

УДК 662.67

Лиа НАППА, И. КЛЕСМЕНТ, Наталья ВИНК

ВЛИЯНИЕ РАЗНЫХ ФАКТОРОВ НА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ОЖИЖЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ГОРЮЧЕГО СЛАНЦА-КУКЕРСИТА

Изучение термического некаталитического разложения органического вещества (ОВ) сланцев при температуре 250—300 °С в присутствии растворителей (бензола и воды), находящихся при высоком давлении в жидкой фазе или в суперкритических условиях, показало, что выходы смолы при деструкции в водной среде (конверсии) низкие, особенно при 250° — не более одной трети от выхода смолы полукоксования [1, 2]. Термическое растворение в бензоле при 300° повышает выход смолы из кукерсита до 80%, образующаяся смола имеет молекулярную массу от 800 до 1100. При низкой температуре от керогена в первую очередь отщепляются самые длинные углеродные цепи, содержащие преимущественно нечетное число углеродных атомов.

Таблица 1

Физические константы органических растворителей [6]

| Растворитель | Формула | Молекулярная масса | Плотность, г/см ³ | Критическая плотность, г/см ³ | Температура, °С | | Критическое давление, ат |
|-----------------|---------------------------------|--------------------|------------------------------|--|-----------------|-------------|--------------------------|
| | | | | | кипения | критическая | |
| Бензол | C ₆ H ₆ | 78,11 | 0,879 | 0,302 | 80,1 | 288,9 | 48,3 |
| Тetraгидрофуран | C ₄ H ₈ O | 72,11 | 0,888 | 0,322 | 65—66 | 268,0 | 51,3 |

Целью настоящего исследования было изучение влияния давления и каталитических добавок на процесс низкотемпературного ожижения в среде бензола и тетрагидрофурана (табл. 1). В качестве катализаторов служили молибдат аммония, а также хлористый цинк, широко применяемые при деструктивной гидрогенизации и ожижении горючих ископаемых. Однако действие этих двух катализаторов существенно различается. Хлористый цинк (кислота Льюиса) — типичный катализатор реакции Фриделя—Крафтса — способствует реакции деалкилирования и деполимеризации [3, 4], он катализирует расщепление эфирных связей и содействует тем самым снижению молекулярной массы и увеличению количества фрагментов, способных растворяться в ароматических и гидроароматических растворителях. Молибденовые катализаторы являются в основном передатчиками водорода [5].

В опытах применяли концентрат сланца кукерсита с содержанием ОВ 90,3%. Элементный состав ОВ: С 76,8; Н 9,7; N 0,1; S 2,0; O 11,4.

Экспериментальная часть

Все опыты проводили в качающемся 2-литровом автоклаве по методике [7]. Условия ожигения в среде тетрагидрофурана:

1. Соотношение концентрата ОВ и тетрагидрофурана 1:3, время 100 ч, температура 250°;
2. Соотношение концентрата ОВ и тетрагидрофурана 1:4, время 24 ч, температура 300°.

При ожигении в среде бензола во всех опытах соотношение концентрата ОВ и бензола было 1:10, время 3 ч, температура 290° (остальные условия см. в табл. 4). Провели шесть опытов:

1. Без первоначального давления и катализатора;
2. Первоначальное давление 5 МПа водорода, без катализатора;
3. Первоначальное давление 5 МПа аргона, без катализатора;
4. Первоначальное давление 5 МПа водорода, катализатор — молибдат аммония;
5. Без первоначального давления, катализатор — хлористый цинк;
6. Первоначальное давление 5 МПа водорода, катализатор — хлористый цинк.

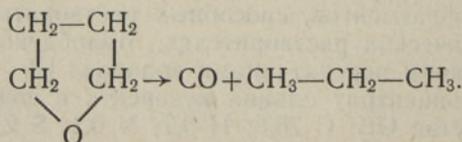
Молибденовый катализатор наносили на концентрат сланца из расчета 1% Мо на ОВ. Безводный хлористый цинк использовали в виде 5%-ного раствора в метаноле. Количество бензола и тетрагидрофурана в опытах не превышало критического объема.

Из образовавшихся жидких продуктов реакции после отделения нерастворимого остатка выделяли асфальтены. Для этого смолы растворяли в хлороформе и асфальтены осаждали *n*-гексаном. После выделения асфальтенов растворившуюся часть смолы — мальтены — разделяли на группы соединений с помощью препаративной тонкослойной хроматографии на силикагеле [8]. Суммарные смолы и разделенные фракции анализировали газохроматографически на приборе «Хром-4». Компонентный состав газа исследовали на хроматографе УХ-2 [9]. Фенолы выделяли 10%-ным раствором гидроокиси натрия. ИК-спектры снимали на спектрофотометре UR-10 в таблетках из КВг.

Концентрат сланца-кукерсита и твердые остатки от двух опытов ожигения в бензоле снимали на растровом электронном микроскопе «Tesla BS 300» при ускоряющем напряжении 25 кВ и токе зонда 100 мА.

Обсуждение результатов

Рассматривая данные по выходу смолы, полученные при ожигении в среде тетрагидрофурана (табл. 2), видим, что выход смолы увеличивается в два раза при повышении температуры ожигения от 250 до 300°. Увеличение происходит за счет уменьшения выхода кокса и газа. Однако групповой состав смол практически не меняется. Состав газа ожигения (табл. 3) характеризуется высоким содержанием окиси и двуокиси углерода, а также пропана. Наверно, окись углерода и пропан образуются из тетрагидрофурана по реакции:



Выходы и характеристика продуктов ожигения концентрата сланца-кукерсита в тетрагидрофуране

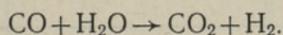
| Показатели | Условия опытов | |
|---|------------------|-----------------|
| | 100 ч при 250 °С | 24 ч при 300 °С |
| Рабочее давление, МПа | 9 | 10 |
| Остаточное давление, МПа | 0,8 | 0,4 |
| Выходы, вес. % на ОВ: | | |
| смола | 44 | 81 |
| нерастворимый остаток | 26 | 9 |
| газ и потери | 30 | 10 |
| Характеристика смол: | | |
| показатель преломления | 1,575 | 1,572 |
| плотность, г/см ³ | 1,017 | не опр. |
| молекулярная масса | 320 | 430 |
| Элементный состав, вес. %: | | |
| углерод | 84,4 | 82,9 |
| водород | 9,2 | 9,1 |
| кислород и другие гетероатомы | 6,4 | 8,0 |
| Групповой состав, вес. %: | | |
| алифатические соединения | 16 | 15 |
| алкилбензолы | 3 | 2 |
| полциклические ароматические соединения | 20 | 25 |
| кислородсодержащие соединения | 29 | 20 |
| высокополярные соединения | 32 | 38 |
| в том числе фенолы | 1,8 | 1,9 |

Таблица 3

Анализ газа ожигения сланца-кукерсита в тетрагидрофуране

| Компонент газа | Условия опытов | |
|-------------------|------------------|-----------------|
| | 100 ч при 250 °С | 24 ч при 300 °С |
| Водород | 2,9 | следы |
| Оксись углерода | 55,3 | 60,7 |
| Метан | 7,4 | 7,2 |
| Двуокись углерода | 11,7 | 11,2 |
| Этилен | 1,7 | 2,5 |
| Этан | 4,3 | 4,5 |
| Пропилен | 0,8 | 1,3 |
| Пропан | 15,9 | 11,6 |

Оксись углерода далее реагирует с образующейся водой:



Судя по низкому содержанию пропана в газе, СО и СО₂ должны иметь и другие источники образования. Хроматографический анализ показал, что в смолах присутствуют *n*-парафины от С₁₁ до С₂₃, изопреноидные структуры отсутствуют. Ароматические соединения представлены нафталином, дифенилом, диметилнафталинами и фенантреном. В щелочи растворимых фенолов образуется мало (2%).

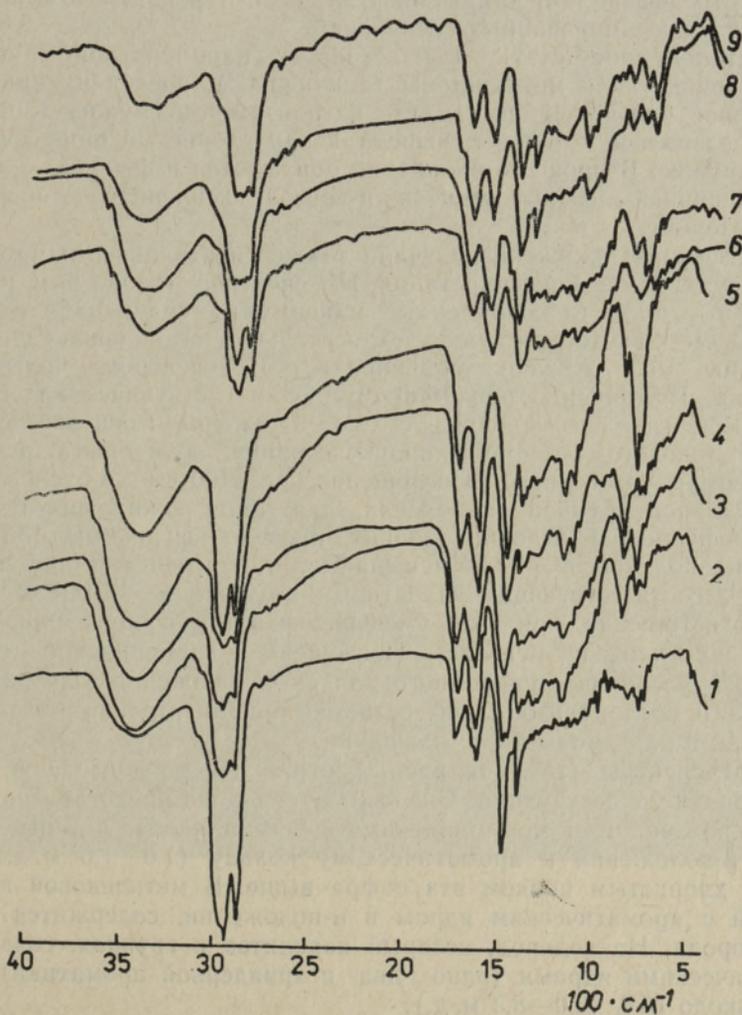
Выходы и характеристика продуктов ожигения концентрата сланца-кукерсита в бензоле (3 ч при 290 °С)

| Показатель | Номер опыта | | | | | | Полу-коксование |
|---|-------------|-----------------|-------|-----------------|-------------------|-------------------|-----------------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | |
| Катализатор | — | — | — | Mo | ZnCl ₂ | ZnCl ₂ | — |
| Первоначальное давление, МПа | — | 5H ₂ | 5Ar | 5H ₂ | — | 5H ₂ | — |
| Рабочее давление, МПа | 7 | 19 | 19 | 19 | 7 | 19 | — |
| Остаточное давление, МПа | 1 | 5 | 5 | 5 | 1 | 5 | — |
| Выход, вес. %: | | | | | | | |
| смола | 46 | 52 | 52 | 54 | не опр. | 56 | 66 |
| кокс | 40 | 40 | 45 | 41 | не опр. | 40 | 16 |
| газ и потери | 14 | 8 | 3 | 5 | не опр. | 4 | 18 |
| Содержание асфальтенов в смоле, % | 31 | 48 | 52 | 43 | 48 | 45 | — |
| Характеристика мальтенов после выделения асфальтенов: | | | | | | | |
| показатель преломления | 1,552 | 1,545 | 1,554 | 1,543 | 1,566 | 1,549 | 1,537 |
| плотность, г/см ³ | — | — | — | — | — | — | 0,960 |
| молекулярная масса | 630 | 525 | 590 | 510 | 490 | 510 | 270 |
| Элементный состав, вес. %: | | | | | | | |
| углерод | 81,3 | 82,1 | 81,8 | 82,1 | 83,1 | 83,1 | 82,9 |
| водород | 9,8 | 9,8 | 9,6 | 8,4 | 10,6 | 10,9 | 10,2 |
| азот | — | — | — | следи | — | — | — |
| другие гетероатомы | 8,9 | 8,1 | 8,6 | 9,5 | 6,3 | 6,0 | 6,9 |
| Групповой состав, вес. %: | | | | | | | |
| алифатические соединения | 8 | 11 | 9 | 10 | 10 | 10 | 20 |
| алкилбензолы | 1 | 3 | 2 | 3 | 3 | 4 | 5 |
| полициклические ароматические соединения | 8 | 8 | 13 | 9 | 11 | 13 | 18 |
| кислородсодержащие соединения | 10 | 9 | 14 | 11 | 12 | 15 | — |
| высокополярные соединения | 70 | 67 | 62 | 65 | 62 | 56 | 36 |
| фенолы | 3 | 2 | 1 | 2 | 2 | 2 | 21 |

Рис. 1. ИК-спектры смол полукоксования (1), смол ожигения в среде бензола (2—7) и тетрагидрофурана (8, 9); 2 — без давления и катализатора; 3 — 5 МПа водорода, без катализатора; 4 — 5 МПа аргона, без катализатора; 5 — 5 МПа водорода, 1% молибдата аммония; 6 — без давления, 5% хлористого цинка; 7 — 5 МПа водорода, 5% хлористого цинка; 8 — 100 ч при 250°; 9 — 24 ч при 300 °С. Примечание: имеется в виду первоначальное давление.

Характеристика смол ожигения органического вещества кукурсита
в тетрагидрофуране и бензоле по данным ИК-спектров

| Частота, см ⁻¹ | Полуко- сование | Ожигение в тет- рагидрофуране | | Ожигение в бензоле | | | | | |
|------------------------------|--------------------|----------------------------------|------|--------------------|------|------|------|------|------|
| | | номер опытов | | | | | | | |
| | | 1 | 2 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 720—730 | — | 0,12 | 0,36 | 0,25 | — | 0,43 | 0,21 | 0,10 | — |
| 745 | 0,25 | 0,65 | 0,53 | — | — | 0,48 | | 0,38 | |
| 815 | | 0,52 | | | | | | | |
| 880 | | 0,54 | | | | | | | |
| 1380 | 0,71 | 0,88 | 0,84 | 0,85 | 0,79 | 0,87 | 1,01 | 0,85 | 0,82 |
| 1600 | 0,94 | 0,77 | 0,78 | 0,94 | 0,95 | 0,99 | 1,06 | 0,90 | 0,92 |
| 1700 | 0,69 | 0,85 | 0,98 | 0,77 | 0,81 | 0,80 | 0,71 | 0,62 | 0,63 |
| 2930 | 1,33 | 1,04 | 0,96 | 1,01 | 1,10 | 0,88 | 1,26 | 1,15 | 1,31 |
| 2960 | 1,21 | 1,00 | 0,70 | 0,99 | 1,02 | 0,86 | 1,13 | 1,06 | 1,19 |
| 3020 | 0,50 | 0,60 | 0,47 | 0,51 | 0,61 | 0,50 | 0,47 | 0,50 | 0,54 |
| 3055 | 0,48 | 0,53 | 0,42 | 0,46 | 0,58 | 0,48 | 0,42 | 0,44 | 0,51 |
| 3400 | 0,96 | 0,47 | 0,41 | 0,78 | 0,84 | 0,70 | 0,68 | 0,67 | 0,80 |
| 2930/2960 | 1,10 | 1,04 | 1,37 | 1,02 | 1,08 | 1,02 | 1,12 | 1,08 | 1,02 |
| 3050/2930 | 0,36 | 0,50 | 0,44 | 0,46 | 0,52 | 0,54 | 0,33 | 0,41 | 0,54 |



Опыты ожигения в среде бензола (табл. 4) при 290° показали, что с повышением давления выход смолы увеличивается на 6%, в присутствии катализаторов он возрастает еще на 2—4%, причем более эффективным оказался $ZnCl_2$. Молекулярная масса у этих смол была выше, чем у смол, полученных при ожигении кукуерсита в среде тетрагидрофурана, содержание ароматических соединений ниже, на что указывает и более низкая рефракция, содержание кислородсодержащих соединений ниже. Это можно объяснить, во-первых, тем, что алифатические соединения расщепляются в начале реакции, во-вторых, тем, что в течение более длительного процесса смола больше ароматизируется. В процессе ожигения в среде бензола образуется от 31 до 52% асфальтенов, в зависимости от условий процесса. Несмотря на выделение асфальтенов, в мальтенах много высокополярных соединений, которые при хроматографическом разделении остаются на стартовой линии (60—70%). Судя по хроматограммам суммарной смолы ожигения в среде бензола, основные пики принадлежат *n*-парафинам от C_{11} до C_{23} и *n*-алканонам от C_9 до C_{21} . Доминируют парафины с нечетным числом атомов углерода. На хроматограммах парафинов в пределах C_{13} — C_{15} видны двойные пики, принадлежащие 3-метил- и 2-метилпарафинам. В среде бензола образуется меньше ароматических соединений, чем в среде тетрагидрофурана, они представлены нафталином, дифенилом, диметилнафталинами и фенантреном, а также рядом неидентифицированных соединений.

Из кетонов присутствуют как кетоны с карбонильной группой в середине цепи, так и метилкетоны (алканоны-2), последних приблизительно вдвое меньше. В опытах, где катализатором служил хлористый цинк, образовалось кетонов меньше, так как хлористый цинк тормозит их образование. В процессе ожигения образуются и фенолы — из них идентифицированы фенол, *o*, *m*- и *p*-крезол, ксиленолы, α -нафтол и 5-метилрезорцины.

Характер смол ожигения изучали также спектральными методами. Для математической интерпретации ИК-спектров (табл. 5 и рис. 1) спектральные пики (адсорбционные максимумы) сравнивали с пиком при 1460 см^{-1} , который имеет относительно стабильное значение. ИК-спектры смол ожигения сравнивали с ИК-спектром смолы полукоксования. Поглощение при 1600 см^{-1} , соответствующее валентному колебанию бензольного кольца, для смол ожигения в бензоле не отличается от такового для смолы полукоксования, а в опытах в среде тетрагидрофурана оно ниже. Поглощение при 3400 см^{-1} , обусловленное функциональной группой гидроксила, для смол ожигения в среде тетрагидрофурана меньше наполовину, в среде бензола на 15%, чем для смолы полукоксования. Уменьшаются и поглощения при 2960 и 2930 см^{-1} , соответствующие валентному колебанию $-\text{CH}_3$ - и $-\text{CH}$ -групп соответственно, при этом уменьшение в тетрагидрофуране более значительно, чем в бензоле. Поглощение карбонильной группы (1700 см^{-1}) увеличивается немного для смол ожигения в тетрагидрофуране, а в среде бензола оно остается приблизительно на том же уровне, как и для смолы полукоксования.

^1H -ЯМР-спектры (табл. 6, рис. 2) отражают распределение водорода в продуктах деструкции. Около 35% водорода представлено метиленовым водородом в прямолинейных цепях алканов, которые находятся в β -положении к ароматическому кольцу (1,0—1,6 м. д.), для опытов с хлористым цинком эта цифра выше. В метиленовой группе, связанной с ароматическим ядром в α -положении, содержится около 17% водорода. На водород, который находится в группах, связанных с ароматическими ядрами (одно-, два- и триядерной ароматики), приходится около 10% (6,0—8,3 м. д.).

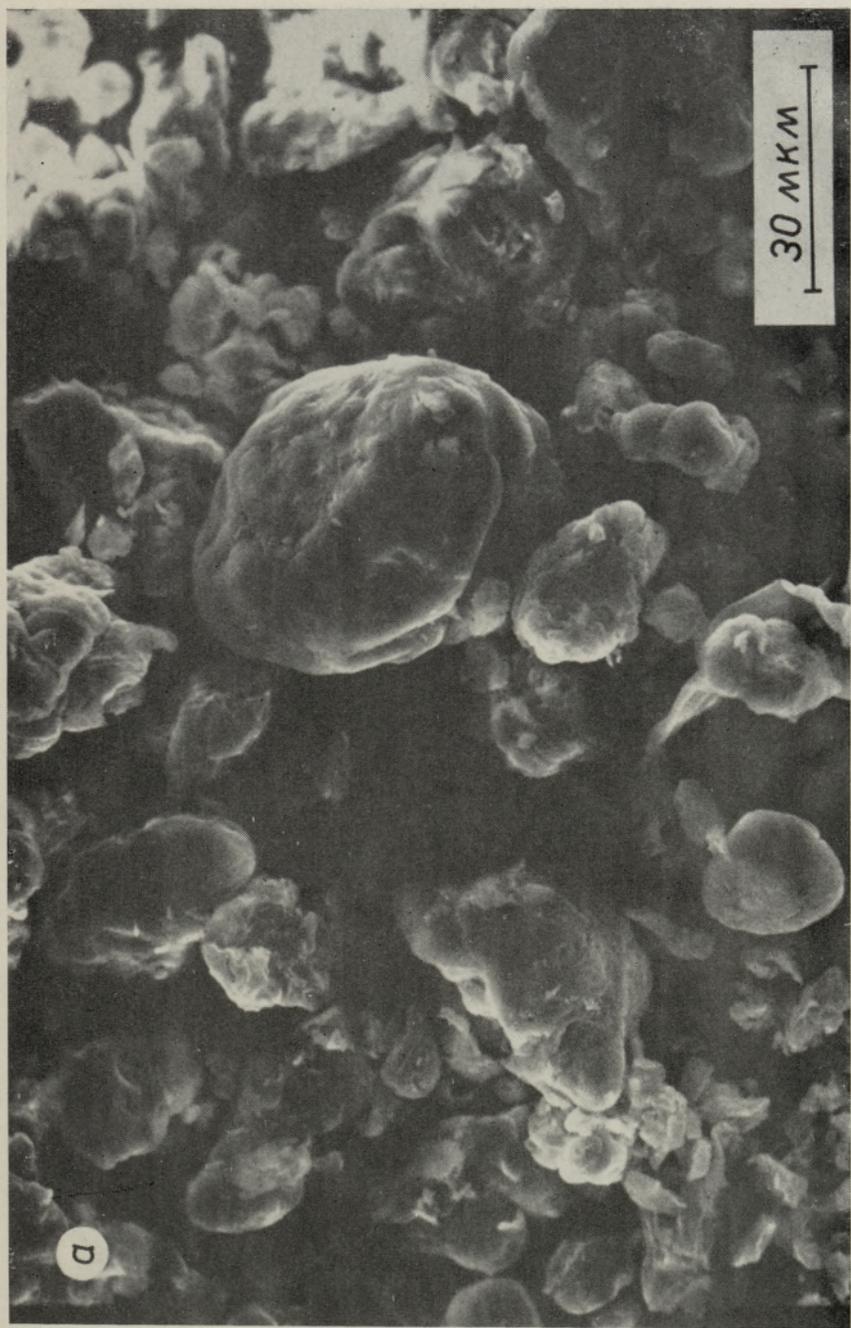


Рис. 3. а. Электронно-микроскопический фотоснимок исходного концентрата кукурузы.

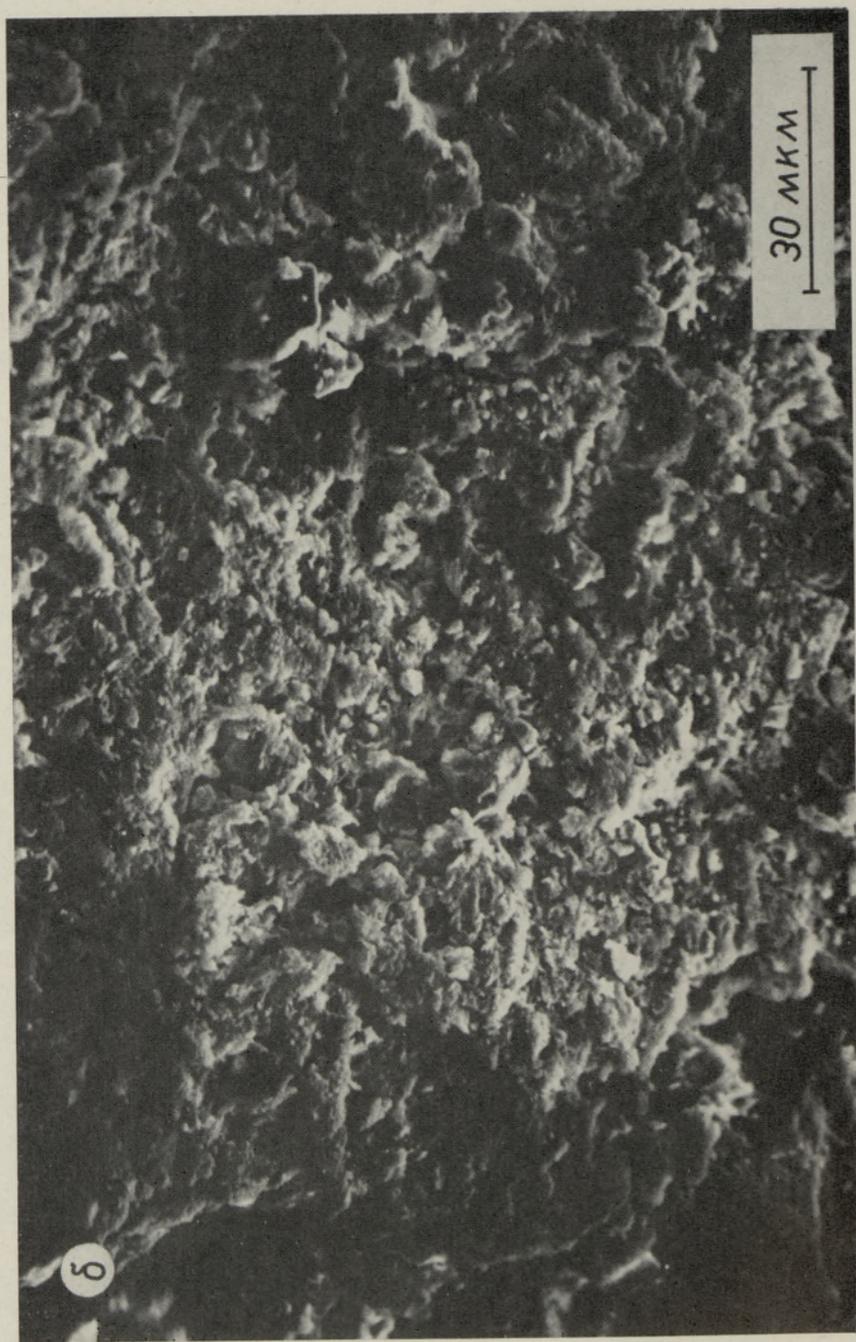


Рис. 3, б. Электронно-микроскопический фотоснимок твердого остатка ожигения концентрата кукерсита в среде бензола.

Распределение водорода в смолах низкотемпературного ожигения органического вещества кукурсита (условия опытов см. в табл. 4) по данным ^1H -ЯМР-спектров

| Характер протонов | Химические сдвиги, м. д. | Номер опыта | | | | | |
|--|--------------------------|-------------|------|------|------|------|------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| Концевые CH_3 -группы | 0,5—1,0 | 11,9 | 12,6 | 12,9 | 12,1 | 13,4 | 12,5 |
| $-\text{CH}_2$ -прямолинейных цепей, β - CH_2 и β - CH_3 к ароматическому ядру | 1,0—1,6 | 35,8 | 37,1 | 35,1 | 35,0 | 38,0 | 41,4 |
| Нафтенный, β к ароматическому ядру | 1,6—1,9 | 9,6 | 9,3 | 10,3 | 10,6 | 10,6 | 11,7 |
| Метильный, α к ароматическому ядру | 1,9—2,3 | 9,2 | 8,4 | 9,1 | 9,6 | 8,1 | 9,0 |
| Метиленовый, α к ароматическому ядру | 2,3—4,0 | 17,3 | 17,7 | 17,2 | 17,7 | 16,2 | 14,9 |
| Олефиновый | 4,0—6,0 | 4,8 | 4,9 | 5,5 | 5,3 | 4,2 | 2,3 |
| Бензольный | 6,0—7,2 | 5,3 | 5,3 | 5,1 | 5,3 | 3,8 | 3,6 |
| Нафталиновый | 7,2—7,8 | 3,6 | 3,2 | 3,1 | 2,8 | 3,6 | 3,3 |
| Триароматический | 7,8—8,3 | 1,9 | 1,6 | 1,7 | 1,5 | 2,1 | 1,3 |

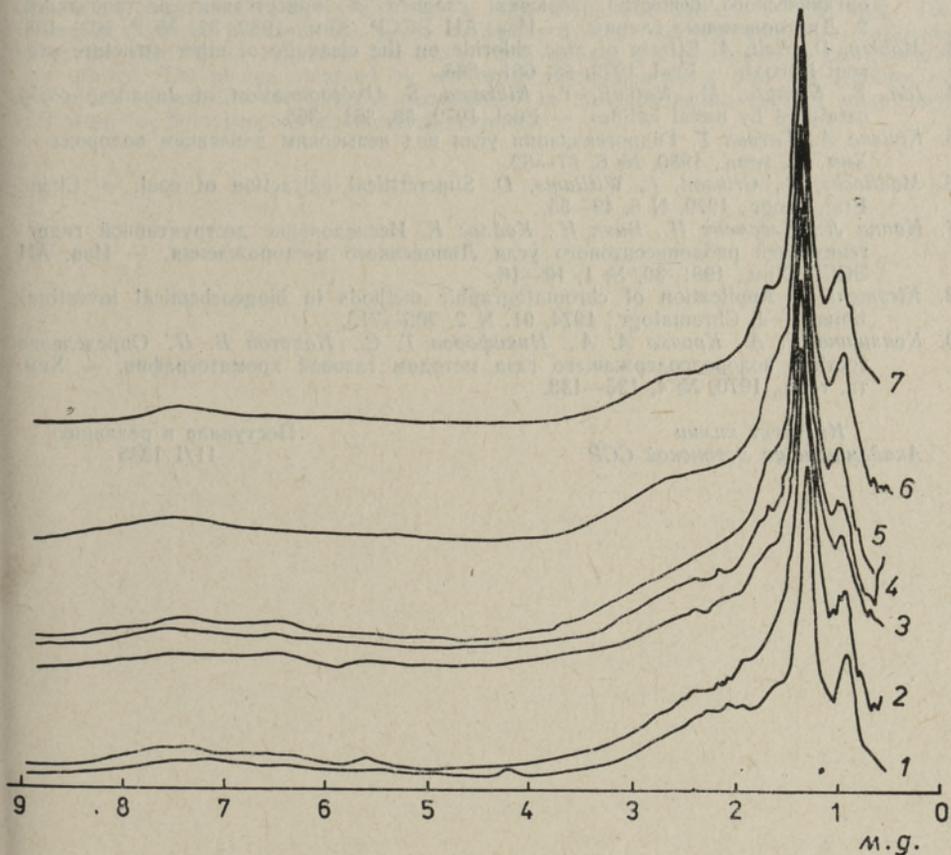


Рис. 2. ^1H -ЯМР-спектры смол ожигения сланца-кукурсита. Обозначения кривых см. в подписи к рис. 1.

По электронно-микроскопическим фотоснимкам * исходного концентрата кукурсита и остатка ожигения в среде бензола (рис. 3) видно, что глобулы первоначального кукурсита полностью разжижаются, исходные структуры после обработки ожигением не сохраняются. Из этого можно сделать вывод, что исходный концентрат кукурсита имеет гомогенное строение.

Опыты показали, что при 250—300° к смоле присоединяется мало водорода, поскольку катализаторы и давление, создаваемое инертным газом, не оказывают заметного влияния на процесс ожигения. Смолы, образовавшиеся при одинаковых температурах, имеют близкий состав, который предопределяет, в основном, структура исходного топлива, а не условия деструкции.

* Авторы выражают благодарность А. Паюмяэ за снятие электронно-микроскопических снимков образцов.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Hanna L., Klesment I., Vink H., Kailas K.* Низкотемпературное разложение органического вещества горючих сланцев в присутствии растворителей. 1. Кукурситовые сланцы. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1982, 31, № 1, 17—24.
2. *Hanna L., Klesment I., Vink H., Kailas K.* Низкотемпературное разложение органического вещества горючих сланцев в присутствии растворителей. 2. Диктионемовые сланцы. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1982, 31, № 2, 103—108.
3. *Mobley, D., Bell, A.* Effects of zinc chloride on the cleavage of ether structure present in coal. — Fuel, 1979, 58, 661—666.
4. *Ida, T., Nomura, M., Natsuji, Y., Kikkawa, S.* Hydrogenation of Japanese coals catalysed by metal halides. — Fuel, 1979, 58, 361—365.
5. *Кричко А., Титова Т.* Гидрогенизация угля под невысоким давлением водорода. — Хим. тв. топл., 1980, № 6, 67—82.
6. *Maddocks, R., Gribson, I., Williams, D.* Supercritical extraction of coal. — Chem. Eng. Progr., 1979, N 6, 49—55.
7. *Hanna L., Klesment I., Vink H., Kailas K.* Исследование деструктивной гидрогенизацией рабдописитового угля Липовецкого месторождения. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1981, 30, № 1, 10—16.
8. *Klesment, I.* Application of chromatographic methods in biogeochemical investigations. — J. Chromatogr., 1974, 91, N 2, 705—713.
9. *Коняшина Р. А., Кричко А. А., Никифоров Т. С., Пахотов В. П.* Определение состава водородсодержащего газа методом газовой хроматографии. — Хим. тв. топл., 1970, № 4, 135—138.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
11/I 1985

ERINEVATE FAKTORITE MÕJU MADALATEMPERATUURILISELE PÕLEVKIVI KUKERSIIDI ORGAANILISE AINE VEDELAMISELE

On uuritud rõhu ja katalüütiliste lisandite mõju madalatemperatuurilisele vedeldamisele. Katalüsaatoritena kasutati ammoniummolüüdaati ja tsinkkloriidi. Kõik katsed viidi läbi kaheliitrisel autoklaavis: benseeni keskkonnas 290 °C juures 3 tunni jooksul ja tetrahydrofuraanis 250° juures 100 tunni ja 300° juures 24 tunni jooksul. Tekkinud vedelproduktid sisaldasid 30—50% asfalteeni ja nende molekulmass oli suhteliselt kõrge. Rõhu tõstmine suurendas vedelproduktide saagist 6%, katalüütiliste lisandite kasutamine tõstis saagist veelgi 2—4% võrra. Enam efektiivseks osutus $ZnCl_2$. Elektronmikroskoobi abil tehtud fotod näitavad, et algpõlevkivi kontsentratsioonidest leitud globulid lagunevad protsessis täielikult. See kinnitab, et kukersiidi kontsentratsioon on homogeenne struktuuriga.

THE INFLUENCE OF DIFFERENT FACTORS ON THE LOW-TEMPERATURE LIQUEFACTION PROCESS OF THE ORGANIC MATTER OF KUKERSITE OIL SHALE

The influence of pressure and two different catalysts — $ZnCl_2$ and ammonium molybdate — on the process of low-temperature liquefaction was investigated. The reactions were carried out in a rocking stainless steel autoclave, using solvent benzene at 290°C (3 hours) and tetrahydrofuran at 250° (100 hours) and 300° (24 hours). The liquids had high molecular weight and a high asphaltene content — 30—50%. The raising of pressure increases the yields of liquids by 6%, and the adding of catalysts raises the yield by 2—4% more. The $ZnCl_2$ catalysts are more effective in the liquefaction process. The photos obtained by electronic microscope show that the globules of the initial concentrate of kukersite decomposed in the liquefaction process completely, indicating the homogeneous structure of kukersite.