланцев двух месторождений при температуре 350 °С в перегретых растворителях // Горючие сланцы. 1986. Т. 3, № 3. С. 319—327.
13. Ellis C. Hydrogenation of Organic Substances. — London, 1931.
14. Urov K. Thermal decomposition of kerogens. Mechanism and analytical application // J. Anal. Appl. Pyrol. 1980. V. 1, N 4. P. 323—338.
15. Фридман Г. Е., Переслени И. Н. Термическое разложение горючих сланцев в присутствии воды под давлением // Тр. ИГИ. 1962. Т. 17. С. 60—75.
16. Deshpande G. V., Holder G. D., Bishop A. A. et al. Extraction of coal using supercritical water // Fuel. 1984. V. 63, N 7. P. 956—960.
17. Houser T. J., Tiffany D. M., Zhuangjie Li et al. Reactivity of some organic compounds with supercritical water // Ibid. 1986. V. 65, N 6. P. 827—832.
18. Kershaw J. R., Overbeek J. M., Bagnell L. J. Supercritical gas extraction of Victorian brown coals. The effect of coal properties // Ibid. 1985. V. 64. P. 1070—1074.
19. Towne S. R., Shah J. T., Holder G. D. et al. Liquefaction of coal using supercritical fluid mixtures // Ibid. N 7. P. 883—889.
20. Chung K. E., Goldberg I. B. Relation of the chemical structure of coal to its hydrolysis // Ibid. 1984. V. 63, N 4. P. 482—487.
21. Ouchi K., Suzuki K., Katoh T., Itoh H. Correlation of reactivity to hydrogenation and chemical structure of lignites // Ibid. 1985. V. 64, N 4. P. 482—487.
22. Сидорович Я. И. К вопросу о взаимодействии керогена и минерального вещества горючих сланцев // Горючие сланцы. 1984. Т. 1, № 2. С. 171—174.
23. Высоцкая В., Уров К. Влияние карбонатов на выход и состав продуктов полукочкования кукуерита на примере модельных смесей // Там же. 1986. Т. 3, № 3. С. 313—318.
24. Moschopedis S. E., Speight J. G. Thermal decomposition of asphaltenes // Fuel. 1978. V. 57, N 7. P. 431.
25. Sawatzky H., Montgomery D. S. The reduction of asphaltenes // Ibid. 1964. V. 43, N 6. P. 453.
26. Ефстафьев С. Н., Тугурина В. В. Асфальтены термического растворения сапропелитов // Горючие сланцы. 1986. Т. 3, № 4. С. 412—418.
27. Derbyshire F. J., Odoerfer G. A., Whitehurst D. D. Coal liquefaction in nitrogen compounds // Fuel. 1984. V. 63, N 1. P. 56—60.
28. Bray E. E., Evans E. D. Distribution of *n*-paraffines as a clue to recognition of source beds // Geochim. Cosmochim. Acta. 1961. V. 22, N 1. P. 2—9.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР
г. Таллинн

Представил А. Я. Аарна
Поступила в редакцию
6.06.1988

INVESTIGATION OF OIL SHALES
FROM THE DZHAM REGION OF UZBEKISTAN1. LIQUEFACTION IN THE PRESENCE
OF CHEMICALLY ACTIVE SUBSTANCES

In order to obtain liquid product (extract) in higher yield and investigate the influence of NH_3 and CO_2 on kerogen, the oil shale from the Dzham deposit in Uzbekistan was liquefied in a 22 cm³ rocking autoclave in the presence of the following reagents: $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, HCOONa , CO_2 and their mixtures with water.

High extract yields (up to 55 % on kerogen) were obtained by liquefaction with HCOONa or CO_2 , while water conversion and liquefaction in benzene afforded low extract yields — 17 and 27 %, respectively. The efficiency of liquefaction depends strongly on the thermal destruction conditions and increases with increasing degree of decomposition of the donor used.

The maximum degree of decomposition of formiate and $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ is achieved without water additions, as the process is initiated by the water formed from the decomposition of kerogen itself. Urea is decomposable only in the presence of an additional amount of water. By liquefaction with the ammonia obtained from nitrogen-containing compounds, incorporation of nitrogen into both the solid and liquid conversion products has been established.

As the Dzham shale kerogen is rich in heteroelements, high-polar heteroatomic compounds dominate in the group composition of extracts. The latter contain straight-chain *n*-alkanes C_5 — C_{33} and isoprenoids $i\text{C}_{15}$ — $i\text{C}_{20}$, with the «odd» alkanes prevailing. Among isoprenoids, $i\text{C}_{19}$ and $i\text{C}_{20}$ are most abundant. Aromatic hydrocarbons are represented by 1—2 cycle ones, long side alkyl chains being present in monoaromatic hydrocarbons. Among neutral oxygen compounds, two homologous series, viz. 2-alkanones and dialkylketones with the carbonyl group near the middle of the chain, are present. The asphalthenes and acids content of extracts is low.

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