

<https://doi.org/10.3176/oil.1992.2.05>

УДК 662.67.550.846

Х ЛУЙК, Э. ЛИНДАРУ

## ОЖИЖЕНИЕ ЛИПТОБИОЛИТА ЛИПОВЕЦКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ В ПРИСУТСТВИИ $\text{CO}_2$ И $\text{HCOONa}$

H. LUK, E. LINDARU

## LIQUEFACTION OF LIPOVETSK LIPTOBIOLITH IN THE PRESENCE OF $\text{CO}_2$ AND $\text{HCOONa}$

При изучении липтобиолитов Дальнего Востока России (рабдописиты) методами термической деструкции установлено [1—4], что для того, чтобы более чем на одну треть разложить органическое вещество (ОВ) на летучие или растворимые в бензоле соединения, термолиз должен быть осуществлен в водородной среде (в условиях гидрогенолиза). Отмечено также [4], что растворимость высокомолекулярного ОВ липтобиолитов существенно повышается в результате его предварительного модифицирования (аммонолиза) химическими реагентами ( $\text{NH}_3$ ). Влияние  $\text{CO}_2$  или  $\text{HCOONa}$  на ожигение ОВ липтобиолитов не изучалось, однако есть сведения об ожигении горючих сланцев Джамского и Сысольского месторождений, а также кукурсита в среде названных соединений [5—8]. Эти данные свидетельствуют о том, что  $\text{CO}_2$  действует как инертный экстрагент (однако выход бензолрастворимого продукта получается более полный, особенно из керогенов с высоким атомным отношением Н/С, — например, для кукурсита выход равен 97 % на кероген), а  $\text{HCOONa}$  действует как химический реагент-донор водорода (выход бензолрастворимого продукта по сравнению с ожигением в инертной среде значительно повышается, особенно в случае керогенов, богатых гетероэлементами, — например для сланцев Сысольского и Джамского месторождений в два-три раза).

В настоящей работе проводились как параллельное, так и последовательное (консеквентное) ожигение Липовецкого липтобиолита в присутствии  $\text{CO}_2$  и  $\text{HCOONa}$  с целью получения высокого выхода бензолрастворимого жидкого продукта термолиза, а также исследовали состав высокоплотных соединений в этих продуктах.

Характеристика исходной пробы липтобиолита, %:  $W$  1,2;  $A^d$  26,7;  $C^{daf}$  84,8;  $H^{daf}$  8,2;  $N^{daf}$  0,9;  $(O + S)^{daf}$  6,1.

### Экспериментальная часть

Ожигение и гидрогенизацию проводили во вращающихся автоклавах вместимостью 20 см<sup>3</sup>, которые со скоростью 4 К/мин нагревали в термостате до 350 °С и выдерживали при этой температуре 4 ч. Массовое отношение липтобиолита к экстрагенту ( $\text{CO}_2$ ) или реагенту ( $\text{HCOONa}$ ) во всех опытах составляло 1 : 3 (2 и 6 г). Количество газообразных продуктов определяли взвешиванием автоклава до и после открытия.

Содержимое автоклава переносили на стеклянный фильтр и после-

довательно обрабатывали холодным бензолом и парофазным бензолом в микрореакторе Блаунта [9] (в результате чего суммарный экстракт отделялся от твердого остатка), а затем горячей дистиллированной водой (для очистки твердого остатка от непрореагировавшего формиата натрия и продуктов его превращения — щелочи и карбонатов). Бензол или воду отгоняли от фильтратов в ротационном испарителе, остатки сушили в термостате при 105 °С и остаточном давлении 0,4 атм до постоянной массы (24 ч).

Экстракты разделяли на группы соединений методом препаративной тонкослойной хроматографии (ТСХ): пластинка 24 × 24 см, толщина незакрепленного слоя адсорбента (силикагель марки L, 40—100 мкм) 2 мм, масса проб до 0,5 г, элюент — *n*-гексан. Индивидуальные соединения в группах определяли газожидкостной хроматографией (ГЖХ) на анализаторе «Хром-4»: колонки 3,6 × 3 мм, 5 % E-301 на хроматоне N AW DMCS (0,125—0,160 мм) и 5 % Lucorpen G 1000 на хроматоне N AW (0,20—0,25 мм), газ-носитель — гелий, скорость программирования температуры 4 К/мин. Инфракрасные (ИК) спектры снимали на спектрометре «Specord 75 IR», их количественный расчет проводили по [10], сравнивая абсорбционные максимумы рассматриваемых функциональных групп с абсорбционным максимумом при 1460 см<sup>-1</sup>. Количественное определение C, H и N осуществляли на анализаторе 186 CHN «Hewlett Packard», O + S определяли по разности. Высокополярные продукты (гидро)ожижения липтобиолита исследовали методом пиролизной газовой хроматографии (ПГХ) в соответствии с [11].

### Обсуждение результатов

В инертной среде — в CO<sub>2</sub> — липтобиолит ожигается труднее, чем этого следовало бы ожидать судя по его элементному составу (см. табл. 1). Кукерсит ((H/C)<sub>ат</sub> = 1,46; (O + S + N) = 11,2 %) в точно таких же условиях ожигается полностью [7], сланец Джамского месторождения ((H/C)<sub>ат</sub> = 1,48; (O + S + N) = 35,1) — на 44 % [5]. В результате последовательного двухступенчатого ожигания (липтобиолит в CO<sub>2</sub>, а затем твердый остаток от его ожигания в HCOONa) выход суммарного жидкого продукта увеличивается до 52 %. При одноступенчатом ожигании в HCOONa выход жидкого продукта несколько ниже (44,1 %), однако все равно выше, чем в случае инертной среды ожигания.

По сравнению с кукерситом или сланцем Джамского месторождения, липтобиолит Липовецкого месторождения беден как гетероэлементами (7 % от ОВ), так и водородом (на 100 атомов углерода приходится всего 115 атомов водорода), а выход жидкого продукта при его полужоковании и ожигании уступает выходу смолы или экстракта из названных сланцев. По-видимому, основным фактором, лимитирующим смоло(экстракто)образование, является дефицит водорода, а не высокое содержание гетероэлементов. Следовательно, ключевой вопрос в решении задачи получения максимально возможного выхода жидкого продукта при термоллизе каустобиолитов в инертной среде — это эффективное использование при смолообразовании «собственного» запаса водорода, содержащегося в топливе.

Распределение водорода ОВ в продукты термоллиза зависит от способа организации (метода) термоллиза. При полужоковании горючих сланцев основное количество водорода удаляется из системы уже в начале термоллиза — с насыщенными водородом летучими соединениями (парафины). На конечной стадии (H/C)<sub>ат</sub> в керогене резко сни-

жено по сравнению с исходным и образуются в основном ненасыщенные углеводороды (олефины и ароматические соединения). Таким образом, для открытой установки (реторта полукоксования) отмечена закономерность и последовательность образования тех или иных соединений.

Иная ситуация в замкнутых системах (автоклавы), когда продукты деструкции не эвакуируются из горючей зоны сразу же, но остаются там до конца термоллиза. Массообмен между продуктами термоллиза (в отличие от полукоксования) происходит в течение всего его времени.

Стабилизация радикалов обеспечивается за счет их связывания водородом, который имеется в их ближайшем окружении. При дефиците водорода его источником могут быть и богатые водородом фрагменты разложения ОВ, доступные для атаки. Это обстоятельство уже используется при переработке твердых топлив: в качестве пастообразователей или их составных частей применяются «собственные» продукты ожигения угля, антраценовое и сланцевое масла, битумы нефтеносных песков, фракции нефти и смол полукоксования [12], причем во всех случаях отмечается высокая протонодонорность перечисленных продуктов. Следовательно, и в разбавляющей среде инертного экстрагента ожигения ОВ осуществляется по более взаимосвязанному и сложному механизму и представляет собой не только последовательные реакции.

Из сказанного выше следует, что при автоклавной экстракции твердых топлив благодаря более рациональному перераспределению водорода можно получить больше жидкого продукта, чем при полукоксовании. Последний вывод подтвердился и в настоящей работе, а также при термоллизе горючих сланцев разных месторождений [3].

Выход и структурно-химический состав жидкого продукта во многом определяется также типом исходного сырья — его структурой, элементным и петрографическим составом, глубиной метаморфизма и содержанием минеральных примесей. Поэтому ожигение в инертной среде, даже в оптимальных условиях, не всегда дает максимально возможный выход жидкого продукта [5, 13]. В таких случаях необходим дополнительный ввод в систему водорода извне. При гидрогенизации с целью исследования структуры исходного объекта наряду с повышением общего выхода жидких, аналитически исследуемых фрагментов, представляет интерес и создание таких условий термоллиза (альтернативных каталитической гидрогенизации), при которых эти первичные структуры не претерпевали бы в результате происходящего процесса глубоких химических превращений, то есть не подвергались бы гидрогенолизу.

Роль водорода, образующегося в результате разложения  $\text{HCOONa}$ , по данным наших исследований, в выбранных условиях [5, 8] заключается в стабилизации свободных радикалов и гидрировании кратных углеродных связей; при этом сохраняется основной углеродный скелет продуктов разложения и не происходит интенсивного гидрогенолитического расщепления гетероатомных связей. Согласно материальному балансу и данным табл. 1, в использованных в эксперименте условиях на газы разлагается максимум 20 % взвешенного в автоклав формиата, а непрореагировавший с ОВ свободный газ, оставшийся после термоллиза (в основном  $\text{CO}_2$ ), составляет 11—14 %. Таким образом, максимум 5 % водорода формиата составляет водород, который используется для гидрогенизации и связывается в жидком продукте.

По приблизительным расчетам (поскольку окончательные концентрации возможных составляющих твердого остатка от разложения

формиата —  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и непрореагированного  $\text{HCOONa}$  — установить не удалось), для процесса требуется не более одной трети водорододонорного потенциала формиата. Следовательно, гидрогенизация водородом от разложения формиата натрия проводится в избыточной атмосфере водорода, но — по сравнению с ожижением в  $\text{CO}_2$  — при пониженном давлении.

В настоящей работе экспериментально доказывается, что твердый остаток от экстракции инертным растворителем представляет собой малопревращенный инертный материал, который в отличие от полукочка не претерпел полимеризации и конденсации; при дополнительной деструкции остаточного ОВ липтобиолита в гидрирующей среде образуется ещё 19 % (на ОВ) жидкого продукта. Так как на втором этапе деструкции процесс разложения ОВ продолжается в условиях, аналогичных исходным, состав полученного жидкого продукта служит полноценной геохимической характеристикой начального материала.

Специфика примененных нами процессов ожижения отражается и в данных элементного анализа (табл. 1).

**Таблица 1. Выход и состав продуктов ожижения липтобиолита углекислым газом (1), формиатом натрия (2) и твердого остатка от последовательного ожижения углекислым газом и формиатом натрия (3), (% на ОВ)**

**Table 1. The yield and composition of the liquefaction products of lipthobiolith in carbon dioxide (1), sodium formiate (2) and the solid residue from liquefaction in carbon dioxide in sodium formiate (3) (wt.-%, organic matter basis)**

	1	2	3
Продукт Products			
Газовый Gaseous	3.1	5.4	5.5
Твердый Solid	63.8	50.5	75.5
Жидкий Liquid	33.1	44.1	19.0
Состав жидкого продукта Composition of liquid product			
Алифатические углеводороды Aliphatic hydrocarbons	18.7	16.3	17.2
Моноциклические ароматические углеводороды Monocyclic aromatic hydrocarbons	3.0	2.3	4.7
Полициклические ароматические углеводороды Polycyclic aromatic hydrocarbons	17.3	14.4	10.1
Гетероатомные соединения Heteroatomic compounds	12.5	10.5	14.6
Высокополярные соединения и фенолы High-polar compounds and phenols	48.5	56.5	53.4
Элементный состав жидкого продукта Elemental composition of liquid product			
С	86.3	85.3	86.6
Н	9.1	7.9	7.1
Н	следи	0.6	0.6
	traces		
O + S	4.6	6.2	5.7

Использование при термоллизе липтобиолита водорода, поступающего извне, обусловлено необходимостью стабилизировать фрагменты термодеструкции исходного угольного вещества и снизить содержание кислорода, серы и азота — в итоге получают достаточно стабильные и облагороженные жидкие продукты.

Сразу бросается в глаза интересная особенность гидроожижения на основе  $\text{HCOONa}$ : относительное содержание водорода в жидких продуктах гидроожижения ниже, чем в жидком продукте, полученном при ожигении в инертной атмосфере. (Абсолютное количество водорода в продуктах гидроожижения, естественно, выше, поскольку выше выход самого жидкого продукта.) Отличительная особенность гидроожижения с  $\text{HCOONa}$  по сравнению с каталитической гидрогенизацией молекулярным водородом состоит и в том, что в жидком продукте выше относительная концентрация гетероатомных соединений. При этом значимость воздействия атомов водорода огромна, но количественно она незаметна, так как масса водорода гораздо меньше, чем масса гетероатомов.

Перераспределение составных элементов исходного липтобиолита вследствие деструкции, согласно материальному балансу происходит следующим образом. При ожигении в инертной среде  $\text{CO}_2$  в жидкий продукт (экстракт 1) переходит около одной трети исходного углерода, которому сопутствует 36,7 % водорода ( $(\text{H}/\text{C})_{\text{ат}}$  жидкого продукта равно 1,27), и одна четверть исходного количества гетероэлементов, причем это только кислород и сера, поскольку азот (0,9 % от исходного  $\text{OB}$ ) в этих условиях фактически не переходит в газообразные и жидкие продукты (в которых он присутствует лишь в следовых количествах). Зато в жидком продукте, полученном в гидрирующей среде  $\text{HCOONa}$  (экстракт 2), содержание азота составляет 25 % от исходного количества, заметно больше и других «тяжелых» элементов — серы и кислорода (43 %), тогда как водорода по сравнению с углеродом уже меньше ( $(\text{H}/\text{C})_{\text{ат}}$  жидкого продукта 1,11) — соответственно 42,5 и 45,0 % от исходного количества.

В жидком продукте, полученном дополнительной обработкой твердого остатка от ожигения с  $\text{CO}_2$  в  $\text{HCOONa}$  (экстракт 3), на углерод приходится ещё меньше водорода ( $(\text{H}/\text{C})_{\text{ат}} = 0,98$ ), азот составляет 10 % от исходного количества, а  $(\text{O} + \text{S})$  — 14,3 % от оставшегося. Таким образом, в результате двухступенчатого ожигения удалось

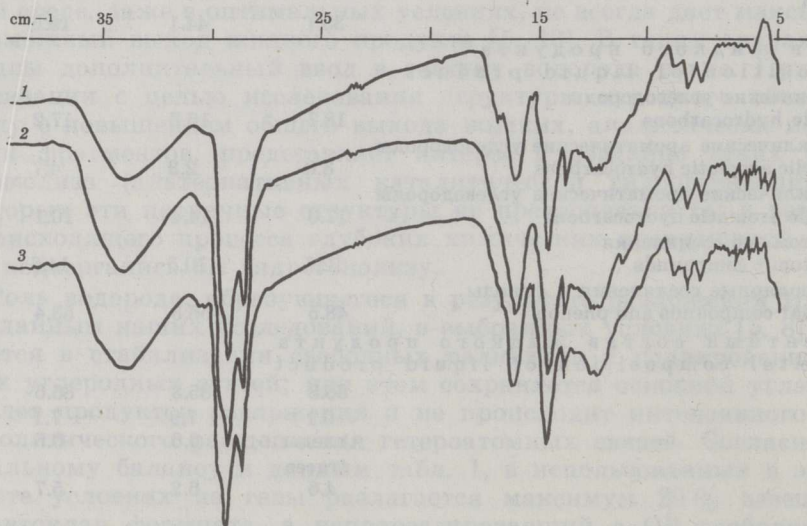


Рис. 1. ИК-спектры экстрактов ожигения липтобиолита в среде  $\text{CO}_2$  (1),  $\text{HCOONa}$  (2) и остатка от ожигения в среде  $\text{CO}_2$  с  $\text{HCOONa}$  (3)

Fig. 1. I.r.-spectra of the lipthobiolith liquefaction in  $\text{CO}_2$  (1),  $\text{HCOONa}$  (2) and the solid residue from liquefaction in  $\text{CO}_2$  in  $\text{HCOONa}$  (3)

дополнительно повысить выход жидкого продукта с 44,1 до 52,1 %, к тому же, по данным элементного анализа, экстракт 3 качественно иной. Судя по данным элементного анализа, при ожигении угля с  $\text{CO}_2$  азот фактически не удаляется из структуры —  $\text{OH}$  переходит в жидкий (и газообразный) продукт только при наличии водорода, поступающего извне. Можно констатировать, что переход гетероэлементов в состав жидкого продукта в процессе ожигения непосредственно связан с повышенным потреблением водорода от донора.  $(\text{H}/\text{C})_{\text{ат}}$  жидких продуктов ожигения уменьшается по мере увеличения парциального содержания  $\text{O} + \text{S} + \text{N}$  в их составе и имеет максимальное значение при ожигении в среде  $\text{CO}_2$  (образование структур, богатых водородом, происходит в основном за счет использования ими собственного водорода топлива, однако этим лимитируется ожигение гетероструктур), и минимальное — при ожигении полученного при этом же остатка с  $\text{HCOONa}$  (острый дефицит водорода компенсируется водородом, поступающим извне, который интенсивно потребляется структурами, содержащими гетероатомы).

ИК-спектроскопия в настоящей работе использована для обнаружения основных, типичных для данного угля структур (рис. 1). Их вклад в состав жидких продуктов оценен на основе количественного расчета спектров (табл. 2).

Таблица 2. Характеристика жидких продуктов\* по ИК-спектрам по относительным оптическим плотностям  $D$  [9]

Table 2. Characterization of liquid products\*\* by i.r. spectra by relative optical densities  $D$  [9]

Частота, $\text{cm}^{-1}$ , и соответствующие группы Frequency ( $\text{cm}^{-1}$ ) and appropriate groups	1	2	3
$D$ приведенные $D$ reduced			
720 $(-\text{CH}_2-)_n$	0,24	0,12	0,13
745 } $\text{CH}_{\text{ар}}$	0,32	0,15	0,15
815 } $\text{CH}_{\text{ар}}$	0,32	0,24	0,27
880 } $\text{CH}_{\text{ар}}$	0,21	0,23	0,21
1380 $\text{CH}_3$	0,72	0,72	0,70
1600 $\text{C}=\text{C}_{\text{ар}}$	0,67	0,73	0,74
1700 $\text{CO}$	0,28	0,24	0,13
2930 $\text{CH}_2$	1,15	1,17	1,10
2960 $\text{CH}_3$	0,90	0,97	0,84
3020 } $\text{CH}_{\text{ар}}$	0,06	0,12	0,09
3050 } $\text{CH}_{\text{ар}}$	0,04	0,06	0,09
3400 $\text{OH}$	0,42	0,55	0,51
Отношения $D$ $D$ ratio			
2930/2960	1,28	1,20	1,31
3050/2930	0,04	0,05	0,08

\* Обозначение номеров см. в табл. 1.

\*\* The designation of numbers see in Table 1.

Поглощение при 720—728  $\text{cm}^{-1}$  соответствует метиленовым группам в алкановых цепях. Как и ожидалось, поглощение в этой области максимально для экстракта 1 и минимально для экстракта 3. Поскольку установлено [14], что отщепление длинных углеводородных (богатых водородом) цепей происходит в начале медленной термической деструкции, то при ожигении в среде  $\text{CO}_2$ , при котором выход экстракта остается невысоким, значимость длинных углеводородных

цепей искусственно высокая и не отражает того, какова эта относительная доля в ОВ в действительности. Поскольку твердый остаток деструкции уже утратил свои основные длинноцепочечные фрагменты, которые перешли в состав первичного экстракта, то в составе вторичного экстракта 3 их доля даже на фоне низкого выхода незначительна. Для ожижения с  $\text{HCOONa}$  логично предположить, что в экстракте 2 абсолютное количество длинных цепей меняется мало и остается приблизительно таким же, как и в экстракте ожижения в среде  $\text{CO}_2$ , в то же время благодаря «разбавлению» длинных цепей в коротких, ароматических или разветвленных структурных фрагментах, их относительная доля уменьшается и приближается к истинному содержанию в ОВ липтобиолита.

Полосы поглощения при 745, 770, 815 и 880  $\text{cm}^{-1}$  принадлежат замещенным в различных положениях ароматическим соединениям (2—4 заместителя), при 770  $\text{cm}^{-1}$  — нафталину и его производным. Данные табл. 2 свидетельствуют о значительной роли ароматических соединений во всех экстрактах. Стабильно одинаковое для всех экстрактов поглощение при 1380  $\text{cm}^{-1}$  характеризует содержание изолированных и геминальных метильных групп. Среднеинтенсивное поглощение при 1600  $\text{cm}^{-1}$  характеризует содержание ароматических (сопряженных) структур. Повышенное  $D_{1600} : D_{1460}$  экстракта 2 и, особенно, экстракта 3 свидетельствует о том, что с увеличением суммарного выхода экстракта (экстракт 1 + экстракт 3) повышается его ароматичность. Это доказывается и соответствующим увеличением соотношения ароматических соединений и алифатических соединений (табл. 2).

Циклические соединения, образовавшиеся на поздней стадии термолиза, тоже характеризуют исходное ОВ. Для повышения степени адекватности информации о строении липтобиолита целесообразно увеличить длительность низкотемпературного ожижения. С повышением выхода экстракта относительное содержание карбонильных групп (поглощение при 1700  $\text{cm}^{-1}$ ) уменьшается, а доля С—Н-групп ароматического ядра (3020 и 3050  $\text{cm}^{-1}$ ) увеличивается. Интенсивность поглощения при 3400  $\text{cm}^{-1}$ , характерного для ОН-функциональной группы, с ростом выхода жидкого экстракта усиливается.

Таким образом, при ожижении в среде  $\text{HCOONa}$  (а также с увеличением длительности ожижения) возрастает выход жидкого продукта и содержание в нем ароматических и гидроксилсодержащих соединений, за счет чего уменьшается относительное содержание длинных углеводородных цепей.

Как видно из табл. 1, экстракты 1, 2 и 3 почти наполовину состоят из высокополярных соединений, которые не элюируются *n*-гексаном и остаются на стартовой линии пластинки ТСХ. Так как содержание алифатических и ароматических соединений (моно- и полициклические арены вместе взятые) по данным адсорбционной хроматографии почти одинаковое, а по ИК-спектрам установлено повышение содержания ароматических соединений по мере роста выхода суммарного экстракта, есть основания предположить, что характер большей части высокополярных соединений ароматический.

В полученных гомологических соединениях газохроматографически установлена максимальная длина алкильной цепи: в алканах она доходит до 28, а в алканонах до 23 атомов углерода. Среди алканонов преобладают нечетные гомологи  $\text{C}_{11}$ — $\text{C}_{15}$ ,  $\text{C}_{19}$ — $\text{C}_{21}$  и  $\text{C}_{23}$ . Моноциклических алкиларенов мало (2—5 % от экстракта), их максимум сконцентрирован в области  $\text{C}_8$ — $\text{C}_{12}$ , причем преобладают нечетные гомологи. Ароматические углеводороды представлены в основном двух- и трехядерными ароматическими соединениями — нафталином и его метил- и этилдериватами, фенантроном, антраценом и др.

Основная часть всех экстрактов — высокополярные соединения, которые не поддаются непосредственному газохроматографическому анализу. Без их анализа результаты исследования остались бы неполными в отношении как ОВ, так и самого экстракта. Эффективным средством для исследования состава высокополярной части экстрактов является пиролизная газовая хроматография, которая часто используется для анализа высококипящих фракций смол и битумов [15—17].

Таблица 3. Выход летучих продуктов пиролиза, %  
Table 3. The yield of volatile pyrolysis products, %

Объект пиролиза Object of pyrolysis	Выход летучих Yield of volatiles
Высокополярные соединения ожижения в среде: High-polar compounds of liquefaction in:	
(1) CO <sub>2</sub>	68,1
(2) HCOONa	77,1
(3) CO <sub>2</sub> → HCOONa	70,7
Исходный липтобиолит Initial lipthobiolith	30,6

Как видно из табл. 3, выходы летучих соединений при пиролизе высокополярных соединений в различных опытах ожижения сходные. По-видимому, вследствие гидрогенизации водородом от HCOONa концентрация водорода повышается и в высокополярной части экстрактов, и это повышение оказывается благоприятным в условиях инертного пиролиза этих фракций, содержащихся в экстрактах 2 и 3. При непосредственном пиролизе десорбированного исходного липтобиолита (при 280 °С десорбируется 0,86 % от ОВ липтобиолита, в основном углеводороды) выход летучих соединений равен выходу смолы полукоксования. Стабильный выход летучих продуктов как при скоростном, так и при медленном пиролизе свидетельствует о быстром разложении этой части ОВ, которая определяет выход в процессах сухой перегонки.

В пиролизатах газохроматографически идентифицировали около 60 индивидуальных соединений, основная часть которых принадлежит к гомологическим рядам *n*-алканов, *n*-алканонов, *n*-1-алкенов и 1-фенилалканов (см. рис. 2). Превалируют соединения, содержащие неразветвленные алкильные цепи и одно-двухядерные ароматические соединения. Высокую концентрацию имеют первые члены гомологических рядов и гомологи в середине ряда. Из сравнения состава первичного и вторичного пиролизатов явствует, что длина углеродной цепи соединений вторичного пиролизата несколько короче и доходит максимум до C<sub>21</sub>.

В [14] установлено, что длинные алифатические цепи разрываются путем  $\alpha$ -расщепления (образуется алкан) в начальной стадии термической деструкции. Если это так, то укорочение цепи в продуктах вторичного пиролиза закономерно, так как их обильное отщепление должно было происходить уже в результате первичной деструкции. Этим же объясняются некоторые закономерности в составе *n*-1-алкенов, например, то обстоятельство, что отношение концентраций *n*-1-алкенов и *n*-алканов уменьшается с удлинением цепи в гомологических рядах. В отличие от экстрактов ожижения, где алкенов не обнаружено (они насыщаются «внешним» водородом от HCOONa или за счет перераспределения «внутреннего» водорода при ожижении с CO<sub>2</sub>), во всех пиролизатах алкены присутствуют в заметных количествах.



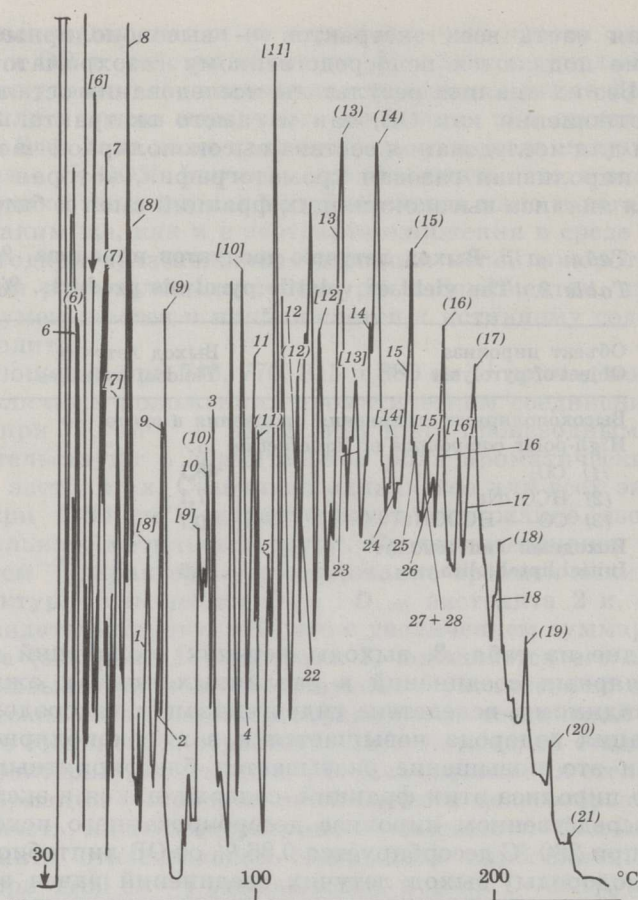


Рис. 2. Хроматограмма пиролизата высокополярных соединений экстракта ожигения в  $\text{HCOONa}$ . Пики: 1 —  $(m + p)$ -ксилол, 2 —  $o$ -ксилол, 3 — фенол, 4 —  $o$ -крезол, 5 —  $(m + p)$ -крезол, 6 — 1-гексен, (6) —  $n$ -гексан, [6] — бензол, 7 — 1-гептен, (7) —  $n$ -гептан, [7] — фенилметан, 8 — 1-октен, (8) —  $n$ -октан, [8] — фенилэтан, 9 — 1-нонен, (9) —  $n$ -нонен, [9] — 1-фенилпропан, 10 — 1-децен, (10) —  $n$ -декан, [10] — 1-фенилбутан, 11 — 1-ундецен, (11) —  $n$ -ундекан, [11] — 1-фенилпентан, 12 — 1-додэцен, (12) —  $n$ -додэкан, [12] — 1-фенилгексан, 13 — 1-тридецен, (13) —  $n$ -тридекан, [13] — 1-фенилгептан, 14 — 1-тетрадецен, (14) —  $n$ -тетрадекан, [14] — 1-фенилоктан, 15 — 1-пентадецен, (15) —  $n$ -пентадекан, [15] — 1-фенилнонан, 16 — 1-гексадецен, (16) —  $n$ -гексадекан, [16] — 1-фенилдекан, 17 — 1-гептадецен, (17) —  $n$ -гептадекан, 18 — 1-октадецен, (18) —  $n$ -октадекан, (19) —  $n$ -нонадекан, (20) —  $n$ -эйкозан, (21) —  $n$ -унэйкозан, 22 — нафталин, 23 — метилнафталины, 24 — дифенил, 25 — аценафен, 26 — флуорен, 27 —  $\alpha$ -нафтол, 28 —  $\beta$ -нафтол

Fig. 2. A chromatogram of the pyrolyzate of high-polar compounds of the extract from liquefaction in  $\text{HCOONa}$ . Peaks: 1 —  $(m + p)$ -xylene, 2 —  $o$ -xylene, 3 — phenol, 4 —  $o$ -cresol, 5 —  $(m + p)$ -cresol, 6 — 1-hexene, (6) —  $n$ -hexane, [6] — benzene, 7 — 1-heptene, (7) —  $n$ -heptane, [7] — phenylmethane, 8 — 1-octene, (8) —  $n$ -octane, [8] — phenylethane, 9 — 1-nonene, (9) —  $n$ -nonane, [9] — 1-phenylpropane, 10 — 1-decene, (10) —  $n$ -decane, [10] — 1-phenylbutane, 11 — 1-undecene, (11) —  $n$ -undecane, [11] — 1-phenylpentane, 12 — 1-dodecene, (12) —  $n$ -dodecane, [12] — 1-phenylhexane, 13 — 1-tridecene, (13) —  $n$ -tridecane, [13] — 1-phenylheptane, 14 — 1-tetradecene, (14) —  $n$ -tetradecane, [14] — 1-phenyloctane, 15 — 1-pentadecene, (15) —  $n$ -pentadecane, [15] — 1-phenylnonane, 16 — 1-hexadecene,

(16) — *n*-hexadecane, [16] — 1-phenyldecane, 17 — 1-heptadecane, (17) — *n*-heptadecane, 18 — 1-octadecene, (18) — *n*-octadecane, (19) — *n*-nonadecane, (20) — *n*-eicosane, (21) — *n*-uneicosane, 22 — naphthalene, 23 — methylnaphthalenes, 24 — diphenyl, 25 — acenaphthene, 26 — fluorene, 27 — 1-naphthol, 28 — 2-naphthol

Из ароматических углеводородов на пирограммах обнаружены пики голоядерных представителей, содержащих одно-три бензольных кольца и их одно-двух-алкилзамещенных дериватов. Среди ароматических соединений доминируют алкилзамещенные бензола. На хроматограмме пиролизата десорбированного исходного образца липтобиолита, в отличие от других пиролизатов, идентифицированы и пики 2-алканонов (метилоктилдеканон, 2-гендеканон, гендецилметилкетон и др.).

Таким образом, исследование липтобиолита Липовецкого месторождения показало, что при газофазной экстракции в инертной и гидрирующей среде составные части его бруттоструктуры переходят в жидкие продукты экстракции, в основном в высокополярные соединения, в количестве 16—25 % от ОВ липтобиолита.

В широко применяемой аналитической схеме исследования структуры твердых топлив через продукты их термоллиза [16] не охвачены проблемы, связанные с анализом высокополярных соединений, всегда присутствующих в этих продуктах. В то же время без учета данных об этой части жидких продуктов термоллиза можно составить весьма искаженное представление о структуре ОВ. Поэтому публикуемое исследование можно рассматривать как дополняющее схему, приведенную в [18].

## Выводы

1. При ожигении липтобиолита Липовецкого месторождения  $\text{CO}_2$  является химически инертным экстрагентом: как при полукоксовании, так и при экстракции в среде  $\text{CO}_2$  ожигается не более одной трети ОВ липтобиолита.
2. Основная масса ОВ липтобиолита устойчива к низкотемпературной деструкции при 350 °С. Для более полного его ожигения целесообразно увеличить длительность обработки, использовать внешние доноры водорода или применять комбинированные методы. Благодаря использованию в качестве донора водорода  $\text{HCOONa}$  выход жидкого продукта повышается с 33 до 44 % от ОВ, а в случае двухступенчатой последовательной термической деструкции — до 52 %.
3. В результате дополнительного разложения ОВ липтобиолита и его высокополярных структурных единиц, в суммарном жидком продукте повышается концентрация ароматических и гидроксилсодержащих соединений, а также 1-алкенов нормального строения.
4. В экстрактах и пиролизатах липтобиолита преобладают прямоцепочечные структуры.

## SUMMARY

The Lipovetsk liptobiolithic coal was liquefied in inert ( $\text{CO}_2$ ) and H-donor ( $\text{HCOONa}$ ) media. To obtain the liquid product (extract) in higher yield it was necessary to use consecutive liquefaction, viz. extraction of liptobiolith in  $\text{CO}_2$  and thermolysis of the obtained hydrogen-poor solid residue (char) in  $\text{HCOONa}$ . As a result of such stepwise liquefaction, the total yield of the extract was 52 %,

kerogen basis, while extraction of lipthobiolith separately in  $\text{CO}_2$  and  $\text{HCOONa}$  afforded only 33.1 and 44.1 %, respectively.

It has been shown (Table 1) that the elemental as well as group composition of extracts depend on yield: the higher the yield, the higher the content of high-polar and O,S-containing compounds. The removal of nitrogen in liquefaction is notable only in the presence of the H-donor. The results of i.r. spectroscopy (Fig. 1; Table 2) show a higher content of aromatic chains in comparison with aliphatic ones present in extracts to that expressed by the ratio of alkylbenzenes and polycyclic aromatic compounds to *n*-alkanes in the group composition of extracts. The suggestion that the high-polar fractions (48.5—56.5 % of extracts) are mainly of aromatic character was confirmed by pyrolysis gas chromatography; the additional yield of aromatic and aliphatic volatile pyrolysis products amounts to 68.1—77.1 % per the fraction pyrolyzed (Table 3). Among the pyrolysis products a great deal of 1—3 ring (alkyl) aromatic compounds were identified (Fig. 2). The high concentrations of *n*-alkenes, which are not observed in extracts, are characteristic for pyrolyzates obtained. It has been established that the maximal number of carbon atoms in the aliphatic alkyl chains in extracts differs from that of pyrolyzates, the respective values being 28 and 21. The *n*-alkene : *n*-alkane ratio of homologues having the same carbon number decreases with lengthening of alkyl chain.

The approach proposed which is based on multi-stage thermolysis to study the liquid products rich in high-polar fractions or asphaltenes and used in the present work could be considered as a contribution to improving the efficiency of the standard analysis scheme proposed in [18].

## ЛИТЕРАТУРА

1. Раковский В. Е., Томских С. С. Липтобиолиты. — Владивосток, 1985.
2. Наппа Л., Клесмент И., Винк Н., Кайлас К. Исследование деструктивной гидрогенизацией рабдописитового угля Липовецкого месторождения // Изв. АН ЭССР. Хим. 1981. Т. 30, № 1. С. 10—15.
3. Луйк Х., Клесмент И. Газовая экстракция сапропелитов при 350 °С. Действие спиртов // Там же. 1987. Т. 36, № 1. С. 24—35.
4. Тедер Ю. Т., Винк Н. П., Наппа Л. А. Обработка липтобиолита Липовецкого месторождения аммиаком // Горючие сланцы (в печати).
5. Луйк Х. Э., Клесмент И. Р. Исследование горючих сланцев Джамского месторождения Узбекской ССР. 1. Ожижение в присутствии химически активных веществ // Там же. 1989. Т. 6, № 1. С. 51—63.
6. Наппа Л. А., Клесмент И. Р., Винк Н. П., Луйк Х. Э. Исследование горючих сланцев Сысольского месторождения Коми АССР. 6. Термическая деструкция в автоклаве // Там же. 1986. Т. 3, № 1. С. 1—12.
7. Луйк Х., Клесмент И. Ожижение концентрата кукуерсита в автоклаве в присутствии  $\text{CO}_2$ : одинарные и бинарные экстрагенты // Изв. АН ЭССР. Хим. 1988. Т. 37, № 4. С. 179—281.
8. Луйк Х., Лахе Л., Клесмент И. Ожижение концентрата кукуерсита в автоклаве в присутствии  $\text{HCOONa}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  и  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$  // Там же. 1989. Т. 38, № 2. С. 70—77.
9. Лабораторная техника органической химии. — М., 1966.
10. Глебовская Е. А. Вопросы методики и структурно-химическая интерпретация инфракрасных спектров поглощения битуминозных веществ // Применение инфракрасной спектроскопии в нефтяной геохимии. Л., 1971. С. 10—14.
11. Луйк Х. Э. Реакционно-газохроматографический анализ органического вещества горючих сланцев методами десорбции и пиролиза // Изв. АН ЭССР. Хим. 1983. Т. 32, № 1. С. 34—39.
12. Липович В. Г., Калабин Г. А., Калечиц И. В. и др. Химия и переработка угля. — М., 1988.
13. Луйк Х. Э., Клесмент И. Р. Ожижение горючих сланцев двух месторождений в перегретых растворителях // Горючие сланцы. 1986. Т. 3, № 3. С. 319—327.
14. Klesment I. Investigation of aliphatic structures of oil shales by pyrolysis

- and chromatographic methods // *J. Anal. Appl. Pyrol.* 1980. V. 1, No. 2. P. 63—77.
15. *Leplat P.* Application of pyrolysis-gas chromatography to the study of the non-volatile petroleum fractions // *J. Gas Chromatogr.* 1967. No. 3. P. 128—135.
  16. *Ramljak Z., Deur-Siftar D., Solc A.* Characterization of bitumens by pyrolysis gas chromatography // *J. Chromatogr.* 1976. V. 119. P. 445—450.
  17. *Gajch J. L., Lubkowitz J. A., Rogers L. B.* Pyrolysis gas chromatography applied to coal tar- and petroleum-pitches // *Ibid.* 1979. V. 168. No. 2. P. 355—364.
  18. *Klesment I.* Application of chromatographic methods in biogeochemical investigations // *Ibid.* 1974. V. 91, No. 2. P. 705—713.

Институт химии  
Академии наук Эстонии  
Таллинн,  
Эстонская Республика

Estonian Academy of Sciences,  
Institute of Chemistry  
Tallinn,  
Republic of Estonia

Представил Л. Мельдер  
Поступила в редакцию  
12.02.91

Presented by L. Mölder  
Received 12 February 1991