

Х. Э. ЛУЙК, И. Р. КЛЕСМЕНТ

ОЖИЖЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ ДВУХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ 350°C В ПЕРЕГРЕТЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

В работе [1] по ожижению концентрата кукурсита в автоклаве было установлено синергичное действие бинарных растворителей: низкокипящие углеводороды в смеси с водой ожижают большие количества органического вещества (ОВ), чем взятые отдельно. При экстрагировании смесью бензол—вода 1 : 1 (температура 350°C, время обработки 4 ч) выход смолы составил 74,1%, а в тех же условиях, но при раздельном использовании бензола и воды — 45,7 и 48,4% соответственно.

Таблица 1

Характеристика горючих сланцев месторождений Сысольское и Красава, %

Показатель	Сланец месторождения		Кукерсит
	Сысольское	Красава	
Содержание ОВ:			
исходный сланец	24,3	45,9	35,0
концентрат	76,0	81,6	92,4
Выход смолы полу- коксования на ОВ	29,0	35,0	65,0
Состав ОВ:			
С	63,6	66,9	77,7
Н	7,2	8,4	9,4
N	1,7	1,6	0,6
O	21,0	19,9	9,8
S	6,5	3,2	1,8
H/C	1,36	1,51	1,45
Сера пиритная	2,0 [5]	0,8 [6]	—

Известно, что при ожижении твердых топлив одним из ведущих факторов, определяющих выход и состав продуктов, образующихся как в среде перегретых чистых растворителей [2] и их смесей [3], так и в присутствии доноров водорода [4], является химическая структура ОВ данного топлива, а также его минеральная часть. Поэтому в настоящей работе проводили ожижение сланцев месторождений Сысольское и Красава, различающихся по содержанию и составу ОВ и минеральных составляющих (табл. 1). Характерной особенностью обоих сланцев, по сравнению с кукурситом (см. табл. 1), является большое количество гетероэлементов в их ОВ. Сланцenaкопленые месторождения Сысольское проходило в восстановительной (сероводородной) среде, по отношению к ОВ этот процесс являлся сильной окислительной реакцией, в результате которой ОВ обогащалось кислородом и изменяло свой состав [5]. Генетический тип ОВ болгарских горючих сланцев месторождения Красава — гумусово-сапропелевый [7].

Цель работы — исследование влияния на выход смолы факторов, изученных при ожигении кукурсита. Одни из них связаны с природой растворителя, другие — с условиями проведения процесса. Термическая деструкция с применением растворителей разных по строению керогенов в одинаковых условиях позволяет раскрыть их общие и индивидуальные особенности. Большинство опытов проводилось при температуре 350°C, так как эта температура предшествует активному разложению ОВ, отчего влияние разных факторов наиболее заметно. Горючие сланцы — многозольное топливо, их неорганическая часть может иметь физическое (адсорбционное) и химическое (каталитическое) влияние на выход и состав продуктов разложения как при полукоксовании [8, 9], так и при ожигении [10]. Для того, чтобы выявить это влияние на ожигение ОВ, далее исследовали и обогащенные концентраты, и исходные сланцы (см. табл. 1). В опытах по изучению влияния температуры и времени, а также соотношения сланец/растворитель и вода/бензол на выход продуктов ожигения использовали только концентрат.

Таблица 2

Выходы смолы и газа в процессе ожигения в среде разных растворителей и их водных смесей 1 : 1, %

Условия опыта: температура 350°C, время обработки 4 ч, соотношение сланец/растворитель 1 : 3

Растворитель*	Сланец**	Исходный сланец				Обогащенный сланец			
		Чистый раст-воритель		Растворитель + вода		Чистый раст-воритель		Растворитель + вода	
		Смола	Газ	Смола	Газ	Смола	Газ	Смола	Газ
Вода (6)	С	20,4	3,8	—	—	14,9	2,7	—	—
	К	8,1	3,8	—	—	16,2	1,1	—	—
Гексан (1)	С	34,1	1,3	28,7	3,0	25,5	4,0	28,2	6,7
	К	25,0	0,5	29,2	2,8	32,9	3,1	22,2	2,7
Циклогексан (2)	С	37,9	1,7	36,3	3,0	26,4	3,7	23,8	4,5
	К	30,4	0,6	29,6	2,5	38,4	2,8	30,6	2,4
Бензол (4)	С	36,7	1,5	32,4	2,7	28,9	2,7	26,2	4,4
	К	33,8	0,7	25,6	2,7	38,2	1,6	41,3	2,1
Толуол (3)	С	41,3	1,8	36,8	3,1	30,2	2,4	24,7	4,4
	К	35,5	0,8	25,2	2,4	35,7	2,0	35,2	2,8
Метанол (5)	С	55,7	41,8	35,9	4,5	15,0	91,7	17,8	50,9
	К	37,7	6,8	37,4	2,8	30,5	133,5	30,8	40,6
Этанол	С	73,1	39,7	56,1	8,0	38,6	129,5	35,0	70,0
	К	53,5	10,8	73,0	6,9	42,5	101,3	44,1	45,9
Изопропанол	С	74,8	89,0	30,3	58,3	56,1	115,1	41,6	61,3
	К	43,3	24,3	42,8	15,9	48,6	97,5	65,5	52,2

* Цифры в скобках указывают порядок растворителей по мере повышения их растворяющей способности относительно концентрата кукурсита.

** Здесь и в табл. 3: С — Сысольское месторождение, К — месторождение Красава.

Опыты проводили во вращающихся автоклавах (рабочий объем 20 мл). Получали жидкий (смола), твердый и газообразный продукты. Смолу вымывали из автоклава бензолом и отделяли от твердого остатка фильтрованием (стеклянные фильтры № 40). Выход газа определяли взвешиванием автоклава до и после открывания. В большинстве опытов количество сланца было 2 г, растворителя — 6 г.

Установлено, что самые большие количества ОВ можно превратить в смолу, применяя спирты, являющиеся в условиях опыта донорами водорода (табл. 2). В результате дегидрирования спирта в карбонильное соединение освобождается водород, который, присоединяясь к ОВ сланца, облегчает его ожигение. Возможно, что передача водорода

от спирта к топливу происходит непосредственно, без образования газообразного водорода, так как было доказано, что спирты (метанол, этанол) в условиях опыта без сланца стабильны (степень превращения в газ не превышает 0,4%). Известно, что вторичные спирты дегидрируются легче нормальных [11]. В нашей работе самое большое количество ОВ экстрагировалось изопропанолом. В ходе растворения часть спирта разлагалась, концентрация его уменьшалась, но поступающая в сверхкритическую фазу смола (продукт ожигения) действовала дальше как растворитель. Благоприятное воздействие на процесс оказывало давление образующихся газов.

Механизм ожигения керогена в углеводородных растворителях проще. Он включает в себя термическую деструкцию керогена с одновременным растворением продуктов в перегретом растворителе. Используемые углеводороды остаются в условиях опыта стабильными и химически инертными, при перегонке растворитель отделяется от экстракта в исходном количестве. Алифатические и ароматические углеводороды ожигают примерно одинаковые количества ОВ, газ образуется также в примерно одинаковых количествах (см. табл. 2). В данных условиях химическое действие растворителя (спирта), его способность генерировать реакционноспособные радикалы (следует учитывать также реакции алкилирования керогена спиртами) несомненно больше влияют на повышение выхода смолы, чем структурные особенности стабильных растворителей. Вода как среда ожигения является промежуточной между спиртами и углеводородами по редокс-свойствам и относительной стабильности, ее активность зависит от типа керогена. Прибавление воды к углеводородным растворителям во всех случаях сопровождается значительным повышением количества газовых продуктов. Расположение углеводородных растворителей по растворяющей способности по отношению к концентратам обоих сланцев мало отличается от ряда, полученного для кукурсита [1]. Однако растворители, способные вступить в реакцию с макромолекулой керогена, имеют кардинальные различия: вода и метанол — самые лучшие растворители для кукурсита — для сланцев месторождений Сысольское и Красава малоэффективны.

В результате водной конверсии получены самые низкие выходы смолы, причем из обогащенного сланца месторождения Красава, по сравнению с исходным, в два раза больше, а из обогащенного сланца месторождения Сысольское наоборот — значительно меньше. Вода и в смеси с растворителем приносит заметные различия как в процесс ожигения концентрата с исходным сланцем, так и в процесс с использованием чистых растворителей. Выход смолы в одинаковых условиях опыта (единственное отличие — разное количество ОВ при равной массе сланца) из необогащенного сланца месторождения Сысольское со всеми индивидуальными растворителями и их водными растворами был всегда выше, а выход газа — меньше, чем из концентрата. Для сланца месторождения Красава особых закономерностей не наблюдается. Интересно отметить, что при ожигении обоих исходных сланцев с бинарными растворителями вода—спирт вода препятствует разложению спирта.

Как уже отмечалось, использование бинарной смеси в качестве растворителя существенно повышает выход смолы из кукурсита. Предполагается, что бензол лучше растворяется в воде, по сравнению с другими использованными углеводородами. Метанол, этанол и изопропанол смешиваются с водой во всех соотношениях. При ожигении бинарными системами метанол—вода и этанол—вода (соотношение 1 : 1) выходы смолы из концентратов почти равны выходам, полученным при ожигении метанолом и этанолом по отдельности. Прибавление воды к изопропанолу в опытах с концентратом сланца месторож-

дения Красава существенно повышает выход смолы, зато в опытах с концентратом сланца месторождения Сысольское уменьшает его примерно в таком же порядке (см. табл. 2). Зависимость выхода смолы из концентратов сланца при разных концентрациях в бинарной системе бензол—вода с общей массой 6 г представлена на рис. 1. Максимальный выход смолы при температуре 330—360°C достигается, если содержание воды в смеси составляет 20—25% (в случае кукурсита — 50% [1]). Таким образом, синергичное действие бинарных растворителей в зависимости от структуры керогена проявляется при разных концентрациях соответствующих двух компонентов. Мы полагаем, что причиной является реакционноспособность данного керогена с водой. Кукурсит ожигается в воде хорошо (48,4% от ОВ), зато концентраты сланцев месторождений Сысольское и Красава при тех же условиях ожигаются всего лишь на 14,9 и 16,2%.

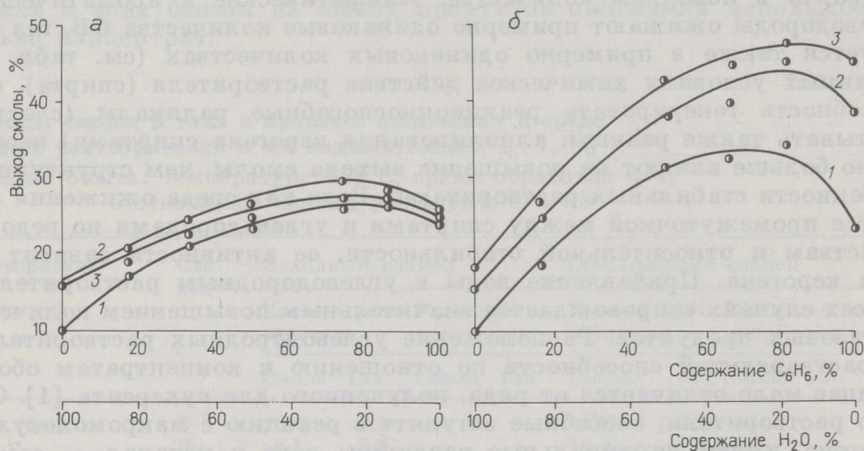


Рис. 1
Зависимость выхода смолы из концентратов сланцев месторождений Сысольское (а) и Красава (б) от соотношения бензола и воды в бинарной смеси при температурах 330 (1), 350 (2) и 360°C (3)

Причина низких, по сравнению с кукурситом, выходов смолы кроется в основном в органической, а возможно и минеральной части обоих сланцев, ОВ которых богато гетероэлементами, в частности кислородом. Оба сланца при генезисе проходили определенную окислительную стадию в водной среде: гумусовое вещество сланца месторождения Красава в торфяной стадии, сланец месторождения Сысольское — при сульфатредукции. Химическое действие воды на ОВ является редокс-реакцией, одновременно с восстановлением протекают также окислительные реакции. Так как ОВ обоих сланцев стало уже нечувствительным к окислению, из воды не образуется водород, способствующий протеканию реакции ожигания. На первых стадиях термической деструкции окисленных каустобиолитов происходит обильное отщепление воды и углекислого газа, противодействующее реакциям водной конверсии.

Наибольшие выходы смолы (73—75%) получены из небогатенного сланца месторождения Сысольское в среде хороших доноров водорода — этанола и изопропанола (см. табл. 2). В присутствии же воды, а также в среде углеводородных растворителей выходы меньше, чем из сланца месторождения Красава. Эти отличия, вероятно, обусловлены высоким содержанием серы в органической и минеральной части сысольского сланца.

Известно [12], что сероводород — активный катализатор гидрирования и передатчик водорода. Обильное образование сероводорода и его благоприятное действие возможны только в том случае, если присутствует внешний донор водорода, в настоящей работе — спирт. Пирит, содержащийся в сланце месторождения Сысольское в большом количестве, также является катализатором гидрогенизации и ожижения [13]. В сущности, здесь активен моносulfид железа, который образуется из пирита при температурах, превышающих 400°C . В сильной восстановительной среде тоже следует ожидать превращения пирита в моносulfид и сероводород при более низких температурах. Так как пирит при обогащении частично удаляется, ослабевает его действие в обогащенном сланце, и выход смолы уменьшается (см. табл. 2). Вероятно, перегретая вода препятствует разложению пирита, хотя данные по этой реакции отсутствуют.

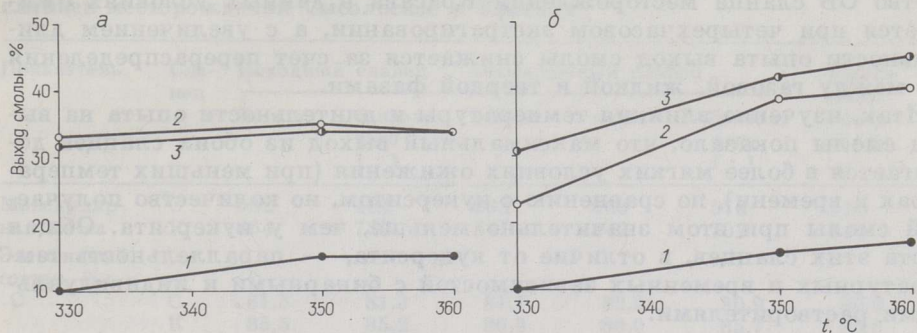


Рис. 2

Зависимость выхода смолы из концентратов сланцев месторождений Сысольское (а) и Красава (б) от температуры процесса при экстрагировании (4 ч) в воде (1), бензоле (2) и их смеси (3)

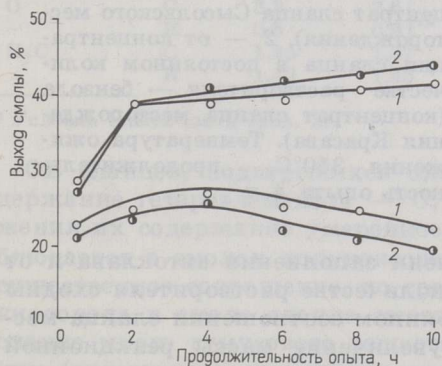


Рис. 3

Зависимость выхода смолы из концентратов сланцев месторождений Сысольское (нижняя пара кривых) и Красава (верхняя пара кривых) при температуре 350°C от продолжительности ожижения: 1 — в бензоле, 2 — в смеси бензол—вода 1 : 1

Выход смолы можно менять варьированием либо температуры, либо длительности экстрагирования. Ожижение концентрата кукурсита показало, что процесс резко ускоряется при температуре $350\text{—}355^{\circ}\text{C}$ в среде чистой воды и чистого бензола, а в среде их бинарной смеси выход смолы увеличивается пропорционально при повышении температуры от 330 до 355°C . С увеличением времени ожижения выход смолы из кукурсита возрастает линейно и спустя 8 ч достигает максимума (при температуре 340°C). Кривые зависимости выхода смолы от температуры и времени ожижения в соответствующих растворителях для концентратов сланцев месторождений Сысольское и Красава похожи, но существенно отличаются от кривых, полученных для кукурсита (рисунки 2, 3). Зависимость выхода смолы от температуры для этих концентратов в пределе $330\text{—}350^{\circ}\text{C}$ линейная (см. рис. 2),

далее — почти постоянная. Очевидно, область резкого повышения выхода смолы находится ниже 330°C , а к исследованному температурному интервалу принадлежит лишь конец этой кривой. Ожижение максимального при данных условиях количества ОБ из сланца месторождения Сысольское происходит при более низкой температуре по сравнению со сланцем месторождения Красава. Интересно, что соответствующие максимальные величины для разных растворителей достигаются при одинаковых температурах.

Зависимость выхода смолы от длительности экстрагирования для концентратов обоих сланцев представлена на рис. 3. Графики сильно отличаются от графиков для кукурсита. В сланце месторождения Сысольское основное количество смолы получается при двухчасовом экстрагировании, далее происходит незначительный прирост смолы за счет «медленнее реагирующего материала». Максимальное количество ОБ сланца месторождения Красава в данных условиях ожижается при четырехчасовом экстрагировании, а с увеличением длительности опыта выход смолы снижается за счет перераспределения ОБ между газовой, жидкой и твердой фазами.

Итак, изучение влияния температуры и длительности опыта на выход смолы показало, что максимальный выход из обоих сланцев достигается в более мягких условиях ожижения (при меньших температурах и времени), по сравнению с кукурситом, но количество получаемой смолы при этом значительно меньше, чем у кукурсита. Общая черта этих сланцев, в отличие от кукурсита, — параллельность температурных и временных зависимостей с бинарными и индивидуальными растворителями.

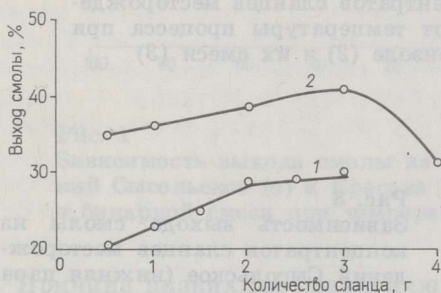


Рис. 4
Зависимость выхода смолы: 1 — от степени заполнения автоклава при постоянном соотношении сланец—бензол 1 : 3 (концентрат сланца Сысольского месторождения), 2 — от концентрации сланца в постоянном количестве растворителя — бензола (концентрат сланца месторождения Красава). Температура ожижения 350°C , продолжительность опыта 4 ч

Зависимости выхода смолы от степени заполнения автоклава и от концентрации сланца в константном количестве растворителя сходны для обоих сланцев (рис. 4). При постоянном соотношении сланца месторождения Сысольское и бензола увеличение массы реакционной смеси от 2 до 8 г сопровождается пропорциональным увеличением выхода смолы, дальнейшее повышение степени заполнения эффекта не дает: выход смолы остается неизменным. Здесь повышение выхода смолы с увеличением загрузки автоклава обусловлено повышением давления в автоклаве, которое благоприятно влияет на процесс ожижения.

Зависимость выхода смолы от концентрации сланца месторождения Красава в 6 г бензола с одновременным варьированием заполнения автоклава представлена на рис. 4. Постепенное увеличение содержания сланца до 50% от массы растворителя сопровождается небольшим повышением выхода смолы. Дальнейшее увеличение концентрации приводит к снижению выхода смолы.

Наконец, для дополнительного исследования роли минеральной части в процессе ожижения проводили опыты с равными количествами

ОВ в бензоле: в автоклав загружали 0,5—2 г концентрата или, соответственно 2,0—3,6 г исходного сланца. У сланца месторождения Красава выходы смолы были примерно одинаковыми и независимо от обогащения или количества загрузки составляли 33,8—38,2%. Выход смолы из исходного сланца месторождения Сысольское составлял 40,2—42,2%, а из концентрата — только 18,4—26,8%. Данные для сланца месторождения Красава согласуются с представленными на рис. 4 и показывают, что минеральная часть этого сланца существенно не влияет на выход смолы. Аналогичные данные для второго сланца совместно с данными, представленными в табл. 2, показывают, что минеральная его часть намного активнее участвует в процессе ожигения.

Таблица 3

Характеристика смол ожигения исходных и обогащенных сланцев месторождений Сысольское и Красава*

Показатель	Сланец	Исходный сланец		Обогащенный сланец			Смола полукоксования
		бензол	бензол/ вода 1 : 1	бензол	вода	бензол/ вода 1 : 1	
Молекулярная масса	С	502	484	603	663	576	320
	К	664	739	647	442	702	340
Элементарный состав, %:							
	С						
	С	81,5	81,3	81,7	82,9	80,9	80,0
	К	85,5	85,2	86,3	86,0	85,7	85,8
	С	9,2	9,3	8,9	8,8	8,8	9,0
	К	10,1	10,3	10,6	10,8	9,9	10,7
	С	1,5	1,5	1,2	1,0	1,2	1,1
	К	2,4	2,6	1,5	1,1	1,7	1,8
	С	4,5	5,3	8,2	7,3	9,1	1,8
	К	1,8	1,7				
	С	3,3	2,6	1,6	2,1	2,7	5,1
	К	0,6	0,9				
	С	1,35	1,37	1,31	1,27	1,31	1,35
	К	1,42	1,45	1,47	1,51	1,39	1,50

* Условия опыта см. в табл. 2.

ОВ сланцев, подвергшихся ожигению, характеризует высокое содержание гетероэлементов — O, S и N (см. табл. 1). В смолах ожигения их содержание умеренное (табл. 3), такое же, какое часто наблюдается в смолах полукоксования. Особого внимания заслуживает существенное сокращение, по сравнению с исходным ОВ, содержания кислорода в смоле сланца месторождения Красава. Так как в этом сланце много гумусового вещества, уже на первых стадиях деструкции (ожигения) происходит отщепление кислорода в виде воды и углекислого газа. В смоле относительно много водорода, это объясняется наличием в структуре исходного ОВ большого количества длинных углеводородных цепей терригенного происхождения, что согласуется с присутствием в нем также гумусового материала [6]. Зависимости величины молекулярной массы смолы от условий ожигения не наблюдается. Количественная характеристика ИК-спектров смол ожигения в среде бензола, воды и их смесей по методике [14] показывает, что в смолах обоих сланцев много карбонильных групп, гидроксильные имеют подчиненное значение.

Следует отметить, что при ожигении подобных кукурситу керогенов с умеренным содержанием гетероэлементов достигаются более высокие выходы смолы, при этом доля гетероэлементов в смоле, по сравнению с исходным ОВ, довольно высока.

Самые высокие выходы смолы (65—75%) получаются при ожигении в среде этанола и изопропанола, а метанол оказывается малореакционноспособным. При ожигении в подобных условиях концентрата кукуерсита (см. табл. 2) в среде этанола и изопропанола, а также в смеси их с водой выходы смолы составляют 94—99% от ОВ. Такие выходы возможны только в том случае, если часть растворителя переходит в состав смолы. Вопрос алкилирования и алкоксилирования ОВ в процессе ожигения требует дальнейшего изучения.

Результаты настоящей работы показали, что минеральная часть сланца играет важную роль в процессе ожигения. При наличии внешнего источника водорода (спирты), пирит и продукты его превращения (сероводород, моносльфид железа) — активные катализаторы ожигения. Доля сероводорода, образующегося при деструкции ОВ, пока неизвестна и требует дальнейшего исследования. Отметим, что наиболее высокие выходы смолы (74%) из другого высокосернистого сланца — сланца Чаганского месторождения [15] — достигнуты при его низкотемпературном (300°C) ожигении и подаче газообразного водорода. Это доказывает значимость восстановленных сернистых соединений в процессе ожигения.

Ожиженные сланцы сходны высоким содержанием гетероэлементов в их ОВ, но различаются генетическим происхождением, а также минеральной частью. Поэтому получение наибольшего выхода смолы ожигения, в два раза превышающего выход смолы при полукоксовании, требует своей методики для каждого сланца. Более подробную информацию о процессах в автоклаве с лабильными реагентами (спирты, вода, водные растворы) дает количественный и качественный анализ газов и самого отгоняемого растворителя.

Выводы

1. ОВ сланцев месторождений Сысольское и Красава богато гетероэлементами (29—33%), выход смолы полукоксования не превышает 29—35%, при ожигении в среде этанола и изопропанола ее выход удваивается.
2. При ожигении в среде доноров водорода пирит и продукты его восстановительной деструкции являются катализаторами, поэтому из необогащенного высокосернистого сланца месторождения Сысольское смолы получается гораздо больше, чем из его концентрата.
3. Эффективность синергичного действия воды и бензола зависит от состава органического и минерального вещества сланца. Прибавление воды к спирту при ожигении высокосернистого сланца приводит к уменьшению выхода смолы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Луйк Х., Клесмент И. Ожигение концентрата кукуерсита при 330—370°C в перегретых растворителях. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1985, 34, № 4, с. 253—263.
2. Kershaw J. R., Overbeck J. M., Bagnell L. J. Supercritical gas extraction of Victorian brown coals. The effect of coal properties. — Fuel, 1985, 64, N 8, p. 1070—1074.
3. Towne S. E., Shah Y. T., Holder G. D., Deshpande G. V., Cronauer D. C. Liquefaction of coal using supercritical fluid mixtures. — Ibid., 64, N 7, p. 883—889.
4. Chung K. E., Goldberg I. B. Relation of the chemical structure of coal to its hydrolysis. — Ibid., 1984, 63, N 4, p. 484—487.

5. Бондарь Е. Б. Исследование горючих сланцев Сысольского месторождения Коми АССР. 1. Общая характеристика сланцев. — Горючие сланцы, 1985, 2, № 3, с. 246—253.
6. Ангелова Г., Тоцев Д., Минкова В. Природа и состав органической массы битуминозных пород некоторых месторождений Болгарии. — Нефтенa и въглищна геология, 1977, 7, с. 53—60.
7. Горючие сланцы Болгарии. — София, 1983.
8. Urov K. Thermal decomposition of kerogens. Mechanism and analytical application. — J. Anal. Appl. Pyrol., 1980, N 1, p. 323—338.
9. Высоцкая В. В., Уров К. Э. Роль минеральной части диктионемового сланца ЭССР в формировании продуктов термического разложения керогена: Тез. докл. Всесоюз. совещ. «Геохимия горючих сланцев». — Таллин, 1983, с. 53—54.
10. Mathur V. K., Fakoukakis E. P., Ruether J. A. Coal liquefaction using ore catalysts. — Fuel, 1984, 63, N 12, p. 1700—1705.
11. Тегай Ф., Меньшов В. И., Рыжков Е. М., Кирилец В. М., Корниец Е. Д. Ожижение гидролизного лигнина методом суперкритического растворения в низших алифатических спиртах. — Химия тв. топлива, 1984, № 5, с. 91—96.
12. Hirschon A. S., Laine R. M. Chemistry of hydrogen sulphide under coal liquefaction studies. 2. Synergistic effects of H₂S and mixed system tetralin and tetrahydroquinoline at liquefaction of a moderately reactive coal. — Fuel, 1985, 64, N 7, p. 911—915.
13. Baldwin R. M., Vinciguerra S. Coal liquefaction catalysis. Iron pyrite and hydrogen sulphide. — Fuel, 1983, 62, N 5, p. 498—501.
14. Ларина Н. К., Скрипченко Г. Б., Абовян А. О. Характеристика дистиллятных фракций гидрогенизата Ирша-Бородинского угля по данным ИК-спектроскопии. — В кн.: Переработка угля в жидкое и газообразное топливо. М., 1982, с. 23—31.
15. Клесмент И., Наппа Л., Побуль Л., Салусте С. Состав битумоида и продуктов термической деструкции органического вещества горючего сланца Чаганского месторождения. — Горючие сланцы, 1984, 1, № 2, с. 147—154.

Представил К. Э. Уров

Поступила в редакцию
11. 02. 1986

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР
г. Таллин

H. E. LUIK, I. R. KLESMENT

LIQUEFACTION OF ORGANIC MATTER OF OIL SHALES AT 350°C IN SUPERCRITICAL SOLVENTS

The organic matter (OM) of Sysola (Komi ASSR) and Krasava (Bulgaria) oil shales is rich in heteroelements, O+S+N constituting 29—33%. On liquefaction, *n*-hexane, benzene and other hydrocarbons as well as low boiling alcohols and their mixtures with water were used in supercritical conditions. The semicooking oil yield did not exceed 29—35%. Its highest yields (65—75%) were obtained in hydrogen-donor medium — ethanol and isopropanol, while methanol turned out to be of low reactivity. In alcohol medium, pyrite and its reductive destruction products served as catalysts of hydrogenation, therefore raw nonenriched high-sulfur Sysola oil shale afforded oil in higher yield than its concentrate. As OM of both shales appears to be oxidized, water has a low effect upon liquefaction. The effectiveness of the simultaneous synergistic action of water and ethanol depends on the mineral and organic composition of shales. The addition of water to ethanol on liquefaction of high-sulfur shale results in a decrease in oil yield.

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