

СОСТАВ И ПРЕВРАЩЕНИЯ ВЫСОКОПОЛЯРНЫХ МАЛЬТЕНОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ В РЕЗУЛЬТАТЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ СЛАНЦА-КУКЕРСИТА

Ханс ЛУЙК, Ирина БЛЯХИНА

Eesti Teaduste Akadeemia Keemia Instituut (Институт химии Академии наук Эстонии),
Akadeemia tee 15, EE-0026 Tallinn, Eesti (Эстония)

Представил Ю. Лилле

Поступила в редакцию 5/V 1993, принята к печати 11/VI 1993

Аннотация. Исследованы состав и закономерности пиролиза высокополярных мальтенов термической деструкции сланца-кукерсита, выделенных из разных суммарных жидких продуктов методом препаративной тонкослойной хроматографии. Приведены газохроматографические и ИК-спектроскопические данные о групповом и индивидуальном составе пиролизатов. Установлено, что при пиролизе высокополярные мальтены служат донорами характерных для смолы полукоксования легкокипящих соединений.

Ключевые слова: термические превращения, высокополярные мальтены сланца-кукерсита

В результате термической деструкции (ТД) сланца-кукерсита образуется значительное количество таких гексанрастворимых соединений, которые из-за их высокой полярности не элюируются при использовании известной методики тонкослойной хроматографии (ТСХ) [1], разработанной для разделения жидких продуктов ТД каустобиолитов. Так, при гидрогенизации, например, высокополярных мальтенов (ВПМ), характеризуемых $R_f=0$ при элюировании *n*-гексаном, образуется 1/3 керогена [2]. Концентрация ВПМ в жидком продукте ТД обычно растет с повышением его выхода; как при гидрогенизации, так и при термоэкстракции [3] выход ВПМ превышает выход элюата — суммы соединений в жидком продукте с $1 \geq R_f > 0$, в большинстве своем определяемых непосредственно газохроматографически.

К настоящему времени структура ВПМ изучена недостаточно, а в некоторых аспектах остается вовсе не познанной. Отсюда следует, что ВПМ, как потенциально многоинформативная составная часть продуктов термопревращения керогена, должны быть включены (вместе с элюатом) в комплексную схему исследования керогена [1].

Цель настоящей работы состояла в изучении состава и термических превращений ВПМ, выделенных из некоторых жидких продуктов ТД сланца-кукерсита.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ВПМ, выделенные методом ТСХ [1] из деасфальтизированных жидких продуктов ТД кукерсита («кероген-90»), исследовали методами ИК-спектроскопии (Specord 75 IR) и скоростного пиролиза в сочетании с газовой хроматографией [2]. Провели пять опытов ожигения* и полукоксования:

* Ожигение проводили в автоклаве при 350°C (4 ч), во всех случаях массовое соотношение керогена и экстрагента составляло 1 : 3.

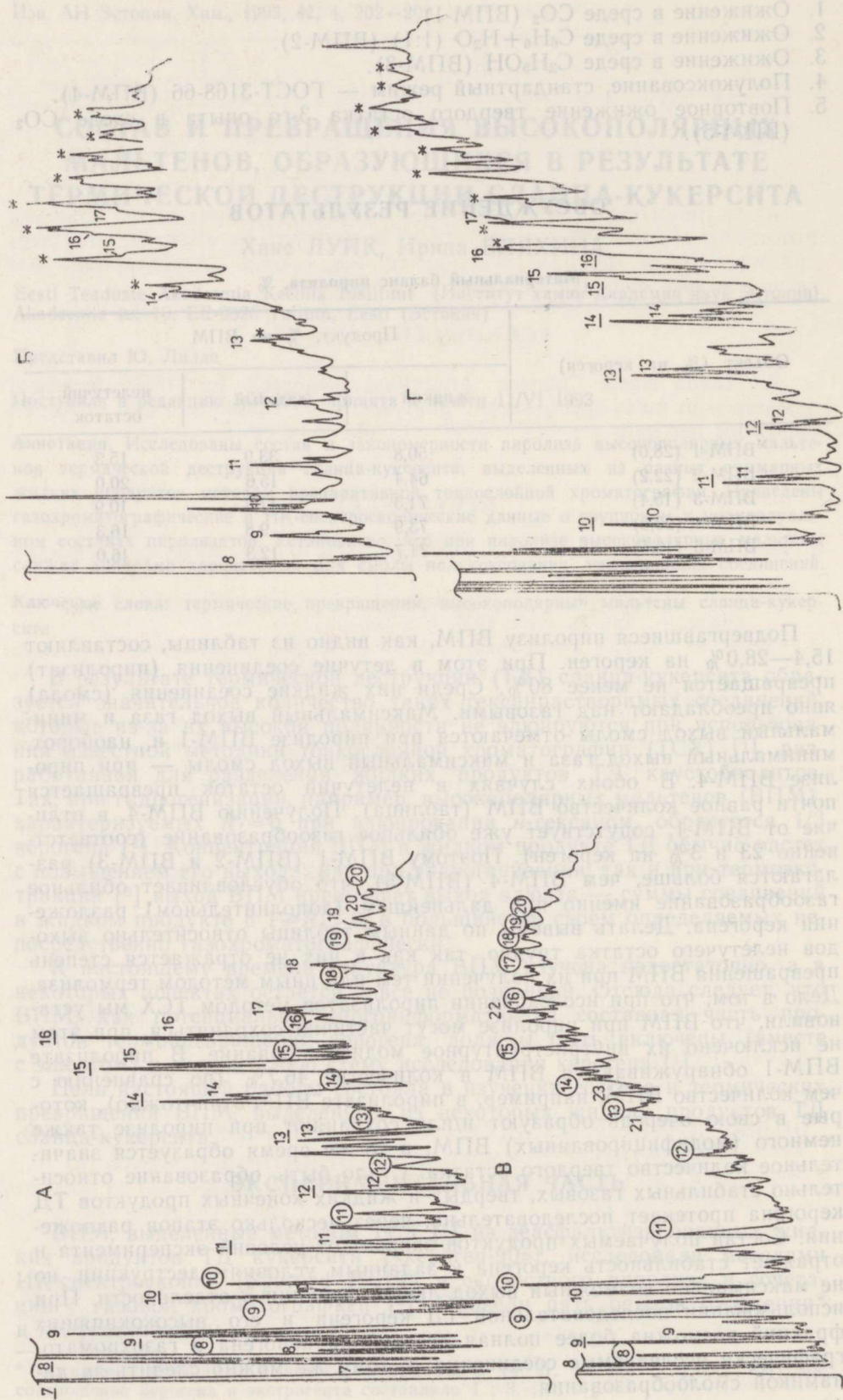
1. Ожижение в среде CO_2 (ВПМ-1).
2. Ожижение в среде $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O}$ (1:1) (ВПМ-2).
3. Ожижение в среде $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (ВПМ-3).
4. Полукоксование, стандартный режим — ГОСТ-3168-66 (ВПМ-4).
5. Повторное ожижение твердого остатка 3-го опыта в среде CO_2 (ВПМ-5).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Материальный баланс пиролиза, %

Объект (% на кероген)	Продукт, % на ВПМ		
	жидкий	газовый	нелетучий остаток
ВПМ-1 (28,0)	50,8	33,9	15,3
ВПМ-2 (22,2)	64,4	15,6	20,0
ВПМ-3 (15,4)	71,3	17,8	10,9
ВПМ-4 (23,0)	73,9	9,8	16,3
ВПМ-5 (16,5)	71,7	12,3	16,0

Подвергавшиеся пиролизу ВПМ, как видно из таблицы, составляют 15,4—28,0% на кероген. При этом в летучие соединения (пиролизат) превращается не менее 80%. Среди них жидкие соединения (смола) явно преобладают над газовыми. Максимальный выход газа и минимальный выход смолы отмечаются при пиролизе ВПМ-1 и, наоборот, минимальный выход газа и максимальный выход смолы — при пиролизе ВПМ-4. В обоих случаях в нелетучий остаток превращается почти равное количество ВПМ (таблица). Получению ВПМ-4, в отличие от ВПМ-1, сопутствует уже обильное газообразование (соответственно 23 и 3% на кероген). Поэтому ВПМ-1 (ВПМ-2 и ВПМ-3) разлагаются больше, чем ВПМ-4 (ВПМ-5), что обуславливает обильное газообразование именно при дальнейшем (дополнительном) разложении керогена. Делать выводы по данным таблицы относительно выходов нелетучего остатка трудно, так как в них не отражается степень превращения ВПМ при их получении тем или иным методом термолиза. Дело в том, что при исследовании пиролизатов методом ТСХ мы установили, что ВПМ при пиролизе могут частично сохраняться, при этом не исключено их внутримолекулярное модифицирование. В пиролизате ВПМ-1 обнаруживаются ВПМ в количестве 46,7% (по сравнению с чем количество ВПМ, например, в пиролизате ВПМ-3 ничтожно), которые в свою очередь образуют и/или сохраняют при пиролизе также немного (модифицированных) ВПМ; в то же время образуется значительное количество твердого остатка. Стало быть, образование относительно стабильных газовых, твердых и жидких конечных продуктов ТД керогена протекает последовательно, через несколько этапов разложения. Состав получаемых продуктов зависит от условий эксперимента и отражает стабильность керогена к заданным условиям деструкции, но не максимально возможный выход любой фракции в отдельности. При использовании последовательной ТД керогена и его высококипящих фракций возможна более полная деструкция керогена в газохроматографически исследуемые соединения; к тому же можно следить за динамикой смолообразования.



Подвергается гидролиз БМ, как видно из таблицы, составляет 15,4—28,0% на керосин. При этом в результате гидролиза образуются различные продукты, в том числе метанол, вода, а также различные углеводороды. В процессе гидролиза БМ образуются различные продукты, в том числе метанол, вода, а также различные углеводороды.

1. Окисление в среде CO₂ (БМ)
 2. Окисление в среде C₂H₆+H₂O (БМ)
 3. Окисление в среде C₂H₅OH (БМ)
 4. Поликонсирование стандартный (БМ)
 5. Повторное окисление твердого (БМ)

Ранее установлено, что при повторной перегонке смолы ТД кукуерсита бoльшая ее часть разлагается [4]. Поскольку испарение сланцевой смолы проходит неконгруэнтно, то состав жидкого продукта претерпевает изменения в течение всего термолиза (перманентно), даже в тот период, когда его количество остается неизменным (изменяется фракционный состав). В ходе настоящего исследования мы установили, что ВПМ принадлежат к той части первичного жидкого продукта, который способен разлагаться в изотермических условиях или даже при пониженной температуре. Этот вывод подтверждают данные пиролиза всех образцов (таблица). Рассмотрим к примеру 4-й опыт: более 1/4 летучих ВПМ, полученных при полукоксовании, после вторичной перегонки при температуре 100 К ниже первоначальной не пиролизуется в жидкие фрагменты. Оставшиеся 3/4 претерпевают при этом бoльшие или меньшие термические превращения. Далее мы установили, что в результате дополнительной ТД остаток керогена (опыт 5) снова частично ожижается с образованием несколько бoльшего количества ВПМ, чем на первой ступени ожижения (таблица). Поэтому можно предполагать, что образование ВПМ интенсифицируется к концу ожижения, когда разлагается трудноожигаемая часть керогена. В случае одноступенчатого ожижения выход ВПМ оставался бы меньше, чем в случае ВПМ-3 + ВПМ-5, так как при получении дополнительных 16,5% ВПМ параллельно разлагалась бы часть из имеющихся 15,4%. Отсюда следует однозначный вывод: выход и состав ВПМ, а также других фракций, прежде всего соответствуют выбранным условиям ТД и никак не отражают истинный потенциал керогена давать те или иные соединения.

Хроматограммы суммарных пиролизатов ВПМ-1, -2, -4 и -5 представлены на рис. 1. Вид хроматограммы каждого пиролизата строго индивидуален, но все они имеют в качестве основных пики *n*-алканов C₁₀—C₂₁ и алкилбензолов, содержащих в боковой цепи до 14 атомов углерода. Концентрация отдельных гомологов во фракциях *n*-алканов, *n*-1-алканов, неразветвленных алкиларенов и алканов различна, как и различно преобладание отдельных фракций.

Рассмотрим теперь состав полученных пиролизатов по отдельности.

ВПМ-1. При флюидной экстракции кукуерсита в среде CO₂ удалось ожижить 97% его керогена, при этом образовалось 28% ВПМ-1 и 3% газа. Твердых, нерастворимых в бензоле продуктов не осталось (не образовалось). Это наивысший выход жидкого продукта из до сих пор полученных из горючего сланца без химической обработки методами ТД. Судя по данным таблицы, высокий выход жидкого продукта обеспечивается именно за счет неполного разложения ВПМ-1 на газ и полукокк благодаря оптимальному режиму, выбранному для ожижения керогена. Образование газа и полукокка, в основном, рассматривается как результат вторичных реакций при ожижении, которым подвергаются промежуточные соединения разложения керогена. Такими промежуточными соединениями (интермедиатами) являются и ВПМ.

Рис. 1. Хроматограммы пиролизатов ВПМ-1 (А), ВПМ-2 (Б), ВПМ-4 (В) и ВПМ-5 (Г). Пики: 7—17 — *n*-1-алкены; 7—20 — *n*-алканы; 8—20 — алкилбензолы, имеющие неразветвленные боковые цепи; 21 — нафталин; 22 — флуорен; 23 — метилнафталины; * — алканы. Цифры 7—20 соответствуют количеству атомов углерода в молекуле.

Подчеркнутые номера пиков — *n*-1-алкены, номера пиков в кружках — алкилбензолы.

На хроматограмме 1,А идентифицированы пики *n*-алканов $C_7—C_{20}$, *n*-1-алкенов $C_7—C_{16}$ и алкилбензолов, содержащих в боковой цепи до 14 атомов углерода. Во всех фракциях преобладают гомологи с нечетным числом атомов углерода. Наивысшую концентрацию имеют *n*-алканы и *n*-1-алкены в начале гомологического ряда — $C_7—C_9$ и, что специфично для данной хроматограммы, $C_{14}—C_{16}$.

ВПМ-2. Соотношение летучих соединений к нелетучему остатку составляет 4:1. Несмотря на то, что условия эксперимента при экстракции CO_2 и смесью $C_6H_6 + H_2O$ были одинаковыми, состав пиролизата ВПМ-2 (хроматограмма 1,Б) существенно отличается от состава пиролизата ВПМ-1. На хроматограмме 1,Б пики *n*-1-алкенов отсутствуют совсем. Основными же являются пики алканов в конце хроматограммы, которые явно преобладают как над пиками *n*-алканов, так и над пиками представителей всех других фракций. Так как условия пиролиза ВПМ-1 и ВПМ-2 были одинаковыми, то столь существенные различия в составе полученных пиролизатов могут быть обусловлены только составом использованного экстрагента. CO_2 и C_6H_6 являются химически инертными экстрагентами, как и вода при $350^\circ C$. Однако при равных условиях эксперимента они создают разную физическую плотность (давление) системы, к тому же они имеют разную экстрагирующую способность (в отношении выхода жидкого продукта) и разную селективность (в отношении выхода ВПМ и их состава). Повышенная концентрация алканов в жидких продуктах автоклавной водной конверсии кукурсита ранее объяснялась превращениями тех структур, которые в безводной среде образуют фенолы [5]. Прибавление воды к C_6H_6 повышает полярность экстрагента, что также влияет на состав экстрагируемого вещества.

ВПМ-4, как конечные соединения смолы полукоксования, при повторной перегонке пиролизуются с обильным образованием (вторичных) летучих соединений (хроматограмма 1,В). Так как при пиролизе ВПМ-4 и ВПМ-1 выпадает одинаковое количество твердого остатка (с точностью $\pm 1\%$), суммарный выход летучих — газовых и жидких продуктов пиролиза — в обоих случаях также равный. Однако при пиролизе ВПМ-4 газа образуется гораздо меньше по сравнению с пиролизом ВПМ-1 (9,8 и 33,9% соответственно). Индивидуальный состав пиролизата ВПМ-4 (хроматограмма 1,В) также существенно отличается от остальных низким содержанием соединений с длинными алкильными цепями. Основными продуктами пиролиза являются ароматические углеводороды.

ВПМ-5. Эта фракция образуется при дополнительном ожигении твердого остатка керогена (опыт 5) в среде CO_2 в значительном количестве (16,5% на кероген). Высокий выход ВПМ из остаточного органического вещества свидетельствует о том, что их образование идет в течение всего термолиза, но особенно интенсивно, как уже указывалось выше, на конечной стадии ТД (в 5-м опыте на жидкий продукт ожигения твердого остатка приходилось 82,5% ВПМ). Столь значительное содержание ВПМ может быть отчасти вызвано и химическим действием экстрагента, в настоящем случае действием C_2H_5OH . 53,3% ВПМ-5 пиролитически превращались в не- или малополярные мальтены (их групповой состав по данным ТСХ: алифатические и моноциклические ароматические углеводороды — 19,7%, полициклические ароматические углеводороды — 12,0%, алканы — 21,6%). 46,7% жидких соединений пиролизата составляли ВПМ, как модифицированные при пиролизе, так и конгруэнтно отогнавшиеся. В пиролизате

ВПМ-5 (хроматограмма 1,Г) обнаружены пики *n*-алканов, *n*-1-алкенов C_7 — C_{17} (концентрация $\frac{n-1-алкен}{n-алкан} > 1$) и алканов от C_{10} и далее без заметных концентрационных максимумов.

К основным достоинствам ТД ВПМ следует отнести то, что в результате дополнительного их ожигения образуются, причем независимо от способа получения ВПМ и дальнейших их превращений, не только малоинформативные газовые продукты, но и разные смолы с широкой гаммой хроматографически определяемых соединений. Поэтому сочетание методов ТД позволяет оптимизировать выход свойственных данному керогену структурных единиц и тем самым конвертировать основное количество керогена в газохроматографически исследуемые соединения, что весьма важно для более глубокого познания керогена. При дальнейшем разложении ВПМ, судя по хроматограммам (рис. 1), заметно увеличивается концентрация ароматических углеводов, алканов, а из *n*-алканов и *n*-1-алкенов — C_7 — C_9 и C_{14} — C_{16} .

Безусловно, заслуживает внимания и та часть керогена, которую посредством ТД не удастся перевести в аналитически исследуемое состояние — речь идет о нерастворимом твердом остатке. Последний, в соответствии с [6], при преобразовании в результате вторичных реакций (конденсация, полимеризация) между фрагментами керогена квалифицируется полукоксом (semicoke) или же остаточным керогеном (char), не успевшим или не склонным фрагментироваться на жидкие, газорастворимые или летучие продукты в данных условиях эксперимента. Тем самым потери части керогена в виде полукокса (который при последующей ТД уже утрачивает потенциал для новообразования жидких фрагментов) или же недоразложившегося в данных условиях керогена (который при последующей ТД сохраняет потенциал фрагментироваться на жидкие продукты разложения) кажутся неминуемыми. Однако избежать этих потерь при ТД и наладить процесс мало- или безотходного ожигения керогена можно, интегрировав уже разработанные методы ТД и ТСХ. Посредством ожигения кукурсита в среде разных растворителей основную часть керогена можно эффективно перевести в растворимые (напр., в бензоле) фрагменты (см. выше результаты ожигения кукурсита в CO_2), а нелетучие фрагменты можно подвергнуть дополнительному дроблению другими методами ТД и затем хроматографически исследовать все образовавшиеся фрагменты (а через них познать весь кероген или другие типы керогенов на единой основе). Перспективы проведения ТД керогенов в две или несколько ступеней, варьируя их последовательность, могут заинтересовать как геохимиков-аналитиков, так и технологов.

Состав исходных проб и их пиролизатов исследовали также методом ИК-спектроскопии. Во всех них обнаружены полосы поглощения алифатических метиленовых ($2930, 2870, 1465 \text{ см}^{-1}$) и метильных ($2960, 1370 \text{ см}^{-1}$) групп, а также карбонильных (1720 см^{-1}) и гидроксильных (3450 см^{-1}) функциональных групп (рис. 2). Полоса поглощения при 725 см^{-1} отражает наличие в исследованных образцах длинных алкановых цепей, полоса поглощения при 1600 см^{-1} принадлежит бензольному кольцу и при 900 — 700 см^{-1} — валентным колебаниям СН-групп в ароматических структурах, имеющих разные заместители. Так как ВПМ являются в сущности гетероатомными соединениями, на спектрах видны полосы поглощения, обусловленные связями С—О, С=S, —S=O, С—N (1300 — 1800 см^{-1}). Методом ТСХ установили, что в пиролизатах ВПМ присутствуют все характерные для смолы полукоксования групповые компоненты. С—Н-, С—Н₂- и С—Н₃-группы перераспределяются, как видно из рис. 2, между всеми фракциями ТСХ, но основной их вклад принадлежит прямоцепочечным алканам, алке-

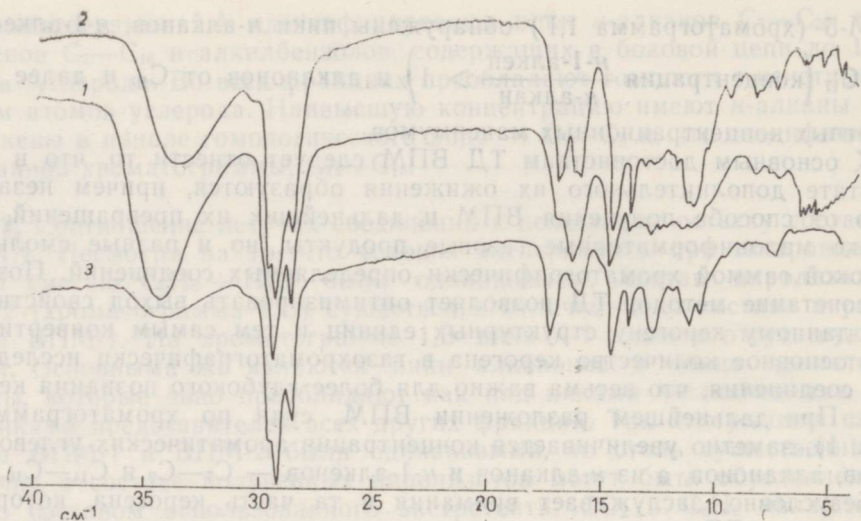


Рис. 2. ИК-спектры исходных ВПМ-3 (1), их пиролизата (2) и выделенных методом ТСХ из пиролизата 2 соединений с $1 \leq R_f > 0$ (3).

нам и алканонам, а также длинноцепочечным заместителям бензольных колец. По спектрам можно видеть, что в результате повторного пиролиза сколь-нибудь заметного образования новых функциональных групп не происходит, как и не отмечается существенного исчезновения имевшихся до пиролиза структур. Основной реакцией пиролиза является разложение высокомолекулярных продуктов на низкомолекулярные. Изменения в пропорциях функциональных групп обусловлены также образованием полукокса. Свойственные ароматическому ядру C—H-полосы поглощения при 3050, 3020 и 1600 см^{-1} в пиролизатах заметно ослаблены относительно остальных функциональных групп. Полукоксованию подвергаются прежде всего конденсированные ароматические структуры. В [7, 8] пиролиз керогена рассматривался как результат прямой конверсии основного количества алифатического углерода на смолу и основного количества ароматического углерода на полукокк. Образование полукокса из всех ВПМ-1—ВПМ-5 (не менее 15,3%) косвенно указывает на содержание в составе ВПМ конденсированных ароматических единиц. При этом необходимо упомянуть, что при пиролизе ВПМ наряду с полукоксом образуется или сохраняется много ВПМ, которые при дальнейшем разложении могут стать дополнительным источником полукокса.

ВЫВОДЫ

ВПМ, основная составляющая мальтенов, образуются не только при полукоксовании, но и при низкотемпературном ожигении и гидрогенизации.

ВПМ представляют собой ароматизированные гетероатомные полифункциональные высокомолекулярные соединения вне зависимости от способа их получения методами ТД.

ВПМ можно рассматривать как промежуточную, лабильную к температуре и повторному пиролизу фракцию, являющуюся донором собственных смоле полукоксования алифатических и алкилароматических соединений.

Смоло (мальтено) образование происходит в течение всего процесса ТД. Количество и состав продуктов разложения соответствуют в любой момент времени заданным условиям ТД и отражают стабильность химических связей в керогене.

ЛИТЕРАТУРА

1. Klesment, I. Application of chromatographic methods in biogeochemical investigations. — *J. Chromatogr.*, 1974, **91**, 2, 705—713.
2. Луйк Х., Лахе Л., Клесмент И. Ожижение концентрата кукурсита в автоклаве в присутствии HCOONa , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ и $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$. — *Изв. АН ЭССР. Хим.*, 1989, **38**, 2, 70—77.
3. Луйк Х., Клесмент И. Ожижение концентрата кукурсита при 330—370°C в перегретых растворителях. — *Изв. АН ЭССР. Хим.*, 1985, **34**, 4, 253—263.
4. Клесмент И., Риккен Ю., Эйзен О., Пурре Т. Состав дистиллятов коксования высококипящих фракций эстонской сланцевой смолы. 1. Состав дефенолированных дистиллятов. — *Изв. АН ЭССР. Хим. Геол.*, 1972, **21**, 1, 3—11.
5. Nappa, L., Klesment, I. Investigation of the structure of Estonian oil shale kukersite by conversion in aqueous suspension. — *Fuel*, 1980, **59**, 2, 117—122.
6. Burnham, A. K., Happe, J. A. On the mechanism of kerogen pyrolysis. — *Fuel*, 1984, **63**, 10, 1353—1356.
7. Miknis, F. P., Netzel, D. A., Smith, J. W., Mast, M. A., Maciel, G. E. ^{13}C NMR measurements of the genetic potentials of oil shales. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1982, **46**, 6, 977—984.
8. Miknis, F. P., Conn, P. J. A common relation for correlating pyrolysis yields of coals and oil shales. — *Fuel*, 1986, **65**, 2, 248—250.

KUKERSIIDI TERMITSEL DESTRUKTIOONIL MOODUSTUVATE SUURE POLAARSUSEGA MALTEENIDE KOOSTIS JA MUUTUMINE

Hans LUIK, Irina BLJAHHINA

On uuritud mitmetes kukersiidi termilise destruktsiooni vedelproduktides sisalduvate suure polaarsusega malteenide (SPM) koostist ja pürolüüsi seaduspärasusi. On esitatud IP-spektroskoopilised ja gaasikromatograafilised andmed pürolüsaatide grupi- ja individuaalkoostise kohta. On kindlaks tehtud, et pürolüüsil on SPM utteõlile iseloomulike ühendite doonoriks.

COMPOSITION AND TRANSFORMATIONS OF HIGH POLAR MALTENES OBTAINED ON THERMAL DESTRUCTION OF KUKERSITE

Hans LUIK and Irina BLYAKHINA

Composition and regularities of pyrolysis of high polar maltenes (HPM), separated from different liquid products of kukersite thermal destruction, were investigated. I. r. spectroscopic and gas chromatographic data on the individual and group composition of HPM as well as their pyrolysates obtained are presented. It was established that HPM on pyrolysis are donors of low-boiling compounds similar to those present in semicoking oil.