

УДК 662.67 : 66.094.3

*Р. ВЕСКИ, И. КЛЕСМЕНТ, Линда ПОБУЛЬ, С. СИДОРОВА,
Хилья ТААЛЬ*

СОСТАВ ПРОДУКТОВ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОЖИЖЕНИЯ КУКЕРСИТА ПО ДАННЫМ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ

В Институте химии АН ЭССР исследование структуры органического вещества (ОВ) горючих сланцев проводят по комплексной схеме [1], включающей также методы восстановительной и окислительной деструкции. Особое место среди методов термической деструкции (пиролиз, гидрогенизация, термическое растворение) занимает низкотемпературное ожигение в среде низкокипящих растворителей. Установлено [2, 3], что при 250—300 °С из керогена кукурсита в применяемых условиях образуются даже бо́льшие количества смолы, чем при полукоксовании, но время переработки более продолжительное — до 100 ч. При полукоксовании горючих сланцев активное разложение ОВ проходит при 400—450 °С, в результате расщепления углерод-углеродных связей образуется большое количество олефинов. При ожигении (250—300 °С) ковалентные углерод-углеродные связи являются стабильными, но их расщепление может произойти в результате внутримолекулярного распределения водорода: алкилциклогексановые структуры ароматизируются, а образующийся водород расходуется на гидрогенолитическое отщепление алкильных цепей. При ожигении газообразование незначительно (менее 5%), деструктивные процессы проходят вяло, поэтому можно предположить, что в образующихся продуктах — в смоле и твердом остатке — сохраняются фрагменты исходного топлива в менее измененном виде, чем при других методах термической деструкции. Ожигение проходит, в основном, в результате разрушения водородных связей, донорно-акцепторных комплексов и пространственных структур алкильных цепей.

Известным методом исследования структуры топлива является также окисление перманганатом калия в щелочной среде или азотной кислотой, которое проводят при температурах, не превышающих 100 °С. Метод перманганатного окисления особенно подходит для определения ароматических структур. При окислении ОВ кукурсита ароматических кислот образуется незначительное количество, а в смоле полукоксования ароматических структур довольно много [4]. В ходе термической деструкции фрагменты ОВ, богатые водородом, переходят в смолу, а твердый остаток обогащается углеродом, т. е. происходит дифференциация исходного ОВ.

Целью настоящей работы было сравнение состава жидких и твердых продуктов ожигения, а также сопоставление состава кислот, полученных в результате окисления исходного ОВ, продуктов ожигения и полукоксования и, таким образом, получение данных об образовании ароматических структур и дифференциации ОВ в ходе термической деструкции. В целях разностороннего исследования часть остатков была подвергнута и термоокислительной деструкции.

Условия ожигения концентрата керогена кукурсита и характеристика полученных смол [2, 3]

Номер пробы, опыта	Растворитель	Температура, °С	Продолжительность, ч	Наличие газа	Смола	
					выход, %	Н/С (атомарное)
1	бензол	290	4	—	46	1,37
2	„	290	4	H ₂	52	1,43
3	„	290	4	Ar	52	1,41
4*	„	290	4	H ₂	54	1,22
5	тетрагидрофуран	250	100	—	72	1,31
6	„	300	24	—	86	1,32
7**	„	300—550	2	—	66	1,48

* С применением молибденового катализатора.

** Полукоксование.

Таблица 2

Характеристика остатков ожигения

Номер пробы, опыта	Содержание ОВ	Элементный состав ОВ, %				Н/С (атомарное)
		С	Н	N	О (по разности)	
Кероген-90 [2]	90,3	76,8	9,7	0,1	13,4	1,52
1	84,5	79,4	8,7	0,5	11,4	1,31
3	80,4	79,7	8,9	0,4	11,0	1,34
2	81,9	78,4	8,7	0,3	12,6	1,33
4	82,4	80,9	8,8	0,5	9,8	1,30

Исходное сырье. Изучались смолы и остатки ожигения, а также полукоксы — продукты термической переработки керогена-90. Подробная характеристика смол приведена в [2, 3], некоторые данные по исследованным продуктам — в табл. 1 и 2.

Часть опытов ожигения была проведена также в присутствии водорода (исходное давление 5 МПа) и молибденового катализатора, но при использованной низкой температуре их эффективность низка — повышение выхода смолы незначительное (см. табл. 1). Из растворителей, кроме бензола, использовали также тетрагидрофуран, который является донором водорода, в его среде достигнуты наивысшие выходы смолы. Следует отметить, что в условиях опыта без сланца тетрагидрофуран стабилен.

Окисление смол ожигения перманганатом калия при 30 °С. Условия окисления и анализа полученных кислот описаны в [4]. Почти все смолы окислялись интенсивно, средний расход $KMnO_4$ колебался от 5,2 до 6,6 г/г, за исключением проб 5 и 7 (3,3 и 7,9 г/г соответственно). Эти пробы были получены при самой низкой и самой высокой температурах опытов ожигения. По расходу реагента коррелировались также выходы гексановых экстрактов, которые в основном колебались в пределах 6,0—7,6% от смол, с экстремальными значениями соответственно 4,2 и 10,9%. Гексановые экстракты состояли главным образом из монокарбоновых кислот (МКК) C_3 — C_{17} (65—87%) и относительно длинноцепочечных дикарбоновых кислот (ДКК) C_8 — C_{14} . В отличие от гексановых экстрактов мягкой окислительной деструкции кукурсита [4], гексановые экстракты из продуктов окисления смолы ожигения содержат в основном низкомолекулярные МКК с преобладанием C_6 и его близких гомо-

логов. Основное количество ДКК, в подавляющем большинстве более низкомолекулярных, сосредоточено в эфирных экстрактах продуктов деструкции. Были идентифицированы кислоты C_4-C_{12} с максимумом для C_6 . Среди хроматографируемых кислот эфирных экстрактов они составляют 70—80%, за исключением смол, полученных с высоким выходом — при ожигении в тетрагидрофуране, и смолы полукоксования, где ДКК составляют только 13, 28 и 50% соответственно. Остальные пики на хроматограммах эфирных экстрактов принадлежат бензолкарбонным кислотам (БКК) от фталевой до меллитовой (в некоторых случаях). Так как часть смолы (в том числе и высококонденсированной) осталась неокисленной при 30 °С, состав БКК будет целесообразнее рассмотреть при обсуждении окисления при 95 °С. Состав алифатической части смол ожигения, судя по продуктам деструкции (МКК и ДКК, рис. 1), относительно однообразен. Обращает на себя внимание только значительно большая доля длинноцепочечных МКК в продуктах окислительной деструкции смолы полукоксования, чем в смолах ожигения. Но

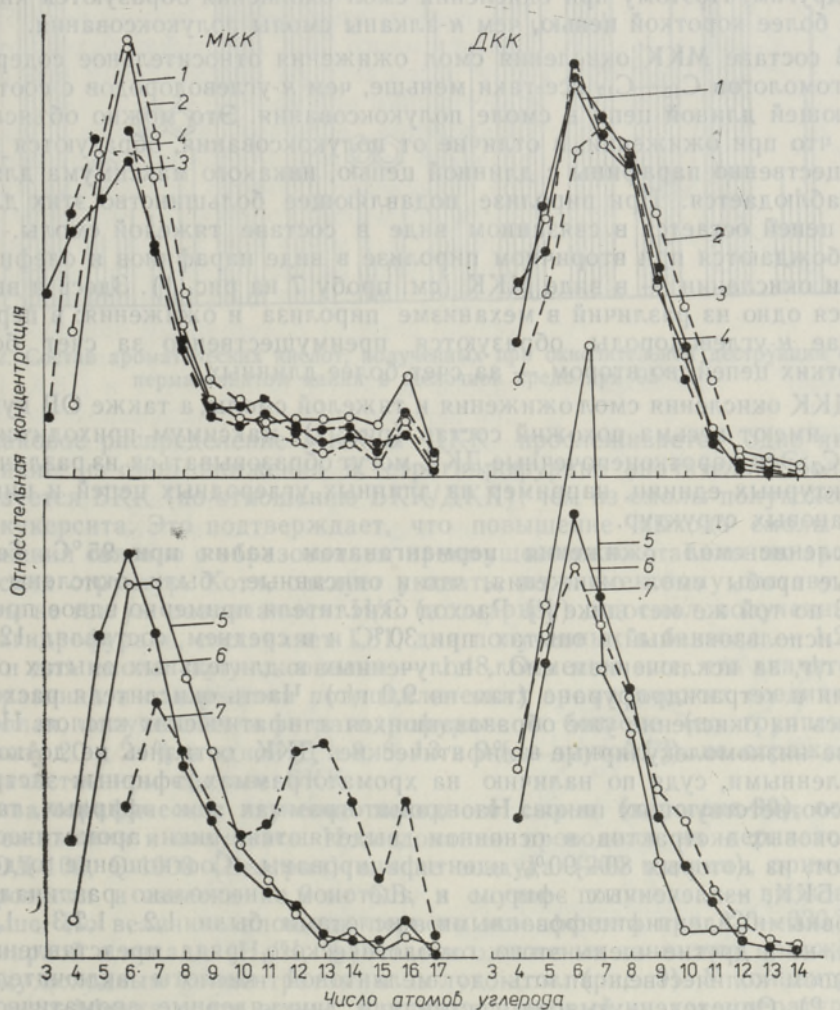


Рис. 1. Состав моно- и дикарбоновых кислот (суммарно в гексановых и эфирных экстрактах), полученных при окислительной деструкции смол перманганатом калия в щелочной среде при температуре 30 °С. 1—7 — номера проб (здесь и далее на рисунках, см. табл. 1).

следует отметить, что доля таких МКК еще больше в продуктах окисления тяжелой смолы кукурсита [4, 5], а также в продуктах азотнокислотного окисления и озонирования керогена кукурсита [6].

Судя по длине углеродной цепи, МКК окисления смол ожигения имеют такой же состав, как и *n*-углеводороды смолы полукоксования (на рисунках не показано), только в смоле полукоксования цепь *n*-углеводородов немного длиннее: максимальная концентрация приходится на C_8 и последним компонентом гомологического ряда является C_{17} (МКК окисления имеют соответственно C_6 — C_7 и C_{16} , см. рис. 1). Можно предположить, что МКК и *n*-углеводороды образуются из одинаковых структурных единиц и что в керогене длинные углеродные цепи преимущественно связаны с циклогексановыми структурами. При пиролизе происходит перераспределение водорода (ароматизация цикла), и в результате гидрогенолитического расщепления α -связи боковая цепь отщепляется целиком. В процессе ожигения сланца циклические структуры ароматизируются и отщепление от них алкильных цепей происходит уже по более слабым, чем α , связям — по β и другим. Поэтому при окислении смол ожигения образуются кислоты с более короткой цепью, чем *n*-алканы смолы полукоксований.

В составе МКК окисления смол ожигения относительное содержание гомологов C_{10} — C_{17} все-таки меньше, чем *n*-углеводородов с соответствующей длиной цепи в смоле полукоксования. Это можно объяснить тем, что при ожигении, в отличие от полукоксования, образуются преимущественно парафины с длинной цепью, никакого максимума для C_8 не наблюдается. При пиролизе подавляющее большинство этих длинных цепей остается в связанном виде в составе тяжелой смолы. Они освобождаются при вторичном пиролизе в виде парафинов и олефинов, а при окислении — в виде МКК (см. пробу 7 на рис. 1). Здесь и выявляется одно из различий в механизме пиролиза и ожигения: в первом случае *n*-углеводороды образуются преимущественно за счет более коротких цепей, во втором — за счет более длинных.

ДКК окисления смол ожигения и тяжелой смолы, а также ОВ кукурсита, имеют весьма похожий состав (рис. 1), максимум приходится на C_5 — C_7 . Эти короткоцепочечные ДКК могут образовываться из различных структурных единиц, например из длинных углеродных цепей и циклогексановых структур.

Окисление смол ожигения перманганатом калия при 95 °С. Те же самые пробы смол ожигения, что и описанные, были окислены при 95 °С по той же методике [4]. Расход окислителя примерно вдвое превышал использованный в опытах при 30 °С и в среднем составлял 12,4—14,6 г/г, за исключением смол, полученных в длительных опытах ожигения в тетрагидрофуране (там по 9,0 г/г). Часть окислителя расходовалась на окисление уже образовавшихся алифатических кислот. Некоторые низкомолекулярные алифатические ДКК остались не до конца окисленными, судя по наличию на хроматограммах эфирных экстрактов соответствующих пиков. На хроматограммах как эфирных, так и ацетоновых экстрактов в основном выделяются пики ароматических кислот, из которых 80—90% идентифицированы. Соотношение отдельных БКК, извлеченных эфиром и ацетоном, несколько различалось. Основными идентифицированными кислотами были 1,2-, 1,2,3-, 1,2,4-БКК, но и другие члены этого гомологического ряда представлены в большом количестве, вплоть до меллитовой кислоты включительно (рис. 2). Определенную долю составляли двухъядерные ароматические кислоты. За небольшим исключением ароматические кислоты различных смол имеют сравнительно однотипное распределение.

Однако по данным низкотемпературного окисления смол ожигения перманганатом калия можно заключить, что несмотря на относительно

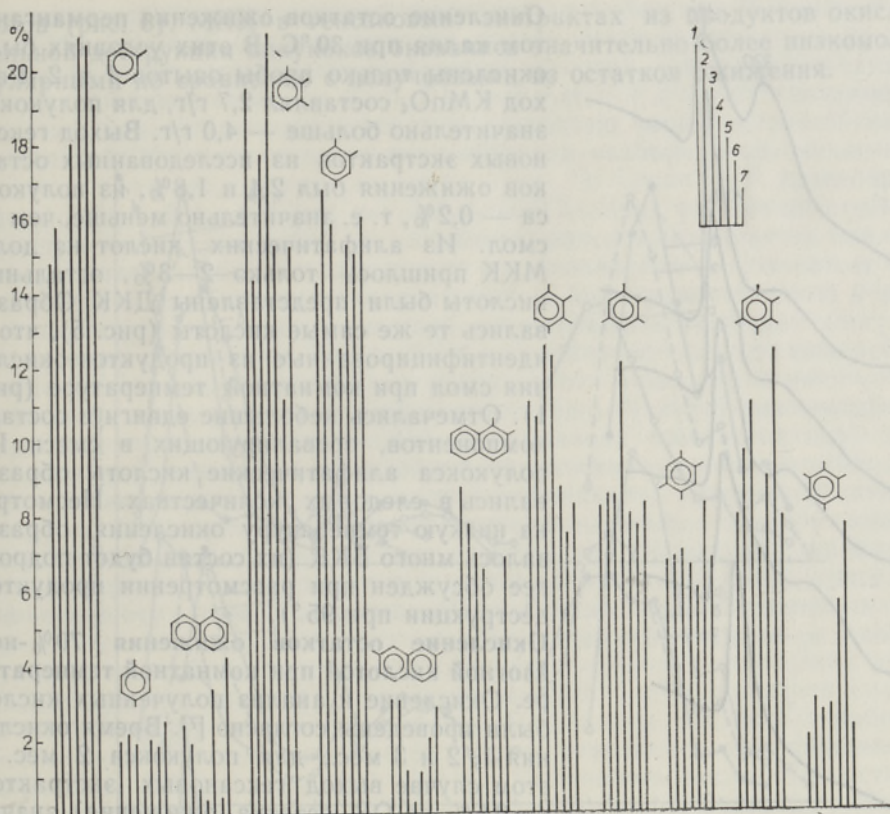


Рис. 2. Состав ароматических кислот, полученных при окислительной деструкции смол перманганатом калия в щелочной среде при 95°C.

одинаковое распределение МКК и ДКК прослеживается одно явное различие: из смол ожигения в тетрагидрофуране значительно больше образуется БКК (по отношению БКК/ДКК), чем из смолы полукоксования кукерсита. Это подтверждает, что повышение выхода смолы при ожигении связано с образованием преимущественно стабильных ароматических структур. Хотя, следует указать, по элементному составу эти смолы не так уж различаются: Н/С (атомарное) для смол, полученных в тетрагидрофуране, составляет 1,31, для полученных в бензоле — 1,22—1,43 и для смолы полукоксования — 1,48. Отметим еще, что значительная разница в содержании полициклических ароматических соединений в смолах, полученных в тетрагидрофуране и бензоле (по групповому анализу 20 и 24% в одной [3] и 8, 8, 13 и 9% в другой [2]), не отражается на качественном составе БКК.

Дериватографическое изучение исходного сырья (керогена-90), остатков ожигения и полукокса. Исследования проводили на дериватографе ОД-102, Q-1000 (Венгрия) в токе воздуха (200 мл/мин), применяя микротигли и навески по 9 мг ОВ, в случае полукокса — вполуполу меньше. По величине площади первого экзoeffекта при 320—330°C к суммарной площади (H_1/H , %) остатки ожигения занимают положение между исходным концентратом и полукоксом (рис. 3). У концентрата оба экзoeffекта почти равны, у полукокса первый низкотемпературный эффект отсутствует, а у продуктов ожигения этот показатель различается. Отношение потери массы ОВ во время первого экзотермического периода к общей потере массы (m_1/m , %) ниже аналогичного отношения экзoeffектов (рис. 4).

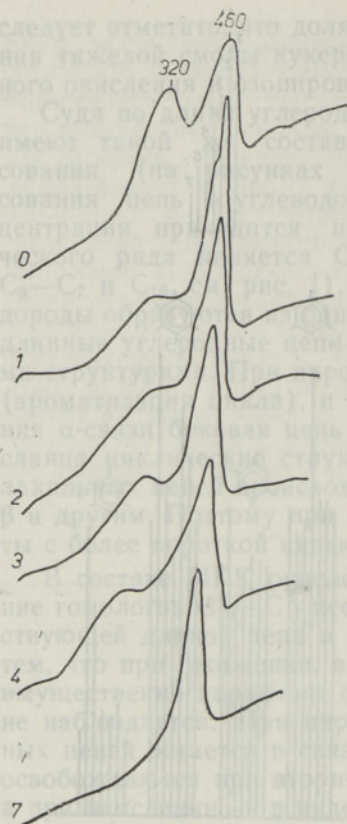


Рис. 3. Кривые дифференциального термического анализа керогена-90 (0), остатков окисления (1—4) и полукокса (7).

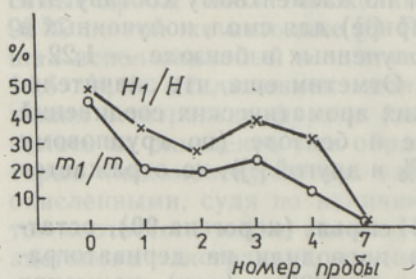
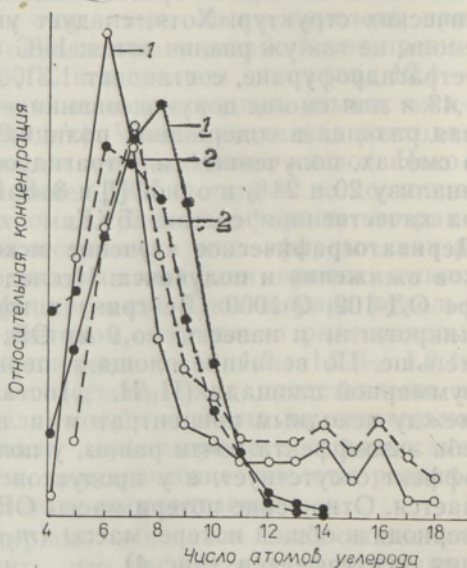


Рис. 4. Данные дериватографических исследований керогена-90 (0), остатков окисления (1—4) и полукокса (7).

Рис. 5. Состав моно- и дикарбоновых кислот (подчеркнуты), полученных при окислительной деструкции остатков окисления перманганатом калия в щелочной среде при 30 °С.

Окисление остатков ожигения перманганатом калия при 30 °С. В этих условиях были окислены только пробы опытов 1 и 2. Расход KMnO_4 составлял 2,7 г/г, для полукокса значительно больше — 4,0 г/г. Выход гексановых экстрактов из исследованных остатков ожигения был 2,4 и 1,8%, из полукокса — 0,2%, т. е. значительно меньше, чем из смол. Из алифатических кислот на долю МКК пришлось только 2—3%, остальные кислоты были представлены ДКК. Образовались те же самые кислоты (рис. 5), что и идентифицированные из продуктов окисления смол при комнатной температуре (рис. 1). Отмечались небольшие сдвиги в составе компонентов, преобладающих в смеси. Из полукокса алифатические кислоты образовались в следовых количествах. Несмотря на низкую температуру окисления, образовалось много БКК (их состав будет подробнее обсужден при рассмотрении продуктов деструкции при 95 °).

Окисление остатков ожигения 70%-ной азотной кислотой при комнатной температуре. Окисление и анализ полученных кислот были проведены согласно [7]. Время окисления 1, 2 и 3 мес., для полукокса 2 мес. В этом случае выход гексановых экстрактов (~0,5% от ОВ остатка ожигения) значительно уступал полученному при перманганатном окислении (30 °С). Различным оказалось и соотношение МКК и ДКК. Если при перманганатном окислении основными кислотами гексановых экстрактов были ДКК, то при азотнокислотном — МКК. Менялся и их состав, что выразилось в увеличении доли более длинноцепочечных гомо-



логов (рис. 6). МКК в гексановых экстрактах из продуктов окислительной деструкции полукокса оказались значительно более низкомолекулярными по сравнению с полученными из остатков ожигения.

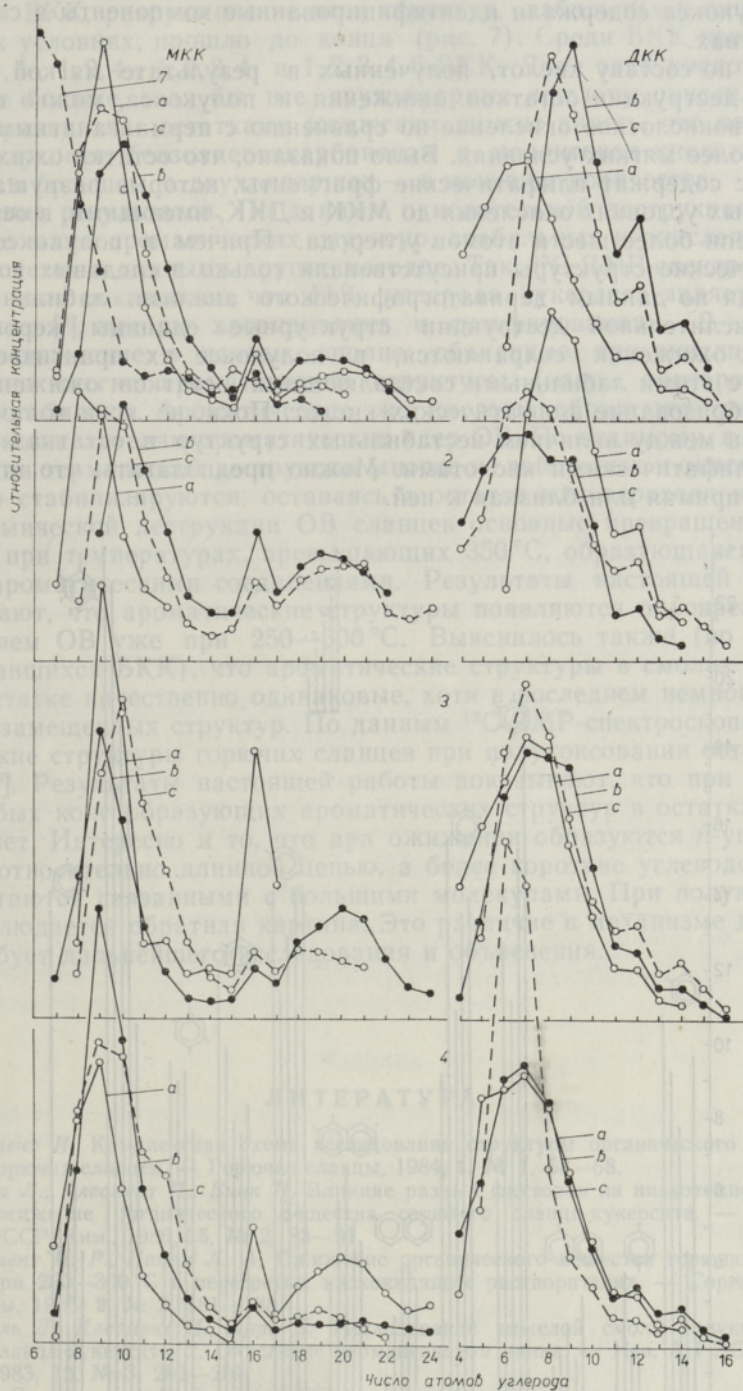


Рис. 6. Состав моно- и дикарбоновых кислот, полученных при окислительной деструкции остатков ожигения (1—4) и полукокса (7) 70%-ной HNO_3 при комнатной температуре в течение 1 (a), 2 (b) и 3 мес. (c).

В эфирных экстрактах из продуктов деструкции остатков ожигения основными идентифицированными кислотами были ДКК (50—70% от хроматографируемых кислот). Трикарбоновые кислоты образовались в количестве 15—25%, остальные 10—15% — неидентифицированные компоненты. Эфирные экстракты из продуктов окислительной деструкции полукокса содержали идентифицированные компоненты в следовых количествах.

Судя по составу кислот, полученных в результате мягкой окислительной деструкции остатков ожигения и полукокса, можно сказать, что азотнокислотное окисление по сравнению с перманганатным протекает в более мягких условиях. Было показано, что остатки ожигения и полукокк содержат алифатические фрагменты, которые разрушаются в выбранных условиях окисления до МКК и ДКК, имеющими, в основном, длину цепи более шести атомов углерода. Причем в полукоксе такие алифатические структуры присутствовали только в следовых количествах. Судя по данным дериватографического анализа, лабильные при термоокислительной деструкции структурные единицы керогена в остатках ожигения сохраняются, в полукоксе их практически нет. Именно с этими лабильными составляющими остатков ожигения связано образование алифатических кислот. Пока не ясна количественная связь между наличием нестабильных структур в остатках ожигения и алифатическими кислотами. Можно предполагать, что эта зависимость прямая или близкая к ней.

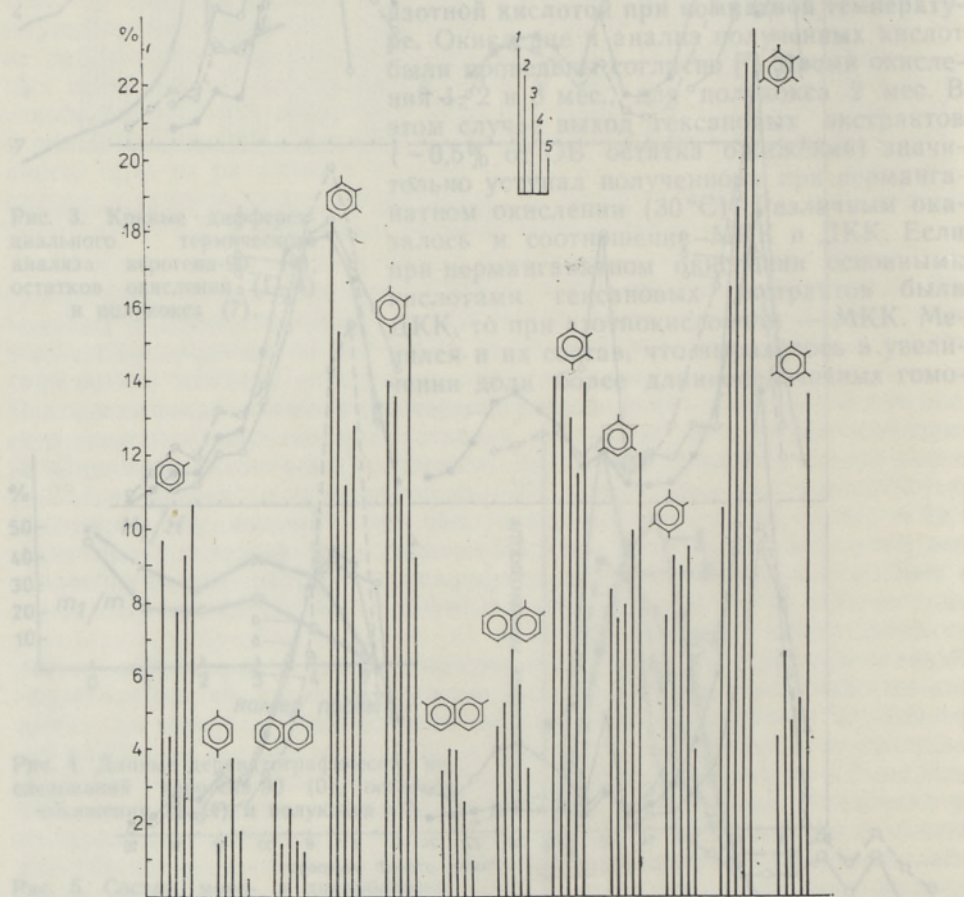


Рис. 7. Состав ароматических кислот, полученных при окислительной деструкции остатков ожигения и полукокса перманганатом калия в щелочной среде при 95 °С.

Окисление остатков ожигения перманганатом калия при 95 °С. Окислительной деструкции с перманганатом калия были подвергнуты те же самые пробы, что и окисленные азотной кислотой. Расход KMnO_4 был 11—12 г/г, за исключением проб 2 и 3 (9,4 и 14,6 г/г соответственно). Судя по наличию двухъядерных ароматических кислот среди образовавшихся БКК, разрушение не всех структур, лабильных к окислению в данных условиях, прошло до конца (рис. 7). Среди БКК преобладали 1, 2, 3-, 1, 2, 4-, 1, 2, 3, 4- и 1, 2, 3, 4, 5-БКК. Доля этих кислот могла быть еще больше, если бы все двухъядерные кислоты окислились до конца. Сравнивая с остатками ожигения, можно видеть, что при окислении полукокса бензолпентакарбоновая и меллитовая кислоты образовались в большем, а двухъядерные — в меньшем количестве.

Обсуждение результатов. По данным окислительной деструкции, в ОВ кукурсита мало ароматических структур, стабильных к окислению, что не согласуется с данными других методов. Так, ^{13}C -ЯМР-спектроскопия твердого тела показывает, что 11% углерода кукурсита является ароматическим [8], методы хлорирования и сульфирования — 9—16% [9]. Такое расхождение в данных вполне объяснимо: при окислительной деструкции многие ароматические структуры (напр., оксиароматические) нестабильны. Ароматические же кислоты образуются только из стойких к окислителю ароматических ядер ОВ. По-видимому, в начальной стадии термической деструкции многие из лабильных к окислителю структур стабилизируются, оставаясь в остатке или переходя в смолу. При термической деструкции ОВ сланцев основные превращения происходят при температурах, превышающих 350 °С, образующаяся смола богата ароматическими соединениями. Результаты настоящей работы показывают, что ароматические структуры появляются одновременно с ожигением ОВ уже при 250—300 °С. Выяснилось также (по составу образовавшихся БКК), что ароматические структуры в смолах ожигения и остатке качественно одинаковые, хотя в последнем немного больше полизамещенных структур. По данным ^{13}C -ЯМР-спектроскопии, ароматические структуры горючих сланцев при полукоксовании остаются в коксе [10]. Результаты настоящей работы показывают, что при ожигении особых коксообразующих ароматических структур в остатках ожигения нет. Интересно и то, что при ожигении образуются *n*-углеводороды с относительно длинной цепью, а более короткие углеводородные цепи остаются связанными с большими молекулами. При полукоксовании наблюдается обратная картина. Это различие в механизме деструкции требует дальнейшего исследования и объяснения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Клесмент И. Комплексная схема исследования структуры органического вещества горючих сланцев. — Горючие сланцы, 1984, 1, № 1, 58—68.
2. 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.
3. Клесмент И. Р., Наппа Л. А. Ожигение органического вещества горючих сланцев при 250—300 °С в перегретых низкокипящих растворителях. — Горючие сланцы, 1985, 2, № 2, 181—188.
4. Побуль Л., Клесмент И., Арро Я. Исследование тяжелой смолы полукоксования сланца-кукурсита. 2. Окисление перманганатом калия. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1983, 32, № 3, 202—207.
5. Арро Я., Клесмент И. Тяжелая смола полукоксования сланца-кукурсита — ключ к познанию структуры керогена. — Горючие сланцы, 1984, 1, № 3, 285—291.
6. Вески Р., Бондарь Е., Кутув Р., Таал Х. Сравнение состава продуктов ступенчатой окислительной деструкции керогена кукурсита азотной кислотой и озонном. — Горючие сланцы, 1984, 1, № 3, 265—276.

7. Вески Р. Э., Побуль Л. Я., Сидорова С. М., Таал Х. А. Исследование горючих сланцев Сысольского месторождения Коми АССР. 7. Окислительная и термоокислительная деструкция органического вещества сланца. — Горючие сланцы, 1986, 3, № 3, 293—300.
8. Vitorovič, D., Vučelič, D., Gašič, M. J., Juronic, N., Macura, S. Analysis of the organic matter of oil shale by nuclear magnetic resonance. — Org. geochem., 1978, 1, N 2, 89—91.
9. Чешко И. Д. Исследование процессов хлорирования и сульфирования керогена сланца-кукерсита. Автореф. канд. дис. Л., 1977.
10. Miknis, F. P., Szeverenyi, N. M., Maciel, G. E. Characterization of the residual carbon in retorted oil shale by solid-state ^{13}C n.m.r. — Fuel, 1982, 61, N 4, 341—345.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
7/II 1986

R. VESKI, I. KLESMENT, Linda POBUL, S. SIDOROVA, Hilja TAAL

KUKERSIIDI MADALATEMPERATUURILISE VEELDAMISE PRODUKTIDE KOOSTISEST OKSÜDEERIVA DESTRUKTSIOONI ANDMETEL

Artiklis on uuritud kukersiidi madalatemperatuurilise veeldamise ja põlevkivi poolkoksistamise õli, veeldamisjääkide ja poolkoksi koostist, neid eelnevalt lõhestades KMnO_4 leeliselises vesilahuses 30 ja 95 °C juures ja 70%-lise HNO_3 -ga 1—3 kuu kestel. Esitatakse neist tekkinud alifaatsete mono- ja dikarboksüülhapete, aga ka aromaatsete hapete kromatograafilise ning veeldamis- ja poolkoksistamisjääkide derivatograafilise analüüsi tulemused. Aromaatsed struktuurid ilmuvad veeldamisprotsessi algstaadiumis, kusjuures nii õlis kui tahkes jäägis on nende koostis sarnane. Veeldamisjäädid, erinevalt poolkoksist, sisaldavad alifaatseid ahelaid. Veeldamisel saadud õli suurte molekulide koostises olevad alifaatsed kõrvalahelad on lühemad kui poolkoksistamise raskõlis.

R. VESKI, I. KLESMENT, Linda POBUL, S. SIDOROVA, Hilja TAAL

COMPOSITION OF LOW-TEMPERATURE LIQUEFACTION PRODUCTS OF KUKERSITE ON THE BASIS OF OXIDATIVE DESTRUCTION DATA

Oxidative destruction (KMnO_4 in alkaline medium at 30 and 95 °C and 70% HNO_3 for 1—3 months at room temperature) products of liquefaction and semicoking oils as well as liquefaction residues and semicoke have been investigated. The composition of the formed aliphatic mono- and dicarboxylic acids and aromatic acids is presented. Derivatographic analysis data on liquefaction residues and semicoke are also reported.

The aromatic structures are formed already in the first stages of liquefaction, their composition in the oil and solid residues being qualitatively similar. Unlike in the semicoke, the aliphatic chain is present in the liquefaction residue. The *n*-alkane chains are shorter in the large molecules of the liquefaction oil than in heavy semicoking oil.