

УДК 662.67.66.060

Х. ЛУИК, Лилья ЛАХЕ, И. КЛЕСМЕНТ

ОЖИЖЕНИЕ КОНЦЕНТРАТА КУКЕРСИТА В АВТОКЛАВЕ В ПРИСУТСТВИИ HCOONa , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ и $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$

(Представил Ю. Канн)

Органическое вещество (ОВ) сланца-кукерсита исследовалось разными методами термической деструкции — пиролизом (в микрореакторе в токе инертного газа [1, 2] и паров воды [3], в реторте при режиме полукоксования по ГОСТу 3168-66 и ускоренных режимах [4, 5]), гидрогенизацией (в присутствии разных катализаторов, а также без катализатора [6, 7]) и ожижением в автоклаве в присутствии самых разных растворителей (бензол, толуол, гексан, циклогексан, их смеси с водой, вода [8], тетрагидрофуран [7, 9], метанол, этанол, 2-пропанол и их смеси с водой [10]). Полученные в инертных, восстановительных, окислительных и восстановительно-окислительных условиях смолы и экстракты характеризуют кероген с разных сторон, а также служат источником геохимической информации. Несомненный интерес представляют и технологические аспекты, нахождение возможных альтернативных способов переработки. Таким образом, кукерсит является многосторонне изученным горючим сланцем и его применение в качестве объекта для разработки новых методик и исследования действия разных реактивов вполне обосновано.

Целью настоящего исследования являлось изучение действия HCOONa , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ и $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ на выход и состав продуктов термической деструкции керогена кукерсита. Образующиеся *in situ* при разложении этих реагентов газы — H_2 , NH_3 и CO_2 — создают химически активную атмосферу ожижения, взаимодействующую с реакционноспособными фрагментами ОВ. Однако их действие на геоорганический материал изучено мало.

Экспериментальная часть

Термическую деструкцию проводили во вращающихся автоклавах рабочим объемом 20 см³, которые нагревали в термостате до заданной температуры со скоростью 4 °С/мин и выдерживали при этой температуре 4 ч (исследовали температурный интервал от 330 до 400 °С). Весовое соотношение реагента (8 г) и концентрата кукерсита (содержание ОВ 92,4%) (4 г) во всех опытах было одинаково — 2:1. Жидкий продукт (экстракт) вымывали из автоклава бензолом и отделяли от твердого остатка на стеклянных фильтрах № 40. Твердый остаток (полукокс + непрореагировавший реагент + Na_2CO_3 в случае формиата натрия) после фильтрации бензолом тщательно промывали горячей водой и высушивали при 105 °С. Выход газа определяли взвешиванием автоклава до и после открытия. Бензол отгоняли из фильтрата в ротационном испарителе под вакуумом.

Экстракты подвергали дальнейшему исследованию хроматографическими и спектральными методами. Асфальтены осаждали из суммарных экстрактов, растворенных в хлороформе, *n*-гексаном. Растворившиеся в *n*-гексане часть (мальтены) разделяли методом препаративной

тонкослойной хроматографии на группы соединений. Индивидуальные соединения в группах определяли с помощью газофлюидной хроматографии на анализаторе «Хром-4» в условиях программирования температуры на колонках 4% Е 301 на Хроматоне N-AW-HMDS (0,125—0,160 мм), 3,6 м×3 мм.

ИК-спектры снимали на спектрометре «Specord 75 IR», их количественные расчеты проводили по методике [11].

Количественное определение органического элементарного углерода, водорода и азота осуществляли на анализаторе 186 CHN фирмы «Hewlett Packard» (США), содержание кислорода рассчитывали по разности.

Обсуждение результатов

Можно было ожидать, что в настоящей работе главным параметром, определяющим выход и состав образующихся продуктов, будет температура ожигения. При повышении температуры увеличиваются и степень разложения $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ и HCOONa на активные газы, и степень превращенности самого керогена. Таким образом, максимальное количество жидкого продукта реакции получается при температуре, соответствующей «компромиссной» — такой, при которой образующиеся из реагента газы (определяющее значение имеет парциальная доля реакционноспособного газа) и термобитум, получающийся в результате битуминизации из керогена, имеют сбалансированное (стехиометрическое) соотношение. Следовательно, температура должна быть, с одной стороны, не выше той, при которой в результате крекинга начинается интенсивное газообразование из уже образовавшегося первичного жидкого продукта, а с другой — не ниже той, при которой кероген и реагенты еще остаются термически стабильными. Поэтому нахождение такой промежуточной температуры — неизбежный и очень важный для оптимизации всего процесса этап.

Экспериментально найденные зависимости (рис. 1 и 2) свидетельствуют о том, что оптимальной температурой реакции является 380°C , ей соответствует максимальное количество целевого конечного продукта — химически модифицированного экстракта, образующегося в избыточной агрессивной газовой атмосфере. В отличие от формиата натрия $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ и $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, согласно реакционным уравнениям, разлагаются только на газовые продукты, причем реальное соотношение исходного и газовых продуктов определяется равновесными условиями, соответствующими реакции в автоклаве. Установлено, что в примененных в настоящей работе условиях при 380°C из взвешенного в автоклав $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ или HCOONa разлагается соответственно 80 или 45%.

Установлено также, что прибавление воды в автоклав не способствует ни разложению этих реагентов, ни повышению выхода экстракта. Карбамид, однако, в значительной мере разлагается только в присутствии воды. Чем больше образуется из реактива газа, тем больше и выход экстракта. Поскольку сухой карбамид разлагается мало, то выход экстракта в его присутствии самый низкий. При разложении формиата освобождается *in situ* активный водород в количестве, достаточном для получения высокого выхода экстракта (80% от ОВ).

Из рис. 1 и 2 видно, что при температурах ниже 330°C кероген и реагенты разлагаются одинаково медленно, а при температуре выше 380°C начинается крекинг первичного экстракта, особенно резко при высоком выходе экстракта. Таким образом, при прочих равных условиях (время ожигения 4 ч, соотношение кероген:реагент 1:2, степень заполнения автоклава 0,6) при 380°C получается максимальное количество экстракта. Представленный в табл. 1 материальный баланс продуктов ожиге-

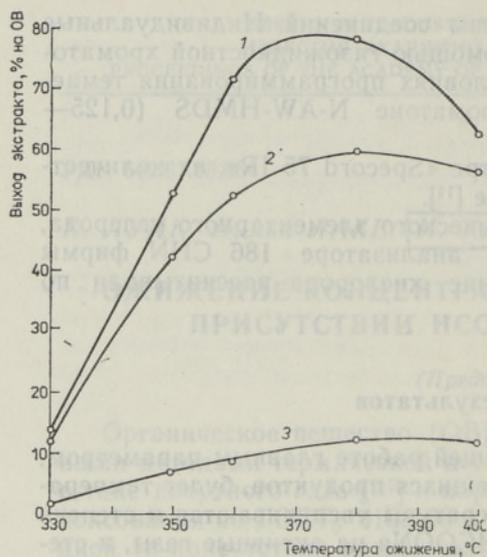


Рис. 1. Зависимость выхода экстракта от температуры в присутствии HCOONa (1), (NH₄)₂CO₃ (2) и (NH₂)₂CO (3).

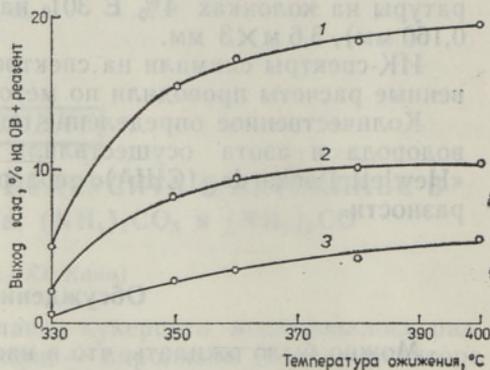


Рис. 2. Зависимость суммарного выхода газа от температуры. Обозначения см. в подписи к рис. 1.

ния при таких оптимизированных условиях показывает, что потери в виде полукокса минимальны при оживлении в присутствии формиата (как и ожидалось). При каталитической гидрогенизации под давлением водорода (30—50 МПа) полукокса образуется также мало, а основные потери ОВ связаны с газообразованием. В настоящей работе давление было более низкое, но количество водорода при этом достаточное для получения высокого выхода гидрогенизата. При оживлении с (NH₄)₂CO₃ выход экстракта в 5 раз выше, чем при оживлении с (NH₂)₂CO. Из обоих реагентов образуются NH₃ и CO₂, но в существенно разных количествах, в результате чего и давления в обоих процессах не сравнимы. При деструкции керогена с (NH₂)₂CO выход экстракта не превышает 12%, т. е. уступает в несколько раз выходу при «сухом оживлении» (оживление керогена в автоклаве без какого-либо растворителя или реагента). Вполне очевидно, что при такой низкой степени разложения карбамида оживление происходит при явном дефиците реакционноспособного аммиака. Неразложившийся карбамид, смешиваясь с порошком керогена, также ухудшает массо- и теплопередачу и изолирует кероген от газовой атмосферы. При оживлении горячего сланца Джамского месторождения Узбекской ССР мы применяли водные растворы карбамида, в результате чего выход экстракта удвоился и стал равным выходу, полученному с (NH₄)₂CO₃ [12]. В данном исследовании воду в качестве химического реагента не использовали.

Таблица 1

Материальный баланс продуктов оживления керогена. Условия: температура оживления 380 °С, время 4 ч, соотношение реагента (8 г) и концентрата кукуерсита (4 г) 2 : 1

Продукты	Оживление в присутствии		
	HCOONa	(NH ₄) ₂ CO ₃	(NH ₂) ₂ CO
Экстракт	78,6	60,1	12,3
Полукокс	6,9	23,9	74,6
Газы	14,5	16,0	13,1

Химизм взаимодействия HCOONa , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ и $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ с керогеном кукурсита отражается на составе полученных экстрактов, качество которых исследовалось методами жидкостной экстракции, элементного анализа, хроматографии и спектроскопии.

Исследование зависимости содержания асфальтенов от температуры на двух существенно по-разному химически обработанных экстрактах показало, что при температурах ниже 330°C и выше 400°C содержание асфальтенов в обоих экстрактах одинаково низкое (рис. 3). Максимальные величины установлены в экстракте, полученном при воздействии $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ при $360\text{--}370^\circ\text{C}$ (40% от суммарного экстракта), и в экстракте, полученном при воздействии HCOONa при 380°C (36%).

Известно, что битуминизация керогена кукурсита начинается около 350°C , при более низких температурах и кратковременном (1—4 ч) контакте кероген разрушается мало. Начиная с 400°C в замкнутой системе кероген и образующиеся из него асфальтены подвергаются глубокому разрушению и, в конечном счете, ОВ четко распределяется между смолой, коксом и газом. На основе вышесказанного и рис. 3 можно заключить, что из-за разного действия применяемых реагентов на кероген и на образующийся из него экстракт содержание высокомолекулярных соединений в экстрактах заметно различается.

Суммарные экстракты отличаются и по элементному составу (табл. 2). В присутствии азотсодержащих реагентов происходит заметное внедрение азота в состав экстракта (употреблялось 1—6% азота от его источника). Собственного азота кукурсит содержит мало, но вследствие аммонолиза в экстракте образуются азотсодержащие функциональные группы, отсутствующие в исходном материале. Возможность синтеза продуктов с заданными функциональными группами на основе керогена, по всей вероятности, должна повысить интерес к процессам химического превращения керогена в плане создания альтернативы его экстенсивному использованию в качестве топлива.

В результате гидрогенизации за счет водорода, высвобождающегося при разложении формиата, содержание водорода в экстракте повышается. Поскольку водород является легким элементом, его присоедине-

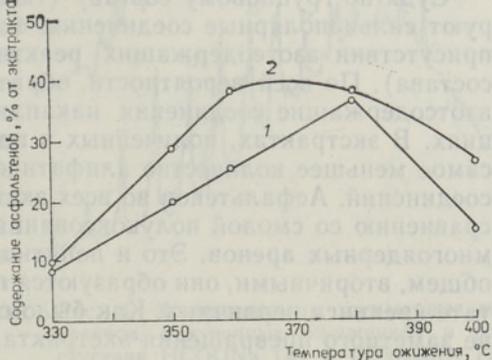


Рис. 3. Зависимость содержания в экстракте асфальтенов от температуры. Ожигение в присутствии HCOONa (1) и $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (2).

Таблица 2

Элементный состав экстрактов

Реагент или растворитель	Содержание, %			
	C	H	N	O+S
HCOONa	80,1	10,5	следы	9,4
$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	78,8	10,3	6,3	4,6
$(\text{NH}_2)_2\text{CO}$	74,8	9,8	8,5	7,9
H_2O	82,1	10,3	следы	7,6
C_6H_6	81,5	10,0	„	8,5
Без растворителя	83,7	9,4	—	6,9

ние выражено не так ярко, как присоединение азота. В гидрогенизатах содержание гетероатомов обычно низкое, большая часть O, S и N превращается в низкомолекулярные продукты — H_2O , H_2S и NH_3 , но в результате действия $HCOONa$ в экстракте сохраняется большая часть гетероатомов. Здесь может быть два объяснения. Первое: происходит непосредственное присоединение водорода к ненасыщенным фрагментам и кратным связям без ощутимого разрушения скелета основных составляющих единиц, в результате чего сохраняется собственный запас гетероатомов керогена. Второе: в сложном комплексе реакций одновременного разложения $HCOONa$ и керогена из формиата образуется CO , который способен активно участвовать в экстрактообразовании.

Судя по групповому составу (табл. 3), во всех экстрактах преобладают сильнополярные соединения, особенно в экстрактах, полученных в присутствии азотсодержащих реактивов (до 3/4 от всего группового состава). По всей вероятности, образующиеся в результате аммонолиза азотсодержащие соединения накапливаются в сильнополярных фракциях. В экстрактах, полученных в присутствии $(NH_4)_2CO_3$ и $(NH_2)_2CO$, самое меньшее количество алифатических и нейтральных кислородных соединений. Асфальтенов во всех экстрактах меньше, чем мальтенов. По сравнению со смолой полукоксования в экстрактах значительно меньше многоядерных аренов. Это и понятно, ведь эти соединения являются, в общем, вторичными, они образуются при высоких температурах в результате крекинга первичных. Как было сказано выше, при $380^\circ C$ в автоклаве заметного превращения экстракта, выражающегося и в уменьшении его количества, не происходит.

Действие реагента отражается и на составе индивидуальных соединений суммарных экстрактов (рис. 4). На хроматограмме экстракта, полученного в присутствии $HCOONa$ (рис. 4А), преобладают *n*-алканы до гептадекана, другие соединения имеют подчиненное значение. На хроматограмме экстракта, полученного в присутствии $(NH_4)_2CO_3$ (рис. 4Б), основными пиками также являются пики *n*-алканов, но видны пики и ароматических, и кислородсодержащих соединений. Особенностью хроматограммы, отличающей ее от хроматограммы 4А, является значительное количество высококипящих соединений, а также иные кон-

Таблица 3

Групповой состав суммарных экстрактов, вес. %

Группа	Ожижение в присутствии					
	$HCOONa$	$(NH_4)_2CO_3$	$(NH_2)_2CO$	C_6H_6	H_2O	без растворителя
Мальтены						
алифатические углеводороды	13	8	7	12	13	10
моноядерные ароматические углеводороды	3	3	3	4	4	4
полиядерные ароматические углеводороды	6	5	7	7	8	16
нейтральные кислородные соединения	9	7	8	17	18	11
сильнополярные соединения	66	77	75	60	57	59
Асфальтены	36	37	39	47	37	30

центрации индивидуальных *n*-алканов. Это и понятно — мы имеем дело с разными продуктами химической модификации керогена кукурсита.

ИК-спектры суммарных экстрактов, полученных в присутствии азотсодержащих реактивов, похожи, но существенно отличаются от ИК-спектра экстракта, полученного в присутствии HCOONa (рис. 5). Две полосы поглощения при 3300 и 3450 см^{-1} соответствуют асимметричным и симметричным валентным колебаниям аминогруппы, широкая полоса поглощения при $1640\text{--}1560 \text{ см}^{-1}$ соответствует плоским, а при $900\text{--}650 \text{ см}^{-1}$ — неплоским деформационным колебаниям N—N в аминогруппе. Полоса при $1230\text{--}1030 \text{ см}^{-1}$ с абсорбционным максимумом при 1170 см^{-1} относится к валентным колебаниям C—N .

В экстракте, полученном с HCOONa , сильно выражены поглощения метиленовых и метильных групп: при $2950\text{--}2850 \text{ см}^{-1}$ (валентные колебания C—H), при 1460 см^{-1} (деформационные колебания C—H метиленовой и метильной групп) и 1380 см^{-1} (деформационные колебания метильной группы). Кислород во всех экстрактах остается главным образом в гидроксильных (абсорбционный максимум при 3400 см^{-1}) и карбонильных (абсорбционный максимум при 1700 см^{-1}) группах.

Количественный расчет ИК-спектров (табл. 4) проводили сравне-

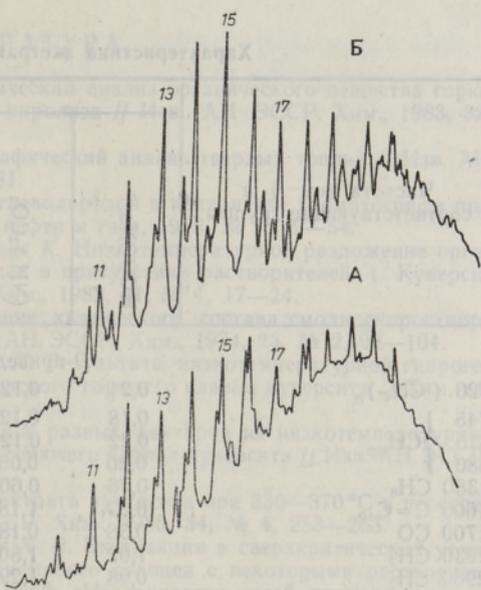


Рис. 4. Хроматограммы суммарных экстрактов, полученных ожигением в присутствии HCOONa (А) и $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (Б). Цифры над пиками указывают число атомов углерода в молекуле *n*-алкана.

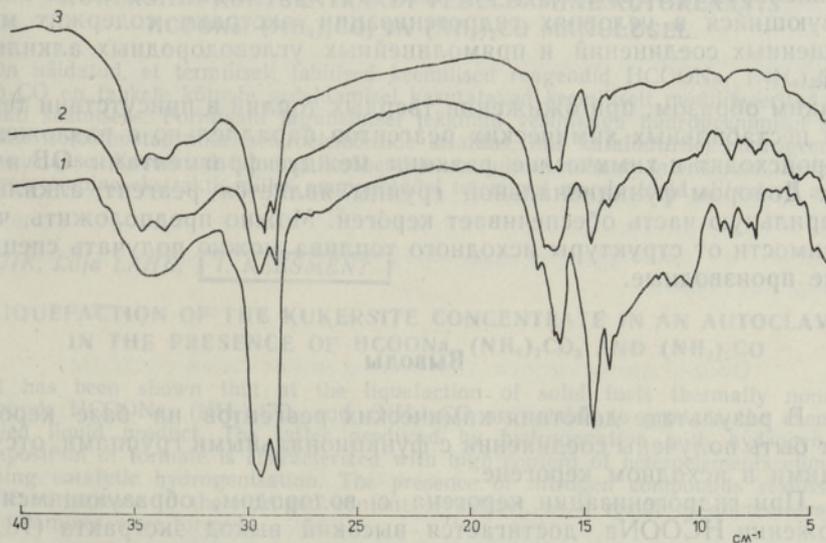


Рис. 5. ИК-спектры суммарных экстрактов, полученных ожигением в присутствии HCOONa (1), $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ (2) и $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (3).

Характеристика экстрактов по ИК-спектрам

Частота (см ⁻¹) и соответствующие группы	Ожижение в присутствии					без растворителя
	HCOONa	(NH ₄) ₂ CO ₃	(NH ₄) ₂ CO + H ₂ O	H ₂ O	C ₆ H ₆	
	<i>D</i> -приведенные					
720 (-CH ₂) _n	0,21	0,12	0,16	0,27	0,17	0,37
745 } CH _{ар}	0,18	0,12	0,12	0,33	0,11	0,39
815 } CH _{ар}	0,22	0,12	0,23	0,33	0,28	0,49
880 } CH _{ар}	0,20	0,06	0,07	0,15	0,07	0,24
1380 CH ₃	0,76	0,60	0,70	0,80	0,70	0,83
1600 C=C _{ар}	0,67	1,18	1,09	0,83	0,80	0,88
1700 CO	0,38	0,18	0,81	0,85	0,71	0,46
2930 CH ₂	1,02	1,80	0,79	0,80	0,57	1,07
2960 CH ₃	0,98	1,29	0,58	0,81	0,50	0,85
3020 } CH _{ар}	0,18	0,35	0,07	0,23	0,10	0,10
3050 } CH _{ар}	0,08	0,35	0,02	0,19	0,03	0,05
3400 OH	0,38	0,41	0,74	0,80	0,60	0,63
	Отношения <i>D</i>					
2930/2960	1,05	1,36	1,36	0,98	1,09	1,26
3050/2930	0,08	0,20	0,03	0,23	0,10	0,05

нием абсорбционного максимума типичных для всех экстрактов функциональных групп с поглощением при 1460 см⁻¹, имеющим во всех экстрактах относительно стабильное значение [11]. Из табл. 4 следует, что такие структурные единицы в экстрактах неравномерно распределены из-за разных выходов экстрактов и их специфического состава. Экстракт, полученный в присутствии HCOONa, отличается меньшей ароматичностью и меньшим содержанием карбонильного и гидроксильного кислорода. Объясняется это тем, что при самом большом выходе образующийся в условиях гидрогенизации экстракт содержит много насыщенных соединений и прямолинейных углеводородных алкильных цепей.

Таким образом, при ожижении твердых топлив в присутствии термически нестабильных химических реагентов параллельно с разложением ОВ происходят и химические реакции между фрагментами ОВ и реагента. Донором функциональной группы является реагент, алкильную или арильную часть обеспечивает кероген. Можно предположить, что в зависимости от структуры исходного топлива можно получать специфические производные.

Выводы

1. В результате действия химических реагентов на базе керогена могут быть получены соединения с функциональными группами, отсутствующими в исходном керогене.

2. При гидрогенизации керогена с водородом, образующимся при разложении HCOONa, достигается высокий выход экстракта (78,6%) при низкой температуре. В экстракте сохраняются кислородсодержащие структуры, которые разрушаются в условиях деструктивной каталитической гидрогенизации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Луйк Х. Реакционно-газохроматографический анализ органического вещества горючих сланцев методами десорбции и пиролиза // Изв. АН ЭССР. Хим., 1983, **32**, № 1, 34—39.
2. Урмет Э., Клесмент И. Термофрактографический анализ твердых топлив // Изв. АН ЭССР. Хим., 1976, **25**, № 4, 276—281.
3. Клесмент И., Талвари А. Десорбция углеводородов в испарителе хроматографа под воздействием паров воды // Геол. нефти и газа, 1976, № 9, 49—54.
4. Наппа Л., Клесмент И., Винк Н., Кайлас К. Низкотемпературное разложение органического вещества горючих сланцев в присутствии растворителей. 1. Кукурситовые сланцы // Изв. АН ЭССР. Хим., 1982, **31**, № 1, 17—24.
5. Уров К., Клесмент И., Эйзен О. Изучение химического состава смолы скоростного полукюкования кукурсита // Изв. АН ЭССР. Хим., 1974, **23**, № 2, 99—104.
6. Клесмент И. Р., Наппа Л. А., Винк Н. П. Результаты низкотемпературной гидрогенизации концентрата керогена эстонского горючего сланца кукурсита // Хим. тв. топл., 1979, № 5, 33—39.
7. Наппа Л., Клесмент И., Винк Н. Влияние разных факторов на низкотемпературное ожигение органического вещества горючего сланца-кукурсита // Изв. АН ЭССР. Хим., 1986, **35**, № 2, 83—91.
8. Луйк Х., Клесмент И. Ожигение концентрата кукурсита при 330—370 °С в перегретых растворителях // Изв. АН ЭССР. Хим., 1985, **34**, № 4, 253—263.
9. Измьстев Ю. В., Якимова Е. Е., Луйк Х. Э. Экстракция в сверхкритических условиях керогена кукурсита и диктионемового сланцев с некоторыми растворителями // Тез. докл. IV научно-техн. конф. «Исследование углей, процессов и продуктов их переработки». Свердловск, 1986, 55.
10. Луйк Х., Клесмент И. Газовая экстракция сапропелитов при 350 °С. Действие спиртов // Изв. АН ЭССР. Хим., 1987, **36**, № 1, 24—35.
11. Ларина Н. К., Скрипченко Г. Б., Абовян А. О. Характеристика дистиллятных фракций гидрогенизата ирша-бординского угля по данным ИК-спектроскопии // Переработка угля в жидкое и газообразное топливо. М., 1982, 23—31.
12. Луйк Х., Клесмент И. Исследование горючих сланцев Джемского месторождения Узбекской ССР. 1. Ожигение в присутствии химически активных веществ // Горючие сланцы (в печати).

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
11/VII 1988

H. LUIK, Lülja LAHE, I. KLESMENT

KUKERSIIDI KONTSENTRAADI VEDELDAJINE AUTOKLAAVIS HCOONa, (NH₄)₂CO₃ JA (NH₂)₂CO MANULUSEL

On näidatud, et termiliselt labiised keemilised reagentid HCOONa, (NH₄)₂CO₃ ja (NH₂)₂CO on tahkete kütuste vedeldamisel kasutatavad keemiliselt modifitseeritud vedelprodukti saamiseks. Formiaadi lagunemisel tekkinud vesinikuga hüdrogeenimisel saadud produkti iseloomustab suur heteroelementide sisaldus, mis katalüütilisel hüdrogeenimisel elimineeritakse. Kasutatud lämmastikuühendite manusel toimub intensiivne lämmastiku inkorporeerumine ekstrakti, milles ammonolüüsi tulemusel moodustusid alifaatsed amiinid.

H. LUIK, Lülja LAHE, I. KLESMENT

LIQUEFACTION OF THE KUKERSITE CONCENTRATE IN AN AUTOCLAVE IN THE PRESENCE OF HCOONa, (NH₄)₂CO₃ AND (NH₂)₂CO

It has been shown that at the liquefaction of solid fuels thermally nonstable compounds HCOONa, (NH₄)₂CO₃ and (NH₂)₂CO are usable to produce the chemically modified liquid product. The latter produced by hydrogenation with hydrogen from decomposition of formate is characterized with high content of heteroelements eliminated by using catalytic hydrogenation. The presence of nitrogen compounds results in a significant increase in the nitrogen content of extract, as a result of ammonolysis aliphatic amines were formed.