

И. КЛЕСМЕНТ

КОМПЛЕКСНАЯ СХЕМА ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ
ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ

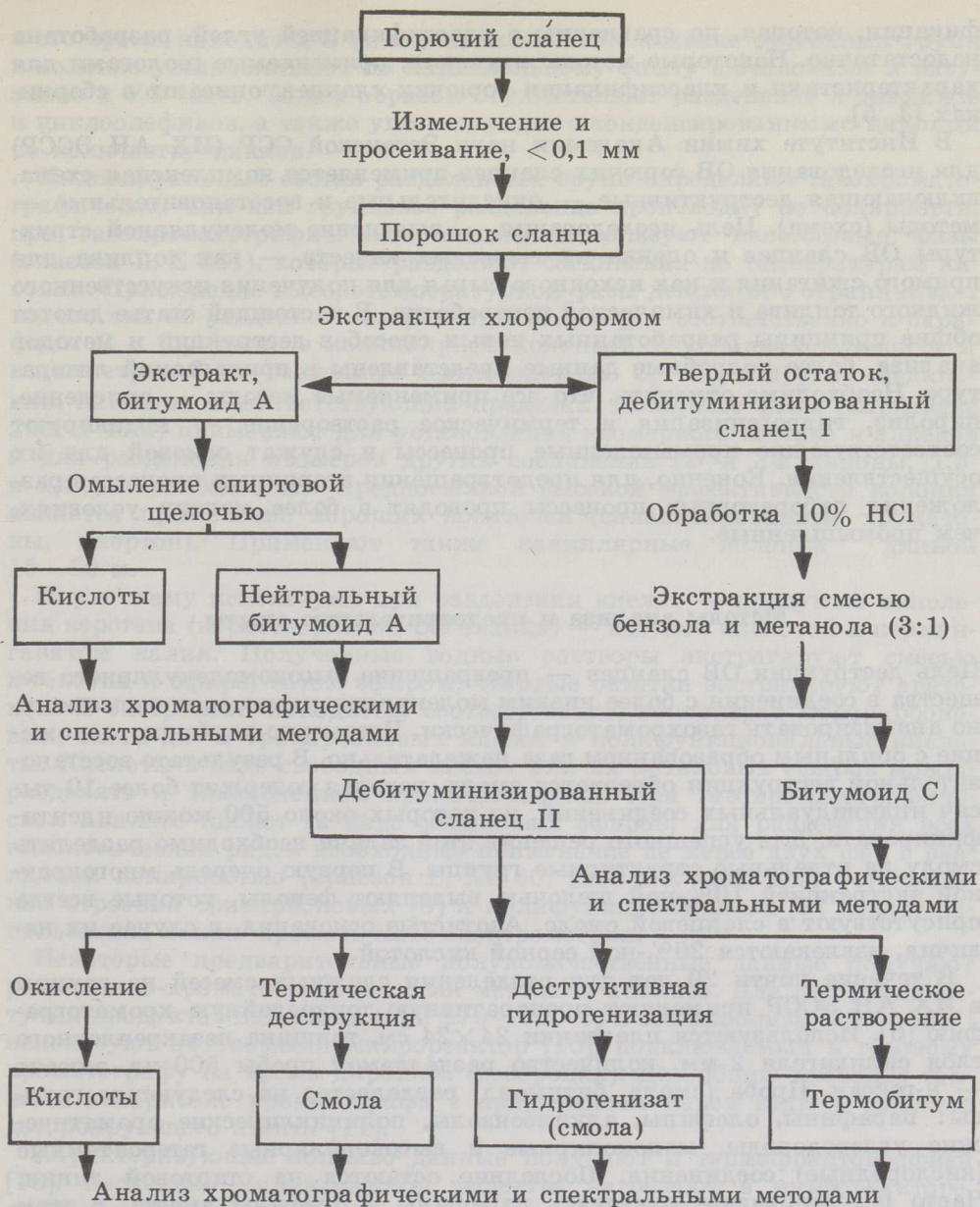
Введение

Органическое вещество (ОВ) горючих сланцев — типичных сапропелитов — представляет собой продукт фоссилизации низших водных организмов. В образовании сапропелитов участвовали главным образом липиды водорослей — самые стабильные составляющие исходного биологического сырья, поэтому по сравнению с гумитами (бурые и каменные угли) ОВ сапропелитов содержит относительно много водорода (7—12%), и его главными структурными элементами являются длинные неразветвленные углеродные цепи.

В связи с энергетическим кризисом с 1970 г. резко возросло количество работ по оживлению твердых топлив — в основном, каменных углей и других гумитов, соответственно увеличилось и число работ по анализу получаемых продуктов. Однако зачастую исследователи даже не знают, что состав продуктов оживления отражает структуру исходного топлива и содержит ценную информацию о его геохимии.

По общему мнению всех исследователей, фоссильные твердые топлива имеют высокомолекулярную пространственную структуру, основная масса их не растворяется в органических растворителях, поэтому для исследования структуры топлив их чаще всего подвергают окислительной или восстановительной деструкции. Образующиеся низкомолекулярные продукты легко поддаются анализу современными физико-химическими методами. ОВ горючих сланцев можно исследовать и недеструктивными методами, в первую очередь ^{13}C -ЯМР-спектроскопией твердого тела, которая дает надежную информацию о распределении углерода по ароматическим и алифатическим структурам. Некоторые данные могут быть получены методами рентгеноструктурного анализа (установление пространственной структуры макромолекул) и электронного парамагнитного резонанса (определение количества свободных радикалов). Но так как последними двумя методами устанавливаются спектры, обусловленные нехарактерными для сапропелитов ароматическими структурами, и изучение их дает лишь среднестатистические данные, то применение этих методов при исследовании горючих сланцев ограничено.

К настоящему времени исследованию углей посвящено гораздо больше работ, чем изучению горючих сланцев, поскольку в XXI столетии основным источником энергии (искусственной нефти) станут каменные угли, а горючие сланцы (вследствие их высокой зольности) будут играть второстепенную роль. Тем не менее структура ОВ горючих сланцев изучена так же хорошо, как и структура ОВ углей. Это объясняется тем, что за счет высокого содержания водорода в сапропелитах при их деструкции продуктов со средней молекулярной массой образуется больше, чем при деструкции углей. Продукты эти легко поддаются идентификации, благодаря чему достигается более адекватное отражение структуры ОВ горючих сланцев. Не менее важно и то, что при деструкции ОВ горючих сланцев образуется много соединений, имеющих *n*-углеводородный ске-



Комплексная схема анализа горючих сланцев

лет (одно- и двухосновные кислоты, парафины и олефины, кетоны) или *n*-алкильную боковую цепь. Принадлежность групп указанных соединений к гомологическим рядам значительно упрощает анализ.

У эстонских химиков давние традиции исследования горючих сланцев [1—3]. В 50-е годы был разработан ряд оригинальных методов изучения сланцев и продуктов их переработки. В 70-е годы эти работы были продолжены с использованием накопленного опыта. В отличие от углей горючие сланцы не имеют постоянного состава: для них характерны различное содержание ОВ и минеральной части, большие различия в элементном составе ОВ, особенно в содержании гетероэлементов. Невозможно найти два вида сланца, имеющих тождественное ОВ. Ясно, что для определения структуры столь сложных природных веществ необходимо совместное использование нескольких методов. Большое разнообразие в структуре горючих сланцев вызывает трудности и при их класси-

фикации, которая, по сравнению с классификацией углей, разработана недостаточно. Некоторые методы изучения, применяемые геологами для характеристики и классификации горючих сланцев, описаны в сборниках [4, 5].

В Институте химии Академии наук Эстонской ССР (ИХ АН ЭССР) для исследования ОВ горючих сланцев применяется комплексная схема, включающая деструктивные — окислительные и восстановительные — методы (схема). Цель исследования — выяснение молекулярной структуры ОВ сланцев и оценка их сырьевых качеств — как топлива для прямого сжигания и как исходного сырья для получения искусственного жидкого топлива и химической переработки. В настоящей статье даются общие принципы разработанных новых способов деструкции и методов анализа, более подробные данные представлены в прилагаемой литературе. Необходимо отметить, что все применяемые методы — окисление, пиролиз, гидрогенизация и термическое растворение — моделируют соответствующие промышленные процессы и служат основой для их осуществления. Конечно, для предотвращения вторичных процессов разложения лабораторные процессы проводят в более мягких условиях, чем промышленные.

Методы анализа и предварительные опыты

Цель деструкции ОВ сланцев — превращение высокомолекулярного вещества в соединения с более низким молекулярным весом, которые можно анализировать газохроматографически. Чрезмерно глубокое разложение с обильным образованием газа нежелательно. В результате восстановительной деструкции образуется смола, которая содержит более 10 тысяч индивидуальных соединений, из которых около 500 можно идентифицировать. Для успешного решения этой задачи необходимо разделить смолу на отдельные структурные группы. В первую очередь многократной экстракцией 10%-ной щелочью выделяют фенолы, которые всегда присутствуют в сланцевой смоле. Азотистые основания, в случае их наличия, извлекаются 20%-ной серной кислотой.

В течение почти 20 лет для разделения сложных смесей на группы в ИХ АН ЭССР применяют препаративную тонкослойную хроматографию [6]. Используются пластинки 24×24 см, толщина незакрепленного слоя силикагеля 2 мм, количество разделяемой пробы 500 мг, элюент — *n*-гексан. Проба (смола, битумоид) разделяется на следующие группы: парафины, олефины, алкилбензолы, полициклические ароматические углеводороды, малополярные и высокополярные гетероатомные (кислородные) соединения. Последние остаются на стартовой линии. Часто целесообразнее извлекать парафины и олефины вместе, в этом случае при последующем газохроматографическом анализе легко сравнивать концентрацию отдельных компонентов на одной хроматограмме. Вещества экстрагируют из разделенных полос этиловым эфиром и определяют взвешиванием. При наличии в разделяемой пробе стеранов и тритерпанов эти соединения концентрируются на границе между группами олефинов и алкилбензолов. Таким же методом, но с применением более полярного растворителя, разделяются фенолы — в зависимости от количества гидроксильных групп и их положения, а также положения алкильных групп в молекуле.

В последние годы мы начали использовать и хроматографию в сухой колонке [7], это тоже неэлюционный метод адсорбционной хроматографии, аналог препаративной тонкослойной хроматографии. Но, в отличие от последней, хроматография в сухой колонке позволяет разделять большие количества вещества при предельно простой аппаратуре. При этом методе для разделения 3—5 г вещества используют стеклянные колонки диаметром 2,5 см с высотой слоя адсорбента 50 см. Хроматографирование проводят в восходящем токе растворителя в течение 4—6 ч, колонка

в это время находится в холодильнике. Расположение отдельных групп в колонке устанавливают по параллельному опыту с эталонами и визуально в УФ-свете. Таким образом осуществляют разделение *n*-олефинов и циклоолефинов, а также углеводородов с конденсированными циклами по количеству циклов.

Индивидуальный состав разделенных групп определяют газохроматографически. Так как групповое разделение происходит по полярности, при газохроматографическом анализе используют неполярные фазы (апиезон L, E 301), которые разделяют соединения по температурам кипения. Применение высокотемпературной фазы дексил 300 ограничивает то, что она не разделяет изопреноиды iC_{19} , iC_{20} и соответственно *n*-парафины C_{17} , C_{18} (даже в капиллярной колонке). В колонках длиной 4 м и диаметром 3 мм разделяют *n*-углеводороды C_5 — C_{33} и другие соединения, кипящие в соответствующих пределах. Полярные фазы (карбовак 20М и 40М) применяют для установления изомерного состава *n*-алкенов и для разделения изомеров других соединений (2- и 3-алканоны, 1,3- и 1,4-диметилбензолы). Предпосылкой высокой эффективности колонки является применение хороших носителей (силанизированные хроматоны, инертон). Применяют также капиллярные колонки длиной 15—20 м.

Иную схему используют при разделении кислот — продуктов окисления керогена (нерастворимого ОВ сланца) — азотной кислотой и перманганатом калия. Полученные водные растворы экстрагируют смесью *n*-гексана и эфира, затем эфиром; твердые остатки экстрагируют ацетоном. В экстрактах находятся, соответственно, концентрат монокарбоновых, смесь ди- и трикарбоновых кислот и полифункциональные кислоты. Кислоты в виде свободных кислот или их метиловых эфиров можно разделять и тонкослойной хроматографией. При газохроматографическом анализе кислот (в виде метиловых эфиров) для разделения всех гомологических рядов необходимо применение не менее двух фаз с различной полярностью (апиезон L, XE 60, LAC 2-R-446). Для установления строения трикарбоновых [8] и полифункциональных [9] кислот использована также хромато-масс-спектрометрия.

Некоторые предварительные полуколичественные данные получают реакционно-хроматографическими методами анализа. Для десорбции летучих продуктов из сланца (при 270—300°C) и его пиролиза (380—520°) используют автономный микрореактор [10], подключаемый к газовому хроматографу на время пиролиза (десорбции). Десорбцию проводят также в испарителе хроматографа с применением паров воды в качестве десорбирующего агента [11].

Характеризующие топливо данные получают и термофрактографией [12]. Несколько миллиграммов вещества нагревают в микрореакторе, продуваемом инертным газом, до температуры 200—600°. Образующиеся продукты конденсируются в виде штриха на краю пластинки тонкослойной хроматографии. Пластика движется синхронно с подъемом температуры в реакторе. После элюирования пластинки возможно полуколичественное определение содержания летучих соединений, выхода продуктов термической деструкции, их группового состава и температуры интенсивного разложения.

После широкого внедрения в 60-х годах газовой хроматографии с программированием температуры колонки уменьшилась необходимость четкой ректификации смесей соединений. Однако фракционный состав (пределы кипения исследуемого продукта) остается все-таки очень важным технологическим показателем. Данные о пределах кипения можно установить способом имитированной дистилляции [13], выполняемой с использованием газовой хроматографии и миллиграммовых количеств вещества.

Структуру жидких продуктов деструкции целесообразно определять спектральными методами. При ИК-спектроскопии требуется мало вещества, надежно устанавливаются гидроксильные и карбонильные групп-

пы. В остальной части спектра данные менее точны вследствие перекрытия спектральных линий. Достоверные количественные результаты, особенно при определении ароматических и *n*-алкановых структур, дает ¹H-ЯМР-спектроскопия.

Битуминологический анализ

Содержание в ОВ горючих сланцев веществ, растворимых в органических растворителях, колеблется в широких пределах — от 0,6% в кукурситах до 20% в грин-риверских сланцах США (в пересчете на ОВ). Обычно считают, что битумоиды генетически связаны с керогеном и сингенетичны и что данные анализа битумоида могут нести информацию о структуре керогена. По данным наших исследований, это справедливо лишь в том случае, если битумоида много (ново-дмитровский сланец [14]), при низком же содержании растворимых веществ (кукурсит [15]) их структура существенно отличается от структуры керогена.

При анализе битумоидов используется общепринятая методика [16]. Битумоид А извлекают из измельченного сланца хлороформом, а битумоид С (из остатка после удаления битумоида А, обработанного 10%-ной хлористоводородной кислотой) — смесью бензола и метанола в соотношении 3:1. В битумоиде С концентрируются главным образом кислоты, связанные с минеральным веществом или высвобождающиеся при гидролитическом расщеплении керогена. Кислоты выделяют из битумоидов омылением спиртовой щелочью. Составляющие битумоидов разделяют на группы методом препаративной тонкослойной хроматографии (кислоты — на одно- и двухосновные и высокомолекулярные).

Самый информативный состав имеет группа алифатических углеводов, состоящая в основном из *n*-парафинов. Изопреновые углеводороды (*i*C₁₁—*i*C₂₂, *i*C₃₀) присутствуют в них в различных количествах. *n*-Парафины имеют разное происхождение: водное (C₇—C₂₀), бактериальное (C₁₇—C₂₆) и наземное (C₂₅—C₃₃). Важный генетический показатель — повышенная концентрация нечетных гомологов.

Ароматические углеводороды встречаются только в высокопревращенных сланцах (эоценовые Средней Азии, карпатские менилитовые), где они присутствуют в незначительных количествах. Алифатические кетоны встречаются чаще, главным образом в сланцах, находящихся на низкой стадии диагенеза (эстонский кукурсит, белорусские сланцы).

В большинстве битумоидов основную массу составляют высокомолекулярные соединения (асфальтены), большая часть которых принадлежит к группе кислот. Некоторые данные о структуре этих веществ могут быть получены спектральными методами, их дополняют пиролитические. Пиролиз можно проводить в упомянутом выше микрореакторе [10], а еще проще нагреванием в стеклянной трубке при 450°, при этом пиролизат конденсируется в охлаждаемой ее части. Главными компонентами пиролизатов являются *n*-углеводороды. При наличии в битумоидах ароматических и изопреновых углеводородов указанные соединения образуются также при пиролизе высокомолекулярных групп битумоида. Часто в пиролизатах преобладает ненасыщенный изопреноид пристен (*i*C₁₉, 1- и 2-изомеры), пути образования которого пока не установлены [17]. Анализ битумоидов осуществляется относительно легко и дает много информации.

Окислительная деструкция

Окислительную деструкцию уже давно применяют для установления структуры твердого топлива. Механизм расщепления существенно зависит от применяемого реактива. В нашей лаборатории для окисления

используют азотную кислоту в различных концентрациях (30—100%) и щелочной водный раствор перманганата калия. Окисляющий агент атакует в первую очередь функциональные группы и связанные с ними углеродные атомы, а также водород у третичного атома углерода. Ароматические структуры, кроме содержащих функциональные группы (фенолы, хиноны), остаются стабильными, так что окисление является надежным методом их определения. В оксидате главными информативными группами служат разнообразные органические кислоты, другие кислородсодержащие функциональные группы (гидроксильные, карбонильные) не образуются и не сохраняются.

Главные продукты окисления сапропелитов — алифатические моно- и дикарбоновые кислоты. Первые имеют некоторое сходство с природными жирными кислотами, источником вторых считают длинные углеродные цепи, связанные обоими концами с макромолекулой керогена. Обильное образование дикислот при окислении керогена дает основание предполагать, что в нем участвуют и длинные алкильные цепи, связанные с макромолекулой керогена только одним концом [19]. Предполагается, что в керогене алифатического углерода значительно больше, чем установлено в продуктах его окислительной деструкции.

Термическая деструкция

ОВ сапропелитов, в том числе горючих сланцев, содержит много водорода (7—12%), поэтому при их низкотемпературном пиролизе (полукоксовании) образуется много смолы — летучих соединений, которые легко поддаются анализу хроматографическими методами. Полукоксование сланца проводят стандартным методом (ГОСТ 3168-66) в алюминиевой реторте. Выход смолы зависит не только от состава ОВ, но и от количества и характера присутствующего минерального вещества. Например, при полукоксовании диктсионемовых сланцев, содержащих 80—85% золы (главным образом каталитически активных алюмосиликатов), выход смолы составляет только 10—15% от ОВ (для кукурсита — до 70%). Самые характерные компоненты сланцевых смол — *n*-углеводороды и *n*-алканоны. Механизм образования *n*-алкановых структур при термической деструкции относительно хорошо изучен [17, 20]. В работе [21] показано, что углеродные цепи в керогене содержат главным образом нечетное число атомов углерода; если при деструкции расщепляется первая связь у ядра керогена (α -расщепление), образуется парафин, при расщеплении второй связи (β -расщепление) — олефин. Поэтому в смолах полукоксования преобладают нечетные парафины и четные олефины.

В смолах полукоксования довольно много ароматических соединений, хотя указанные структуры для сапропелитов не характерны. Большинство ароматических структур образуется в ходе пиролиза в результате дегидрогенизации циклогексановых. Причины их обильного образования уже при низких (до 350°) температурах к настоящему времени изучены недостаточно. Известно, что ароматизация легко проходит при наличии в цикле одной олефиновой связи. Эта связь может присутствовать уже в керогене (вопрос о наличии олефиновых связей в керогене является спорным), или образуется либо в результате перераспределения водорода из цикла в боковую цепь, которая отщепляется в виде парафина, либо при дегидратации гидроксильных групп. Самый легкий путь образования ароматических структур — это таутомерное превращение циклокетонов в фенольные [22].

Предложено еще несколько вариантов деструкции — в вакууме [23], с высокой скоростью [24]. При первом методе пиролиз проводят сначала в умеренном вакууме при 350°, образующаяся смола богата длинноцепочечными парафинами и двухатомными фенолами. Пиролиз доводят до конца при более высокой температуре, при этом образуются преимущест-

венно олефины с более короткой цепью, чем при низкотемпературном пиролизе, и ароматические углеводороды.

При низкотемпературной деструкции процессы изомеризации углеродного скелета или циклизации не протекают, что подтверждается обильным образованием компонентов, содержание которых в термодинамической равновесной смеси изомеров низкое (1-олефины, 1,2-диалкилбензолы). Итак, термолиз служит надежным методом исследования структуры керогена.

Деструктивная гидрогенизация

При термической деструкции происходит перераспределение водорода топлива в летучие соединения, в коксовом остатке водорода содержится мало. Для уменьшения количества кокса и повышения выхода растворимых продуктов необходимо при деструкции дополнительно вводить в топливо водород, а для активации водорода применять катализатор.

Мы проводим гидрогенизацию в относительно мягких условиях [25]: начальное давление в холодном автоклаве 5—8 МПа, время гидрогенизации 2—3 ч, температура 370—390°. Катализатор (1% Мо от ОВ) получается при нагревании сланца, пропитанного водным раствором молибдата аммония. При гидрогенизации важен выбор растворителя, в качестве которого в промышленных процессах используют тяжелые гидрированные смолы или тетралин. Основная задача растворителя — передача водорода. Растворитель используется и для разбавления образующихся продуктов, а также для предотвращения вторичных процессов полимеризации и конденсации. В лабораторных условиях применение высококипящих растворителей невозможно, так как их полное выделение из гидрогенизата неосуществимо.

Без растворителя процессы гидрогенизации проходят интенсивно, из первичных продуктов образуются кокс и газ. В наших опытах без растворителя [26] выходы смолы были меньше, чем при полукоксовании. В качестве растворителей можно использовать низкокипящие углеводороды бензол и толуол, которые, находясь в суперкритической фазе, тоже растворяют высококипящие смолы. Количество этих растворителей должно быть достаточным для образования критической фазы в автоклаве (0,30 г/мл), иначе выход смолы уменьшится.

В применяемых условиях гидрогенизации ароматические углеводороды в циклогексановые не превращаются, но олефины насыщаются. Так как при деструктивной гидрогенизации нечетность парафинов исчезает, можно предположить, что отщепление длинных углеродных цепей от ядра керогена проходит так же, как при чисто термической деструкции — с α - и β -расщеплением. При гидрогенизации удаляются также гетероатомы (O, N, S), что упрощает анализ гидрогенизата. Кислород выделяется относительно легко. Одноатомные фенолы наиболее стабильны, двухатомные гидрируются с разрушением бензольного ядра. В наших мягких условиях гидрогенизации (низкие температура и давление водорода) сера удаляется только частично, в смолах полукоксования и гидрогенизации высокосернистых сланцев содержание серы близко к исходному [27]. По азоту исчерпывающих данных пока нет, но из литературы известно [28], что он является самым устойчивым, трудноудаляемым элементом.

Выходы смолы в пересчете на ОВ различны. Если выход смолы полукоксования высок, при гидрогенизации он существенно не увеличивается (кукерит [25]). Для сланцев с высоким содержанием гумусового материала (кендерлыкские [29], менилитовые [30]) наблюдается существенное повышение выхода гидрогенизата по сравнению с выходом смолы при полукоксовании. Выход гидрогенизата из диктионемовых сланцев — 25% от ОВ, степень превращения в жидкие продукты невысока. При гидрогенизации существенную роль (ускоряющую или тормозящую) играет каталитическая активность минерального вещества сланца.

В последние годы мы начали использовать новый вариант деструкции — конверсию керогена с перегретой водой [31] в условиях, которые соответствуют критическим параметрам воды (374,4°, 22,2 МПа). В таких условиях (370—380°) вода реагирует с реакционноспособными группами керогена, являясь одновременно окисляющим и восстанавливающим агентом. В продуктах реакции появляются значительные количества углекислого газа и водорода. По-видимому, на первых стадиях взаимодействия воды с керогеном образуется СО, последняя реагирует с водой дальше: $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$. В этих условиях равновесие реакции полностью смещено вправо. Смесь СО и водяных паров широко применяется вместо водорода для гидрогенизации твердых топлив [32]. Наши опыты показали, что и сама вода представляет собой мощный разрушающий агент, а добавление щелочей повышает ее активность.

При водной конверсии диктионемовых сланцев получили высокий выход смолы — до 50% от ОВ [25]. Очевидно, перегретая вода растворяет часть минерального вещества, в результате чего ОВ становится более доступным для разрушающего действия воды. При водной конверсии в смоле сохраняется довольно много кислорода. Интересно, что при конверсии кукурсита алкилрезорциновые структуры разрушаются и из них образуются кетоны [31]. Дополнительное образование кетонов установлено также при конверсии других сланцев. Обессеривающее действие воды незначительно.

Экстракция растворителями в суперкритических условиях

В литературе описан новый способ ожижения каменных углей и других гумитов в толуоле (крит. темп. 319°) без доноров водорода при 330—350° [33]. Считается, что ковалентные связи при этой температуре стабильны, но более слабые водородные и ван-дер-ваальсовы связи разрушаются. Выход экстракта высокий — 20—30%. В таких условиях суперкритическая фаза под высоким давлением хорошо растворяет высокомолекулярные соединения — продукты ожижения угля.

Предполагается, что сапропелиты ожижаются легче, чем гумиты. Мы проводили опыты по ожижению горючих сланцев в автоклаве при 250—300° в бензоле (крит. темп. 289°), тетрагидрофуране и некоторых других растворителях. Выяснилось, что при 300° и 5—10 МПа в течение 24 ч растворяется 80—85% ОВ кукурсита и высокосернистых сланцев Чаганского месторождения [34] и до 20% диктионемовых сланцев [35]. Молекулярная масса получаемой смолы (400—900) в 2—3 раза больше, чем у смолы полукоксования, содержание гетероэлементов высокое, углеводородов — низкое. В смоле присутствует небольшое количество олефинов и ароматических углеводородов, парафины имеют высокую нечетность. Очевидно, что смола подверглась только мягкому термическому воздействию и точнее отражает структуру керогена, чем смола полукоксования или гидрогенизации.

Разработанный способ суперкритической экстракции (ожижения) является новым, и параметры этого процесса определены еще недостаточно точно. Непонятен механизм деструкции: почему кероген разрушается уже при 300°, т. е. при температуре ниже известной температуры битуминизации (340—360°). Не исключено, что особую роль здесь играют состояние растворителя, близкое к критическому, и вероятное образование ударной волны разрежения [36].

Заключение

Подводя итоги отметим, что ни один из приведенных деструктивных методов не охватывает всех аспектов изучения структуры фоссильного твердого топлива. Недостатками окисления являются образование боль-

шого количества малоинформативных продуктов и низкая селективность при расщеплении углеродных связей. При термической деструкции часто образуется много кокса; однако преимущество этого метода в возможности газохроматографического анализа почти всей смолы. При гидrogenизации образуется много смолы относительно простого состава, что обусловлено превращением олефинов и гетероатомных соединений в насыщенные углеводороды; зато одновременно теряется информация, связанная с этими компонентами. Ожижение с суперкритическими растворителями дает максимальное количество растворимых продуктов, но из-за большой молекулярной массы их нельзя анализировать методом газовой хроматографии. Надо отметить, что последний способ является новым и самым перспективным, так как в смоле сохраняются структуры исходного керогена.

Итак, исчерпывающая информация о структуре керогена может быть получена лишь при комплексном применении представленных в данной работе методов, хотя объем работ при этом довольно большой. Анализ продуктов деструкции упрощается, однако, двумя обстоятельствами: во-первых, полученные разными способами деструкции продукты анализируют одинаковыми методами, и, во-вторых, основные методы анализа — хроматографические и спектральные — являются в сущности скоростными.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аарна А. Я. Об образовании горючих сланцев Эстонского месторождения. — В кн.: Генезис твердых горючих ископаемых. М., 1959, с. 57—68.
2. Раудсепп Х. Т. О генезисе эстонского горючего сланца-кукерсита. — Там же, с. 69—76.
3. Фомина А. С. К вопросу о происхождении прибалтийских кукерситных горючих сланцев. — Там же, с. 77—91.
4. Формации горючих сланцев. Таллин, 1973.
5. Гинзбург А. И., Лапо А. В., Летушова И. А. Рациональный комплекс петрографических и химических методов исследования углей и горючих сланцев. Л., 1976.
6. Klesment I. Application of chromatographic methods in biogeochemical investigations. — J. Chromatogr., 1974, 91, 705—713.
7. Кивиряк С., Клесмент И. Хроматография в сухой колонке. Состав смолы полукочкования липтобиолита. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1981, 30, № 3, 180—186.
8. Бондарь Е., Вески Р. Исследование продуктов ступенчатого азотнокислого окисления кукерсита. 4. Алифатические трикарбоновые кислоты. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1982, 31, № 1, 1—9.
9. Бондарь Е., Палу В., Вески Р. Об изменении состава органических кислот битумоидов сапропеля озера Лахепера в зависимости от глубины. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1982, 31, № 3, 181—192.
10. Луйк Х. Реакционно-газохроматографический анализ органического вещества горючих сланцев методами десорбции и пиролиза. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1983, 32, № 1, 34—39.
11. Клесмент И., Талвари А. Десорбция углеводородов в испарителе хроматографа под действием паров воды. — Геол. нефти и газа, 1976, № 9, 49—54.
12. Урмет Э., Клесмент И. Термофрактографический анализ твердого топлива. — Изв. АН ЭССР. Хим., Геол., 1976, 25, № 4, 276—281.
13. Клесмент И., Салусте С., Луйк Х. Использование имитированной дистилляции для определения фракционного состава сланцевых смол. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1981, 30, № 1, 5—9.
14. Уров К. Э., Листрем А. И. Сравнительная характеристика горючего сланца и бурого угля Ново-Дмитровского месторождения. — Химия тв. топлива, 1980, № 1, 94—100.

15. Пайс Р., Клесмент И., Побуль Л. Углеводороды и кислородные соединения в битумоиде сланца-кукерсита. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1979, 28, № 3, 182—190.
16. Руководство по анализу битумов и рассеянного органического вещества горных пород. Л., 1966.
17. Klesment I. Investigation of aliphatic structures of oil shales by pyrolysis and chromatographic methods. — J. Anal. Appl. Pyrol., 1980, 2, 63—77.
18. Вески Р. Э., Бондарь Е. Б., Фомина А. С. Ступенчатое окисление керогена кукерсита азотной кислотой. — Химия тв. топлива, 1977, № 4, 93—94.
19. Фомина А. С., Побуль Л. Я. О возможности определения алифатических структур твердого топлива исходя из результатов окислительной деструкции. — Химия тв. топлива, 1980, № 2, 4—52.
20. Уров К. Е. Thermal decomposition of kerogens. Mechanism and analytical application. — J. Anal. Appl. Pyrol., 1980, 1, 323—338.
21. Клесмент И. Р. Об образовании парафинов и олефинов при низкотемпературном разложении эстонского горючего сланца-кукерсита. — Химия тв. топлива, 1973, № 3, 112—119.
22. Клесмент И. Р. Роль жирных кислот при образовании некоторых сапропелитов. — В кн.: Органическое вещество современных и ископаемых осадков. М., 1974, с. 122—129.
23. Уров К. Э. Термическая деструкция сланца-кукерсита в вакууме. — Химия тв. топлива, 1976, № 5, 33—38.
24. Уров К., Клесмент И., Эйзен О. Изучение химического состава смолы скоростного полукоксования кукерсита. — Изв. АН ЭССР. Хим., Геол., 1974, 23, № 2, 99—104.
25. Клесмент И., Наппа Л., Уров К. Низкотемпературная гидрогенизация и конверсия горючих сланцев как методы исследования их структуры и получения жидких продуктов. — Химия тв. топлива, 1980, № 6, 108—115.
26. Клесмент И., Наппа Л., Винк Н. Результаты низкотемпературной деструктивной гидрогенизации концентрата керогена эстонского горючего сланца-кукерсита. — Химия тв. топлива, 1979, № 5, 33—39.
27. Наппа Л., Клесмент И., Винк Н. Гидрогенизация и конверсия горючего сланца Чаганского месторождения. — Изв. АН ЭССР. Хим. (в печати).
28. Гейтс Б., Кетцир Дж., Шуйт Г. Химия каталитических процессов. М., 1981.
29. Наппа Л., Клесмент И., Винк Н., Кайлас К. Исследование органического вещества кеендерлыкских горючих сланцев. 3. Низкотемпературная деструкция в автоклаве. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1982, 31, № 3, 157—162.
30. Наппа Л., Клесмент И., Винк Н. Исследование состава и генезиса карпатских менилитовых сланцев. 3. Гидрогенизация и конверсия. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1982, 31, № 4, 292—295.
31. 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.
32. Björnbom P., Granath L. Liquefaction of Swedish peats. — Fuel, 1981, 60, N 1, 7—13.
33. Maddocks R. R., Gribson J., Williams D. F. Supercritical extraction of coal. — Chem. Eng. Progr., 1979, N 6, 49—55.
34. Наппа Л., Клесмент И., Винк Н., Кайлас К. Низкотемпературное разложение органического вещества горючих сланцев в присутствии растворителей. 1. Кукерситовые сланцы. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1982, 31, № 1, 17—24.
35. То же, 2. Диктионемовые сланцы. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1982, 31, № 2, 103—108.
36. Зельдович Я. В., Кутателадзе С. С. и др. Обнаружение ударной волны разрежения вблизи критической точки жидкость—пар. — Вестник АН ЭССР, 1983, № 3, 3—8.

Представил О. Эйзен

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР
г. Таллин

Поступила в редакцию
8. 06. 1983

A COMPLEX SCHEME FOR INVESTIGATING THE ORGANIC
STRUCTURE OF OIL SHALES

Researches at the Institute of Chemistry, Estonian SSR Academy of Sciences, apply destructive methods in the study of oil shales and other solid fuels, and physico-chemical methods in the analysis of destruction products, with chromatographic and spectral techniques playing a major role.

Bitumens A and B are extracted, the insoluble organic matter being subjected to destruction by methods of oxidation, pyrolysis, hydrogenation and thermal dissolution. A new process has been suggested, involving low temperature (300—330°C) dissolution in low-boiling solvents such as benzene, toluene and tetrahydrofuran, which are subjected to high pressure in the supercritical phase. The method provides maximum yields of liquid products. These processes simulate commercial ones, but are performed under milder conditions. Bitumens and liquid reductive destruction products are separated into groups of compounds by thin-layer (separate 0,5 g of substance) or dry column chromatography (3 g of substance). The oxidative destruction products are extracted with the help of organic solvents. The groups obtained have been subjected to gas chromatographic analysis. Methods of thermal fractography, reaction gas chromatography and dry column chromatographic separation have been specially developed for the given scheme.

*Academy of Sciences of the Estonian SSR,
Institute of Chemistry
Tallinn*