

Я. АРРО, И. КЛЕСМЕНТ

**ТЯЖЕЛАЯ СМОЛА ПОЛУКОКСОВАНИЯ
СЛАНЦА-КУКЕРСИТА — КЛЮЧ
К ПОЗНАНИЮ СТРУКТУРЫ КЕРОГЕНА**

При термической деструкции горючего сланца основная часть его органического вещества превращается в низкомолекулярные соединения, которые, в отличие от керогена, можно анализировать современными физико-химическими методами, получая таким образом сведения и о структуре исходного вещества смолы — керогена.

При полукоксовании эстонского сланца-кукерсита образуется много смолы (66% от керогена) с высоким содержанием кислородных соединений. Однако более 60% смолы полукоксования, полученной по стандартной методике, имеет температуру кипения выше 300°C, что затрудняет ее изучение самым эффективным методом анализа — газовой хроматографией. Смола, кипящая до 300°C, изучена относительно хорошо, и ее основные составляющие известны, но наши знания о ее высококипящей части, обычно называемой тяжелой смолой (ТС), еще недостаточны. Можно отметить лишь работы ленинградских исследователей [1, 2], из которых первая служила прежде всего технологическим целям, а вторая касалась только нейтральной части ТС.

Для получения электродного кокса ТС коксуют при температуре выше 400°C. Образующийся при этом дистиллят (вторичный продукт разложения керогена) по групповому и индивидуальному составу очень близок к легкой части первичной смолы полукоксования сланца. В обеих смолах в почти одинаковых соотношениях присутствуют одни и те же фенолы, кетоны и алифатические углеводороды, причем у углеводородов с более длинной цепью повышены концентрации парафинов C₁₅, C₁₇ и *n*-1-олефинов C₁₄, C₁₆ [3]. На этом основании сделан логичный вывод: ТС является промежуточным продуктом разложения керогена, предшествующим легкой смоле. В ТС присутствуют крупные фрагменты керогена, которые содержат циклическую (ароматическую) часть и связанную с ней длинную *n*-алкильную цепь. При коксовании алифатическая цепь отщепляется и переходит в дистиллят, а ароматические структуры конденсируются и становятся источником образования кокса.

Понятно, что дальнейшие исследования указанных алкилароматических соединений ТС насущно необходимы для выяснения структуры керогена и понимания процессов образования из него пиролизной смолы [4]. Результаты окислительной деструкции ТС перманганатом калия [5] и термолиза ее в условиях водной конверсии [6] показывают, что определенные циклические соединения смолы разрушаются так, что часть цикла остается при отщепляющейся цепи. Аналогичное явление наблюдается и при деструкции керогена сланца. В настоящей статье сделана попытка найти объяснение этому явлению.

В работе использовали тяжелую сланцевую смолу, представляющую собой остаток после перегонки фракции, кипящей до 300°C (смесь 5-ти частей средне-легкой и 2-х частей тяжелой генераторной смолы). Выход

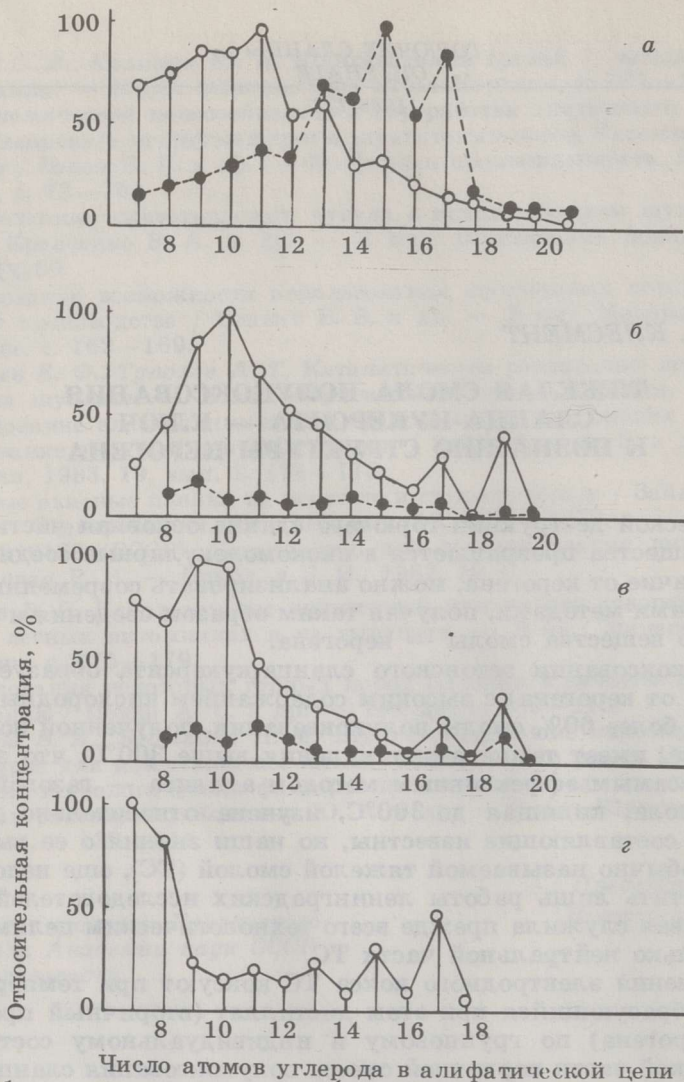


Рис. 1

Относительные концентрации метилкетонов (сплошная линия) и симметричных кетонов (пунктирная линия) в смоле полукоксования кукурсита (а), в смоле водной конверсии ТС (б), в смоле водной конверсии керогена (в) и относительная концентрация 5-алкилрезорцинов в смоле полукоксования керогена (г) в зависимости от длины углеродной цепи соединения

ТС (остатка) 82,5%, средняя молекулярная масса 340, плотность 1037 кг/м³. Групповой состав, %: углеводороды 22, нейтральные кислородные соединения 49, фенолы 28, азотистые соединения и прочие 1. Элементный состав, %: С 83,9, Н 9,4, N следы, О+S 6,7 (по разности). Содержание фенольного кислорода 4,0, карбонильного 0,9%.

В результате водной конверсии как керогена [7], так и ТС [6] (давление 22—25 МПа, температура 370—380°C) образуются летучие продукты, которые явно отличаются от составляющих легкой смолы полукоксования. Из продуктов водной конверсии наибольший интерес представляют *n*-2-алканоны (метилкетоны). Из рис. 1 видно, что распределение индивидуальных кетонов в продуктах водной конверсии как керогена, так и ТС практически одинаковое и что оно с небольшим сдвигом (на два атома углерода) повторяет диаграмму распределения индивидуальных 5-алкилрезорцинов в смоле полукоксования сланца-кукурсита [7]. Следует отметить также, что симметричных алифатических кето-

нов при водной конверсии образуется мало, тогда как в смоле полукоксования их значительно больше, чем метилкетонов, в частности «нечетных» гомологов C_{13} , C_{15} , C_{17} . Из наиболее длинных метилкетонов в продуктах водной конверсии преобладают соединения C_{17} и C_{19} , равно как и резорцины с алкильными цепями C_{15} и C_{17} . Присутствие в смоле полукоксования кукурсита 5-алкилрезорцинов и образование при водной конверсии этой смолы метилкетонов — явления, которые, по всей вероятности, связаны между собой.

В смоле полукоксования кукурсита содержание метилкетонов с более чем 15-тью углеродными атомами относительно низкое и без заметного превалирования какого-либо изомера [7]. Если механизм образования метилкетонов при конверсии керогена и ТС одинаков, значит, они должны иметь единого предшественника. Следовательно, в ТС должны присутствовать такие фрагменты макромолекул керогена или продукты их превращений, которые при водной конверсии разлагаются с образованием метилкетонов.

Наличие 5-алкилрезорцинов в продуктах термической деструкции кукурсита привлекает внимание еще и по той причине, что они имеются в смолах термолиза как самого кукурсита, так и его первичной смолы (ТС), причем вторичный пиролизат обогащен относительно низкомолекулярными алкилрезорцинами [8]. При водной конверсии кукурсита алкилрезорцины не образуются [7, 9], а при конверсии ТС они частично сохраняются [6]. Все это еще раз подтверждает, что в кукурсите резорцинов нет, они образуются только при термической обработке сланца. Тот факт, что при пиролизе сланцевой ТС тоже образуются 5-алкилрезорцины, свидетельствует о содержании в ней фрагментов макромолекул кукурсита или промежуточных продуктов их превращения в резорцин.

При окислении ТС перманганатом калия [5] в щелочной среде наряду с двуокисью углерода и щавелевой кислотой в значительных количествах образуются и карбоновые кислоты. Если в оксидате, полученном при $95^{\circ}C$, преобладают бензолкарбоновые кислоты (1,2- и 1,2,4-производные), то в оксидате, полученном при $30^{\circ}C$, в заметных количествах содержатся еще и алифатические дикарбоновые и монокрбоновые кислоты. Из результатов [5] следует, что распределение индивидуальных дикарбоновых кислот в продуктах окисления ТС почти такое же, как в продуктах окисления керогена (рис. 2). Обычно предполагают, что при окислении керогена α , ω -дикарбоновые кислоты образуются из n -алкильных цепей, которые либо связаны обоими концами с макромолекулой керогена (макроциклы), либо имеют в цепи функциональную группу. При полукоксовании в первую очередь происходит разрыв связей у функциональных групп и раскрытие макроциклов. Поэтому логично ожидать, что состав дикарбоновых кислот, получаемых при окислении керогена, должен отличаться от состава тех кислот, которые получают при окислении ТС. Однако в данном случае при окислении как керогена, так и ТС образуются смеси дикарбоновых кислот одинакового состава.

В оксидате ТС алифатических монокрбоновых кислот относительно мало, но состав их очень интересен. Преобладают кислоты C_{16} и C_{18} (рис. 2), которые, как известно, преобладают среди кислот битумоида кукурсита. Однако, вследствие ничтожного количества битумоида в кукурсите, их нельзя рассматривать как источник монокрбоновых кислот оксидата сланцевой смолы. При окислении керогена в мягких условиях (азотной кислотой) тоже образуется небольшое количество жирных кислот с явно выраженной «четностью» [10]. Вполне вероятно, что в обоих случаях указанные кислоты образуются из одинаковых структурных элементов.

Из вышеизложенного следует, что определенные соединения образуются в одинаковых соотношениях при деструкции как керогена, так и получаемой из него ТС: при водной конверсии — метилкетоны C_{17} и C_{19} , при окислении — жирные кислоты C_{16} и C_{18} , при пиролизе — n -парафины C_{15} и C_{17} и n -1-олефины C_{14} и C_{16} . Учитывая закономерности

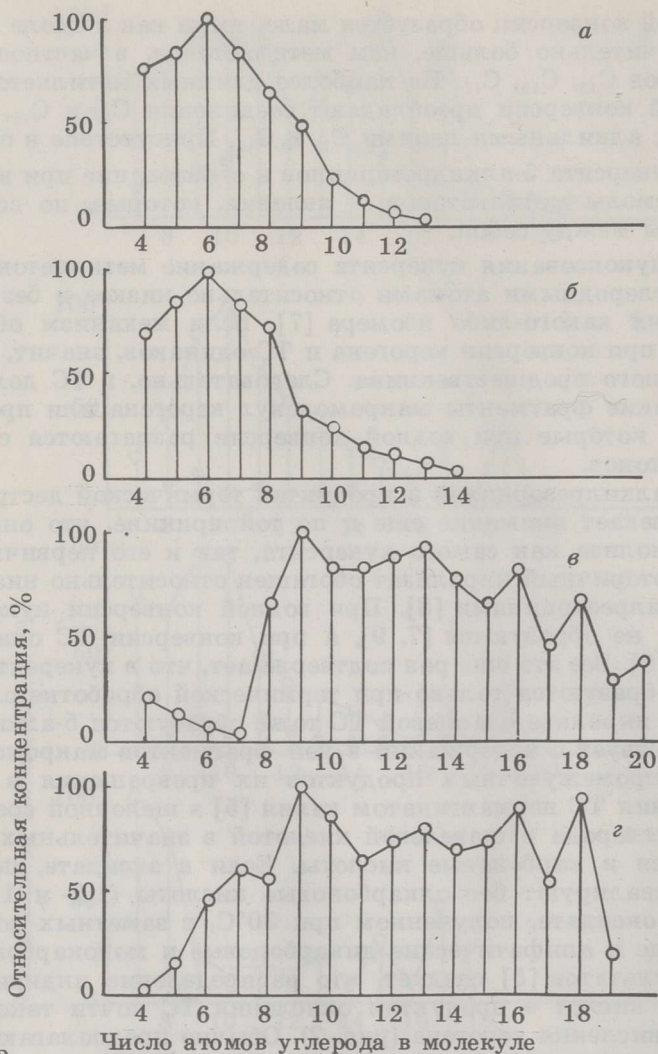


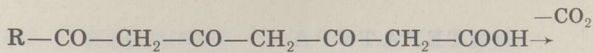
Рис. 2

Относительные концентрации алифатических дикарбоновых кислот в продуктах окисления керогена (а) и ТС (б) и monocarбоновых кислот в продуктах окисления керогена (в) и ТС (г)

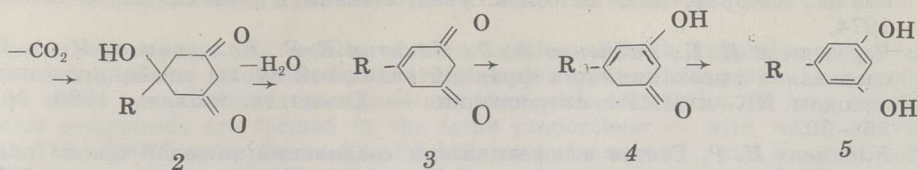
термолиза алкилзамещенных циклических соединений, можно утверждать, что как в керогене, так и в ТС боковые алкильные цепи содержат преимущественно 15—17 атомов углерода [3, 11]. Образование при водной конверсии и окислении продуктов деструкции с более длинными цепями, чем это позволяют размеры боковых цепей, указывает на то, что при деструкции может происходить разрыв циклов. Одновременно привлекает внимание и то, что в смоле полукоксования кукуерсита среди более тяжелых 5-алкилрезорцинов преобладают также изомеры, имеющие в боковой цепи 15 и 17 атомов углерода [7]. Мы уверены, что это явление и селективное образование длинных «нечетных» метилкетонов и «четных» monocarбоновых кислот — тесно связаны между собой.

В [7, 11] высказано мнение, что предшественниками 5-алкилрезорцинов могли быть древние полиненасыщенные жирные кислоты, которые в процессе фоссилизации превращались в поликарбонильные кислоты.

Последние посредством альдольной конденсации образовали циклические фрагменты керогена. При термической деструкции такие циклические структуры могут превращаться в 5-алкилрезорцины. Часть этого процесса условно можно изобразить при помощи следующей схемы:



1



В указанных соединениях R — *n*-алкильная цепь, содержащая максимум 17 атомов углерода. По всей вероятности, в керогене присутствует структура 2, которая при термической деструкции макромолекул керогена превращается — через структуры 3 и 4 — в алкилрезорциновую форму 5, термодинамически наиболее стабильную. Известно, что значительная часть кислорода керогена кукурсита отщепляется уже в начале термической деструкции; это явление можно объяснить дегидратацией структуры 2, в которой гидроксильная группа лабильна, так как находится у третичного углеродного атома. Вероятно, при окислении керогена деструкция цикла (структура 2) происходит селективно у третичного атома углерода, отщепляющегося в составе карбоксильной группы вместе с цепью R. Нельзя исключить и возможность того, что при окислении ТС имеет место деструкция цикла 5-алкилрезорцинов с образованием карбоновых кислот RCOOH, тем более что монокарбоновых кислот образуется мало.

Наиболее сложные процессы, очевидно, протекают при водной конверсии, когда образуются метилкетоны RCOCH₃. На основе проведенных экспериментов можно предположить, что в жестких условиях водной конверсии (высокие температура и давление паров воды) возможны обратная реакция алдольной конденсации и раскрытие структуры 2 и, как следствие этого, образование поликарбонильного соединения алифатического строения. В результате кетонного расщепления из последнего получается кетон RCOCH₃. Однако нет никакого основания предполагать, что в условиях водной конверсии ТС циклы 5-алкилрезорцинов (структура 5) аналогично раскрываются с образованием кетонов RCOCH₃. Наиболее вероятно, что структуры 3 и 4 гидрируются до структуры 2, которая в дальнейшем дециклизируется. Образование при пиролизе ТС 5-алкилрезорцинов указывает на то, что в ТС могут присутствовать соединения, содержащие структуры 4 или даже структуры 3. В ТС они могут быть эффективно стабилизированы в молекулярных комплексах с гидроксилсодержащими соединениями. Кроме того, способность резорцинов вступать в реакции в кетонной форме [12] указывает на то, что структуры 3, 4 и 5 являются таутомерными изомерами.

Наличие кето-енольной таутомерии в термобитуме сланца-кукурсита предположено давно [13], а недавно аналогичное мнение было высказано относительно керогена кукурсита [14]. Поэтому мы считаем возможным присутствие в ТС предшественников 5-алкилрезорцинов, имеющих структуры 3 или 4, что также объясняет образование кетонов RCOCH₃ при водной конверсии ТС.

Изложенные рассуждения во многом гипотетичны, но они тем не менее позволяют с единой точки зрения систематизировать реакционные способности различных составляющих как ТС, так и керогена и обоснованно планировать направления дальнейших исследований в целях выяснения структуры керогена.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Файнберг В. С.* Исследование в области химии и технологии сланцевой смолы. Автореф. дис. на соиск. учен. степени д-ра техн. наук. Таллин, 1974.
2. *Чернышева К. Б., Радченко А. Г., Никитин Е. Е., Половникова И. А.* Исследование высококипящих фракций сланцевой смолы комбинированным методом ИК- и ПМР-спектроскопии. — *Химия тв. топлива*, 1983, № 1, 55—60.
3. *Клесмент И. Р.* Состав алифатических соединений тяжелой смолы полукоксования эстонского сланца кукерсита. — *Химия тв. топлива*, 1975, № 4, 122—127.
4. *Арро Я., Грюнер Э., Кивиряхк С., Клесмент И., Куузик М., Линдари Э.* Исследование тяжелой смолы полукоксования сланца-кукерсита. 1. Вопросы разделения суммарной смолы. — *Изв. АН ЭССР. Хим.*, 1983, 32, № 3, 195—201.
5. *Побуль Л., Клесмент И., Арро Я.* Исследование тяжелой смолы полукоксования сланца-кукерсита. 2. Окисление перманганатом калия. — *Изв. АН ЭССР. Хим.*, 1983, 32, № 3, 202—207.
6. *Наппа Л., Клесмент И., Винк Н.* Исследование тяжелой смолы полукоксования сланца-кукерсита. 3. Гидрогенизация и конверсия. — *Изв. АН ЭССР. Хим.*, 1983, 32, № 3, 208—214.
7. *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.
8. *Риккен Ю., Салусте С., Клесмент И., Пурре Т., Эйзен О.* Состав дистиллятов коксования тяжелой сланцевой смолы. 2. Состав фенолов. — *Изв. АН ЭССР. Хим., Геол.*, 1973, 22, № 2, 131—136.
9. *Клесмент И. Р., Наппа 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, 108—115.
10. *Бондарь Е., Вески Р.* Исследование продуктов ступенчатого азотнокислотного окисления керогена кукерсита. 3. Алифатические моно- и дикарбоновые кислоты. — *Изв. АН ЭССР. Хим.*, 1981, 30, № 3, 172—179.
11. *Клесмент И. Р.* Роль жирных кислот при образовании некоторых сапропелитов. — В кн.: *Органическое вещество современных и ископаемых осадков*. М., 1974, с. 122—129.
12. *Лилле Ю. Э.* Исследования в области алкилрезорцинов. Автореф. дис. на соиск. учен. степени д-ра хим. наук. Таллин, 1973.
13. *Караваяев Н. М., Венер И. М.* О битуме гдовского сланца. — В кн.: *Химия и генезис твердых горючих ископаемых*. М., 1953, с. 376—385.
14. *Сумберг А. И., Уров К. Э.* Элиминирование карбонильных групп керогена кукерсита и характеристика продуктов термолиза модифицированных керогенов. — Тез. докл. III Всесоюз. совещ. «Геохимия горючих сланцев». Таллин, 1982, с. 174—175.

Представил О. Эйзен

Поступила в редакцию
19.09.1983

*Институт химии
Академии наук Эстонской ССР
г. Таллин*

HEAVY SEMICOKING OIL OF KUKERSITE SHALE AS A KEY TO A BETTER UNDERSTANDING OF THE KEROGEN STRUCTURE

The article reports the results of investigation of both kukersite shale and its heavy semicoking oil (HSO) by destructive methods including pyrolysis, oxidation and water conversion. It is significant that with destruction of both substances some compounds are formed in the same proportions — with water conversion (at 370—380°C and pressure 22—25 MPa) *n*-2-alkanones C₁₇ and C₁₉, with alkaline potassium permanganate oxidation fatty acids C₁₆ and C₁₈ and with pyrolysis over 400°C *n*-paraffins C₁₅ and C₁₇ as well as *n*-1-olefins C₁₄ and C₁₆ are formed. All these compounds are assumed to be produced from the cyclic ketones in the case of kerogen and from alkyl resorcinols or their tautomeric diketones in the case of HSO, each containing 15 or 17 carbon atoms in the alkyl chain.

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