

УДК 662.67

Х. ЛУИК, И. КЛЕСМЕНТ

## ГАЗОВАЯ ЭКСТРАКЦИЯ САПРОПЕЛИТОВ ПРИ 350 °С. ДЕЙСТВИЕ СПИРТОВ

В серии работ по низкотемпературному ожижению органического вещества (ОВ) горючих сланцев в среде перегретых низкокипящих растворителей (углеводороды, спирты, вода) и их смесей было установлено, что выход смолы зависит от характера ОВ исходного топлива, а также от состава растворителей [1-3]. В условиях автоклавной переработки спирты (метанол, этанол, изопропанол) являются донорами водорода; выход смолы увеличивается, особенно из керогенов, богатых гетероэлементами. Механизму ожижения углей спиртами посвящено уже много работ [4-21], но переработке горючих сланцев подобным методом уделено мало внимания [22].

Угли содержат мало водорода. Для того чтобы их превращения были более полными, применяются температуры, превышающие 400 °С [4, 12, 16, 17, 19]. В большинстве зарубежных работ для облегчения дегидрирования спирта в карбонильное соединение к реакционной смеси прибавляли щелочь. Известно, что изопропанол отдает водород легче, чем *n*-спирты, что подтверждено также в [8, 11, 12, 17, 18]. Метанол имеет наивысший редуционный потенциал, но он разлагается относительно медленно. Для ускорения отдачи водорода применяются катализаторы [13, 14, 18]. В спиртовой среде происходит также алкилирование ОВ спиртом, метанол алкилирует уголь в большей мере, чем другие спирты [14, 15, 19, 20]. Целенаправленное алкилирование угля спиртами, в том числе и длинноцепочечными, применялось для повышения растворимости угля при его ожижении [14, 18].

Целью настоящей работы было исследование процесса ожижения разнообразных сапропелитов (горючие сланцы, балхашит, богхед) и состава образующихся смол. Для сравнения проводили также ожижение одного витринитового и двух липтобиолитовых углей. Особое внимание уделяли сравнению процессов ожижения в углеводородном растворителе (бензоле) и в спирте (этаноле), так как было необходимо выяснить, какую долю в повышение выхода смолы в среде спирта вносит процесс гидрогенизации — передача водорода от спирта, и какую — алкилирование спиртами.

Ожижению подвергали ряд каустобиолитов (табл. 1). Чаганский сланец является высокосернистым, но относительно богат водородом. Менилитовый сланец, подобно диктионемовому, является высокопревращенным и содержит мало водорода. Наивысший смоляной потенциал имеют водорослевые сапропелиты — грин-риверский сланец, кукурсит и балхашит, так как они содержат много водорода и мало гетероэлементов. Липтобиолитовые угли, образующиеся из смол и восков наземных растений, отличаются от этой группы сапропелитов пониженным содержанием водорода, в витрините содержание водорода самое низкое. Концентрация ОВ в исследуемых топливах колеблется в широких пределах — от 20 до 96% (см. рис. 1).



Элементный состав исходного топлива и смол переработки

Номер	Топливо, способ деструкции	Элементный состав, вес %				H/C	Номер	Топливо, способ деструкции	Элементный состав, вес %				H/C
		C	H	N	O+S				C	H	N	O+S	
1	Чаганск, Оренб. обл.	62,5	8,2	1,0	28,3	1,57	6	Грин Ривер, США	70,4	10,2	1,9	17,5	1,74
	п	78,3	8,6	0,8	12,3	1,32		б	85,5	10,4	2,9	1,2	1,43
	г	82,7	8,9	0,7	7,7	1,29		э	84,3	10,6	2,7	2,4	1,51
	б	80,3	8,0	1,2	10,5	1,20	7	Балхашит, оз. Балхаш	75,5	10,7	0,7	12,5	1,70
	э	80,0	9,0	1,2	9,8	1,35		б	81,8	10,7	0,9	6,6	1,57
2	Кендерлык, КазССР	71,9	7,5	1,8	18,8	1,25		э	80,0	11,5	0,8	7,7	1,73
	п	85,6	10,3	1,2	2,9	1,44	8	Богхед, Болгария, Боров Дол	66,5	8,1	2,4	23,1	1,46
	г	88,2	9,7	1,5	0,6	1,32		б	84,3	10,6	1,5	3,6	1,51
	б	83,8	10,0	1,2	5,0	1,43		э	84,4	10,1	2,1	3,4	1,44
	э	84,7	9,4	1,6	4,3	1,33	9	Липтобиолит, Липовецк	80,8	7,6	—	11,6	1,13
3	Менилит, Карпаты	61,8	6,2	1,0	31,0	1,20		п	83,5	9,2	—	7,3	1,32
	п	81,7	9,8	0,9	7,6	1,42		г	86,2	8,7	0,6	4,5	1,07
	г	83,7	11,4	0,7	4,2	1,63		б	85,5	9,6	0,9	4,0	1,35
	б	82,8	9,2	1,0	7,0	1,33		э	84,6	8,5	1,2	5,7	1,21
	э	83,1	8,4	1,4	7,1	1,21	10	Липтобиолит, Ткибули	79,3	8,1	1,7	10,9	1,23
4	Кукерсит, ЭстССР	77,7	9,4	0,6	11,6	1,45		б	85,4	9,4	1,1	4,1	1,32
	п	81,9	10,0	0,5	7,6	1,38		э	84,8	10,1	1,2	3,9	1,42
	г	81,2	10,4	0,5	7,9	1,54	11	Витринит, Кузнецкий бас.	86,3	5,7	2,3	5,7	0,79
	б	83,4	10,0	0,6	6,0	1,44		б	86,7	7,4	1,4	4,5	1,02
	э							э	84,3	9,7	1,2	4,8	1,38
5	Боров Дол, Болгария	61,8	9,6	2,2	26,4	1,86							
	п	84,0	12,0	1,0	3,0	1,71							
	г	85,2	11,4	1,2	2,2	1,61							
	б	87,0	11,3	1,3	0,4	1,56							
	э	84,0	10,3	1,7	4,0	1,47							

Сокращения: п — полукоксование, г — гидрогенизация, б — ожигение в бензоле, э — ожигение в эталоне (здесь и на рис. 1—3; в табл. 3).

Для получения сравнительных результатов ожигение в автоклаве проводили в тех же условиях, что и в [1]. Использовали вращающиеся автоклавы емкостью 20 см<sup>3</sup>, соотношение количества твердого топлива (4 г) и растворителя (6 г) во всех случаях было одинаковым. Выход газа определяли взвешиванием автоклава до и после открытия. Смолу вымывали из автоклава бензолом и отделяли от твердого остатка фильтрованием на стеклянных фильтрах № 40. Продолжительность опыта 4 ч с момента достижения 350 °С. <sup>1</sup>H-ЯМР- и ИК-спектры снимали на спектрометрах «Tesla BS 478» и «Specord IR 75» соответственно.

Ожигение проводили в среде бензола, который в условиях опыта химически на ОВ не действует, а также в смеси воды и бензола (1:1), которая оказывает синергичное действие [1, 2] и способствует большому выходу смолы, чем использование чистых растворителей. Кроме того, в качестве растворителей использовали этанол и изопропанол. По литературным данным, изопропанол при ожигении является лучшим донором водорода, но не ясно, как взаимодействие топлива с растворителем при ожигении зависит от характера топлива. Следует отметить, что условия, примененные в настоящей работе, не были оптимальными для получения высокого выхода смолы в растворителях бензол и бензол—



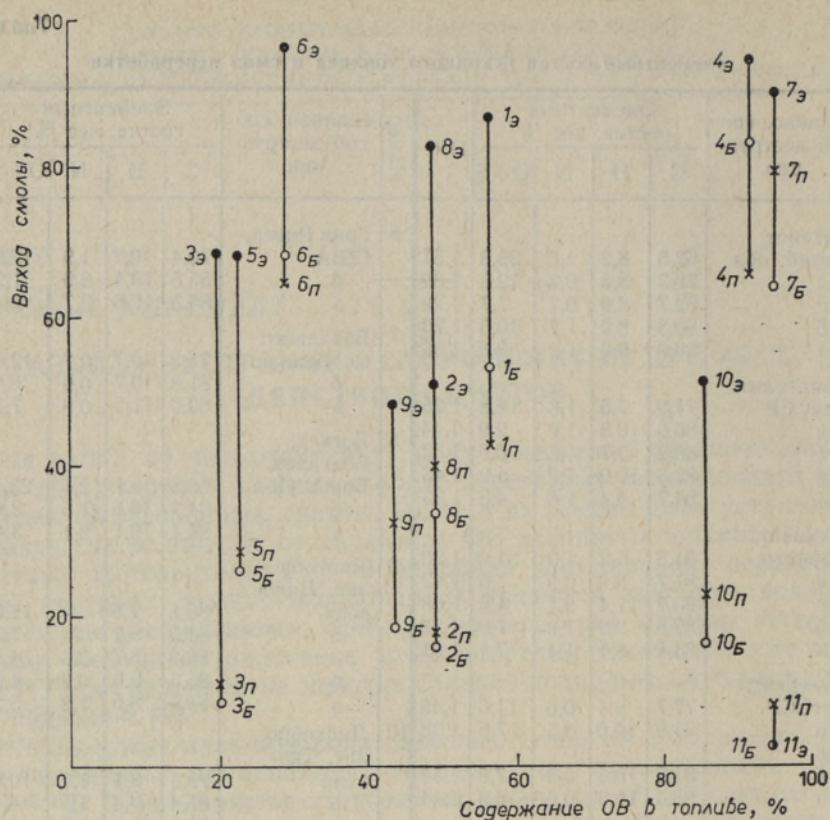


Рис. 1. Зависимость выхода смолы термической деструкции от содержания в топливе органического вещества. Названия топлив см. в табл. 1.

вода. Они использованы для получения сравнительных данных, так как в среде спиртов в этих условиях уже достигаются высокие выходы смолы.

Изучение выхода смолы от концентрации ОВ в топливе (рис. 1) показало, что никакой закономерности здесь не существует. Известно, что при полукоксовании наличие большого количества минерального материала способствует образованию кокса и уменьшению количества смолы, но при ожижении перегретый растворитель вытесняет смолу из твердого остатка, закономерность поэтому не действует. По этим причинам из необогащенного кукурсита и его концентрата образуются близкие количества смолы, что было подтверждено настоящей работой.

При ожижении в бензоле наибольшие выходы смолы (>50%) достигаются из топлив, у которых  $H/C > 1,45$  (чаганский и грин-риверский сланцы, кукурсит и балхашит (см. табл. 2, рис. 2)). Замена половины бензола водой сопровождается увеличением выхода смолы (до 11%), а также небольшим увеличением количества газа — в большинстве топлив до 5%, а из чаганского сланца и балхашита до 7—9%. Первый из них содержит много гетероэлементов, второй — малопревращенный.

Высокие выходы смолы (превышающие 70% от исходного ОВ) достигаются при ожижении сапропелитов в спиртах. Исключение составляют кендерлыкский и менилитовый сланцы, имеющие низкое отношение  $H/C$  (1,25 и 1,20 соответственно) и содержащие трудно поддающийся ожижению гумусовый материал. Липтобиолиты ожижаются



Таблица 2

Выходы смолы и газа при ожигении, вес. % (350°, 4 ч)

Наименование топлива, место-рождение	Полукоксование, смола	Бензол		Бензол—вода		Этанол		Изопропанол	
		смола	газ	смола	газ	смола	газ	смола	газ
Чаганск	43,3	53,8	6,9	55,0	9,7	87,5	33,0	92,6	34,8
Кендерлык	19,7	15,3	2,0	17,2	3,5	50,7	31,9	67,8	30,8
Менилит	10,5	9,3	0,7	17,7	1,0	69,4	46,1	62,0	27,6
Кукерсит	65,5	51,2	0,7	57,0	1,6	78,3	16,4	96,2	41,9
Боров Дол	28,0	26,5	1,8	34,1	4,8	69,2	34,4	72,5	30,1
Грин-Ривер	65,0	68,8	0,8	67,6	6,6	96,2	18,6	78,4	17,2
Балхашит	78,5	63,8	7,1	74,8	8,3	89,6	20,2	95,5	53,7
Богхед	38,7	34,1	1,9	38,8	3,5	84,3	32,9	98,7	36,1
Липтобиолит, Липовецк	34,2	17,9	4,4	18,8	5,2	48,4	25,4	37,1	56,6
Липтобиолит, Ткибули	24,5	16,4	1,8	18,1	3,1	52,3	20,8	58,7	32,3
Витринит	8,1	2,4	1,1	3,2	1,9	2,1	50,1	1,7	50,4

труднее, чем это следовало бы ожидать по их элементному составу (см. рис. 2). Они занимают промежуточное положение между сапропелитами и витринитом. Интересно, что витринитовый уголь слабо разрушается в среде растворителей — во всех опытах выходы смолы одинаково низки. Витринит считают реакционноспособным компонентом угля. Есть данные, что структурные элементы угля — конденсированные ароматические структуры и эфирные группы — восстанавливаются и разрушаются в спиртах уже при температурах, превышающих 335 °C [8, 9, 23]. Во всех этих работах промотором передачи водорода от спирта к углю служили щелочи. В настоящей работе промоторы не использовали, так как и без них ожигение проходит с высоким выходом смолы, а щелочь вызывает дополнительное разрушение керогена (механизм этой реакции мало изучен).

Интересно и то, что при полукоксовании витринита образуется больше смолы, чем при его ожигении. Очевидно, для деструкции витринита

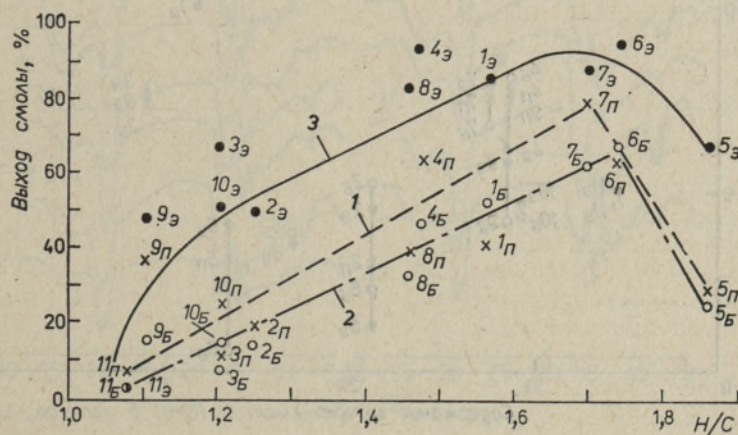


Рис. 2. Зависимость выхода смолы термической деструкции от отношения Н/С: 1 — полукоксование, 2 — ожигение в бензоле, 3 — ожигение в этаноле.



нужна более высокая температура. Хотя витринит почти не ожигается, но в его присутствии разлагается довольно много спиртов (в отсутствии угля спирты стабильны). Это показывает, что происходит взаимодействие угля и растворителя. В спиртовой среде газ образуется в разных количествах, максимальная их доля — половина от веса топлива. От каких структурных факторов топлива зависит степень разложения спирта, пока не ясно, но, можно думать, не от количества образующейся смолы.

В большинстве опытов в среде изопропанола образуется больше смолы, чем в этаноле, что согласуется и с литературными данными. Так, при ожигении грин-риверских сланцев [22, 24] в смеси метанола и воды выход смолы достигал 90%, при этом кислоты и основания составляли до 75% от смолы. Смолы ожигения, полученные в настоящей работе, тоже богаты гетеросоединениями.

В смоле гетероэлементов меньше, чем в исходном ОВ, больше углерода и водорода, при этом содержание азота в ОВ и смоле близкое (табл. 1). Хотя корреляция между количествами  $O+S$  в ОВ и смоле (рис. 3) не совсем хорошая, видно, что с увеличением содержания гетероэлементов в ОВ увеличивается их содержание в смоле. Содержание гетероэлементов в смолах полукоксования и ожигения близкое (табл. 1). Гетеросоединения трудно поддаются анализу, легче всего анализировать смолы каталитической гидрогенизации, в которых содержание гетероэлементов самое низкое (табл. 1, данные авторов настоящей работы). При гидрогенизации образуется смолы больше, чем при полукоксовании, но меньше, чем при ожигении. Обильное газообразование является недостатком метода гидрогенизации.

Выходы смолы при ожигении в спиртах высокие. Если составить материальный баланс, то выясняется, что в смолах из чаганских и грин-риверских сланцев, балхашита и богхеда находится больше углерода и водорода, чем в исходном топливе (до 110% от углерода исходного ОВ).

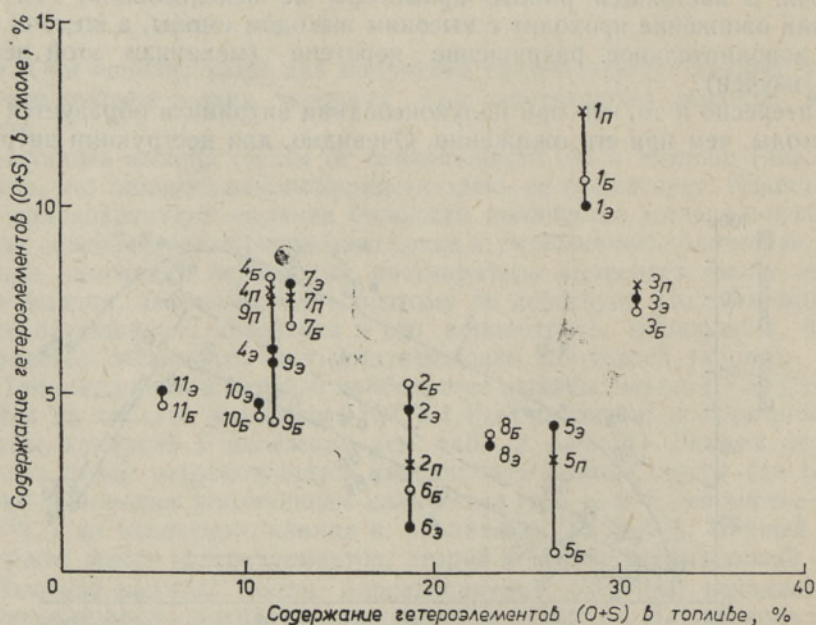


Рис. 3. Зависимость содержания гетероэлементов (O+S) в смоле от их содержания в органическом веществе исходного топлива.



Это явление можно объяснить только тем, что в процессе ожигения часть спирта переходит в состав смолы. Не исключено также, что часть продукта превращения этанола — ацетальдегида — превращается в высокомолекулярные соединения.

Одной из основных целей настоящей работы было исследование действия спирта на ОВ при ожигении. Его проводили сравнением ИК- и  $^1\text{H}$ -ЯМР-спектров смол, полученных при ожигении в бензоле и этаноле (рис. 4 и 5). Для характеристики ИК-спектров использовали спектральные коэффициенты, представляющие собой отношение оптической плотности реперной полосы при  $1460\text{ см}^{-1}$ . Эта полоса характеризует количество метиленовых групп в парафиновых цепях и нафтенах, преобладающих в продуктах деструкции сапропелитов.

Поглощение в длинноволновой ИК-области при  $720\text{--}728\text{ см}^{-1}$  соответствует метиленовым группам в парафиновых цепях. При сравнении спектров смол, полученных при ожигении в бензоле и в этаноле, выясняется, что в последнем длинных алкильных цепей образуется меньше из всех топлив (за исключением кукурсита). Увеличение выхода смолы при замене бензола этанолом при ожигении говорит о том, что длинные углеродные цепи переходят в смолу уже на первых стадиях ожигения, а циклические — на последних.

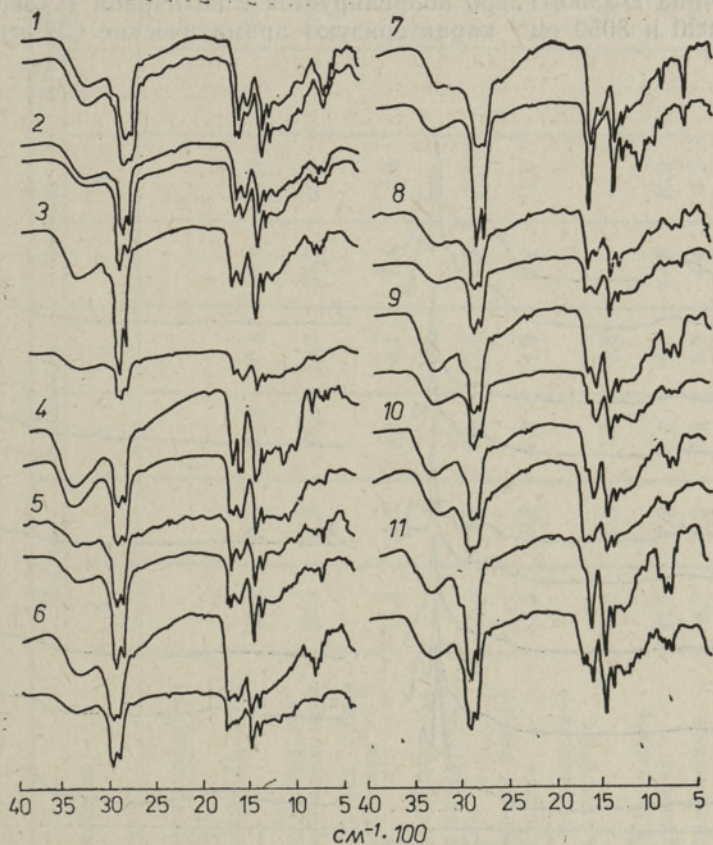


Рис. 4. ИК-спектры смол экстракции бензолом (верхняя в паре) и этанолом (нижняя в паре).



Полосы поглощения при 745, 770, 815 и 880  $\text{см}^{-1}$  принадлежат замещенным в различных положениях ароматическим соединениям (2—4 заместителя), 770  $\text{см}^{-1}$  — нафталину и его производным. В общих чертах при ожигении в спирте наблюдается ослабление указанных полос у всех сапропелитов, за исключением кукурсита и менилита.

Полоса при 1380  $\text{см}^{-1}$  характеризует содержание изолированных и геминальных метильных групп. Величина  $D\ 1380/D\ 1460$  показывает относительную разветвленность алкильных цепей. У всех топлив она имеет близкое значение и при замене растворителя изменяется мало. В смоле большинства сапропелитов (кроме кукурсита и менилитового сланца), ожигенных в этаноле, содержится относительно мало метильных групп.

Среднеинтенсивное поглощение при 1600  $\text{см}^{-1}$  характеризует содержание ароматических структур. В смоле ожигения этанолом наблюдается уменьшение интенсивности этой полосы. Для кукурсита, богхеда, менилитового сланца и витринита она не изменяется. Содержание карбонильных групп (1700  $\text{см}^{-1}$ ) в этанольном экстракте уменьшается, исключения составляют кукурсит (не изменяется) и балхашит, в котором содержание карбонильных групп возрастает в 1,2 раза.

В высокочастотной области ИК-спектров полосы 2930 и 2960  $\text{см}^{-1}$  относятся к метиленовым и концевым метильным группам, обусловленным преимущественно циклоалканами и алифатическими гетеросоединениями. В этанольном экстракте наблюдается существенное возрастание интенсивностей этих полос (кроме менилитового сланца и витринита). Величина  $D\ 2960/D\ 2930$  коррелируется с величиной  $D\ 1380/D\ 1460$ . Полосы 3020 и 3050  $\text{см}^{-1}$  характеризуют ароматические СН-структуры.

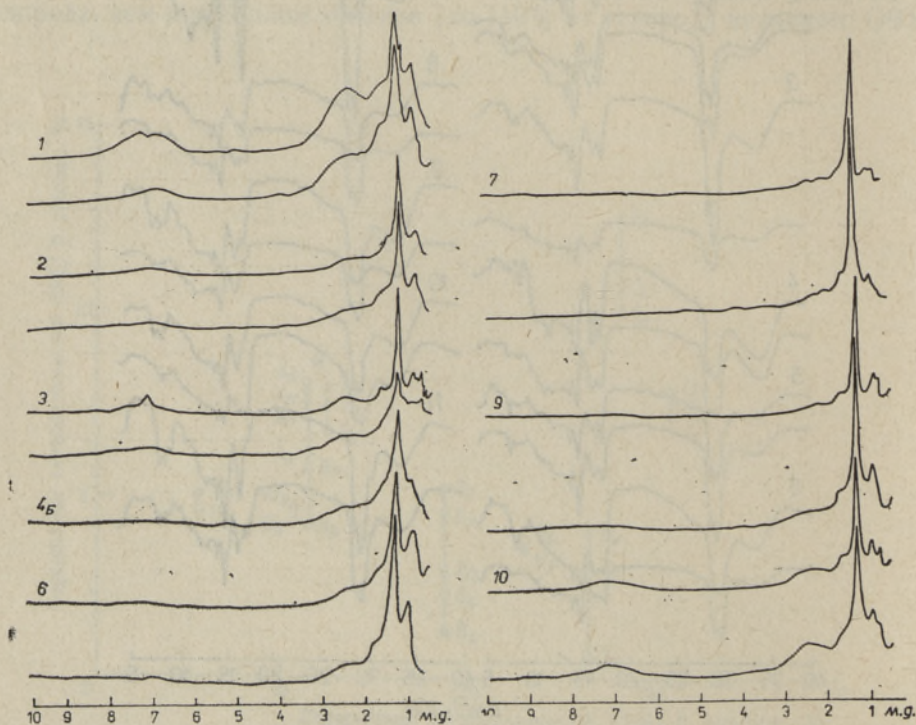


Рис. 5.  $^1\text{H}$ -ЯМР-спектры смол экстракции бензолом (верхняя в паре) и этанолом (нижняя в паре). Вместо 4<sub>Б</sub> следует читать 4<sub>Э</sub>



Распределение протонов по структурным элементам смол ожигения твердых топлив согласно  $^1\text{H}$ -ЯМР-спектрам, %

Тип протона	Чаганск		Кендерлык		Менгилт		Кукерсит		Грин-Ривер		Балхашит		Богхед		Липовецк	
	б	э	б	э	б	э	б	э	б	э	б	э	б	э	б	э
Протоны в насыщенных соединениях																
в концевых $\text{CH}_3$ -группах	22,9	27,5	22,8	30,4	27,0	37,9		26,6	34,4	37,0	20,1	20,2	29,4	30,8	26,8	24,1
в $\text{CH}$ - и $\text{CH}_2$ -группах	30,8	37,5	46,3	33,7	35,5	30,0		46,4	40,6	44,0	51,9	60,4	47,9	45,6	40,4	35,2
в алифатической цепи																
в $\text{CH}_3$ -группах рядом с ароматическим ядром	12,2	11,1	8,1	8,1	8,4	8,3		8,7	7,4	8,0	6,9	9,1	9,0	7,7	9,8	9,8
в $\text{CH}$ - и $\text{CH}_2$ -группах рядом с ароматическим ядром	16,5	12,9	9,8	11,0	10,3	10,7		9,6	7,9	6,4	5,4	4,8	7,7	7,4	10,6	13,4
в мостиковых метиленовых группах	3,3	2,2	3,3	4,9	2,2	2,8		1,7	2,1	1,5	1,1	2,3	2,3	1,7	3,0	3,2
Протоны ненасыщенной связи (в алкеновых группах)	0,6	0,4	1,4	3,3	1,8	—		0,6	1,7		1,1	1,2	—	—	1,0	1,8
Протоны в ароматических соединениях	13,7	8,3	8,3	8,5	14,8	10,3		6,3	5,8	3,1	13,4	1,9	3,7	6,8	8,3	12,5
полиароматических	8,7	5,3	5,6	5,7	4,4	7,2		4,2	3,6	1,7	10,8	1,2	2,3	5,1	5,5	9,0
моноароматических	5,0	3,0	2,7	2,8	10,4	3,1		2,1	2,2	1,4	2,6	0,7	1,4	1,7	2,8	3,5



В этанольном экстракте наблюдается уменьшение интенсивностей этих полос, менее заметное в случае кукурбита, чаганского, грин-риверского и кендерлыкского сланцев. При ожигении в этаноле уменьшается и содержание в смолах гидроксильных групп ( $3400\text{ см}^{-1}$ ).

Таким образом, при замене бензола этанолом выход смол увеличивается, а в ней самой уменьшается содержание длинных углеродных цепей, ароматических структур и кислородсодержащих функциональных групп. При ожигении отдельных топлив наблюдаются заметные различия: в балхашите увеличивается содержание карбонильных групп, по многим показателям отличается и кукурбит.

ИК-спектроскопия использовалась для характеристики смол ожигения каменных углей в спиртах [4, 10, 11]. Данные настоящей работы подтвердили установленные там явления. Каким образом проходит инкорпорация этанола в структуре топлива, по ИК-спектрам судить трудно. При ожигении богхеда и сланцев месторождений Чаганск, Грин-Ривер и Боров Дол наблюдалось образование в ИК-спектре узкой полосы при  $1740\text{ см}^{-1}$ . Та же полоса имела место и при ожигении угля [11]. Очевидно, ее появление связано с внедрением в состав смолы ацетальдегида.

$^1\text{H}$ -ЯМР-спектры (рис. 5) поставляют количественную информацию о распределении водорода по отдельным структурным элементам смолы (табл. 3). В результате действия спирта — увеличения количества смолы и расщепления мостиковых связей — увеличивается количество концевых метильных групп в смолах, полученных из чаганских, менилитовых и кендерлыкских сланцев. Изменения в составе длинных алифатических цепей (1,1—1,6 м. д.) под влиянием этанола не совсем ясны; так, в смоле из чаганских сланцев и балхашита их количество увеличивается, а из кендерлыкского существенно уменьшается. Количество водорода в метильных группах, расположенных рядом с ароматическим ядром, в обоих вариантах ожигения близкое. То же наблюдается по отношению к  $\text{CH}$ - и  $\text{CH}_2$ -группам в том же положении. Если бы в ходе ожигения проходило алкилирование ОВ топлива этильными группами, количество протонов при 1,3—2,4 м. д. возрастало бы значительно. В действительности этого не наблюдается.

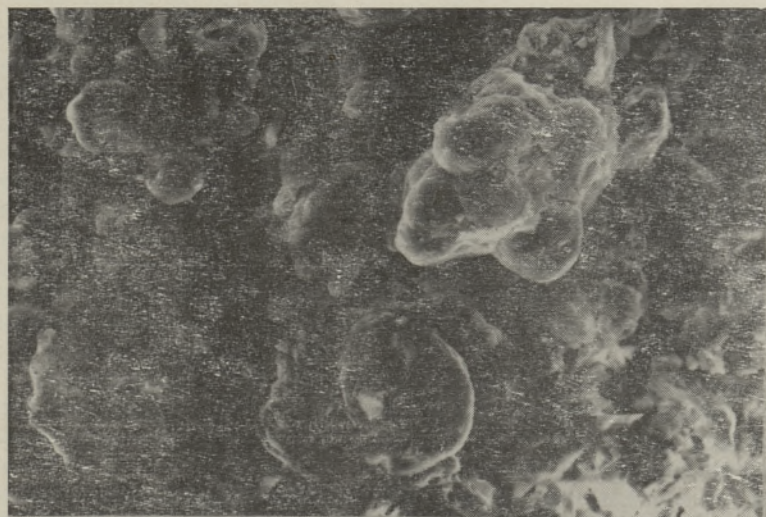
Смолы ожигения в бензоле и этаноле различаются, в основном, содержанием ароматических структур (табл. 3). В этанольном экстракте ароматических протонов значительно меньше, особенно в случае балхашита. Исключение составляют смолы ожигения из богхеда и липтобиолита, но эти особенности не подтверждаются ИК-спектрами.

$^1\text{H}$ -ЯМР-спектроскопия часто используется для исследования смол ожигения каменных углей спиртами [6, 10, 19—21]. В некоторых случаях по спектрам определяют алкилирование угля, особенно с применением метанола [19—21]. Интенсивного процесса алкилирования сапропелитов при ожигении в этаноле ожидать не приходится, так как ароматических структур в них мало. Не способствует алкилированию и примененная в настоящей работе относительно низкая температура. Простоеэфирные связи в ОВ при ожигении в спирте разрушаются и происходит образование дополнительных метильных групп за счет этой реакции.

---

Рис. 6. Электронно-микроскопические снимки концентрата кукурбита (А) и твердых остатков после его ожигения в растворителе бензол—вода (Б и В). Применяли электронный микроскоп «Tesla BS 300».





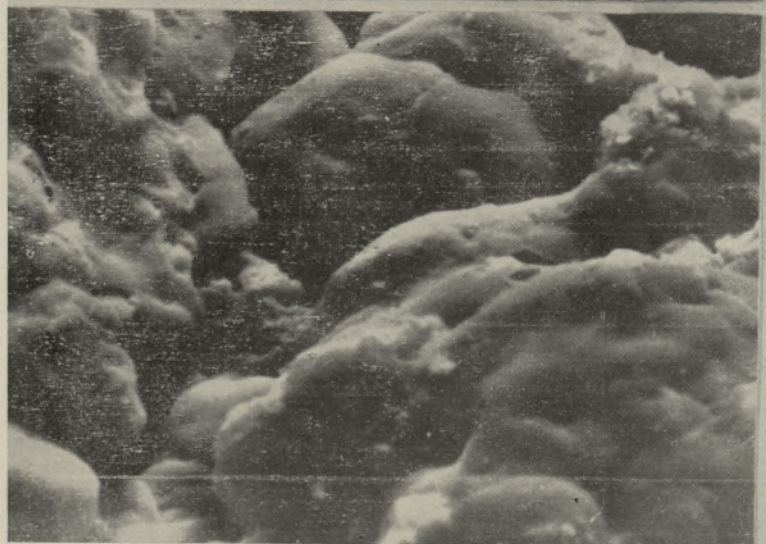
А

20 мкм



Б

20 мкм



В

4 мкм







Опытами по ожигению кукурсита было установлено, что с увеличением выхода смолы увеличивается ее ароматичность [25]. В настоящей работе при ожигении топлив в спирте увеличение выхода смолы сопровождалось уменьшением ее ароматичности — действие спирта оказалось строго восстановительным. Материальные балансы подтверждают, что спирты переходят в структуру ожигаемого ОВ. Действие спирта отражается на ИК- и  $^1\text{H}$ -ЯМР-спектрах смол, но результаты трудно поддаются интерпретации — не удается выяснить, каким образом этильные радикалы переходят в структуру ОВ. В результате восстановительного действия спирта в смоле увеличивается количество нафтеновых циклов, уменьшается содержание карбонильного и гидроксильного кислорода. Количество гетероэлементов в смолах ожигения такое же, как и в смолах полукоксования.

Электронно-микроскопические снимки концентрата кукурсита и твердых остатков его ожигения в растворителе бензол—вода (рис. 6) показывают следующее. Исходное ОВ состоит из круглых комочков, которые напоминают колонии водорослей. Интересно, что после растворения, когда более половины ОВ превращается в смолу, формы комочков сохраняются, несмотря на некоторое их слипание. Это подтверждает, что дифференциация исходного ОВ между смолой и твердым остатком, в отличие от процесса пиролиза, проходит малоселективно, что было показано и в [25]. Выход смолы ожигения существенно зависит от структуры ОВ топлива, главным образом от содержания в нем водорода, а также ароматических структур. Сапропелиты ожигаются легче, чем липтобиолиты и угли, у которых много ароматических структур. Спектральные данные подтверждают, что из топлив разного происхождения образуются принципиально различные смолы — как по составу функциональных групп, так и по строению углеводородных скелетов.

При ожигении в спиртах достигаются наивысшие выходы смолы. Кокса и газа, малоинформативных в отношении исходного ОВ, образуется мало. Поэтому этот метод перспективен для исследования структуры сапропелитов. Но для того чтобы достоинства метода проявили себя в полную меру, необходимо выяснить механизм действия спирта на ОВ топлива при его ожигении.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Луйк Х. Э., Клесмент И. Р. Ожигение органического вещества горючих сланцев двух месторождений при 350 °С в перегретых растворителях. — Горючие сланцы, 1986, 3, № 3, 319—327.
2. Луйк Х., Клесмент И. Ожигение концентрата кукурсита при 330—370 °С в перегретых растворителях. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1985, 34, № 4, 253—263.
3. Тедер Ю. Т., Измestьев Ю. В., Якимова Е. Е., Клесмент И. Р. Газовая экстракция твердых топлив бинарными растворителями. — Горючие сланцы, в печати.
4. Masataka Makabe, Jasuo Hirano, Koji Ouchi. Extraction increase of coals treated with alcohol-sodium hydroxide at elevated temperatures. — Fuel, 1978, 57, N 5, 289—292.
5. Masataka Makabe, Sachitrida Fuse, Koji Ouchi. Effect of the species of alkali on the reaction of alcohol—alkali—coal. — Fuel, 1978, 57, N 12, 801—802.
6. Masataka Makabe, Koji Ouchi. Structural analysis of NaOH-alcohol treated coals. — Fuel, 1979, 58, N 1, 43—47.
7. Masataka Makabe, Koji Ouchi. Effect of pressure and temperature on the reaction of coal with alcohol—alkali. — Fuel, 1981, 60, N 4, 327—329.
8. Ross, D. S., Blessing, J. E. Alcohols as H-donor media in coal conversion. 1. Base-promoted H-donation to coal by isopropyl alcohol. — Fuel, 1979, 58, N 6, 433—437.
9. Ross, D. S., Blessing, J. E. Alcohols as H-donor media in coal conversion. 2. Base-promoted H-donation to coal by methyl alcohol. — Fuel, 1979, 58, N 6, 438—442.



10. Masataka Makabe, Koji Ouchi. Reaction mechanism of alkali-alcohol treatment of coal. — Fuel Proc. Technol., 1979, 2, 131—141.
11. Koji Ouchi, Hiroshi Ozawa, Masataka Makabe, Hironori Itoh. Dissolution of coal with NaOH-alcohol: effect of alcohol species. — Fuel, 1981, 60, N 6, 474—476.
12. Mondragon, F., Masataka Makabe, Hironori Itoh, Koji Ouchi. Solubilities of Taiheiyo (Japan) coal in a series of alcohols. — Fuel, 1981, 60, N 10, 996—997.
13. Mondragon, F., Masataka Makabe, Hironori Itoh, Koji Ouchi. Coal liquefaction by the hydrogen produced from methanol. — Fuel, 1982, 61, N 4, 392—393.
14. Mills, G. A. Catalytic concepts in coal conversion. — Chemtech., 1982, 12, N 5, 292—303.
15. Smith, R. D., Udseth, H. New method for the direct analysis of supercritical fluid coal extraction and liquefaction. — Fuel, 1983, 62, N 4, 466—468.
16. Amestica, L. A., Wolf, E. E. Supercritical toluene and ethanol extraction of an Illinois No. 6 coal. — Fuel, 1984, 63, N 2, 227—230.
17. Ouchi, K., Makabe, M., Yoshimoto, I., Itoh, H. Coking reaction in hydrogenation. — Fuel, 1984, 63, N 4, 449—452.
18. Sharma, D. K., Sarkar, M. K., Mirza, Z. B. Coal extraction: enhancement through novel prior alkylation procedures at atmospheric pressure. — Fuel, 1985, 64, N 4, 449—453.
19. Тегай Ф., Алиулин В. В., Плоский Е. Я., Кирилец В. М. Термическое растворение бурых углей в низших алифатических спиртах. — Хим. тв. топл., 1985, № 5, 92—95.
20. Тегай Ф., Корниец Е. Д., Меньшов В. И., Рубайло А. И., Алиулин В. В., Плоский Е. Я., Кирилец В. М. Алкилирование в процессе суперкритического растворения бурых углей в низших алифатических спиртах. — Хим. тв. топл., 1985, № 3, 80—84.
21. Тарабанько В. Е., Береговцева Н. Г., Иванченко Н. М., Корниец Е. Д., Кузнецов П. Н. Исследование влияния метанола на процесс каталитической гидрогенизации угля. — Хим. тв. топл., 1985, № 4, 76—81.
22. Chong, S. L., McKay, J. F. Investigation of organic products from the thermal treatment of Green River oil shale with methanol and water. — Amer. Chem. Soc., Div. Fuel Chem., 1984, 29, N 3, 26—33.
23. Mondragon, F., Ryuji Kamoshita, Takashi Katoh, Hironori Itoh, Koji Ouchi. Coal liquefaction by the hydrogen produced from methanol. 2. Model compound studies. — Fuel, 1984, 63, N 5, 579—585.
24. McKay, J. F., Chong, S. L. Characterization of organic matter recovered from Green River oil shale at temperatures 400 °C and below. — Liquid Fuels Technol., 1983, 1, N 4, 289—324.
25. Вески Р., Клесмент И., Побуль Л., Сидорова С., Тааль Х. Состав продуктов низкотемпературного ожигания кукерсита по данным окислительной деструкции. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1986, 35, № 4, 255—264.

Институт химии  
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию  
17/III 1986

H. LUIK, I. KLESMENT

## SAPROPELIITIDE GAASIFAASILINE EKSTRAKTSIOON 350 °C JUURES. ALKOHOLIDE MÕJU

Tehti kuue põlevkivi, balhašiidi, boghedi, kahe liptobioliitse söe ja ühe kivisöe gaasifaasilise ekstraktsioon benseenis, segus benseen—vesi, etanoolis ja isopropanoolis. Ekstraheerimisel benseenis enam kui 50% õli orgaanilise aine (OA) kohta moodustub kütustest, mille  $H/C > 1,45$ , benseeni kogusest poole asendamine veega tõstab õli saagist kuni 11%. Ekstraktsioonil alkoholidel on õli saagis üle 70% OA kohta, mõningatel juhtudel isegi 100%. See näitab, et toimub alkoholi koostisosade üleminek õli struktuuri. Raskemini, kui võiks ennustada nende  $H/C$  väärtustest, ekstraheeruvad huumusmaterjali sisaldavad söed ja põlevkivid. Lahustumine isopropanoolis toimub enamikul juhtudel kergemini kui etanoolis.

Bensooliga ja etanooliga ekstraheeritud õlide võrdlus  $IP$ - ja  $^1H$ -TMR-spektrite alusel näitas, et alkohol avaldab hüdreerivat mõju: õli saagis ja nafteenete struktuuride osakaal suureneb, samal ajal väheneb õlis aromaatsete struktuuride, karbonüülgruppide ja pikkade alküülahelate osakaal. Erinevatest kütustest tulenenud õlidel on printsiipsaalselt erinev funktsionaalsete gruppide koostis ja süsivesinikelektide ehitus.



GAS EXTRACTION OF SAPROPELITES AT 350°C.  
THE EFFECT OF ALCOHOLS

Six oil shale samples, baltasite, boghead, liptobiolitic and hard coals were subjected to liquefaction, whereas benzene, a benzene—water mixture, ethanol and isopropanol served as solvents. By liquefaction in benzene more than 50% of oil from organic matter (OM) was formed from fuels whose H/C ratio is  $>1.45$ . Substitution of benzene for 50% of water results in an increase in oil yield up to 11%. By liquefaction in alcohols oil yields exceed 70%, in some cases even 100%, indicating the incorporation of alcohol in the oil composition. Coals and shales containing humic matter are more difficult to liquefy as could be anticipated from the H/C ratio of their OM. In most cases liquefaction in isopropanol proceeds more readily than in ethanol. A comparison of IR and NMR spectra of oils of liquefaction in benzene and ethanol showed that the latter has a hydrogenating effect, while oil yield increases with decreasing aromaticity, carbonyl groups and long alkyl chains and with increasing naphthene structures. Fuels of different origin form oils whose functional groups and hydrocarbon skeletons differ in composition.