

<https://doi.org/10.3176/chem.1982.1.03>

УДК 662.67

*Лиа НАППА, И. КЛЕСМЕНТ, Н. ВИНК, К. КАЙЛАС*

## НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ В ПРИСУТСТВИИ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

### 1. Кукерситовые сланцы

Активное разложение твердых топлив начинается при температуре, превышающей 350 °С, поэтому в промышленных установках полукоксования процессы деструкции проходят при температуре 400—600°. Разложение фоссилизированного органического вещества (ОВ) происходит также и при более низкой температуре. Большинство литологов предполагает, что нефтеобразование, представляющее собой катагенетическое преобразование ОВ седиментов (преимущественно сапропелитового типа) протекает при температуре 55—190°, причем процесс деструкции длится многие тысячи или миллионы лет. Процесс разложения ОВ в температурном интервале 200—350° мало изучен, так как в природе подобные процессы не протекают, а в промышленных установках они не представляют интереса из-за своей большой продолжительности. В последнее время исследование деструкции топлив в упомянутом интервале представляет большой интерес в связи с подземной переработкой топлив. Разложение топлива на месте его залегания на первых стадиях процесса проходит медленно, при низкой температуре.

Целью настоящей работы было исследовать термическое разложение ОВ сланцев при температуре 250—300° в присутствии растворителей (бензол и вода), находящихся при высоком давлении в жидкой фазе или в суперкритических условиях. Такая работа представляет данные о механизме деструкции в указанных условиях, а также моделирует процесс переработки глубоких залежей горючих сланцев в условиях применения теплоносителей. При такой работе следует учитывать два фактора — влияние температуры и действие растворителя.

В пятидесятых годах низкотемпературное разложение сланца-кукерсита исследовалось в нескольких работах [1—4]. Было установлено [1, 2], что в условиях длительного нагревания (до 30 дней) уже при 300—350° ОВ почти целиком превращается в жидкие продукты (в основном в термобитум), но образуется также и низкокипящая смола. При более низкой температуре (200—275°) степень разложения ОВ невысока [3]. Отмечается, что фенолы появляются в смоле уже при низкой температуре. Нагрев топлива (уголь, торф) под давлением паров растворителя в прошлом использовали довольно часто для выделения битумоида В [5]. Опыты проводились в автоклаве, в большинстве случаев температура не превышала 250°. Ясно, что наличие углеводородного растворителя облегчает деполимеризацию высокомолекулярного ОВ топлива, но химическое взаимодействие между растворителем и ОВ топлива пока неизучено. В настоящее время известно [6], что растворители при их критической температуре и давлениях оказывают самое

сильное деполимеризующее действие на топливо. Очевидно, этому способствует растворимость высокомолекулярных веществ в суперкритических фазах [7]. Экстракцию суперкритическими растворителями при температуре выше  $350^{\circ}$  в настоящее время используют довольно часто для превращения твердых топлив в растворимые вещества [8-10]. Настоящая работа служит продолжением предыдущих [12, 13], где использовались температуры, превышающие  $350^{\circ}$ .

**Исходное сырье и условия эксперимента.** В опытах использовали концентрат кукурсита с 93%-ным содержанием органического вещества. Элементный состав концентрации, вес. %: С 79,0; Н 9,7; N 0,3; S 1,8; Cl 0,2; O 0,9. Низкотемпературная деструкция проводилась в качающемся автоклаве. Количество загружаемого кукурсита во всех опытах было 108 г.

В автоклаве были проведены следующие опыты:

1. Конверсия водой
  - а) при  $250^{\circ}$  в течение 100 ч;
  - б) при  $300^{\circ}$  в течение 24 ч;
  - в) остаток опыта 1 повторно при  $300^{\circ}$  в течение 24 ч.
2. Конверсия 5%-ным раствором щелочи
  - а) при  $250^{\circ}$  в течение 100 ч;
  - б) при  $300^{\circ}$  в течение 24 ч;
  - в) остаток опыта 1 повторно при  $300^{\circ}$  в течение 24 ч.
3. Термическое растворение в бензоле
  - а) при  $250^{\circ}$  в течение 100 ч;
  - б) при  $300^{\circ}$  в течение 24 ч;
  - в) остаток опыта 1 повторно при  $300^{\circ}$  в течение 24 ч.

После охлаждения жидкий продукт отделяли от твердого остатка фильтрованием. Полученные смолы разделялись на группы соединений методом препаративной тонкослойной хроматографии на силикагеле марки L 40/100 мкм, элюент — *n*-гексан [14]. Суммарные смолы и их группы анализировались газохроматографически на «Хром-4» с пламенно-ионизационным детектором, в качестве газа носителя служил аргон. Для смол определили показатель преломления, удельный и молекулярный веса, а также элементный состав. ИК-спектры снимались на спектрофотометре UR-10 в таблетках из KBr.

### Экспериментальные данные

По данным табл. 1 видно, что при  $250^{\circ}$  (100 ч) в средах применявшихся растворителей выходы смолы были низкими (5—10% от керогена). Повышение температуры до  $300^{\circ}$  (24 ч) особенно резко увеличивает выход смолы в бензольной среде. Такой высокий выход смолы (85%) при деструкции горючих сланцев ранее не наблюдался. Выход смолы в водной среде ниже (28—35%), при этом наличие щелочи влияния не оказывает. Мы не в состоянии объяснить, какие химические или физические свойства обуславливают это различие, но подтверждается мнение [11], что растворители при их критической и более высокой температуре (у бензола  $T_{\text{крит}} 289^{\circ}$ ) оказывают самое сильное разрушающее действие на кероген. Против ожиданий, суммарный выход смолы в двухступенчатой переработке ( $250^{\circ}$ , а затем  $300^{\circ}$ ) был ниже чем в одноступенчатой при  $300^{\circ}$ . Отсюда можно сделать весьма важный вывод: в ходе процесса происходит уплотнение первично образованных продуктов с появлением нерастворимого остатка. Интересно, что уже на первых стадиях разложения при  $250^{\circ}$  образуются соединения с совсем низкой молекулярной массой (хотя более высокой чем у смолы полу-

## Выходы и характеристика продуктов низкотемпературной деструкции кукурбита

Показатели	Конверсия водой			Конверсия раствором щелочи			Термическое растворение			Полу- кокс- вание
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	
	Рабочее давление МПа	5,9	10,8	10,8	5,9	10,8	10,8	3,9	5,9	
Остаточное давление МПа	0,11	0,17	0,10	0,11	0,12	0,05	0,08	0,17	0,11	
Выходы, вес. % от керогена:										
смола	7	35	23	10	28	22	5	85	79	66
твердый остаток	86	62	72	84	65	68	91	5	18	16
вода, газ и потери	7	3	5	6	7	10	4	10	3	18
Характеристика смолы:										
плотность	0,963	0,999	0,998	н. о.	0,978	0,990	н. о.	н. о.	н. о.	0,960
показатель преломления	1,510	1,534	1,520	1,497	1,517	1,520	н. о.	н. о.	н. о.	1,537
молекулярная масса	340	600	580	340	500	580	430	770	1080	270
Элементный состав смолы, вес. %:										
углерод	79,8	78,3	77,7	79,5	80,8	84,1	81,3	84,3	84,0	82,9
водород	10,6	9,4	9,6	11,1	10,8	10,9	9,9	9,1	9,4	10,2
гетероатомы	9,6	12,3	12,7	9,4	8,4	5,0	8,8	6,6	5,6	6,9
Групповой состав, вес. %:										
неароматические углеводороды	13	11	12	16	12	7	11	8	н. о.	20
моноклинические ароматические углеводороды	6	6	3	9	6	3	2	9	н. о.	5
полициклические ароматические углеводороды	9	9	7	9	9	8	8	10	н. о.	18
кислородсодержащие соединения	16	11	12	16	15	17	19	19	н. о.	
высокомолярные гетероатомные соединения	56	62	67	50	59	65	60	64	н. о.	36
фенолы	н. о.	н. о.	н. о.	2,4	2,6	н. о.	н. о.	н. о.	н. о.	21

1 — температура 250 °С, время 100 ч.

2 — температура 300°, время 24 ч.

3 — температура 300°, время 24 ч (использовали твердый остаток опыта 1).

н. о. — не определено.

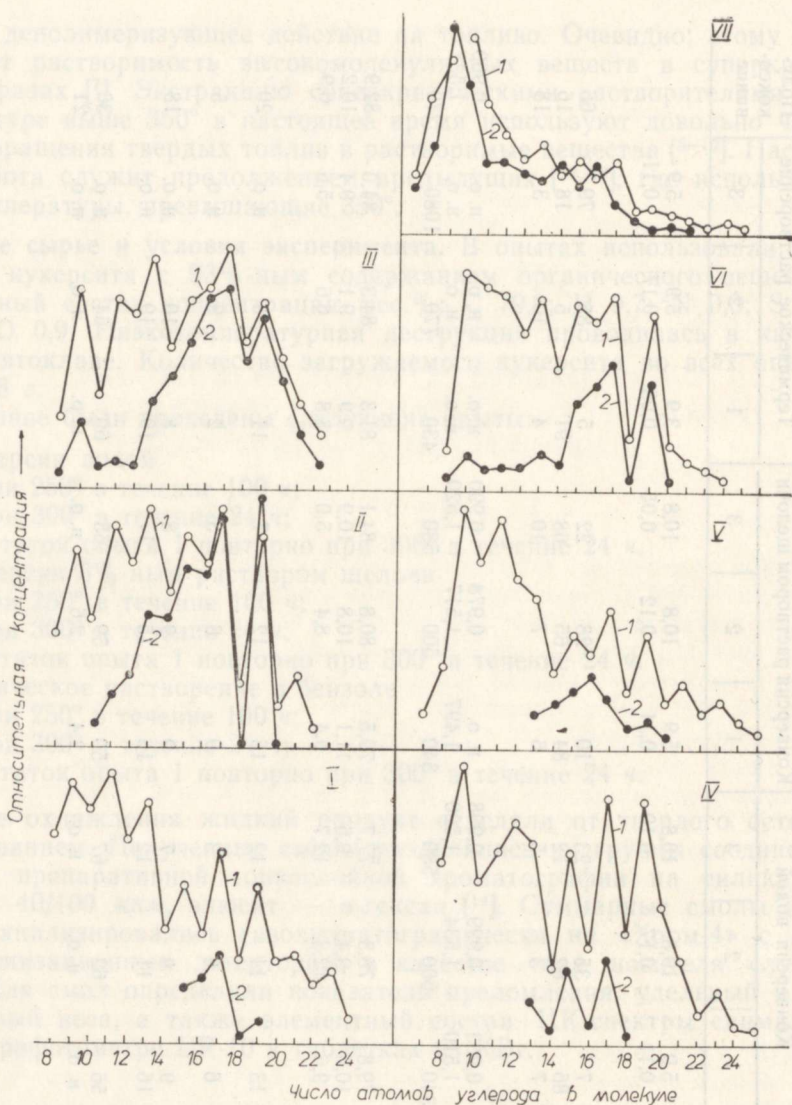


Рис. 1. Состав парафинов и олефинов в смолах низкотемпературной деструкции ОВ кукурсита. I — конверсия водой — 250°, 100 ч; II — конверсия водой остатка опыта I — 300°, 24 ч; III — конверсия водой — 300°, 24 ч; IV — конверсия щелочным раствором — 250°, 100 ч; V — конверсия щелочным раствором — 300°, 24 ч; VI — конверсия щелочным раствором остатка опыта IV — 300°, 24 ч; VIII — полукоксование. 1 — парафины; 2 — олефины с двойной связью в центральном положении; 3 — *n*-олефины.

коксования), большие молекулы отщепляются при высоком выходе смолы (при 300°). Конечно, это явление могут обуславливать процессы полимеризации и конденсации при более высокой температуре. Образование низкомолекулярных продуктов в начале деструкции установлено и в других работах [15]. Характерно также высокое содержание кислорода в смоле, полученной путем конверсии в чистой воде. Групповой состав низкотемпературных смол характеризуется, как и следовало ожидать, низким содержанием ароматических соединений. Превалирование алифатических структур подтверждается также низким показателем преломления смолы. Несмотря на алифатический ха-

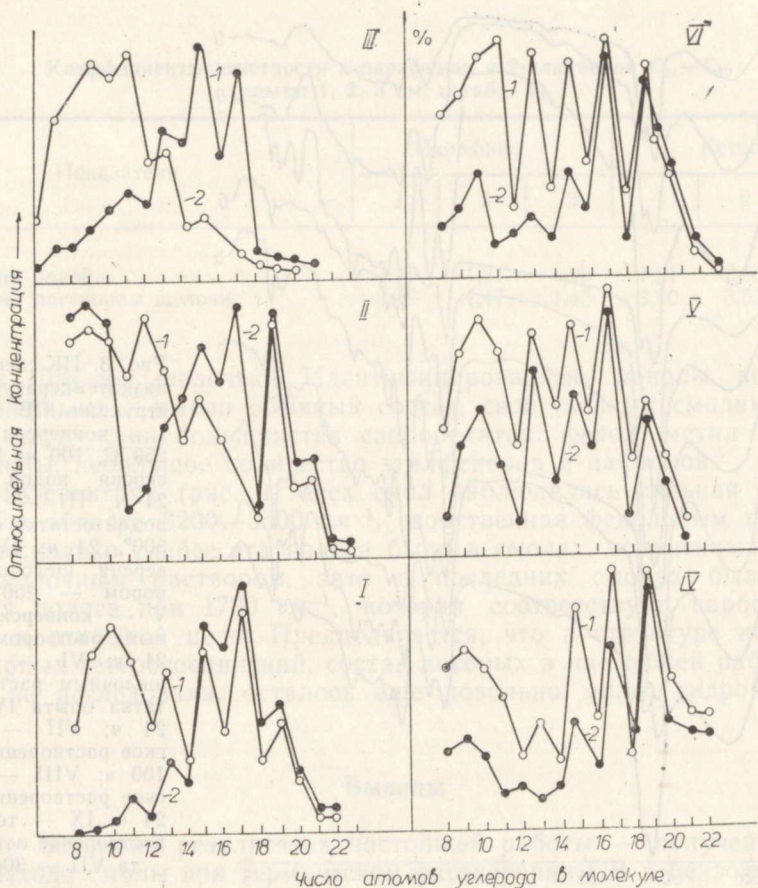


Рис. 2. Состав кетонов в смолах низкотемпературной деструкции ОВ кукурсита. I — конверсия водой — 250°, 100 ч; II — конверсия водой — 300°, 24 ч; III — полукоксование; IV — конверсия щелочным раствором — 250°, 100 ч; V — конверсия щелочным раствором — 300°, 24 ч; VI — конверсия щелочным раствором остатка IV опыта — 300°, 24 ч. 1 — 2-алканоны; 2 — алканоны с карбонильной группой в центральном положении.

рактир смол по сравнению со смолой полукоксования, парафинов в них мало; парафиновые цепи остались в структуре высокомолекулярных смол.

При рассмотрении группового состава полученных смол (табл. 1) выясняется, что они характеризуются низким содержанием алифатических углеводородов и фенолов и высоким — гетероатомных соединений. Особым признаком смол водной конверсии служит наличие олефинов с центральным положением двойной связи в молекуле. Обильное образование центральных олефинов (рис. 1), наряду со скромным — 1-изомеров, ранее установлено не было. Нам известно [15], что центральные олефины  $C_{13}$ — $C_{17}$  образуются на первых стадиях термической деструкции, что связано с нестабильностью изоструктур по сравнению с нормальными. Высокая концентрация указанных изомеров по сравнению с концентрацией *n*-парафинов обусловлена низким выходом последних — почти в 10 раз меньше (в пересчете на ОВ) их выхода при полукоксовании. Состав центральных олефинов близок к ранее установленным [15] —  $C_{13}$ — $C_{17}$ , дополнительно к последним идентифицирован еще гомолог  $C_{19}$ .

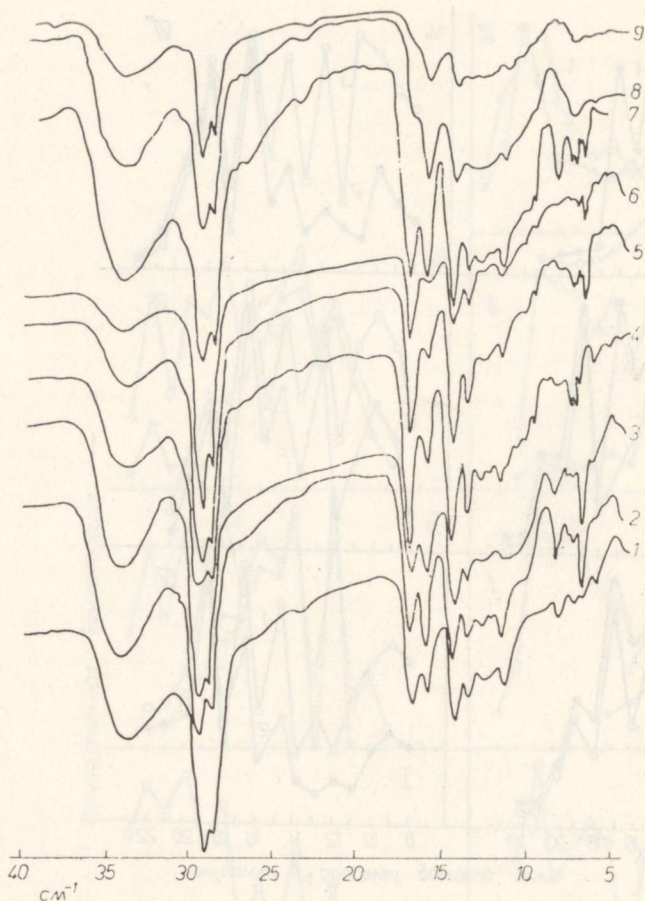


Рис. 3. ИК-спектры смол низкотемпературной деструкции ОВ кукурсита. I — конверсия водой — 250°С, 100 ч; II — конверсия водой — 300°, 24 ч; III — конверсия водой остатка опыта I — 300°, 24 ч; IV — конверсия щелочным раствором — 250°, 100 ч; V — конверсия щелочным раствором — 300°, 24 ч; VI — конверсия щелочным раствором остатка опыта IV — 300°, 24 ч; VII — термическое растворение — 250°, 100 ч; VIII — термическое растворение — 300°, 24 ч; IX — термическое растворение остатка опыта VII — 300°, 24 ч.

Состав *n*-парафинов водной конверсии (рис. 1) отличается от парафинов конверсии, полученных при более высокой температуре и полукоксовании, более длинными цепями и высоким преобладанием нечетных гомологов при длине цепи  $C_{14}$ — $C_{20}$ , не наблюдавшихся ранее в продуктах деструкции керогенов. Коэффициенты нечетности для парафинов и кетонов  $C_{14}$ — $C_{20}$  (подсчитаны по формуле [16]) приведены в табл. 2.

В низкотемпературных смолах фракции ароматических углеводов имеют подчиненное значение. Присутствуют низкокипящие алкилбензолы, а также один их гомологический ряд, нафталин, метилнафталины и диметилнафталины. Много соединений осталось неидентифицированными. Как и в прежней нашей работе по водной конверсии [12], особый интерес представляют нейтральные кислородные соединения — кетоны (рис. 2). Их состав существенно не отличается от состава, приведенного в работе [12]. Преобладание нечетных гомологов высокое (табл. 2). При сравнении состава парафинов и кетонов там выявляются существенные сходства; ясно, что обе группы имеют один биологический источник образования и сходные пути фоссилизации. Фенолы (5-алкилрезорцины) — характерная группа смолы полукоксования кукурсита. В работе [12] показано, что алкилрезорцины и кетоны водной конверсии образуются из одинаковых структур (циклические дикетоны) керогена. Это предположение подтверждается также в настоящей работе: при водной конверсии алкилрезорцины не образовывались, но кетонообразование было обильным. В смолах мало фенолов, извле-

Коэффициенты нечетности *n*-парафинов и 2-алканонов C<sub>14</sub>—C<sub>20</sub>  
(опыты 1, 2, 3 см. в табл. 1)

Показатели	Парафины			Кетоны		
	1	2	3	1	2	3
Конверсия водой	1,43	1,31	1,26	1,81	2,68	5,78
Конверсия раствором щелочи	1,81	1,47	1,45	3,70	3,53	3,57

каемых 10%-ной щелочью. Идентифицированные фенолы все были одноосновными и имели обычный состав, свойственный смолам термической деструкции большинства сапропелитов: фенол, метил- и диметилфенолы, небольшое количество этилфенолов и нафтолов.

В ИК-спектрах (рис. 3) всех смол наблюдалась сильная широкая полоса в области 3200—3500 см<sup>-1</sup>, свойственная фенольным гидроксислам. Несколько слабее эта полоса была в смолах, полученных конверсией щелочным раствором, зато в последних смолах была более сильная полоса при 1700 см<sup>-1</sup>, которая соответствует карбонильной группе в открытой цепи. Предполагается, что в структуре высокомолекулярных гетеросоединений, состав которых в настоящей работе подробно не исследовали, осталось еще довольно много гидроксильных групп.

### Выводы

Один из основных результатов настоящей работы — получение высокого выхода смолы при термическом растворении ОВ в бензоле. Смола имеет высокий молекулярный вес и требует дополнительного исследования.

При низкой температуре от керогена в первую очередь отщепляются самые длинные углеродные цепи, содержащие преимущественно нечетное число углеродных атомов. Следует ожидать, что при низкой температуре процессы деструкции проходят селективно и количество нечетных и четных цепей соответствует их соотношению в керогене. Получены новые данные об образовании центральных олефинов на первых стадиях деструкции ОВ, установлен их состав. Парафины и кетоны низкотемпературной водной конверсии имеют очень сходный состав, предполагается их генетическая связь.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Аарна А. Я. Изотермическое разложение прибалтийского горючего сланца. — В кн.: Сборник статей по химии и технологии горючего сланца. Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1954, сер. А, № 57, с. 32—44.
2. Аарна А. Я., Лийпмаа Э. Т. Термическое разложение сланца-кукерсита. — В кн.: Сборник статей по химии и технологии горючего сланца IV. Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1957, сер. А, № 97, с. 3—38.
3. Аарна А. Я., Риккен Ю. Т. О механизме низкотемпературного разложения сланца-кукерсита. — Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1957, сер. А, № 97, с. 53—67.
4. Каск К. А., Михкельсон В. Я. О химическом составе термобитума сланца-кукерсита. — Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1957, сер. А, № 97, с. 68—84.
5. Киблер М. В. Действие растворителей на угли. — Хим. тверд. топл., 1951, т. 1, с. 145—267.
6. Paul, P. F. M., Wise, W. S. The principle of gas extraction. London, 1971.
7. Вигдергард М. С., Гарбузов А. В., Езрец В. А., Семкин В. И. Газовая хроматография с неидеальными элюентами. М., 1980, с. 144.

8. Tugrul, T., Olcay, A. Supercritical-gas extraction of two lignites. — Fuel, 1978, v. 57, N 7, p. 415—420.
9. Thurlow, G. G. Producing fuels and chemical feedstocks from coal. — Chem. Engng. Progr., 1980, v. 76, N 3, p. 81—84.
10. Maddocks, R. R., Gibson, J., Williams, D. F. Supercritical extraction of coal. — Chem. Engng. Progr. 1979, N 6, p. 49—55.
11. Жузе Т. Т. Сжатые газы как растворители. М., 1974.
12. Klement, I., Nappa, L. Investigation of the structure of Estonian oil shale kukersite by conversion in aqueous suspension. — Fuel, 1980, v. 59, N 2, p. 117—122.
13. Клесмент И. Р., Наппа Л. А., Уров К. Э. Низкотемпературная гидрогенизация и конверсия горючих сланцев как методы исследования их структуры и получения жидких продуктов. — Хим. тверд. топл., 1980, № 6, с. 108—115.
14. Klement, I. Application of chromatographic methods in biogeochemical investigations. — J. Chromatogr., 1974, v. 91, p. 705—713.
15. Кунигас К., Уров К., Ранг С., Эйзен О. О последовательности образования алифатических углеводородов при термическом разложении кукерсита. — Изв. АН ЭССР. Хим. Геол., 1977, т. 26, № 2, с. 152—154.
16. Брау, Е. Е., Evans, E. D. Distribution of n-paraffins 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

Поступила в редакцию  
25/VI 1981

Lia NAPPA, I. KLESMENT, N. VINK, K. KAILAS

## PÕLEVKIVI ORGAANILISE AINE LAGUNDAMINE MADALAL TEMPERATUURIL LAHUSTI MANULUSEL

### 1. Kukersiit

Artiklis on esitatud katseandmed 93%-lise kukersiidikontsentradi lagundamise kohta vee, leelisvesilahuse ja benseeni keskkonnas. Temperatuuril 250 °C (katse kestus 100 tundi) oli õlisaagis 5—10% orgaanilisest aineist, temperatuuril 300 °C (24 tundi) veega konverteerimisel 35%, benseeniga konverteerimisel 85%. Grupianalüüsi ja IP-spektrite põhjal võib öelda, et õlid on alifaatse iseloomuga. Aromaatseid ühendeid on neis vähe, seevastu sisaldavad nad palju heteroühendeid. Omapäraks on ahe'a keskel kaksiksidet omavate olefiinide rikkus. Neis leidub ka ketoone C<sub>14</sub>—C<sub>20</sub>. 2-alkanoonidest ja n-parafiinidest on ülekaalus homologid, mis sisaldavad paaritud arvu süsinikuaatomeid.

Oletatakse, et madalatemperatuuriline lagundamine on selektiivne ning paaris- ja paarituurvuiste homologidega ahelate suhe on õlis samasugune nagu kerogeenis. Parafiinide ja ketoonide sarnasest koostisest võib järeldada nende geneetilist seost.

Lia NAPPA, I. KLESMENT, N. VINK, K. KAILAS

## LOW TEMPERATURE DECOMPOSITION OF ORGANIC MATTER OF OIL SHALES BY SOLVENT EXTRACTION

### 1. Kukersite oil shale

The structure of organic matter of a kukersite concentrate (93% flotation concentrate) was investigated by 250—300° decomposition in autoclave (10.5 MPa) in solvent (water, water-NaOH, benzene) medium. At 250° (100h) the oil yields were low, 5—10% per organic matter. The raising of temperature up to 300° (24h) increased the oil yields up to 35% in aqueous medium, and in benzene medium to 85%. The liquids were characterized by a high content of aliphatic compounds and structures, especially by olefins with a double bond in the middle of the chain. By aqueous conversion no resorcinols were formed, but instead of them 2-alkanones with a high carbon preference index were produced.