

И. Р. КЛЕСМЕНТ, Л. А. НАППА

ОЖИЖЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ ПРИ 250—300°C В ПЕРЕГРЕТЫХ НИЗКОКИПЯЩИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Активное разложение твердых топлив происходит при температурах, превышающих 350°C, поэтому в промышленных установках полукоксования процессы деструкции протекают при 400—600°C. При термическом растворении используют и более низкие температуры. В основном применяется два способа растворения: 1) в высококипящих растворителях — донорах водорода, 2) в низкокипящих углеводородах (толуол) при высоком давлении.

Цель нашей работы — исследование термического разложения органического вещества (ОВ) сланцев при температуре 250—300°C в присутствии растворителей (бензол, тетрагидрофуран и вода), находящихся при высоком давлении в жидкой фазе или в суперкритических условиях. Получены данные о механизме деструкции в указанных условиях, а также смоделирован процесс переработки глубинных залежей горючих сланцев с применением теплоносителей.

В 50-х гг. низкотемпературное разложение сланца-кукерсита изучалось рядом исследователей [1—4]. Было установлено [1, 2], что в условиях длительного нагревания (до 30 дней) уже при 300—350°C ОВ почти целиком превращается в жидкие продукты (в основном в термобитум). Образуется также и низкокипящая смола. При более низкой температуре (200—275°C) степень разложения ОВ невысока [3]. Нагрев топлива (уголь, торф) под давлением паров растворителя в прошлом довольно часто использовали для выделения битумоида В [5]. Установлено, что наличие углеводородного растворителя облегчает деполимеризацию высокомолекулярного ОВ топлива. Химическое же взаимодействие между растворителем и ОВ топлива пока не изучено. Известно также, что растворители при критических температуре и давлении оказывают максимальное деполимеризующее действие на топливо [6]. Очевидно этому способствует растворимость высокомолекулярных веществ в суперкритических фазах [7, 8]. Настоящая работа продолжает предыдущие исследования [9—10], в которых использовались температуры, превышающие 350°C.

Исходное сырье и условия эксперимента

В опытах был использован концентрат кукерсита (93% ОВ) и необогащенный диктионемовый сланец (16,8% ОВ). Элементный состав ОВ кукерсита, %: С 79,0, Н 9,7, N 0,3, S 1,8, О 9,2; диктионемового сланца, %: С 70,5, Н 8,3, N 2,5, S 4,2, О 14,5. Деструкцию проводили в качающемся автоклаве объемом 2 л, в который загружали 108 г кукерсита или 200 г диктионемового сланца и добавляли 300 мл растворителя (вода, бензол, тетрагидрофуран). Опыты в автоклаве проводили при 250°C в течение 100 ч и при 300°C в течение 24 ч. После охлаждения жидкий продукт отделяли от твердого остатка

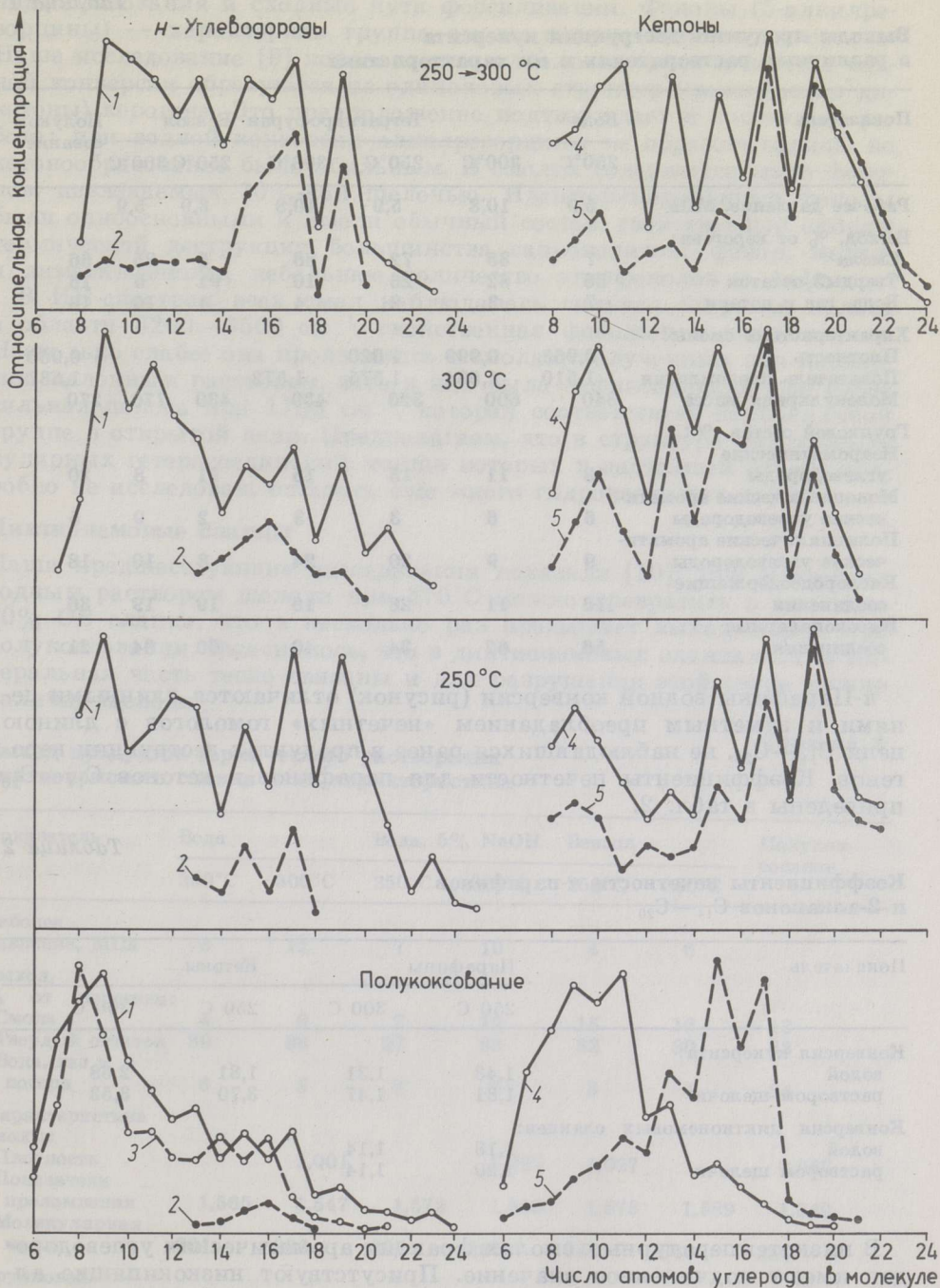
фильтрованием. Полученные смолы разделяли на группы соединений методом препаративной тонкослойной хроматографии и анализировали газохроматографически [11]. Для сравнения проводили также стандартное полукоксование сланцев, причем смолы анализировали аналогично.

Кукерсит

При 250°C в водно-бензольной среде наблюдались довольно низкие выходы смолы — 5—10% от ОВ. При этой же температуре в среде тетрагидрофурана (ТГФ) были достигнуты чрезвычайно высокие выходы смолы — 72% от ОВ (табл. 1). Высокая растворяющая способность ТГФ относительно ОВ кукерсита известна [12]. При температуре кипения ТГФ растворяет 10% ОВ, другие растворители — менее 1%. Повышение температуры до 300°C увеличивает выход смолы и в бензольной среде. Такие высокие выходы смолы (85%) при деструкции горючих сланцев ранее не наблюдались. Выход смолы в водной среде гораздо ниже, он не увеличивался и при прибавлении к воде щелочи. Пока мы не в состоянии объяснить, какие свойства использованных растворителей обуславливают их резкое различие при деструкции керогена, однако подтверждается мнение [6], что растворители при их критической температуре (у бензола 289°C) оказывают на кероген самое сильное разрушающее действие.

Проводили также двухступенчатую переработку керогена — вначале при 250, а затем (остаток) при 300°C. Вопреки ожиданиям, суммарный выход смолы при такой переработке был более низким, чем при одноступенчатой переработке при 300°C. Отсюда можно сделать весьма важный вывод: в ходе процесса происходит уплотнение первично образованных продуктов с появлением нерастворимого остатка. Интересно, что уже на первых стадиях разложения, при 250°C, образуются соединения с совсем низкой молекулярной массой (хотя более высокой, чем у смолы полукоксования). Большие молекулы отщепляются при высоком выходе смолы (при 300°C). Конечно, это явление могут обуславливать процессы полимеризации и конденсации, происходящие при более высокой температуре. Образование низкомолекулярных продуктов в начале деструкции установлено и в других работах [13]. Примечательно также высокое содержание кислорода в смоле, полученной путем конверсии в чистой воде. Групповой состав низкотемпературных смол, как и следовало ожидать, характеризуется низким содержанием ароматических соединений. Несмотря на алифатический характер смол, парафинов в них меньше, чем в смоле полукоксования: парафиновые цепи остались в структуре высокомолекулярных смол.

При рассмотрении группового состава полученных смол (табл. 1) выясняется, что они характеризуются низким содержанием алифатических углеводородов и фенолов и высоким содержанием гетероатомных соединений. Особым признаком смол водной конверсии является наличие олефинов с центральным положением двойной связи в молекуле. Обильное образование центральных олефинов (рисунок), наряду с умеренным образованием 1-изомеров, ранее установлено не было. Нам известно [13], что центральные олефины C_{13} — C_{17} образуются на первых стадиях термической деструкции, что связано с нестабильностью изоструктур. Высокая концентрация указанных изомеров по сравнению с концентрацией *n*-парафинов обусловлена низким выходом последних — почти в 10 раз меньше (в пересчете на ОВ) их выхода при полукоксовании. Состав центральных олефинов близок к установленным ранее в [13] — C_{13} — C_{17} , дополнительно идентифицирован гомолог C_{19} .



Состав *n*-углеводородов и кетонов смол водной конверсии: 1 — *n*-парафины, 2 — *n*-олефины с двойной связью в центральном положении, 3 — *n*-1-олефины, 4 — 2-алканы, 5 — алканы с карбонильной группой в центральном положении. Опыт 250→300°С — конверсия остатка опыта при 250°С. Для сравнения приведены аналогичные данные для смол полукоксования

**Выходы продуктов деструкции кукурсита
в различных растворителях и их характеристика**

Показатель	Вода		Тетрагидрофуран		Бензол		Полукоксование
	250°C	300°C	250°C	300°C	250°C	300°C	
Рабочее давление, МПа	5,9	10,8	5,9	10,8	3,9	5,9	
Выход, % от керогена:							
Смола	7	35	72	86	5	85	66
Твердый остаток	86	62	26	10	91	5	16
Вода, газ и потери	7	3	2	4	4	10	18
Характеристика смолы:							
Плотность	0,963	0,999	1,020				0,960
Показатель преломления	1,510	1,534	1,575	1,572			1,537
Молекулярная масса	340	600	320	430	430	770	270
Групповой состав, %:							
Неароматические углеводороды	13	11	15	15	11	8	20
Моноциклические ароматические углеводороды	6	6	3	3	2	9	5
Полициклические ароматические углеводороды	9	9	20	24	8	10	18
Кислородсодержащие соединения	16	11	28	18	19	19	36
Высокополярные соединения	56	62	34	40	60	64	21

n-Парафины водной конверсии (рисунок) отличаются длинными цепями и заметным преобладанием «нечетных» гомологов с длиной цепи $C_{14}-C_{20}$, не наблюдавшихся ранее в продуктах деструкции керогенов. Коэффициенты нечетности для парафинов и кетонов $C_{14}-C_{20}$ приведены в табл. 2.

Таблица 2

**Коэффициенты нечетности *n*-парафинов
и 2-алканонов $C_{14}-C_{20}$**

Показатель	Парафины		Кетоны	
	250 С	300 С	250 С	300 С
Конверсия кукурсита:				
водой	1,43	1,31	1,81	2,68
раствором щелочи	1,81	1,47	3,70	3,53
Конверсия диктионемовых сланцев:				
водой	1,18	1,14		
раствором щелочи	1,20	1,14		

В низкотемпературных смолах фракции ароматических углеводов имеют подчиненное значение. Присутствуют низкокипящие алкилбензолы, а также один их гомологический ряд, нафталин, метилнафталины и диметилнафталины. Многие соединения идентифицировать не удалось. Как и в прежней нашей работе по водной конверсии [9], особое внимание было уделено нейтральным кислородным соединениям — кетонам (рисунок). Их состав существенных отличий от состава, приведенного в указанной работе, не имеет.

Преобладание «нечетных» гомологов значительное (табл. 2). При сравнении состава парафинов и кетонов выявляется существенное сходство: очевидно, что обе группы имеют один биологический источ-

ник образования и сходные пути фоссилизации. Фенолы (5-алкилрезорцины) — характерная группа смолы полукоксования кукерсита. Наше исследование [9] показало, что алкилрезорцины и кетоны водной конверсии образуются из одинаковых структур (циклические дикетоны) керогена. Это предположение подтверждает и настоящая работа: при водной конверсии алкилрезорцины не образовывались, но кетонообразование было обильным. В смолах содержится мало фенолов, извлекаемых 10%-ной щелочью. Идентифицированные фенолы были одноосновными и имели обычный состав, свойственный смолам термической деструкции большинства сапропелитов: фенол, метил- и диметилфенолы, небольшое количество этилфенолов и нафтолов.

В ИК-спектрах всех смол наблюдалась сильная широкая полоса в области 3200—3500 см⁻¹, свойственная фенольным гидроксилам. Несколько слабее она проявлялась в смолах, полученных при конверсии щелочным раствором, зато в них была зафиксирована еще более сильная полоса при 1700 см⁻¹, которая соответствует карбонильной группе в открытой цепи. Предполагаем, что в структуре высокомолекулярных гетеросоединений, состав которых в настоящей работе подробно не исследован, осталось еще много гидроксильных групп.

Диктионемовые сланцы

Наши предшествующие исследования показали [10]: при конверсии водным раствором щелочи при 370°C можно превратить в смолу до 50% ОВ сланца, что в несколько раз превышает выход смолы при полукоксовании. Выяснилось, что в диктионемовых сланцах ОВ и минеральная часть тесно связаны и для разрушения этой связи нужно наличие щелочи.

Выход продуктов термического растворения диктионемового сланца и их характеристика

Таблица 3

Показатель	Вода		Вода, 5% NaOH		Бензол		Полукоксование
	250°C	300°C	250°C	300°C	250°C	300°C	
Рабочее давление, МПа	8	12	7	10	4	6	
Выход, % от керогена:							
Смола	5	9	7	12	15	16	13
Твердый остаток	89	86	87	83	82	80	63
Вода, газ и потери	6	5	6	5	3	4	24
Характеристика смолы:							
Плотность		1,001		1,027	1,027		0,983
Показатель преломления	1,565	1,547	1,572	1,566	1,573	1,589	1,549
Молекулярная масса	301	290	305	285	340	348	250
Групповой состав, %:							
Неароматические углеводороды	14	15	14	13	14	16	12
Алкилбензолы	5	7	7	6	7	3	6
Полициклические ароматические углеводороды	29	28	25	31	25	31	37
Кислородные соединения	38	30	35	32	38	37	18
Высокополярные соединения	14	20	19	18	17	13	27

В настоящей работе с небогащенным диктионемовым сланцем проводили опыты, аналогичные опытам с концентратом кукерсита. В качестве растворителя использовали воду, 5%-ный водный раствор NaOH и бензол (табл. 3). Выходы смолы были низкими, особенно в среде с чистой водой. В зольной среде выходы были не намного выше, чем при полукоксовании. Образовавшиеся смолы имеют довольно близкие элементные и групповые составы. По сравнению со смолой полукоксования они содержат больше гетероэлементов и имеют более высокий молекулярный вес. Как обычно, в смоле из диктионемовых сланцев зафиксировано много ароматических углеводородов. В отличие от смол, полученных при более высокой температуре, концентрация «нечетных» парафинов здесь повышена (см. табл. 2). По сравнению же со смолами кукерсита, полученными в тех же условиях, диктионемовые смолы содержат заметное количество 1-олефинов. Это можно объяснить только ароматической структурой диктионемовых сланцев, облегчающей расщепление алкильных цепей в β -положении, при котором образуется 1-олефин. В смолах присутствуют также изопреновые углеводороды.

Некоторые выводы

Основной результат работы — получение высокого выхода смолы при термическом растворении кукерсита в тетрагидрофуране и бензоле уже при 250—300°C. Эффект воздействия указанных растворителей на кероген сланца различен и требует дальнейшего исследования. Полученные смолы имеют относительно низкую молекулярную массу. Так как примененные температуры слишком низки для расщепления обычных углерод-углеродных связей, мы вынуждены сделать вывод о том, что в структуре макромолекулы керогена важную роль играют более слабые гетероатомные и водородные связи.

При термическом растворении и битуминизации керогенов при 350—400°C образуются смолы с высокой молекулярной массой. Мы предполагаем, что это — результат полимеризации и конденсации первично образованных продуктов.

Полученные парафины и кетоны имели высокую нечетность. При низкой температуре процессы деструкции проходят селективно и количество «нечетных» и «четных» цепей соответствует их соотношению в керогене.

Выходы смолы из диктионемовых сланцев были низкими. Пока не выяснено, чем это обусловлено — свойствами керогена или присутствующим в сланце минеральным веществом. Эту проблему предстоит еще изучить.

Авторы выражают благодарность Н. Винк и К. Кайлас за участие в экспериментальной работе.

1. Аарна А. Я. Изотермическое разложение прибалтийского горючего сланца. — Тр. / Таллин. политех. ин-т, сер. А, 1954, № 57, с. 32—44.
2. Аарна А. Я., Липпмаа Э. Т. Термическое разложение сланца-кукерсита. — Тр. / Таллин. политех. ин-т, сер. А, 1957, № 97, с. 3—38.
3. Аарна А. Я., Риккен Ю. Т. О механизме низкотемпературного разложения сланца-кукерсита. — Тр. / Таллин. политех. ин-т, сер. А, 1957, № 97, с. 53—67.
4. Каск К. А., Михельсон В. Я. О химическом составе термобитума сланца-кукерсита. — Тр. / Таллин. политех. ин-т, сер. А, 1957, № 97, с. 68—84.
5. Киблер М. В. Действие растворителей на угли. — Химия тв. топлива, 1951, № 1, с. 145—267.
6. Paul P. F. M., Wise W. S. The principles of gas extraction. — London, 1971.
7. Вигдергаус М. С., Гарбузов А. В., Езрец В. А., Семкин В. И. Газовая хроматография с неидеальными элюентами. — М., 1980.
8. Жузе Т. Т. Сжатые газы как растворители. — М., 1974.
9. Klesment I., Nappa L. Investigation of the structure of Estonian oil shale kukersite by conversion in aqueous suspension. — Fuel, 1980, 59, N 2, p. 117—122.
10. Клесмент И. Р., Ханна Л. А., Уров К. Э. Низкотемпературная гидрогенизация и конверсия горючих сланцев как метод исследования их структуры и получения жидких продуктов. — Химия тв. топлива, 1980, № 6, с. 108—115.
11. Klesment I. Application of chromatographic methods in biogeochemical investigations. — J. Chromatogr., 1974, 91, p. 705—713.
12. Peterson E. J., Spall W. D. Characterization of solids, liquids and oils derived from Estonian and Green River shales. — Los Alamos (USA) Sci. Lab. Report 81-1850, 1981.
13. Кунингас К., Уров К., Ранг С., Эйзен О. О последовательности образования алифатических углеводородов при термическом разложении кукерсита. — Изв. АН ЭССР. Хим., Геол., 1977, 26, № 2, с. 152—154.

Представил О. Г. Эйзен

Поступила в редакцию
22. 11. 1984

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР
г. Таллин

I. R. KLESMENT, L. A. NAPPA

LIQUEFACTION OF OIL SHALE ORGANIC MATTER AT 250—300°C BY SUPERHEATED LOW-BOILING SOLVENTS

At present, liquefaction of solid fuels is carried out in two ways: first, thermal dissolution in high-boiling solvents-hydrogen donors, and second, destruction in low-boiling solvents (toluene) under close to critical conditions in relation to solvent. Both the processes are performed above 350°C, i. e. in the zone of rapid destruction of fuel. Liquefaction of oil shale organic matter without solvent takes also place at lower temperatures with long-term heating (for about 30 days), thermobitumen being the major product formed.

In this work, liquefaction of the kerogen concentrate of kukersite (93% of organic matter) and dictyonema shale (17% of organic matter) was carried out in an autoclave. The amount of solvent was enough to generate the supercritical phase. Reaction conditions: time of heating at 250°C, 100 h; at 300°C, 24 h; pressure, 5.9—10.8 MPa. In benzene and tetrahydrofuran at 300°C the kerogen concentrate provided high oil yields (86%). In the early stages of conversion the oil molecular mass constituted 340—580, in the final stages 110—1080; low-molecular oil was already formed in the initial stage of destruction. The elemental composition of oil is similar to that of the initial organic

matter. The concentration of hydrocarbons in the oil is lower than in the semicoking oil. The content of phenols has not yet been determined as they are difficult to isolate from oil.

In superheated water, kukersite yielded up to 35% of oil as against 9% obtained from dictyonema shale through the pressure was higher than in organic solvents.

The oil yield was not increased by the addition of alkali to water either. Solvents are supposed to possess specific kerogen-destructive properties only under close to critical conditions. We are not able to account for high oil yields in tetrahydrofurane at 250°C. This temperature appears to be too low to destruct C—C bonds, consequently, in the kerogen macromolecule other bonds are also present. When carrying out runs with the same sample first at 250, then at 300°C, total oil yields were lower than with liquefaction at 300°C only. Thus already at 250°C the processes causing the kerogen compaction take place.

A specific feature of the oil obtained by conversion of kerogen in water is the presence of olefins having the middle position of the double bond in the molecule, while the other isomers have not been formed. The said olefins are formed with splitting isostructures. The composition of *n*-paraffins of water conversion is characterized by long chains and the prevalence of odd homologues (odd carbon number preference index (CPI) 1.4—1.8).

This has not been observed in the destruction products of kerogen previously. For the ketones CPI is much higher — 1.8—5.7, for the paraffins of semicoking of highly-converted dictyonema shales it is 1.01. In the case of water conversion it increases, being 1.18 at 250 and 1.14 at 300°C.

The oil obtained under mild low-temperature liquefaction reflects the kerogen structure more precisely than the semicoking oil.

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