

Х. ЛУИК, И. КЛЕСМЕНТ

### ОЖИЖЕНИЕ КОНЦЕНТРАТА КУКЕРСИТА ПРИ 330—370 °С В ПЕРЕГРЕТЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

При переработке твердых топлив почти все процессы конверсии начинаются с термической деструкции органического вещества (ОВ). Ход деструкции — это основной ключ для понимания химии ископаемого топлива. При низкотемпературной термической деструкции (полукоксовании) горючих сланцев образуется в основном жидкий продукт в виде смолы, которая составляет до 70% от ОВ исходного сланца. Механизм образования смолы обсуждался многими исследователями [1, 2]. По их общему мнению, этот процесс проходит в три стадии:

- 1) образование молекул смолы;
- 2) отделение смолы от твердого остатка (и испарение);
- 3) полимеризация и конденсация смолы с образованием кокса.

Выход и состав смолы зависят от того, каким образом она проходит отмеченные стадии превращения и миграции, т.е. зависят от применяемого метода деструкции. В нашей лаборатории термическая деструкция осуществлялась методами полукоксования (ГОСТ 3168-66), гидрогенизации [3], термического растворения в среде низкокипящих [4] и высококипящих [5, 6] растворителей, а также в водной суспензии [7] с применением относительно мягких условий (низких температур) в целях получения возможно больших количеств первичной смолы (параметры процессов см. в табл. 1). Рассмотрим влияние отдельных параметров на стадии образования смолы.

Таблица 1

Параметры трех вариантов термической деструкции  
 горючих сланцев в лабораторных условиях

Показатель	Ожижение				
	Полу- коксование	Гидро- генизация			
Температура, °С	300—550	370—400	250—330	380—420	370—400
Давление, МПа	0,1	10—20	5—10	3—5	22—30
Продолжительность, ч	1,5	1—3	8—60	0,5—2	1—3
Растворитель	без раст- ворителя	бензол толуол	бензол и другие низко- кипящие	высоко- кипящий дистиллят смолы	водные растворы формата и щелочи

Первичное разрушение макромолекул ОВ остается самым загадочным и малоисследованным этапом смолообразования. Большинство исследователей предполагает, что этот этап начинается с появления высокомолекулярного термобитума. Процесс битуминизации ускоряется



В присутствии растворителей, особенно низкокипящих (бензола, спиртов, тетрагидрофурана) при температурах ниже температур активного разложения ОВ (340—360°) [8]. В этом случае температура, давление и плотность растворителя должны превышать соответствующие критические параметры. С увеличением количества растворителя (и с ростом давления) процесс растворения ускоряется. Предполагается, что в критических для жидкостей условиях они проявляют особо разрушающие свойства [9]. Вода малоактивна в качестве растворителя, если ее температура ниже критической (374°).

Следующая стадия — отделение смолы от твердого остатка. При полукоксовании этот процесс происходит лишь после разложения первично образовавшегося битума на кокс, газ и смолу, которая при достаточном давлении паров эвакуируется в паровой фазе. Поэтому выход смолы при полукоксовании всегда меньше, чем при растворении. В процессе растворения смола отделяется от твердого остатка в первоначальном виде, в этом основное различие методов полукоксования и растворения. Суперкритические растворители считаются газами, но в результате высокой плотности фазы ( $\sim 300 \text{ кг/м}^3$ ) в них растворяются также высокомолекулярные вещества. Вследствие пониженной вязкости газоподобного растворителя в суперкритическом состоянии массообмен проходит быстро.

Вторичные реакции полимеризации и конденсации первичного термобитума и образовавшейся из него смолы протекают при каждом варианте (см. табл. 1) по-разному. По нашему мнению, почти вся смола полукоксования является вторичной, образовавшейся в результате крекинга первичных продуктов (мономолекулярные реакции). Разбавление в суперкритических растворителях проводят при относительно низких температурах, при которых крекинг еще не проходит. Полимеризация и конденсация являются бимолекулярными реакциями, скорость которых падает с уменьшением концентрации реагирующих веществ. В процессе растворения образующиеся компоненты разбавляются растворителем, отчего их соприкосновение и взаимные реакции протекают слабо. В ходе ожигения с высококипящим растворителем он сам и продукты ожигения находятся преимущественно в жидкой фазе, плотность которой достигает  $\sim 800 \text{ кг/м}^3$ . Поэтому, в случае одинакового количества растворителя, в суперкритической фазе концентрация продуктов ожигения в 2—3 раза меньше, чем в жидкой фазе с высококипящим растворителем. Соответственно и различаются скорости вторичных реакций в обеих фазах.

В [5, 6] было установлено, что смола, ожигенная в высококипящем растворителе, содержит мало реакционноспособных веществ — олефинов, фенолов, полициклических ароматических углеводородов, поскольку большинство из них исчезает в ходе вторичных реакций. Глубокое протекание этих реакций обуславливает не столько повышенная концентрация продуктов ожигения в жидкой фазе, сколько использование в качестве растворителя фракции смолы полукоксования (без гидрогенизации), которая, несомненно, более активна, чем первичный продукт ожигения.

Характер протекания процессов при гидрогенизации зависит от многих факторов (см. табл. 1), но главным является состав исходного топлива. При конверсии в водной среде в реакциях деструкции участвует также вода, образуется много кокса и газа.

Сказанное выше подтверждает, что самое большое количество ОВ сланца в виде смолы можно выделить методом суперкритической экстракции. Низкая температура переработки и высокая разбавляющая способность химически инертного растворителя предотвращают протекание вторичных реакций разложения и уплотнения образующихся



продуктов. Высокий выход и первичность делают смолу подходящим объектом для исследования структуры исходного ОВ сланца. Недостатками метода являются длительность переработки и необходимость поддержания высокого давления. Так, исследование ожигения ОВ сланцев при температурах до 330° показало, что для достижения высоких выходов смолы требуется более 24 ч, так как процесс растворения протекает очень медленно [4]. Предложен механизм газовой экстракции, который основывается на физических показателях процесса [8].

Известно, что активное выделение первичного термобитума начинается при 340—360°; превращения в этом температурном интервале являются объектом исследования настоящей работы. Основное внимание уделено смесям растворителей и исследованию действия разных добавок к основному растворителю.

### Применение индивидуальных и бинарных растворителей

Опыты проводили во вращающихся автоклавах емкостью 20 мл; соотношение концентрата кукурсита (2 г) с 90%-ным содержанием ОВ и растворителя (6 г) во всех случаях было одинаковым. Выход газа определяли взвешиванием автоклава до и после открытия. Смолу вымывали из автоклава бензолом, т. е. продукт ожигения представлял собой растворившуюся в бензоле часть. В качестве растворителей служили индивидуальные соединения и они же в смеси с водой. Установлено, что замена части растворителя таким же количеством воды во всех случаях приводит к повышению выхода смолы (табл. 2). Кроме того, такая замена позволяет вести опыты при более мягких условиях без добавления  $H_2$  [10].

Таблица 2

Выход смолы и газа при растворении, вес. % (340 °С, 4 ч)

Растворитель	Чистый растворитель		Растворитель + вода (1:1)	
	смола	газ	смола	газ
Гексан	24,1	3,5	33,1	4,9
Циклогексан	25,9	3,2	31,5	3,4
Толуол	25,9	2,1	30,7	3,4
Бензол	28,7	4,9	46,4	4,8
Метанол	34,8	5,0	40,2	3,8
Вода	35,5	5,5	35,5	5,5

Чистые углеводородные растворители ожигают близкие количества ОВ (25—28%); метанол и вода, как источники водорода, проявляют более высокую деструктивную способность. В среде углеводородных растворителей газа образуется мало — до 5% от ОВ. Такой же процент выхода газа дает ожигение в метаноле. При ожигении бурых и каменных углей в среде чистого метанола выход газа был стабильно низким [11, 12]. При замене половины растворителя водой выход смолы увеличивается на 5—9%, а в случае бензола даже на 17%.

Исследование зависимости выхода смолы от температуры мы проводили, используя бензол, воду и их же в смеси (рис. 1), потому что в качестве растворителей они представляют наибольший интерес.

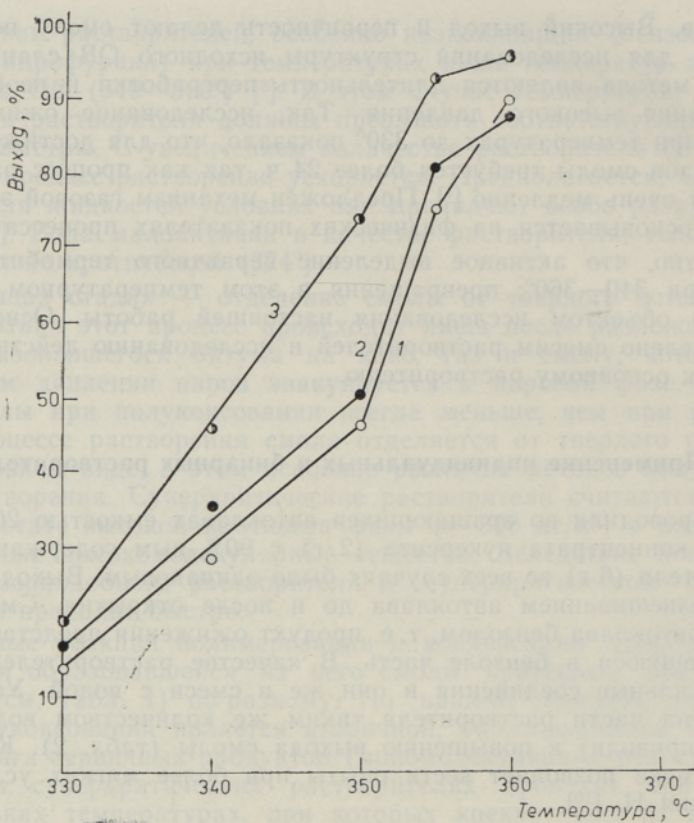


Рис. 1. Зависимость выхода смолы от температуры в условиях суперкритической экстракции. Ожигание в бензоле (1), в воде (2) и в их смеси (3) в течение 4 ч.

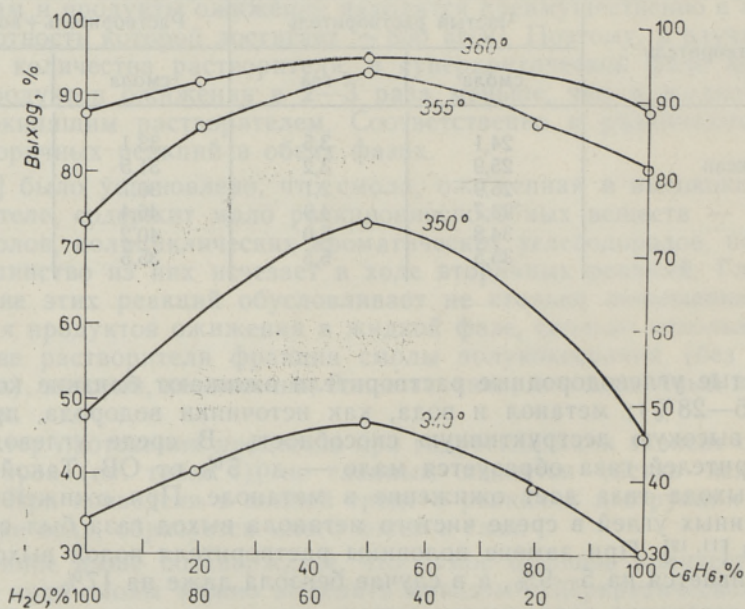


Рис. 2. Зависимость выхода смолы от концентрации бензола и воды в бинарной системе (4 ч).



В среде бинарного растворителя выход смолы увеличивается пропорционально повышению температуры от 330° до 355°, а в среде чистой воды и чистого бензола резко ускоряется ожигание при 350—355°. Видимо, начало битуминизации ОВ приходится на этот температурный интервал. При 360° выходы смолы во всех трех случаях уравнивались. Наибольший эффект бинарной системы бензол—вода (1:1) проявляется при 350°: выход смолы достигает 74,1% против 45,7 и 48,4% при использовании только бензола и только воды соответственно. Очевидно, бинарная система, где одним из компонентов является вода, приобретает как растворитель качественно новое свойство, прогнозировать которое исходя только из свойств индивидуальных растворителей невозможно.

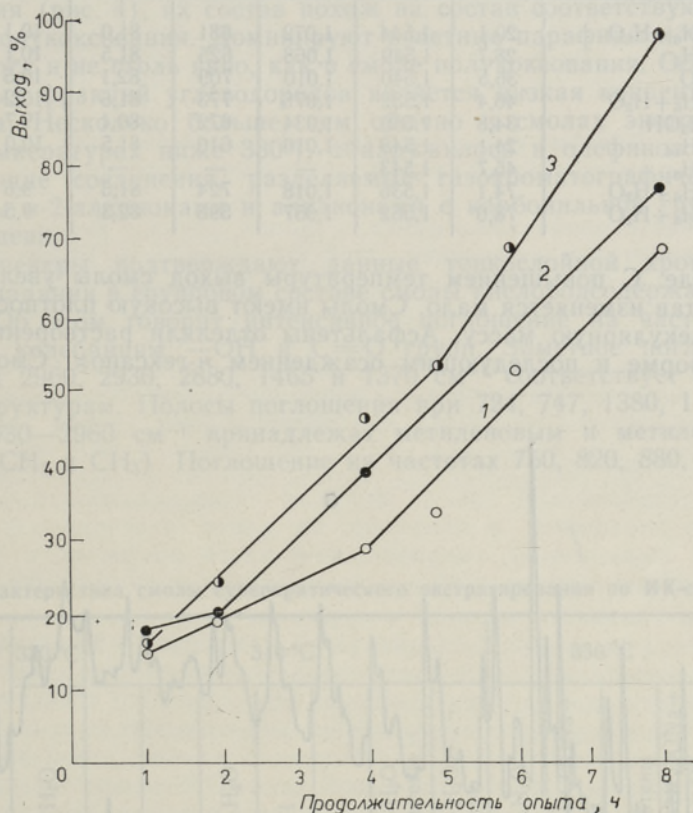


Рис. 3. Зависимость выхода смолы экстракции при 340° от времени. Обозначения см. в подписи к рис. 1.

Исследовали также зависимость выхода смолы при 340—360° от соотношения в смеси воды и бензола (рис. 2) и от длительности экстрагирования (рис. 3). Оптимальным признано соотношение 1:1. С увеличением времени ожигания выход смолы растет линейно и спустя 8 ч достигает максимума (при 340°), что значительно выше, чем при полукоксовании (65%). Следовательно, варьируя температуру и время растворения, можно получить желаемое количество смолы, однако следует отметить, что результат сильно зависит от свойств растворителя.

## Характеристика смол ожигения

Смолы, полученные в результате ожигения в среде разных растворителей и при разных температурах, имеют близкие физико-химические показатели (табл. 3). Не составляет исключения и смола, полученная

Таблица 3

### Характеристика жидкого продукта экстракции керогена

Темп., °С	Растворитель	Выход смолы, %	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	Молекулярная масса	Элементный состав		
						С	Н	O+N+S
330	$C_6H_6 + H_2O$	20,1	1,544	1,072	681	81,0	10,1	8,9
340	$C_6H_6$	28,7	1,549	1,068	625	81,5	10,1	8,4
"	$H_2O$	36,5	1,540	1,010	709	82,1	10,5	7,4
"	$C_6H_6 + H_2O$	46,4	1,532	1,076	773	81,6	10,2	8,2
"	$CH_3OH$	34,8	1,550	1,034	672	80,4	9,7	9,9
"	$C_6H_{14}$	24,1	1,548	1,010	610	81,5	10,0	8,5
350	$C_6H_6$	45,7	1,543	—	—	—	—	—
"	$C_6H_6 + H_2O$	74,1	1,536	1,018	724	81,5	9,6	8,9
370	$C_6H_6 + H_2O$	78,6	1,562	1,057	595	82,3	9,5	8,2

в метаноле. С повышением температуры выход смолы увеличивается, но ее состав изменяется мало. Смолы имеют высокую плотность и большую молекулярную массу. Асфальтены отделяли растворением пробы в хлороформе и последующим осаждением *n*-гексаном. Смолы содер-

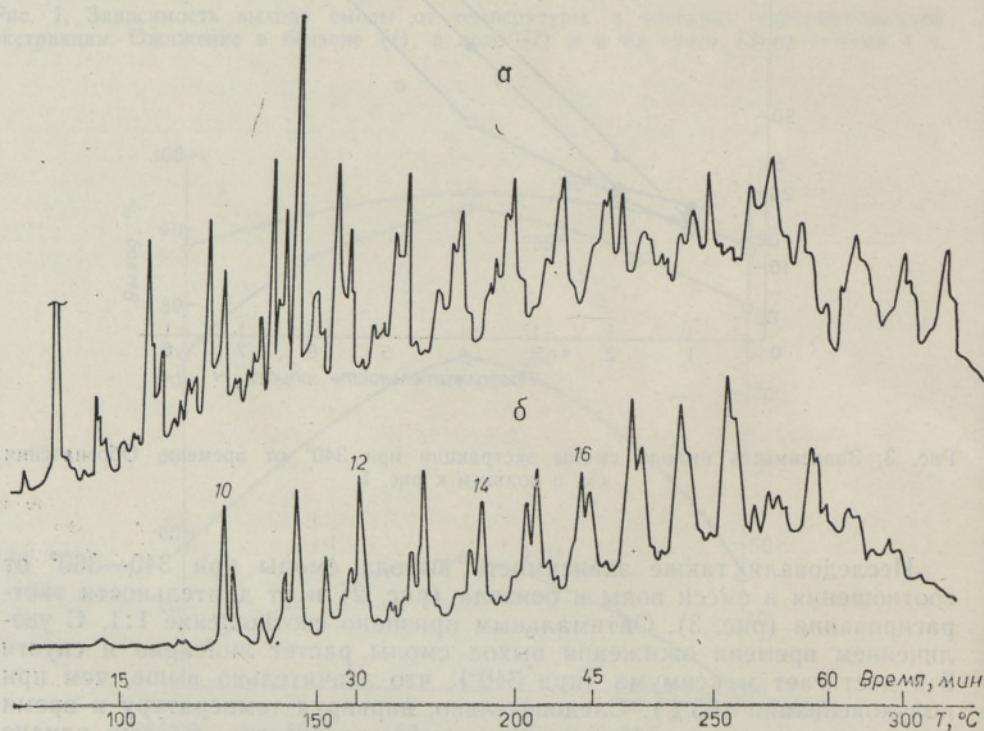


Рис. 4. Хроматограммы суммарной смолы (а), экстрагируемой водой, и фракции кетонов (б) при 360°C. Цифры обозначают число атомов углерода в молекуле кетона.



жат в *n*-гексане растворимых веществ 53—58%, асфальтенов меньше. Поскольку, по данным ИК-спектроскопии, химический состав мальтенов значительно не различается, то разделению на группы мы подвергли только одну их фракцию. Использовали препаративную тонкослойную хроматографию (силикагель марки Л 40/100 мкм). Большая часть мальтенов (60%) остается на стартовой линии, кетонов получили 17%, полициклических ароматических соединений 7%, моноароматических 4% и парафинов-олефинов 12%. В смоле полукоксования меньше гетероатомных соединений (вместе с фенолами 59%), но больше полициклических соединений (18—21%). В смоле ожигения больше кислорода, серы и азота, чем в смоле полукоксования, и соответственно больше гетероатомных соединений. Газохроматографический анализ суммарной смолы затруднен в связи с малолетучестью пробы.

Судя по хроматограммам суммарной смолы и кетонов одного опыта ожигения (рис. 4), их состав похож на состав соответствующих групп смолы полукоксования. Доминируют нечетные парафины и четные олефины, хотя и не столь явно, как в смоле полукоксования. Особенностью некоторых фракций углеводородов является низкая концентрация гексадекана. Несколько больше, чем обычно в смолах экстрагирования (при температурах ниже 330°), обнаружилось и олефинов. Кислородсодержащие соединения, разделяемые газохроматографически, представлены *n*-2-алканами и алканами с карбонильной группой в середине цепи.

ИК-спектры подтверждают данные тонкослойной хроматографии о преобладании в групповом составе смолы кислородсодержащих соединений. Об этом говорит интенсивное поглощение на частотах, отвечающих колебаниям —ОН и С=О групп. Заметное поглощение на частотах 2960, 2930, 2880, 1465 и 1370 см<sup>-1</sup> соответствует алифатическим структурам. Полосы поглощения при 724, 747, 1380, 1470, 2860—2880, 2930—2960 см<sup>-1</sup> принадлежат метиленовым и метиловым группам (—СН<sub>2</sub> и СН<sub>3</sub>). Поглощение на частотах 750, 820, 880, 1020, 1080,

Таблица 4

Характеристика смолы суперкритического экстрагирования по ИК-спектрам

Частота, см <sup>-1</sup>	330 °С		340 °С						350 °С				370 °С	До 525 °С
	С <sub>6</sub> Н <sub>6</sub> +Н <sub>2</sub> О	С <sub>6</sub> Н <sub>6</sub>	Н <sub>2</sub> О	С <sub>6</sub> Н <sub>6</sub> +Н <sub>2</sub> О	СН <sub>3</sub> ОН	С <sub>6</sub> Н <sub>14</sub>	С <sub>6</sub> Н <sub>6</sub> +Н <sub>2</sub> О; асфальтены	С <sub>6</sub> Н <sub>6</sub> +Н <sub>2</sub> О; мальтены	С <sub>6</sub> Н <sub>6</sub> +Н <sub>2</sub> О	Н <sub>2</sub> О+НСООНа+ Zn	С <sub>6</sub> Н <sub>6</sub> ; асфальтены	С <sub>6</sub> Н <sub>6</sub> +НСООНа+ Н <sub>2</sub> О+Zn; асфальтены	С <sub>6</sub> Н <sub>6</sub> +Н <sub>2</sub> О	
720	0,20	0,15	0,26	0,23	0,16	0,21	0,13	0,12	0,30	0,27	0,24	0,22	0,33	0,21
745	0,13	0,10	0,17	0,16	0,12	0,12	0,36	0,22	0,22	0,16	0,18	0,14	0,31	0,42
815	0,32	0,27	0,33	0,30	0,18	0,32	0,43	0,26	0,46	0,73	0,38	0,18	0,45	0,30
880	0,04	0,05	0,05	0,11	0,08	0,07	0,08	0,10	0,13	0,05	0,12	0,06	0,22	0,11
1380	0,82	0,71	0,84	0,82	0,80	0,78	0,83	0,67	0,84	0,77	0,76	0,73	0,84	0,73
1600	0,91	0,80	0,95	0,92	0,83	0,88	0,98	0,74	0,98	0,63	0,94	0,80	0,95	0,87
1700	1,02	0,73	0,95	0,91	0,88	0,81	0,77	1,00	0,94	0,91	0,56	0,78	0,87	0,56
2930	0,77	0,59	0,78	0,73	0,91	0,85	1,15	1,19	1,10	1,11	1,13	1,39	0,70	1,20
2960	0,70	0,52	0,57	0,62	0,81	0,74	0,94	1,07	0,64	0,95	0,83	1,18	0,58	1,08
3020	0,11	0,09	0,09	0,10	0,16	0,12	0,09	0,22	0,10	0,19	0,02	0,18	0,10	0,19
3055	0,03	0,05	0,05	0,04	0,07	0,05	0,06	0,12	0,06	0,08	0,01	0,12	0,07	0,11
3400	0,74	0,62	0,86	0,73	0,63	0,69	0,91	0,70	0,85	0,61	0,56	0,65	0,78	0,71
2930/2960	1,11	1,13	1,36	1,18	1,12	1,16	1,22	1,12	1,72	1,17	1,36	1,18	1,21	1,11
3050/2930	0,04	0,08	0,07	0,05	0,08	0,06	0,05	0,10	0,05	0,07	0,01	0,08	0,10	0,09



1600 и около 3000 см<sup>-1</sup> свойственно ароматическим соединениям. Наличие олефиновой связи подтверждается поглощением в области около 3000 см<sup>-1</sup>, а также появлением полосы валентных колебаний С=C в области 1650 см<sup>-1</sup>. ИК-спектры охарактеризовывали и количественно сравнением абсорбционных максимумов с поглощением при 1460 см<sup>-1</sup> (см. табл. 4) [13]. Видно, что состав мальтеновой фракции смолы экстрагирования и смолы полукоксования близок. Это и понятно, поскольку асфальтены, образовавшиеся при низкотемпературной деструкции (полукоксовании), разлагаются в конечной стадии процесса на газ и кокс. Сравнение мальтеновой и асфальтеновой фракций показывает, что карбонильная группа остается главным образом в первой из них, а гидроксильная — во второй. Суммарные смолы различаются между собой по физическим показателям незначительно (табл. 3), различия более заметны в ИК-спектрах (табл. 4). Можно отметить, что в смолах, экстрагируемых водой или смесью воды с растворителем, содержание —ОН и С=О групп выше, чем в случае чистых растворителей (см. табл. 4).

### Влияние разных добавок на количественные и качественные изменения смолы при ожигении

**1. Ожигение с прибавками цинка.** Реакция цинка с водой при нагревании проходит по уравнению:  $Zn + H_2O \rightarrow ZnO + H_2$  [14, 15]. Опыты с эталонами показали, что гидрогенизация происходит именно за счет освободившегося реакционноспособного водорода. Количество цинка во всех случаях брали 1,5 г, количество растворителя, как и прежде, — 6 г. Смола, полученная из опытов  $Zn + H_2O$ , существенно отличалась от других смол, представленных в табл. 3. Она становилась более легкой ( $d_4^{20} = 0,960$ ;  $n_D^{20} = 1,515$ ), а молекулярная масса оставалась по-прежнему высокой — 683.

Хроматографический анализ фракции тоже подтвердил иное распределение парафинов и олефинов по длине углеводородной цепи, вызванное, по-видимому, гидрированием части олефинов, и повышенное образование кетонов (26%) с преобладанием симметричных.

Заметно снизилось в смоле содержание асфальтенов (до 30,6%). Элементный анализ (С 81,3%, Н 11,5%, О+Н+S 7,2%) показывает, что под воздействием цинка часть гетероатомов отщепляется. По данным ИК-спектроскопии, поглощение на частотах 2960, 2930, 2880, 1465 и 1370 см<sup>-1</sup> подтверждает присутствие алифатических структур. Интенсивность поглощения в области колебания карбонильной группы заметно усиливается, а в области колебания —ОН-группы — ослабевает. Асфальтены, по данным ИК-спектров, имеют близкий состав с асфальтенами, полученными из других опытов.

Следует заметить, что хотя смола претерпела заметные качественные изменения, ее выход не только не увеличился, но даже снизился. Так, если при 350° он составлял 44,3%, то на этом же уровне остался и при 370°. Отсюда можно сделать вывод, что при низкой температуре реакция цинка с водой проходит медленно и не препятствует карбонизации. Изменения носят не количественный, а качественный характер. Можно предполагать, что цинк вступает в реакцию при более высоких температурах. Так, при 385—445° в системах цинк—вода и цинк—вода—растворитель (применение последнего облегчает растворение, повышает конверсию и снижает количество преасфальтенов) были получены высокие выходы при коротком времени экстрагирования [14].

**2. Ожигение с донорами водорода.** Общий механизм заключается в стабилизации возникающих при термическом разложении радикалов



атомами водорода от донорного соединения. Эффективность донора зависит от доступности атомов водорода, а еще больше — от химической структуры молекул [16].

В качестве донора использовали метанол и формиат натрия, H-донорные способности которых хорошо известны [12, 14]. При ожигении в присутствии метанола происходят разрыв углерод—углеродных и эфирных связей, алкилирование ароматических ядер и гидрогенизация. Метанол разлагается по уравнению:  $\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$ . Если в реакторе есть вода, то реакция протекает дальше:  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ . При этом выделяется дополнительное количество водорода, что может быть использовано при гидрогенизации. Эффект проявляется в ускорении ожигения и повышении содержания водорода в жидком продукте в связи с гидрированием некоторых функциональных групп. Характеристика смолы дана в табл. 3. Замена половины метанола водой повышает выход смолы от 34,8 до 40,2%. Разложение метанола обычно осуществляют с катализаторами (металлами и их окисями). Исследованный нами безкатализаторный вариант дает удовлетворительные результаты.

Формиат натрия реагирует с водой по уравнению:  $\text{HCOONa} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaHCO}_3 + \text{H}_2$ . Выход смолы при 350° и 25%-ной концентрации водного раствора формиата следующий, вес. %:

$\text{H}_2\text{O} + \text{HCOONa}$	60,8
$\text{Zn} + \text{H}_2\text{O} + \text{HCOONa}$	40,3
$\text{C}_6\text{H}_6 + \text{Zn} + \text{H}_2\text{O} + \text{HCOONa}$	42,3
$\text{C}_6\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O} + \text{HCOONa}$	51,3

Видно, что в присутствии цинка степень ожигения снижается. Следует отметить, что при определении структуры ОВ методом перегонки с цинковой пылью (при атмосферном давлении) выход смолы всегда был меньше, чем в опытах без пыли. Для выяснения причин снижения выхода смолы в системе бензол—вода—формиат натрия требуются дальнейшие исследования.

### Обсуждение результатов

Самое интересное явление, установленное в настоящей работе, — это повышенная растворяющая (деструктивная) способность бинарных растворителей в отношении ОВ сланца. При одинаковом весовом количестве вода и индивидуальные низкокипящие углеводороды разрушают ОВ меньше, чем они же в смеси. Установлено синергичное действие компонентов указанных смесей. Этот эффект наблюдался при температурах ниже 360°, в условиях, когда вода, при ее достаточном количестве, частично находилась еще в жидкой фазе (кр. темп. 374°), а все применяемые органические растворители — в суперкритической фазе. Поскольку в проведенных опытах плотность насыщенного водяного пара при 340 и 370° составляла 93 и 147 кг/м<sup>3</sup> соответственно и количество воды в жидкой фазе было различным, можно думать, что количество жидкой фазы на результаты опытов не влияло.

В степени эффективности органических растворителей наблюдаются большие различия. Самые высокие выходы смолы достигнуты с применением бензола. Он растворяется в воде лучше, чем другие углеводороды (*n*-гексан — 0,013, толуол — 0,22, бензол — 1,00 мг/мл при 20° [17, 18]), отчего экстракцию с перегретой водой можно даже использовать для его выделения из смесей углеводородов. По-видимому, повышенная деструктивная способность смеси бензол—вода обусловлена не столько химическими свойствами бензола, сколько его повышенной по сравнению с другими углеводородами концентрацией в воде.



## ЛИТЕРАТУРА

1. Solomon, P. R., Hsiang-Hui King. Tar evolution from coal and model polymers: theory and experiments. — *Fuel*, 1984, 63, N 9, 1302—1311.
2. Burnham, A. K., Napper, J. A. On the mechanism of kerogen pyrolysis. — *Fuel*, 1984, 63, N 10, 1353—1356.
3. Клесмент И. Р., Нанна Л. А., Уров К. Э. Низкотемпературная гидрогенизация и конверсия горючих сланцев как методы исследования их структуры и получения жидких продуктов. — *Хим. тв. топл.*, 1980, № 6, 108—115.
4. Клесмент И. Р., Нанна Л. А. Ожижение органического вещества горючих сланцев при 250—300 °С в перегретых низкокипящих растворителях. — *Горючие сланцы*, 1985, 2, № 2, 181—188.
5. Салусте С. Я., Воль-Эпштейн А. Б., Клесмент И. Р. Характеристика жидких продуктов термического растворения обогащенного сланца-кукерсита. — *Хим. тв. топл.*, 1981, № 3, 96—103.
6. Салусте С., Клесмент И., Воль-Эпштейн А. Б., Шпильберг М. Б. Характеристика жидких продуктов термического растворения эстонских кукерситовых сланцев и высокосернистых сланцев Саратовской и Оренбургской областей. — *Горючие сланцы*, 1984, 1/1, 91—98.
7. 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.
8. Тедер Ю., Клесмент И., Измествев Ю., Якимова Е. Ожижение концентрата кукерсита с растворителями в сверхкритических условиях. — *Горючие сланцы*, 1985, 2, № 1, 96—105.
9. Зельдович Я. Б., Куталадзе С. С., Накоряков В. Е., Борисов Ан. А., Борисов Ал. А. Обнаружение ударной волны разрежения вблизи критической точки жидкость—пар. — *Вестник АН СССР*, 1983, № 3, 3—8.
10. Wender, I. Extraction of coal using supercritical water. — *Fuel*, 1984, 63, N 7, 956—960.
11. Mondragon, F., Kamoshita, R., Katoh, T., Itoh, H., Ouchi, K. Coal liquefaction by the hydrogen produced from methanol. 2. Model compound studies. — *Fuel*, 1984, 63, N 5, 579—585.
12. Тегай Ф., Меньшов В. И., Рыжков Е. М., Кирилец В. М., Корниец Е. Д. Ожижение гидролизного лигнина методом сверхкритического растворения в низших алифатических спиртах. — *Хим. тв. топл.*, 1984, № 5, 91—96.
13. Ларина Н. К., Скрипченко Г. Б., Абовьян О. А. Характеристика дистиллятных фракций гидрогенизата ирша-бородинского угля по данным ИК-спектроскопии. — В кн.: *Переработка угля в жидкое и газообразное топливо*. М., 1982, 23—31.
14. Mondragon, F., Itoh, H., Ouchi, K. Coal liquefaction by *in situ* hydrogen generation. 1. Zinc—water coal reaction. — *Fuel*, 1984, 63, N 7, 968—972.
15. Mondragon, F., Ouchi, K. Coal liquefaction by *in situ* hydrogen generation. 2. Zinc—water model compound reactions. — *Fuel*, 1984, 63, N 7, 973—977.
16. Obara, T., Yokono, T., Sanada, Y. Relationships between hydrogen donor abilities and chemical structure of aromatic compounds in terms of coal liquefaction. — *Fuel*, 1983, 62, N 7, 813—816.
17. Краснощекова Р. Я., Губергриц М. Я. Растворимость *n*-алкилбензолов в пресной и соленой воде. — *Водные ресурсы*, 1975, № 2, 170—179.
18. Краснощекова Р. Я., Губергриц М. Я. Растворимость парафиновых углеводородов в пресной и соленой воде. — *Нефтехимия*, 1973, 13, № 6, 885—888.

Институт химии  
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию  
11/1 1985

H. LUIK, I. KLESMENT

### KUKERSIIDI KONTSENTRAADI VEDELDAJAMINE SUPERKRIITILISTES LAHUSTAJATES TEMPERATUURIL 330—370 °C

Tahkekütuste vedeldamisel kasutati lahusteid (heksaan, tsükloheksaan, toluen, benseen, metanool) ja nende segusid veega. Kui osa lahustit asendati samas koguses veega, tõusis kõigil juhtudel õli saagis. Suurim õli saagis binaarse süsteemi benseen—vesi (1:1) kasutamisel. Selle süsteemi puhul uuriti aja ja temperatuuri mõju õli saagisele. Madalatemperatuurilise vedeldamise õli malteenide fraktsioon ja summaarne poolkoksistusõli on lähedase keemilise koostisega.



LIQUEFACTION OF KUKERSITE CONCENTRATE AT 330–370°C  
IN SUPERCRITICAL SOLVENTS

Liquefaction of oil shale concentrate (the content of organic matter 90 wt.%) was carried out in a 20 ml rotating autoclave, the ratio of kukersite to solvent being always 2g:6g. The amounts of organic matter dissolved by individual solvents (hexane, cyclohexane, toluene, benzene) only slightly differed, but the exchange of the part of solvent for the same amount of distilled water in all cases resulted in increasing the oil yield. The phenomenon — solvent—water (SW) effect — is particularly significant in case of benzene (17 wt.% increment at 340°C in the course of 4 h), while in the three remaining mixtures, including methanol—water, the increment was 5–9%. The binary system benzene—water being most interesting, the effects of temperature, reaction time, type of solvent and the concentration ratio of solvent to water on the yield of oil were specially examined. Using SW system at 330–350° with increasing the temperature, the oil yield increases proportionally, but in case of pure solvents — benzene and water — a considerable acceleration of liquefaction was noted at 350–355°. We found that the addition of water to the solvent had a very marked effect on the conversion of shale, the ratio of benzene to water 1:1 (wt.%) being best. The highest SW-effect was noted at 350°, when the yields of oil in benzene and water separately were 45.7 and 48.4 wt.%, respectively, but in their mixture (1:1) the yield was 74.1 wt.%. With regard to the influence of the reaction time, it was found that the longer period of liquefaction, the higher was the conversion, and in case of SW at 340° during 8 h, an almost complete shale conversion was obtained. We think that the SW-effect is only slightly influenced by the chemical influence of benzene; this could be because of the better solubility of benzene in water in comparison with other hydrocarbons.

The oil obtained by liquefaction is heavy, having a high density and molecular weight and containing a great deal of asphaltenes. In the maltene fraction a significant role of oxygen compounds was confirmed by thin-layer chromatography and IR-spectroscopy. A similarity was also found collating the maltene fraction of liquefaction oil and semicoking oil; due to the higher temperatures, a lot of thermal decomposition occurs in the asphaltenes, which decompose, yielding gas and coke. Shale liquefaction by *in situ* hydrogen generation, using a zinc—water reaction system, resulted in a considerable decrease in the content of asphaltenes and heteroatoms. However, probably owing to the low temperature used, no increase in the yields of oil was noticed.