

С. САЛУСТЕ, И. КЛЕСМЕНТ, А. Б. ВОЛЬ-ЭПШТЕЙН,
М. Б. ШПИЛЬБЕРГ

ХАРАКТЕРИСТИКА ЖИДКИХ ПРОДУКТОВ ТЕРМИЧЕСКОГО РАСТВОРЕНИЯ ЭСТОНСКИХ КУКЕРСИТОВЫХ СЛАНЦЕВ И ВЫСОКОСЕРНИСТЫХ СЛАНЦЕВ САРАТОВСКОЙ И ОРЕНБУРГСКОЙ ОБЛАСТЕЙ

Термическое растворение — один из способов получения жидких химических и топливных продуктов из горючих сланцев [1—6]. Сланцы растворяют в реакторе проточного типа с циркулирующим растворителем при давлении 3—5 МПа и температуре 380—420°С в течение 10 мин. Суммарный жидкий продукт содержит исходный растворитель, продукты его превращения и продукты превращения органического вещества (ОВ) сланца. Согласно одной из технологических схем [4], суммарный жидкий продукт термического растворения обогащенного сланца подвергают дистилляции для получения сырого бензина с т. кип. до 200°, регенерированного растворителя с т. кип. 200—330° и высококипящего экстракта с т. кип. выше 330°, содержащего нерастворившееся ОВ исходного сланца и его минеральную часть. Лабораторные исследования, выполненные в ГипродорНИИ, показали, что этот экстракт можно применять как органическое вяжущее в дорожном строительстве [4, 5]. По другой схеме [6], суммарный жидкий продукт растворения обогащенного прибалтийского сланца подвергают замедленному коксованию при температуре 500° для получения сырого бензина с т. кип. до 200°, регенерированного растворителя с т. кип. 200—350° и малосернистого мазута с т. кип. выше 350°.

В настоящей работе изучали химический состав жидких продуктов термического растворения обогащенного эстонского сланца-кукерсита (кероген-70) и двух произвольно выбранных образцов высокосернистых сланцев Поволжья с повышенным содержанием ОВ с Перелюб-Благодатского месторождения Саратовской обл. и Камелик-Чаганского Оренбургской обл. (табл. 1). Характеристика сланцев и описание их термического растворения даны в [1, 4], а также в [2, 7—9].

Термическое растворение керогена-70 с регенерированным растворителем (после 3-го цикла растворения) в соотношении 1:1,3 проводили на проточной установке [1] при давлении 5 МПа, температуре 420°, объемной скорости по пасте 6 ч⁻¹ и добавке 0,1 масс.% октаметилциклотетrasilоксана [6]. Суммарные жидкие продукты растворения подвергали замедленному коксованию при 500° в металлическом кубике [6], а беззольные жидкие продукты — дистилляции для выделения сырого бензина с т. кип. до 200°, регенерированного растворителя с т. кип. 200—350° и мазута с т. кип. выше 350°.

Образцы саратовского и оренбургского горючих сланцев растворяли в двухлитровом вращающемся автоклаве при температуре 385° в течение 10 мин. Образующийся жидкий продукт, не содержащий исходного растворителя, выделяли двумя путями. В первом опыте сланец растворяли в толуоле (1:1), образующийся жидкий продукт выделяли фильтрованием, а твердый остаток на фильтре промывали толуолом для более

Таблица 1

Характеристика исследованных горючих сланцев, масс. %

Показатель	Сланец		
	эстонский	саратовский	оренбургский
W^a	0,8	2,7	4,8
A^d	} 30,4	47,2	44,1
CO_2^d мин		7,2	7,7
Органическое вещество (ОВ)	69,6	45,6	48,2
Элементный состав ОВ:			
С	78,7	73,5	71,3
Н	9,4	8,9	8,1
Н	0,3	1,6	3,0
О	9,5	9,6	12,8
S _i	2,1	6,4	4,8
Атомное отношение Н/С	1,43	1,45	1,36

Таблица 2

Характеристика продуктов термического растворения сланцев

Сланец	Температура опыта, °С	Растворимость ОВ сланца, %	Выход, % на ОВ сланца				
			Газ	Вода	Фракция с т. кип. до 200°	Экстракт беззольный с т. кип. выше 200°	Твердый остаток
Эстонский	420	92,0	4,8	3,0	17,8	64,4	8,0
Саратовский	385	90,0	3,5	4,6	7,8	74,1	10,0
Оренбургский	385	89,0	3,8	4,8	8,0	72,4	11,0

полного извлечения жидкого продукта. Соединив оба фильтрата после отделения толуола (до температуры 200°), получали экстракт растворения с т. кип. выше 200°. Во втором опыте сланец растворяли в растворителе, регенерированном после термического растворения керогена-70, (1:1,3) и отгоняли сырой бензин с т. кип. до 200°. Смешав экстракт, полученный в первом опыте, с сырым бензином, полученным во втором опыте, получали представительную пробу для каждого образца сернистого сланца — суммарный жидкий продукт. Эти продукты и твердые остатки от первого опыта и были объектами исследования (табл. 2).

Жидкие продукты разделяли на пять групп соединений препаративной тонкослойной хроматографией (ТСХ) [10]. Применяли пластинки размером 24×24 см, толщина незакрепленного слоя силикагеля L 40/100 мкм составляла 2 мм. Количество пробы 500 мг, элюент — *n*-гексан, при разделении мазута — бензол. Фенолы из жидких продуктов выделяли обработкой двукратным избытком 10%-ного водного раствора гидроокиси натрия. Индивидуальный состав групп соединений определяли на хроматографе «Хром-41» в условиях программирования температуры, газ-носитель — гелий. Элементный анализ проводили в аппарате фирмы «Хьюлетт-Паккард», ИК-спектры смолы снимали на спектрофотометре UR-10 фирмы «Карл-Цейс».

**Характеристика дистиллятов жидких продуктов
термического растворения сланца-кукерсита**

Показатель	Сырой бензин с т. кип. до 200°	Регенерированный растворитель с т. кип. 200—350°	Смола полукоксования
Плотность ρ_4^{20} , кг/м ³	801	950	949
Показатель преломления n_D^{20}	1,465	1,533	1,531
Групповой химический состав, %:			
парафины	} 41,6	} 26,5	6
олефины			8
моноциклические ароматические углеводороды	23,6	11,4	6
полициклические ароматические углеводороды	4,1	29,7	21
нейтральные кислородные соединения	29,3	18,1	34
фенолы	1,6	13,8	25

Таблица 4

**Элементный состав жидких продуктов термического
растворения горючих сланцев, %**

Продукт	C	H	N	O	S
Эстонский сланец					
Сырой бензин с т. кип. до 200°С	83,5	11,0	не опр.		5,5
Регенерированный растворитель с т. кип. 200—350°	84,8	9,6	следы		5,6
Мазут с т. кип. выше 350°	86,0	8,8	следы		5,2
ТСХ фракции мазута:					
1	78,1	8,3	0,6		13,0
2	81,5	8,4	не опр.		10,4
3	83,6	9,1	следы		7,3
4	86,0	8,8	следы		5,2
5	88,7	9,2	—		2,1
Саратовский сланец					
Суммарный жидкий продукт растворения	80,3	8,4	0,9	4,5	5,9
ТСХ фракции продукта:					
1	76,7	7,4	1,2	9,8	4,9
2	79,0	8,3	0,9	5,6	6,2
3	77,3	7,4	0,5	7,8	7,0
Растворимое ОВ твердого остатка	76,4	8,3	0,9	9,1	5,3
Фенолы	72,0	8,2	следы	19,8	
Оренбургский сланец					
Суммарный жидкий продукт растворения	79,4	7,9	1,2	7,9	3,6
ТСХ фракции продукта:					
1	79,3	8,1	1,4	7,6	3,6
2	83,3	7,7	0,6	3,7	4,7
3					4,9
Растворимое ОВ твердого остатка	79,8	8,1	1,5	5,4	5,2
Фенолы	74,2	7,7	0,4	16,7	

Сырой бензин с т. кип. до 200° . Основной его компонент парафины C_9-C_{18} (повышенное атомное отношение $H/C=1,57$ также указывает на это) с максимальной концентрацией углеродных атомов у C_{11} . Олефинов мало, зато довольно много ароматических углеводородов. Моноциклическая ароматика представлена первыми гомологами бензольного ряда — толуолом, этилбензолом и *o*-ксилолом, а также C_3 -бензолами и производными индана. Из полициклических ароматических соединений присутствуют в небольшом количестве нафталин и метилнафталины (2-изомера в два раза больше, чем 1-изомера). Нейтральные кислородные соединения представлены алифатическими кетонами, что подтверждает интенсивное поглощение в ИК-спектрах бензиновой фракции при $1725-1700\text{ см}^{-1}$, которое соответствует колебаниям карбонильной группы алифатических кетонов. Главные компоненты фенолов — фенол, метил- и диметилфенолы при малом содержании *орто*-изомеров.

Регенерированный растворитель с т. кип. $200-350^{\circ}$. Основные компоненты во фракции неароматических углеводородов (рис. 1, I) — парафины C_9-C_{24} с максимальной концентрацией при $C_{14}-C_{15}$. Олефины присутствуют в малом количестве, алкилбензолы представлены рядами соединений с длинными (до 15-ти атомов углерода) боковыми цепями. Этот продукт состоит главным образом из полициклических ароматических углеводородов (рис. 1, II); атомное отношение этой фракции $H/C=1,35$ также указывает на ароматический характер входящих в ее состав соединений. Из полициклических ароматических углеводородов присутствуют нафталин, метилнафталины, аценафтен, флуорен и фенантрен, причем фенантрена в пять раз больше, чем антрацена. Особого внимания заслуживает большое количество дифенила, которого в смоле полукоксования мало. Среди нейтральных кислородных соединений идентифицированы *n*-алканылы $C_{12}-C_{18}$ с карбонильной группой в средней части углеродной цепи и максимальной концентрацией у C_{15} . Главные компоненты фенолов — нафтолы и двухатомные фенолы, в основном 5-*n*-алкилпроизводные резорцина, в боковой цепи которых содержится до 6-ти атомов углерода.

Причины относительно низкого содержания олефинов по сравнению с парафинами обсуждены в [2]. Отметим, что в смоле полукоксования кукурситовых сланцев, полученной при стандартном режиме в алюминиевой реторте, наблюдается повышенная концентрация нечетных парафинов и четных олефинов. Это обусловлено тем, что углеродные цепи керогена содержат нечетное число атомов углерода, а парафины и олефины образуются при, соответственно, α - и β -расщеплении. В жидком продукте термического растворения указанные закономерности не наблюдаются: олефинов совсем мало, а концентрация парафинов изменяется монотонно. Можно предположить, что в процессе термического растворения при деструкции ОВ сланцев и органических соединений растворителя первоначально, путем β -разрыва парафиновых цепей алкилбензолов, образуются и олефины, которые насыщаются водородом от доноров водорода или от водородсодержащего газа, находящегося под высоким давлением в зоне реакции. Снижение содержания олефинов в результате их полимеризации в условиях термического процесса менее вероятно, так как концентрация *n*-углеводородов в продукте достаточно высока.

Низкая концентрация антрацена во фракции с т. кип. $200-350^{\circ}$ может быть объяснена реакциями конденсации и полимеризации, так как антрацен обладает более высокой реакционной способностью, чем фенантрен. Более высококипящие конденсированные углеводороды (пирен и другие) присутствуют в исследуемой фракции только в следовых количествах. Причиной этого также может служить их высокая реакционная способность.

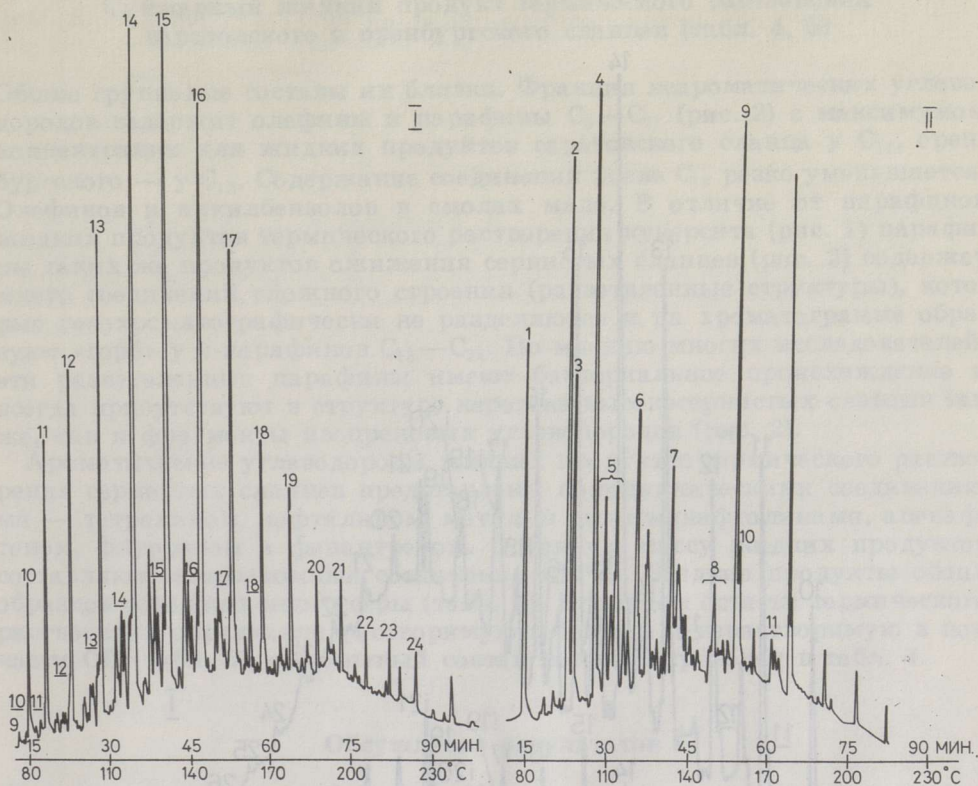


Рис. 1.

Хроматограммы фракций неароматических углеводородов (I) и полициклических углеводородов (II) регенерированного растворителя с т. кип. 200—350°C термического растворения эстонского сланца. Колонка: 15 м (Ø 0,25 мм), дексил 300, повышение температуры в колонке 2°/мин. На рис. 1, I числа показывают количество углеродных атомов в молекуле: 9—24 — *n*-парафины, 10—16 — *n*-1-олефины; на рис. 1, II: 1 — нафталин, 2 — 2-метилнафталин, 3 — 1-метилнафталин, 4 — дифенил, 5 — диметилнафталины, 6 — аценафтен, 7 — флуорен, 8 — метилфлуорены, 9 — фенантрен, 10 — антрацен

Таблица 5

Характеристика суммарных жидких продуктов термического растворения сернистых сланцев и твердого остатка после растворения, %

Показатель	Сланец	
	саратовский	оренбургский
Групповой химический состав суммарного жидкого продукта:		
неароматические углеводороды	12,4	12,3
ароматические углеводороды	27,9	22,3
гетероатомные соединения	56,4	62,7
фенолы	3,4	2,8
Содержание ОВ в твердом остатке:		
растворимые в бензоле	9,0	4,5
нерастворимые в бензоле	26,7	28,5
минеральная часть остатка	64,3	67,0

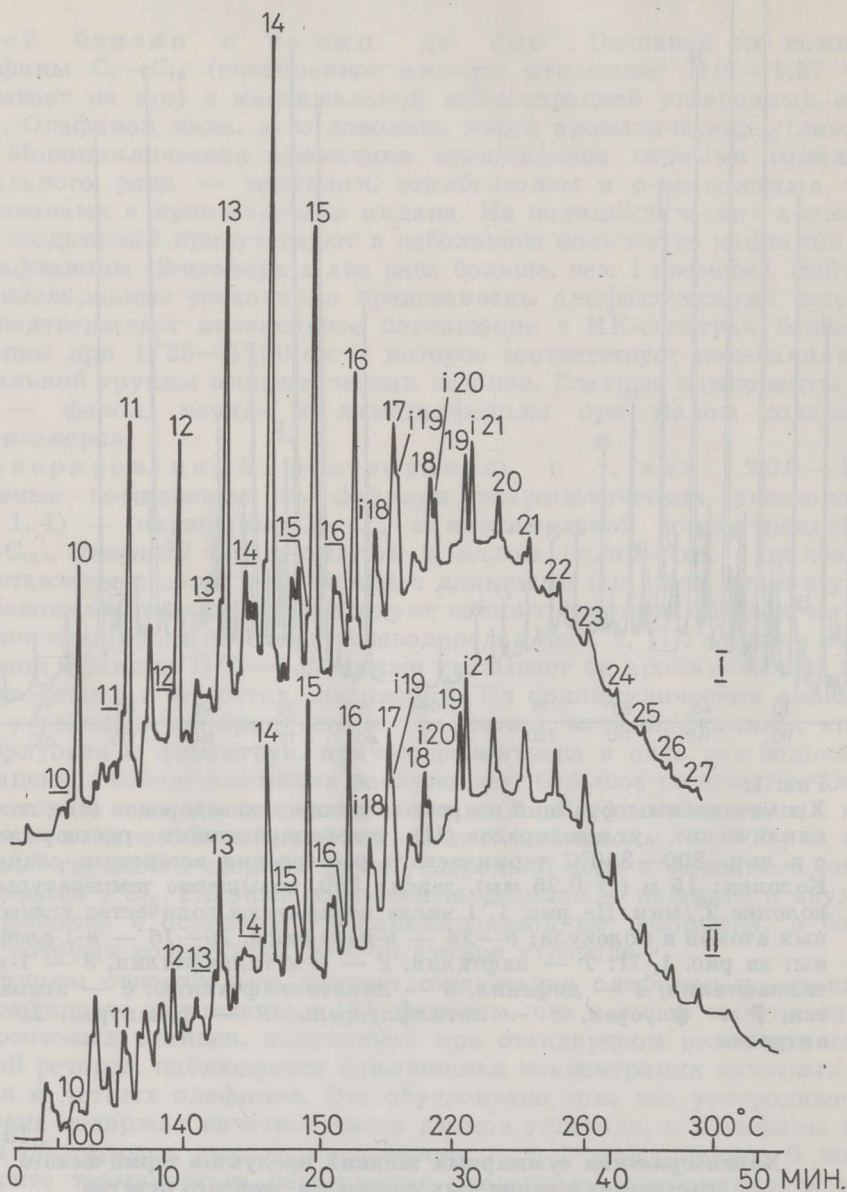


Рис. 2.

Хроматограммы фракций неароматических углеводородов, содержащихся в продуктах термического растворения саратовского (I) и оренбургского (II) сланца. Колонка: 3,6 м (\varnothing 3,0 мм), 5% Е 301 на хроматоне N AW HMDS (0,125—0,160 мм), повышение температуры в колонке 4° /мин. Числа показывают количество углеродных атомов в молекуле: 9—28 — *n*-парафины, 10—16 — *n*-1-олефины, *i*18—*i*21 — изопреновые углеводороды

Мазут с т. кип. выше 350° . Тонкослойной хроматографией мазут разделяли на пять фракций, которые характеризовали при помощи элементного анализа (табл. 4) и ИК-спектров. Содержание фракций следующее (в порядке возрастания R_f и понижения полярности), %: 1 — 9,5, 2 — 23,9, 3 — 13,0, 4 — 4,4, 5 — 49,2. Все ИК-спектры фракций содержат ароматические структуры и разное количество карбонильных и гидроксильных групп. По данным табл. 4 видно, что соединения разделялись по содержанию кислорода и что их углеводородные скелеты сходны.

Суммарный жидкий продукт термического растворения саратовского и оренбургского сланцев (табл. 4, 5)

Общие групповые составы их близки. Фракция неароматических углеводородов содержит олефины и парафины C_9-C_{27} (рис. 2) с максимумом концентрации для жидких продуктов саратовского сланца у C_{14} , оренбургского — у C_{15} . Содержание соединений после C_{18} резко уменьшается. Олефинов и алкилбензолов в смолах мало. В отличие от парафинов жидких продуктов термического растворения кукерсита (рис. 1) парафины таких же продуктов ожигения сернистых сланцев (рис. 2) содержат много соединений сложного строения (разветвленные структуры), которые газохроматографически не разделяются и на хроматограмме образуют «горб» у *n*-парафинов $C_{15}-C_{25}$. По мнению многих исследователей, эти разветвленные парафины имеют бактериальное происхождение и всегда присутствуют в структуре керогена высокосернистых сланцев так же, как и фрагменты изопреновых углеводородов (рис. 2).

Ароматические углеводороды жидких продуктов термического растворения сернистых сланцев представлены полициклическими соединениями — тетралином, нафталином, метил- и диметилнафталинами, аценафтенном, флуореном и фенантроном. Основную массу жидких продуктов составляют гетероатомные соединения (60%). Жидкие продукты обоих образцов содержат много серы (табл. 4). В твердом остатке термического растворения определяли растворимую в бензоле и нерастворимую в нем части ОВ (табл. 5), элементный состав которых приведен в табл. 4.

Обсуждение результатов

В продуктах термического растворения алифатических углеводородов больше, чем в смолах полукоксования, но олефины присутствуют в очень малых количествах. Для полициклических ароматических соединений характерны простой состав и присутствие, в основном, малозамещенных соединений. Алкилбензолов мало, что свидетельствует об интенсивности протекающих в ходе растворения процессов dealкилирования. Малое содержание производных антрацена, а также алкилрезорцинов подтверждает, что при термическом растворении сланца кроме деструкции имеют место и процессы полимеризации и конденсации с образованием высокомолекулярного вещества. По данным спектрального анализа, структурные элементы высокомолекулярной части анализируемых смол такие же, как у низкокипящих фракций.

Полученные из высокосернистых сланцев жидкие продукты отличаются высоким содержанием не только серы, но и других гетероэлементов: кислорода так же много, как и серы, азота содержится 0,9—1,5%. Все гетероэлементы (кислород частично) имеют вторичное происхождение: они вошли в структуру керогена в ходе бактериальной сульфатредукции при образовании горючих сланцев.

Отношение водорода и углерода у сернистых смол меньше, чем у исходного керогена (1,19—1,25 против 1,36—1,45). Это обусловлено расходом водорода при термическом растворении на образование сероводорода и воды, тогда как за счет выделения гетероэлементов смола обогащается углеродом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Воль-Эпштейн А. Б., Шпильберг М. Б., Брегадзе Т. А. Термическое растворение прибалтийских горючих сланцев на проточной установке. — Химия тв. топлива, 1980, № 2, 67—70.
2. Салусте С. Я., Воль-Эпштейн А. Б., Клесмент И. Р. Характеристика жидких продуктов термического растворения обогащенного сланца-кукерсита. — Химия тв. топлива, 1981, № 3, 96—103.

3. Платонов В. В., Воль-Эпштейн А. Б., Клявина О. А., Ивлева Л. Н., Прокофьев Е. Е. Исследование структуры соединений продуктов термического растворения керогена-70 из прибалтийского горючего сланца-кукерсита. — Химия тв. топлива, 1982, № 3, 49—52.
4. Воль-Эпштейн А. Б., Шпильберг М. Б., Брегадзе Т. А., Тучкова Т. А., Горлов Е. Г., Руденская И. М., Руденский А. В., Самородов А. В. Термическое растворение сланцев Поволжья. — Химия тв. топлива, 1982, № 6, 103—111.
5. Руденская И. М., Руденский А. В., Шестакова Н. А., Воль-Эпштейн А. Б., Шпильберг М. Б. Получение органических вяжущих способом терморастворения твердых горючих ископаемых. — Тр. ГипродорНИИ. Расширение ресурсов вяжущих для дорожного строительства, 1979, вып. 27, с. 36—43.
6. Воль-Эпштейн А. Б., Шпильберг М. Б., Горлов Е. Г. Получение топливных продуктов термическим растворением обогащенного прибалтийского горючего сланца. — Химия тв. топлива, 1983, № 2, 59—68.
7. Вески Р. Э., Палу В. А., Бондарь Е. Б., Сидорова С. М. Исследование органического вещества горючего сланца Чаганского месторождения методом окислительной деструкции. — Химия тв. топлива, 1982, № 6, 96—102.
8. Логинова В. Е., Навроцкий С. К., Ковальский Ф. И. Характеристика состава органического вещества высокосернистых горючих сланцев междуручья Урала и Волги. — Геохимия горючих сланцев. Тез. докл. III Всесоюз. совещания. Таллин, 1981, с. 108—109.
9. Логинова В. Е., Клесмент И. Р., Наппа Л. А. Влияние карбонатов на распределение серы в продуктах переработки высокосернистых сланцев Перелюб-Благодатовского месторождения Поволжья. — Геохимия горючих сланцев. Тез. докл. III Всесоюз. совещания, с. 109—110.
10. Klesment I. Application of chromatographic methods in biogeochemical investigations. — J. Chromatogr., 1974, 91, N 2, 705—713.

Представил О. Эйзен

Поступила в редакцию
22. 09. 1983

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР
г. Таллин
Институт горючих ископаемых
г. Москва

S. SALUSTE, I. KLESMENT, A. VOLL-EPSTEIN, M. SPIELBERG

CHARACTERISTICS OF THE LIQUID THERMAL DISSOLUTION PRODUCTS OF ESTONIAN KUKERSITE AND SARATOV AND ORENBURG HIGH-SULPHUR SHALES

Liquefaction was carried out in an entrained bed and autoclave at 380—420°C for 10 min at pressure of 3—5 MPa in the presence of solvent (boiling within the range of 200—330°) extracted from the same liquefaction oil. On distillation, the liquefaction oil yielded petrol, solvent and residue. The oil yields constituted 80—82% of organic matter. Compared with semicoking oil, the dissolution products show lower contents of olefins and phenols, while aromatics are substituted to a lesser degree. It is supposed that during liquefaction high-rate processes of hydrogen disproportionation take place, accompanied by a condensation of polycyclic structures, which leads to a decrease in the anthracene—phenanthrene ratio.

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