

И. НЕЧАЕВ, К. УРОВ

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ КУКЕРСИТА В ПРИСУТСТВИИ ТЯЖЕЛОЙ ВОДЫ

(Представил О. Эйзен)

Термолиз твердых горючих ископаемых в присутствии воды определенно и заметно своеобразен в отличие от термолиза сухого топлива [1-5]. Кроме того, в реальных условиях термической переработки каустобиолитов практически всегда следует считаться с присутствием воды, которая образуется в процессе деструкции как органического вещества (ОВ), так и минеральной части. Однако механизм участия воды в термических превращениях горючих ископаемых недостаточно ясен; вода может влиять и как физический фактор (изменение условий теплообмена и т. п.), и как химический агент. В настоящей работе с целью уточнения роли воды при термическом разложении ископаемых топлив, в частности кукерсита, использовали тяжелую воду.

Термическую деструкцию флотационного концентрата кукерсита (88,2% ОВ) проводили в качающемся автоклаве с полезным объемом 2 л при соотношении концентрат : вода 1 : 2, при температуре 350 °С и максимальном давлении 15 МПа в течение 6 ч; навеска концентрата 80 г, изотопная чистота тяжелой воды 99,9%. Параллельно проводили опыты с обычной водой и без воды. После обесфеноливания 10%-ным водным раствором гидроксида калия полученную смолу разделяли на групповые компоненты методом тонкослойной хроматографии на силикагеле с использованием *n*-гексана в качестве элюента; полученные фракции смол, а также газ разложения анализировали газохроматографически. Содержание дейтерия в смоле и ее фракциях определяли также газохроматографически по методике [6].

Из данных о выходе и свойствах полученных смол (табл. 1) явствует, что при термолизе в водной суспензии выход смолы значительно выше, чем в случае сухого концентрата, смола более тяжелая, она обогащена кислородом и кислородными соединениями. В присутствии воды выход смоляных фенолов на кероген возрастает от 2,8 (в опытах с сухим концентратом) до 11,7%, фенолов подсмольной воды — от 0,04 в среднем до 2,2%, фракции кетонов смолы — от 2,8 в среднем до 14,5%. При этом из фенолов особенно интенсивно образуются *n*-алкилпроизводные резорцина с длинной боковой цепью, из кетонов — *n*-алканоны-2. О более высокой степени конверсии керогена (снижении температуры интенсивного смолообразования) при термолизе в водной суспензии говорит и уменьшение количества ОВ в твердом остатке: 9,9% на кероген против 32,0% в опыте без воды.

Благоприятное влияние воды на смолообразование, вероятно, связано с участием водорода воды в формировании продуктов деструкции — водород генерируется в результате реакции воды с ОВ. Известно, что при температуре ниже 400° эта реакция идет преимущественно с образованием двуокиси углерода и водорода [7], при этом она катализируется карбонатами [8]. Действительно, в газе, образующемся в опытах с водой,

Выход и характеристика смол термического разложения концентрата кукуерсита под давлением

Показатели	Загрузка автоклава		
	концентрат + D ₂ O	концентрат + H ₂ O	концентрат
Выход смолы на кероген, вес. %	81,8	69,6	38,2
Характеристика смолы:			
плотность ρ_4^{20}	0,9566	0,9357	0,8450
показатель преломления n_D^{20}	1,510	1,520	1,474
выкипает до 200 °С, вес. %	12,0	9,9	41,9
Элементный состав, вес. %			
углерод	79,4	84,2	85,4
водород	13,7 *	9,7	10,5
сера	0,8	0,8	0,9
кислород+азот (по разности)	6,1	5,3	3,2
Групповой химический состав, вес. %:			
неароматические углеводороды	12,6	12,5	22,1
ароматические углеводороды	24,6	17,1	45,7
нейтральные гетероатомные соединения	48,5	53,6	24,8
фенолы	14,3	16,8	7,4

* H+D

Таблица 2

Содержание дейтерия в смоле термического разложения концентрата кукуерсита в присутствии тяжелой воды

Продукты	Содержание дейтерия относительно суммы изотопов водорода	
	объемные %	весовые %
Суммарная смола	45,2	62,2
Неароматические углеводороды	33,6	50,3
Моноциклические ароматические углеводороды	47,8	64,7
Конденсированные ароматические углеводороды	55,0	71,0
Нейтральные гетероатомные соединения (элюирующиеся <i>n</i> -гексаном)	45,1	62,2
Высокополярные соединения (не элюирующиеся <i>n</i> -гексаном)	52,9	69,2
Фенолы	32,1	48,6

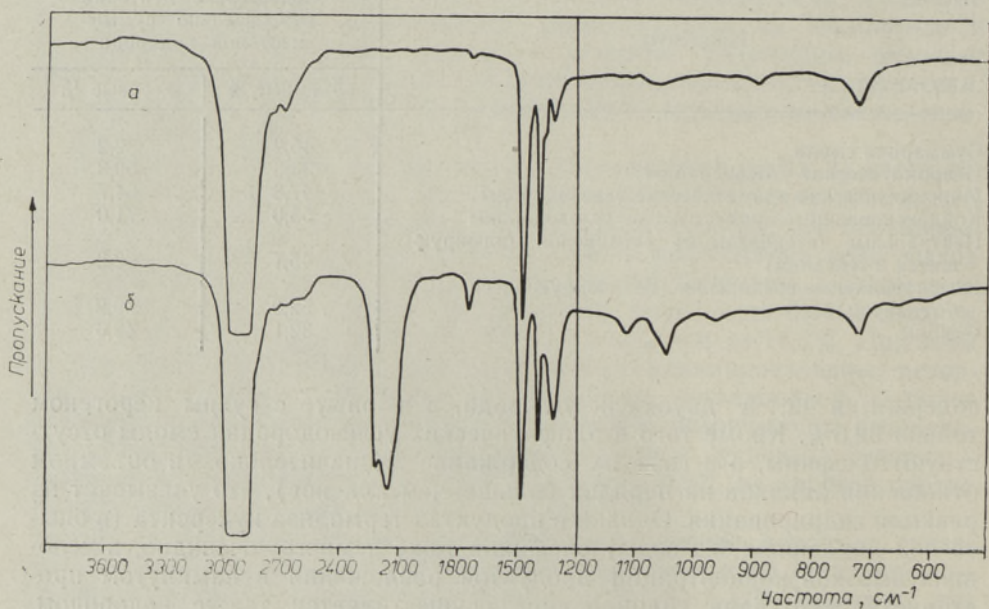
содержится 42,1% двуокиси углерода, а в опыте с сухим керогеном только 32,5%. Кроме того в алифатических углеводородах смолы отсутствуют олефины, а в газе их содержание незначительно (в объемном отношении алканов на порядок больше, чем алкенов), что указывает на реакции гидрирования. Однако в продуктах термоллиза кукуерсита (в опыте под давлением без воды) олефинов тоже немного; очевидно, в условиях высокой концентрации продуктов разложения в замкнутом пространстве автоклава гидрирование осуществляется также водородом, выделяющимся при термодеструкции керогена.

Дополнительные данные о роли воды в процессе термического разложения кукуерсита получены при определении содержания дейтерия в

смоле, образующейся в присутствии тяжелой воды (табл. 2). Значительная степень (45%) замещения атомов водорода суммарной смолы дейтерием свидетельствует об активном участии воды в формировании продуктов деструкции. Следует однако учитывать, что включение атомов дейтерия в состав компонентов смолы может иметь место в результате не только химических реакций, но и изотопного обмена. Для оценки влияния этого фактора был проведен опыт обратного изотопного обмена: полученную смолу выдерживали в автоклаве с избытком обычной воды в таких же условиях, как и в опыте деструкции керогена. Анализ показал, что в продукте обратного обмена оказались замещенными дейтерием 33,9% атомов водорода, т. е. смола действительно содержала легкообмениваемые атомы дейтерия, наличие которых могло быть результатом изотопного обмена. Но основная часть дейтерия находится в смоле в устойчивой форме. Следовательно, при термоллизе керогена в присутствии воды последняя не только среда, но и активный химический агент.

В групповых химических компонентах смолы дейтерий распределяется неравномерно (табл. 2). Очевидно, наименее превращенные продукты деструкции, близкие к соответствующим группировкам в исходном керогене и образовавшиеся в результате разрыва ограниченного числа связей, должны содержать меньше дейтерия, чем продукты глубокого преобразования первичных фрагментов. Исходя из этого представления и полученных опытных данных можно полагать, что фенолы и неароматические углеводороды смолы представляют собой относительно малоизмененные участки макромолекулы керогена, тогда как конденсированные ароматические углеводороды — это продукт наиболее глубоких превращений исходного материала. С вышесказанным согласуются также результаты отдельного определения содержания дейтерия в различающихся по пределам выкипания фракциях смолы: содержание дейтерия в легкой, наиболее деградированной части смолы выше, чем в высококипящей.

Более детальное установление местоположения дейтерия в столь



Инфракрасные спектры фракций неароматических углеводородов смолы термического разложения концентрата кукурсита под давлением в присутствии обычной (а) и тяжелой (б) воды. Спектры сняты на спектрофотометре ИКС-29.

сложной смеси, как сланцевая смола, затруднительно, однако определенную информацию об этом несут инфракрасные спектры (рисунок). Так, наряду с интенсивной полосой поглощения валентных колебаний связей C—D ($2100\text{--}2200\text{ см}^{-1}$), в спектре неароматических углеводов смолы, полученной в присутствии тяжелой воды, имеются также полосы, соответствующие группам CD_2 (1120 см^{-1}) и CD_3 (1040 см^{-1}). При этом, если поглощение метиленовыми группами (1480 см^{-1}) интенсивнее поглощения метильными (1380 см^{-1}), то в случае дейтерированных аналогов — наоборот. Преобладание дейтерометильных групп над дейтерометиленовыми отмечено также в спектрах фенолов и нейтральных кислородных соединений исследовавшейся смолы. Вышесказанное свидетельствует о преимущественном включении дейтерия тяжелой воды (и соответственно водорода обычной воды) в молекулы продуктов деструкции по месту разрыва химических связей в исходном веществе; параллельно идет процесс насыщения возникающих при термоллизе неопределенных связей. Это согласуется с предположением об относительно низкой степени превращенности компонентов смолы, содержащих наименьшее количество дейтерия.

Выводы

1. Вода участвует в процессе термической деструкции керогена кукурсита в качестве химического агента; значительная часть водорода сланцевой смолы, образующейся при термоллизе кукурсита в водной суспензии, берет начало от водорода воды.
2. Водород воды включается в состав продуктов деструкции преимущественно по месту расщепления химических связей в исходном керогене.
3. Неароматические углеводороды и фенолы сланцевой смолы — наименее превращенные продукты термоллиза кукурсита.

ЛИТЕРАТУРА

1. Раковский В. Е., Каганович Ф. Л., Новичкова Е. А. Химия пирогенных процессов. Минск, 1959.
2. Фридман Г. Е., Переслени И. М. Термическое разложение горючих сланцев в присутствии воды под давлением. — Тр. Ин-та горючих ископаемых, 1962, 17, 60—75.
3. Гринберг И. В., Петровская М. Е., Саламин А. А. Исследование изотопного состава водорода и углерода каустобиолитов в процессах их превращения. — Хим. тверд. топл., 1967, № 3, 23—39.
4. Urov, K. E. Application of thermal decomposition method for investigation of the composition and properties of kerogens. — Abstr. of 4th Intern. Symp. on Analyt. and Appl. Pyrolysis. Budapest, 1979, 37.
5. Klesment, I., Nappa, L. Investigation of the structure of Estonian oil shale kukersite by conversion in aqueous suspension. — Fuel, 1980, 59, N 2, 117—122.
6. Нечаев И. В., Уров К. Э. Определение дейтерия в органических соединениях хроматографическим методом (Тез. докл. IV Всесоюз. конф. по аналит. химии органических соединений). М., 1980, 250—251.
7. Runge, F., Schwarze, W. K. Lehrbuch der chemischen Technologie. Leipzig, 1965, 934.
8. Kayembe, N., Pulsifer, A. H. Kinetics and catalysis of the reactions of coal char and steam. — Fuel, 1976, 55, N 3, 211—216.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
6/V 1982

KUKERSIIDI TERMILINE LAGUNEMINE RASKE VEE KESKKONNAS

Artiklis on selgitatud vee osa tahkekütuse termilisel lagunemisel. Kirjeldatud katsetes töödeldi kukersiidikontsentraati raske veega temperatuuril 350 °C ja rõhul 15 MPa. Deuteriumisisalduse määramine saadud õlis ja tema fraktsioonides näitas, et vesi etendab lagunemisprotsessis keemilise agendi osa, kusjuures vee vesinik lülitub lagunemisproduktide molekulidesse eelistatult lähteaine keemiliste sidemete katkemise kohal. Saadud andmeil tuleb kukersiidi utteõlis sisalduvaid alifaatseid süsivesinikke ja fenoole lugeda keroeeni esmasteks destruktsooniproduktideks.

THERMAL DECOMPOSITION OF KUKERSITE IN THE PRESENCE OF HEAVY WATER

In order to elucidate the part of water by solid fuels thermal decomposition, the kukersite concentrate was treated with heavy water at 15 MPa at 350 °C. Determination of the deuterium content in the resulting oil and its fractions indicated that water serves as a chemical agent in the decomposition process, its hydrogen joining the molecules of decomposition products preferably at the chemical bonding breaking of the initial material. On the basis of data obtained, the aliphatic hydrocarbons and phenols contained in kukersite semicoking oil must be considered the most primary destruction products of kerogen.