

Л. А. НАППА, И. Р. КЛЕСМЕНТ, Н. П. ВИНК, Х. Э. ЛУЙК

ИССЛЕДОВАНИЕ ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ СЫСОЛЬСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ КОМИ АССР 6. ТЕРМИЧЕСКАЯ ДЕКТРУКЦИЯ В АВТОКЛАВЕ

Цели работы — исследование структуры органического вещества (ОВ) горючего сланца Сысольского месторождения деструктивными методами — термическим растворением (ожигением), гидрогенизацией, а также водной конверсией в автоклаве — и поиск путей снижения содержания серы в получаемых смолах и тем самым выяснение возможности применения жидких продуктов деструкции в качестве искусственного жидкого топлива. Использован небогатенный сланец, имеющий следующие показатели, %: W^a 9,4, A^d 65,9, $(CO_2)_M^d$ 5,3, S_i 2,5. Элементный состав ОВ, %: С 57,5, Н 7,0, N 2,0, S 2,8, O 30,7; $H/C_{\text{атом}}$ 1,46. Подробная характеристика сланца, а также условия накопления его ОВ приведены в работе [1].

В ОВ сысольского сланца много кислорода, серы и азота, поэтому выход смолы полукоксования не превышает 29% [2]. Образующаяся при термической переработке смола содержит мало кислорода, зато в ней более 5% серы и довольно много азота (табл. 1). Непосредственное применение такой смолы в качестве топлива невозможно. Восстановительная переработка смолы в автоклаве снижает содержание серы до 2%, но потери сланца при рафинации составляют 16—25% [3]; выход смолы, полученной полукоксованием, ниже, а при гидрогенизации в автоклаве становится еще меньше.

Мы осуществляли непосредственную восстановительную деструкцию сланца в автоклаве. Такая переработка дает возможность не только повысить выход смолы, но и одновременно рафинировать ее, чтобы уменьшить содержание гетероэлементов. Были испытаны три варианта ожигения ОВ, которые уже применялись при автоклавной переработке сернистых сланцев [4]. При термическом растворении в среде низкокипящего растворителя — бензола, находящегося в сверхкритических условиях, — из керогена кукурсита смолы образовалось больше [5], а из чаганского сланца меньше, чем при полукоксовании [6]. Кроме растворения в бензоле, был проведен опыт при избыточном давлении инертного газа — аргона. Этот прием используется довольно часто, поскольку, по общему мнению, повышение общего давления способствует растворению керогена. При гидрогенизации с подачей газообразного водорода один из опытов проводили без катализатора, так как известно [7], что сероводород действует как гомогенный катализатор гидрогенизации, а при деструкции сернистых сланцев он образуется в больших количествах. Наконец, несколько опытов осуществили в среде перегретой воды, которая при высокой температуре реагирует с керогеном разрушая его [8]. При этом были использованы растворы щелочи (разрушает связь между ОВ и минеральной частью) и формиата натрия (реагирует с водой выделяя водород) и смесь бензол—вода, которая быстро разрушает кероген кукурсита при 340—360°C.

Выход и характеристика смол переработки горючего сланца Сысольского месторождений (370°С, 4 ч)

Показатель	Получение, данные [2]		Суперкритическое растворение в бензоле		Гидрогенизация		Водная конверсия		
	Начальное давление, МПа	Начальное давление, МПа	Начальное давление, МПа	Начальное давление, МПа	Катализатор	Без реагентов	10% NaOH	25% HCOONa	Вода — бензол 1 : 1
Давление, МПа:									
Рабочее	12	22	22	22	22	23	28	30	20
Остаточное	0,3	4,4	4,4	4,4	0,4	0,4	0,7	0,5	0,8
Выход, % на ОВ:									
Смола	27	30	30	30	52	49	13	22	27
Жукс	55	51	51	51	30	31	59	57	62
Газ + потери	18	19	19	19	18	20	14	21	11
Характеристика смол:									
Показатель преломления n_D^{20}	1,564	1,537	1,537	1,537	1,557	1,543	1,537	1,535	1,550
Плотность ρ_{20}^{20}	0,977	0,941	0,941	0,941	0,951	0,987	0,951	0,956	0,984
Молекулярная масса	320	351	351	351	370	311	290	350	360
Элементный состав:									
C	81,2	83,4	83,4	83,4	86,1	81,9	79,6	83,9	81,6
H	9,2	8,2	8,2	8,2	10,2	8,9	9,4	9,4	9,0
N	1,1	1,1	1,1	1,1	1,5	1,3	0,9	1,1	1,0
S	5,1	4,0	4,0	4,0	1,9	4,0	3,5	2,6	4,1
O	3,4	3,3	3,3	3,3	0,3	4,0	5,6	3,0	4,3
Групповой состав:									
Алифатические углеводороды	21	20	20	20	19	18	18	16	14
Алкилбензолы	18	6	6	6	8	6	6	4	6
Полициклические ароматические соединения	13	36	36	36	25	29	28	18	23
Малополярные гетероатомные соединения	24	6	6	6	16	17	16	17	17
Высокополярные соединения	24	32	32	32	31	30	32	45	40

Экспериментальная часть

Опыты (условия приведены в табл. 1) проводили в качающемся автоклаве емкостью 0,5 л при температуре 370°C и выдержке при заданной температуре 4 ч. Соотношение сланец—органический растворитель (вода, водный раствор) 1 : 3 (40 и 120 г). Во избежание вторичных реакций температура опытов была значительно ниже, чем при промышленном полукоксовании (более 400°C), однако гораздо выше критической температуры бензола ($T_{\text{крит}} 289^\circ\text{C}$) и близка к $T_{\text{крит}}$ воды (374°C). Для повышения выхода смолы было увеличено время опытов. Плотность растворителя в автоклаве в парообразном состоянии была равна 302 г/л, т. е. приближалась к критической плотности обоих растворителей. В опытах с подачей газа — водорода или аргона — его давление в автоклаве в начале опыта при комнатной температуре составляло 5 МПа. При каталитической гидрогенизации сланец пропитывали водным раствором молибдата аммония (1% Mo на ОВ); в опытах в водной среде (далее — водная конверсия) использовали также растворы, содержащие 10% NaOH и 25% HCOONa.

Жидкие продукты деструкции разделяли препаративной тонкослойной хроматографией; индивидуальный состав разделенных фракций определяли газохроматографически на анализаторе «Хром-4» по методике [9]; газ деструкции анализировали на аппарате УХ-2 с катаметром. Для смол снимали инфракрасные, а также Н-ЯМР-спектры. Твердые остатки двух опытов изучали под электронным микроскопом.

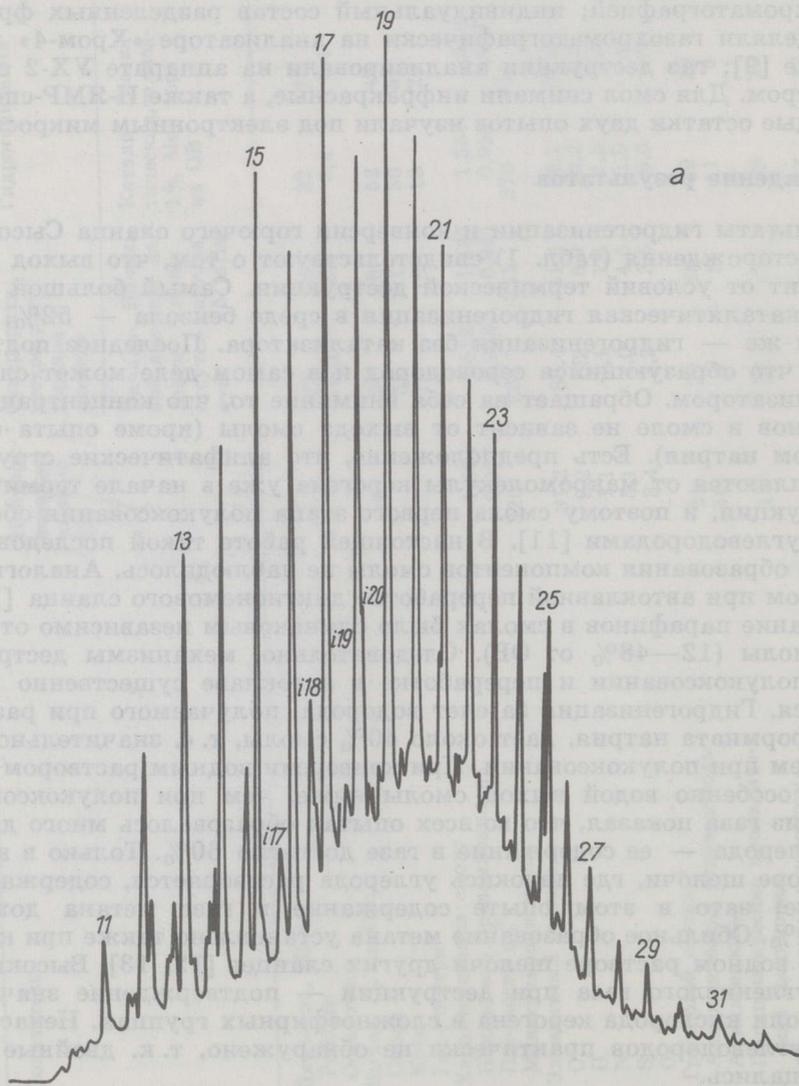
Обсуждение результатов

Результаты гидрогенизации и конверсии горючего сланца Сысольского месторождения (табл. 1) свидетельствуют о том, что выход смолы зависит от условий термической деструкции. Самый большой выход дает каталитическая гидрогенизация в среде бензола — 52%, почти такой же — гидрогенизация без катализатора. Последнее подтверждает, что образующийся сероводород и в самом деле может служить катализатором. Обращает на себя внимание то, что концентрация парафинов в смоле не зависит от выхода смолы (кроме опыта с формиатом натрия). Есть предположение, что алифатические структуры отщепляются от макромолекулы керогена уже в начале термической деструкции, и поэтому смола первого этапа полукоксования обогащена *n*-углеводородами [11]. В настоящей работе такой последовательности образования компонентов смолы не наблюдалось. Аналогичным образом при автоклавной переработке диктионемового сланца [10] содержание парафинов в смолах было одинаковым независимо от выхода смолы (12—48% от ОВ). Следовательно, механизмы деструкции при полукоксовании и переработке в автоклаве существенно различаются. Гидрогенизация за счет водорода, получаемого при разложении формиата натрия, дает около 40% смолы, т. е. значительно больше, чем при полукоксовании. При конверсии водным раствором щелочи и особенно водой выход смолы ниже, чем при полукоксовании. Анализ газа показал, что во всех опытах образовалось много двуокиси углерода — ее содержание в газе достигло 60%. Только в водном растворе щелочи, где двуокись углерода растворяется, содержание ее низкое; зато в этом опыте содержание в газе метана доходило до 35%. Обильное образование метана установлено также при конверсии в водном растворе щелочи других сланцев [12, 13]. Высокий выход углекислого газа при деструкции — подтверждение значительной доли кислорода керогена в сложноэфирных группах. Ненасыщенных углеводородов практически не обнаружено, т. к. двойные связи насыщались.

Молекулярные массы смол составляют от 270 до 370, причем меньшие значения соответствуют низким выходам смолы.

В смолах термической обработки сланца в автоклаве серы меньше, чем в смоле полукоксования, где ее 5,1%. Как и следовало ожидать, самое значительное снижение содержания серы наблюдалось при подаче водорода извне, т. е. при каталитической гидрогенизации в среде бензола. В этом случае оно уменьшалось до 1,9%, тогда как при конверсии в водном растворе формиата натрия было не менее 2,2%. Другие варианты водной конверсии также давали небольшое снижение содержания серы: конверсия водным раствором щелочи — до 2,6, с водой — до 3,5%. В смолах, полученных в других условиях, серы было не менее 4,0%. Аналогичное снижение содержания серы в смолах термической деструкции в автоклаве по сравнению со смолой полукоксования наблюдалось и для горючего сланца Чаганского месторождения [4]. Там самой эффективной в этом отношении также оказалась каталитическая гидрогенизация.

По общим параметрам — плотности и показателю преломления — смолы автоклавной обработки почти не различаются между собой и не отличаются от смолы полукоксования. Для группового состава



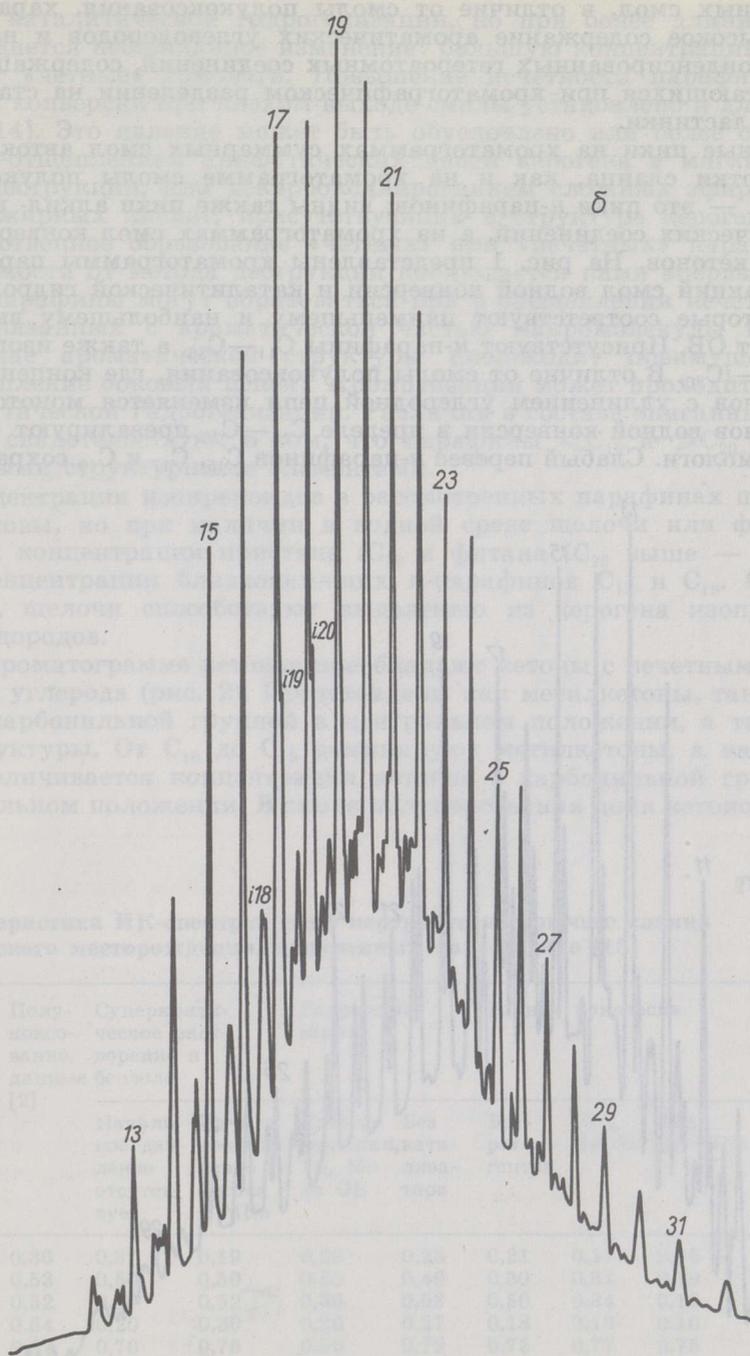


Рис. 1
 Хроматограммы алифатических углеводородов в смоле водной конверсии (а) и каталитической гидрогенизации (б): 11—30 — *n*-парафины, *i*17—*i*20 — изопреноидные углеводороды; числа при пиках соответствуют количеству атомов углерода. Колонка 3,6 м × 3 мм, 4% Е 301 на хроматоне N AW DMCS

полученных смол, в отличие от смолы полукоксования, характерно более высокое содержание ароматических углеводородов и наличие высококонденсированных гетероатомных соединений, содержащих серу и остающихся при хроматографическом разделении на стартовой линии пластинки.

Основные пики на хроматограммах суммарных смол автоклавной переработки сланца, как и на хроматограмме смолы полукоксования [2], — это пики *n*-парафинов; видны также пики алкил- и полиароматических соединений, а на хроматограммах смол конверсии — и пики кетонов. На рис. 1 представлены хроматограммы парафиновых фракций смол водной конверсии и каталитической гидрогенизации, которые соответствуют наименьшему и наибольшему выходам смолы от ОВ. Присутствуют *n*-парафины C_{11} — C_{30} , а также изопреноиды iC_{15} — iC_{20} . В отличие от смолы полукоксования, где концентрация парафинов с удлинением углеродной цепи изменяется монотонно, у парафинов водной конверсии в пределе C_{15} — C_{25} преобладают «нечетные» гомологи. Слабый перевес *n*-парафинов C_{15} , C_{17} и C_{19} сохраняется

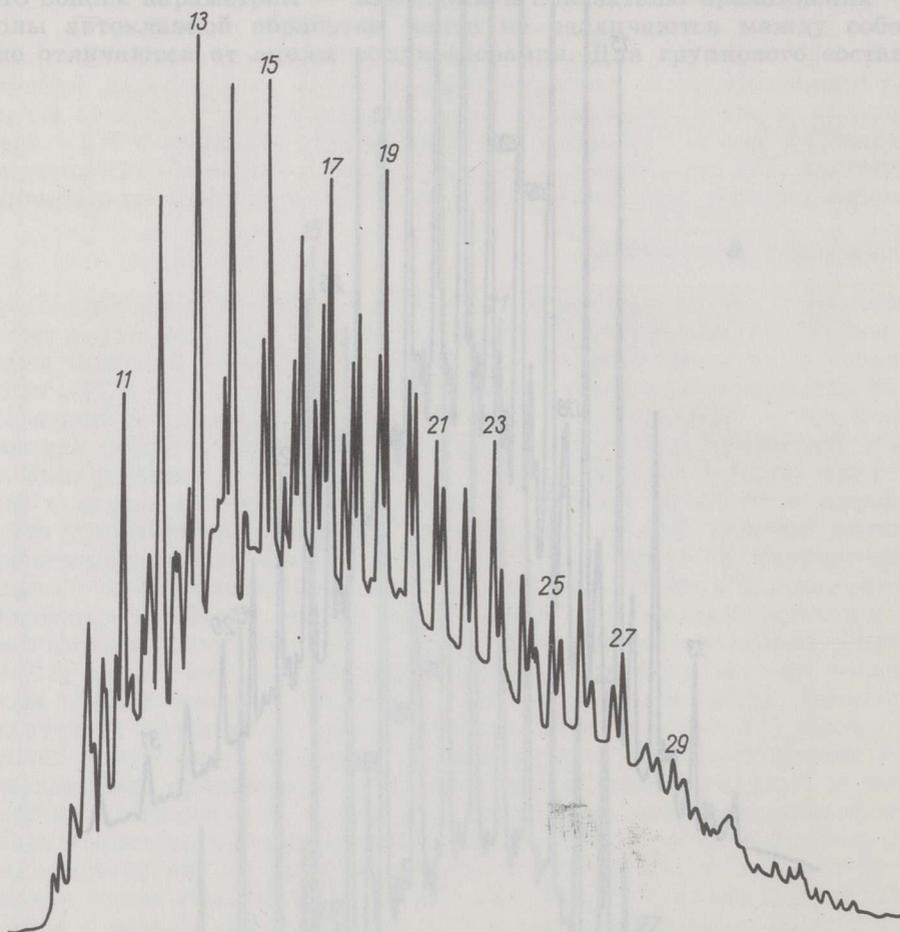


Рис. 2
Хроматограмма нейтральных кислородсодержащих соединений смолы водной конверсии. Двойные нумерованные пики соответствуют *n*-алкилкетонам, первый пик — карбонильная группа, расположенная в середине углеродной цепи, второй пик — 2-алканон; номер соответствует количеству атомов углерода в молекуле. Характеристику колонки см. в подписи к рис. 1

и при каталитической гидрогенизации, но при более длинной цепи наблюдается неожиданное изменение: большую концентрацию приобретают «четные» гомологи. Повышение нечетности парафинов при водной конверсии при низком выходе смолы установлено и для кукурсита [14]. Это явление может быть обусловлено или более селективным α -отщеплением алифатических цепей керогена в мягких условиях деструкции, или декарбоксилированием сложных эфиров «четных» жирных кислот, присутствующих в структуре керогена. Преимущественное образование «четных» или «нечетных» парафинов в зависимости от метода деструкции наблюдается нами впервые. «Четные» парафины могут образоваться при β -расщеплении нечетных цепей, связанных с ароматической частью макромолекулы керогена (в случае ароматической структуры происходит преимущественно β -отщепление боковых цепей). Ароматизация может проходить в ходе каталитической гидрогенизации. Различия в составе описанных парафинов свидетельствуют о том, что парафины $\leq C_{19}$ и $\geq C_{20}$ связаны с разными структурными элементами.

Концентрации изопреноидов в рассмотренных парафинах примерно одинаковы, но при наличии в водной среде щелочи или формиата натрия концентрации пристана iC_{19} и фитана iC_{20} выше — так же, как концентрации близкокипящих *n*-парафинов C_{17} и C_{18} . Следовательно, щелочи способствуют выделению из керогена изопреновых углеводородов.

На хроматограмме кетонов преобладают кетоны с нечетным числом атомов углерода (рис. 2). Представлены как метилкетоны, так и кетоны с карбонильной группой в центральном положении, а также их изоструктуры. От C_{10} до C_{19} доминируют метилкетоны, а начиная с C_{20} увеличивается концентрация кетонов с карбонильной группой в центральном положении. В смоле полукоксования доля кетонов незна-

Таблица 2

Характеристика ИК-спектров смол переработки горючего сланца Сысольского месторождения, полученных по методике [15]

Длина волны, см ⁻¹	Полукоксование, данные [2]	Суперкритическое растворение в бензоле		Гидрогенизация		Водная конверсия			
		Начальное давление отсутствует	Начальное давление аргона 5 МПа	Каталитическая, катализатор 1% Мо на ОВ	Без катализатора	Без реагентов	10% NaOH	25% HCOONa	Вода — бензол 1 : 1
720	0,30	0,37	0,19	0,26	0,23	0,21	0,17	0,16	0,18
745	0,53	0,50	0,50	0,50	0,49	0,30	0,31	0,19	0,30
815	0,52	0,37	0,52	0,36	0,53	0,50	0,34	0,17	0,32
880	0,34	0,20	0,30	0,20	0,27	0,18	0,19	0,10	0,13
1380	0,87	0,70	0,76	0,53	0,79	0,75	0,77	0,76	0,77
1600	0,76	0,62	0,65	0,49	0,65	0,56	0,57	0,49	0,61
1700	0,93	0,41	0,64	0,70	0,62	0,82	0,66	0,73	0,81
2930	0,83	1,06	1,01	1,60	1,20	1,19	1,14	1,22	1,15
2960	0,79	0,98	0,98	1,04	1,04	1,04	1,01	1,04	1,00
320	0,35	0,70	0,56	0,61	0,58	0,52	0,51	0,50	0,57
3050	0,26	0,54	0,52	0,63	0,53	0,50	0,47	0,44	0,50
3400	0,50	0,37	0,40	0,47	0,40	0,45	0,44	0,44	0,49
2930									
2960	1,02	1,63	1,03	1,76	1,15	1,14	1,13	1,17	1,15
3050									
2930	0,32	0,51	0,52	0,35	0,44	0,42	0,41	0,36	0,43

чительна, не наблюдается и преобладания кетонов с нечетным числом атомов углерода.

Среди полициклических ароматических соединений идентифицированы нафталин, α - и β -метилнафталины, диметилнафталины, фенантрен и др.

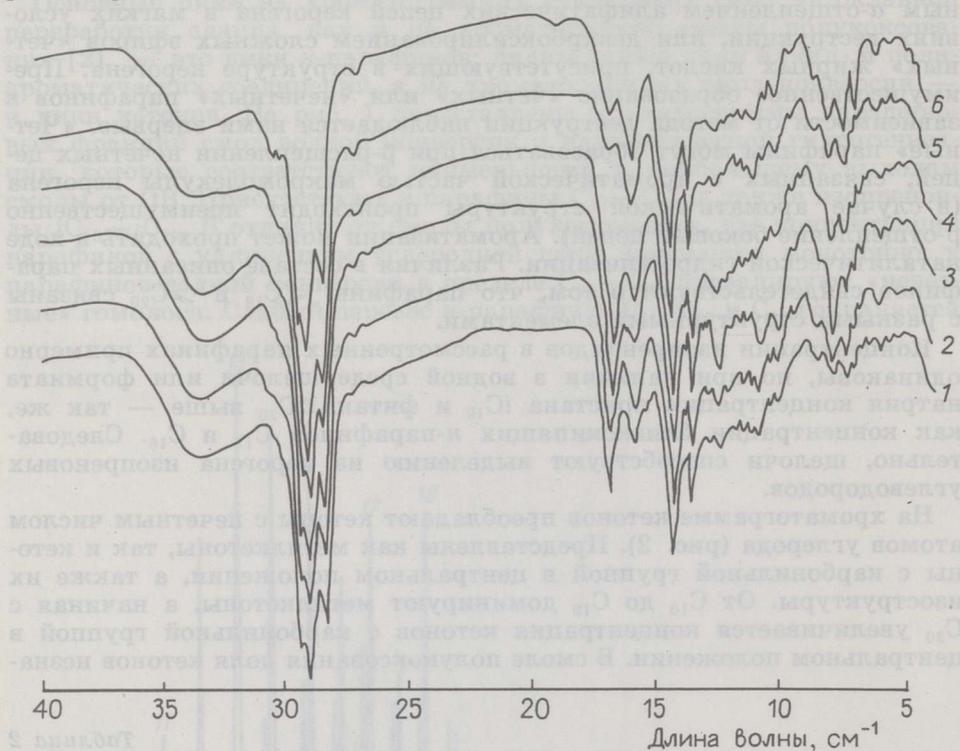


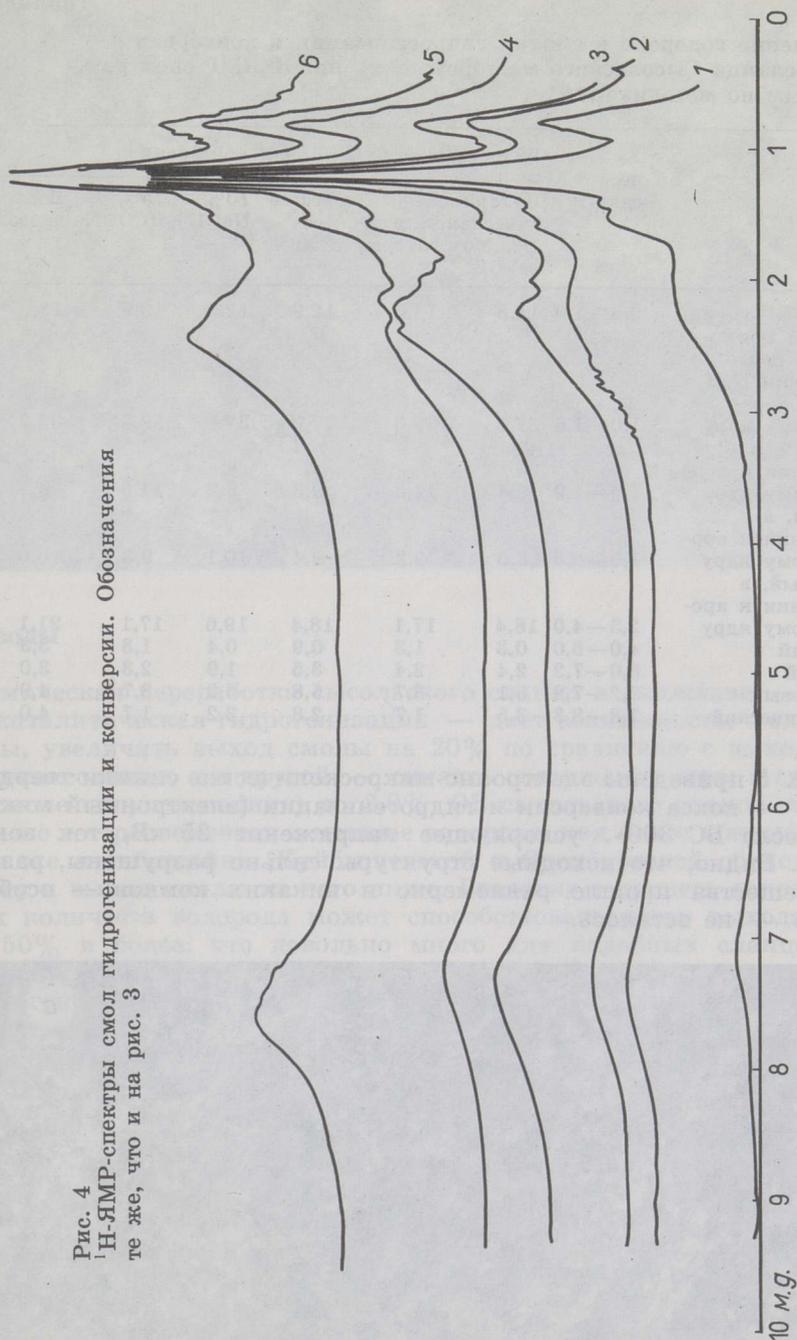
Рис. 3

ИК-спектры смол гидрогенизации и конверсии: 1 — гидрогенизация формиатом натрия, 2 — конверсия 10%-ным водным раствором щелочи, 3 — конверсия водой, 4 — конверсия смесью вода—бензол (1 : 1), 5 — каталитическая гидрогенизация, 6 — гидрогенизация без катализатора

По инфракрасным спектрам видно (табл. 2, рис. 3), что смолы полукоксования и автоклавной переработки имеют некоторые структурные особенности. Так, поглощение при 1600 см^{-1} , соответствующее валентному колебанию бензольного кольца, для смолы полукоксования больше, чем для смол гидрогенизации и конверсии. Аналогичное явление наблюдается при поглощении, характерном для карбонильной (1700 см^{-1}) и метиловой групп при 1380 см^{-1} , зато увеличивается соответствующее метильным и метиловым группам поглощение при 2930 и 2960 см^{-1} . Повышается доля C—H-групп ароматического ядра ($3020, 3050\text{ см}^{-1}$), а также соотношение ароматики и алифатики — $3050/2930$. В целом ИК-спектры подтверждают, что смолы водной конверсии менее ароматичны, зато содержат значительно больше карбонильных групп, чем смолы, полученные в безводных условиях.

^1H -ЯМР-спектры (рис. 4, табл. 3) подтверждают, что основная часть водорода ($37\text{—}39\%$) представлена метиленовым водородом в прямолинейных цепях алканов, находящихся в β -положении к ароматическому ядру и дальше от него ($1,0\text{—}1,6\text{ м. д.}$). Это почти на 10% больше, чем в смоле полукоксования [2]. В метиленовых группах, связанных с ароматическим ядром, в α -положении содержится около

Рис. 4
 ^1H -ЯМР-спектры смол гидрогенизации и конверсии. Обозначения те же, что и на рис. 3



10% водорода. Водород одно-, двух- и трехъядерной ароматики (6,0—8,3 м. д.) составляет около 11%. Все спектры схожи, следовательно, соединения в смолах имеют похожие углеводородные скелеты. Судя по ^1H -ЯМР-спектрам, смолы непосредственной гидрогенизации и конверсии сырьеского сланца более ароматичны, чем смолы, полученные в результате этих же процессов из смолы полукоксования сланца.

Распределение водорода в смолах гидрогенизации и конверсии горючего сланца Сысольского месторождения по ^1H -ЯМР-спектрам, полученным по методике [16]

Пики	Химические сдвиги	Гидрогенизация		Водная конверсия			Вода — бензол 1 : 1
		Каталитическая, 1% Мо на ОВ	Без катализатора	Без реагентов	10% NaOH	25% HCOONa	
Концевые CH_3 -группы	0,5—1,0	14,8	14,0	12,9	12,7	13,9	13,2
CH_2 -группы прямых цепей в положении βCH_2 и βCH_3 к ароматическому ядру	1,0—1,6	37,5	39,3	37,0	37,6	39,3	32,2
Нафтенный, в β -положении к ароматическому ядру	1,6—1,9	9,4	11,3	9,3	9,2	11,3	8,2
Метилновый, в α -положении к ароматическому ядру	1,9—2,3	8,6	9,3	9,4	10,1	9,3	10,0
Метиленовый, в α -положении к ароматическому ядру	2,3—4,0	18,4	17,1	18,4	19,6	17,1	21,1
Олефиновый	4,0—6,0	0,3	1,3	0,9	0,4	1,3	3,3
Бензольный	6,0—7,2	2,4	2,4	3,5	1,9	2,3	3,0
Нафталиновый	7,2—7,8	5,1	3,7	5,8	5,2	3,7	4,9
Триароматический	7,8—8,3	3,5	1,7	2,8	3,2	1,7	4,0

На рис. 5 приведены электронно-микроскопические снимки твердых остатков — кокса конверсии и гидрогенизации (электронный микроскоп «Тесла БС 300», ускоряющее напряжение 25 кВ, ток зонда 100 мА). Видно, что исходные структуры сильно разрушены, разложение вещества прошло равномерно и никаких комков — особых структур — не осталось.

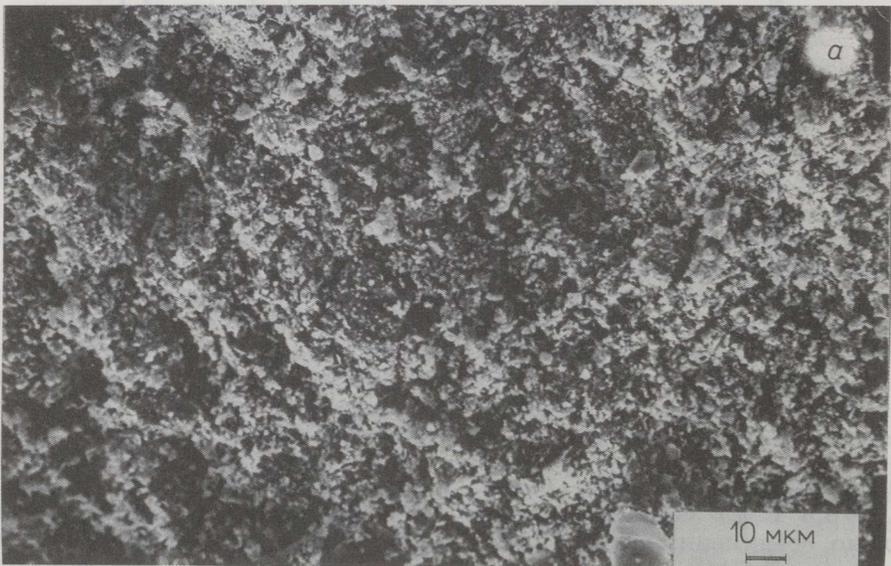


Рис. 5. Электронно-микроскопические снимки твердого остатка: а — после конверсии водой, б — после каталитической гидрогенизации



Выводы

Термическая переработка сысольского сланца в автоклаве — особенно каталитическая гидрогенизация — дает возможность, с одной стороны, увеличить выход смолы на 20% по сравнению с выходом при полукоксовании, а с другой — снизить содержание серы в смоле с 5 (в смоле полукоксования) до 2,0%. ОВ сысольского сланца содержит больше гетероэлементов и меньше водорода, чем более южные сланцы того же мегабассейна (Куйбышевской и Оренбургской областей), поэтому и выход смолы из него ниже. Введение в процесс дополнительных количеств водорода может способствовать росту выхода смолы до 50% и более, что довольно много для подобных сланцев. Есть основания полагать, что если поднять температуру каталитической гидрогенизации выше 400°C, содержание серы в смоле не будет превышать 1%.

Авторы благодарят А. Паюмяэ за электронно-микроскопические снимки образцов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бондарь Е. Исследование горючих сланцев Сысольского месторождения Коми АССР. 1. Общая характеристика сланцев. — Горючие сланцы, 1985, 2, № 3, с. 246—253.
2. Салусте С., Клесмент И., Кягу К. Исследование горючих сланцев Сысольского месторождения Коми АССР. 3. Групповой состав смолы полукоксования. — Горючие сланцы, 1985, 2, № 4, с. 329—340.
3. Наппа Л., Клесмент И., Винк Н., Луйк Х. Исследование горючих сланцев Сысольского месторождения Коми АССР. 5. Превращения смолы полукоксования в автоклаве. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1986, 35, № 1, с. 7—18.
4. Наппа Л., Клесмент И., Винк Н. Гидрогенизация и конверсия горючего сланца Чаганского месторождения. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1984, 33, № 2, с. 87—94.
5. Наппа Л., Клесмент И., Винк Н., Кайлас К. Низкотемпературное разложение органического вещества горючих сланцев в присутствии раст-

- ворителей. 1. Кукерситовые сланцы. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1982, 31, № 1, с. 17—24.
6. *Klesment I., Hanna L., Pobul L., Saluste S.* Состав битумоида и продуктов термической деструкции органического вещества горючего сланца Чаганского месторождения. — Горючие сланцы, 1984, 1, № 2, с. 147—154.
 7. *Baldwin R. M., Vinciguerras S.* Coal liquefaction catalysts. Iron pyrite and hydrogen sulphids. — Fuel, 1983, 62, N 5, p. 498—501.
 8. *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.
 9. *Klesment I.* Application of chromatographic methods in biogeochemical investigations. — J. Chromatogr., 1974, 91, p. 705—713.
 10. *Hanna L., Klesment I., Vink H., Kailas K.* Низкотемпературное разложение органического вещества горючих сланцев в присутствии растворителей. 2. Диктионемовые сланцы. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1982, 31, № 2, с. 103—108.
 11. *Уров К. Э.* Термическая деструкция сланца-кукерсита в вакууме. — Химия тв. топлива, 1976, № 5, с. 33—38.
 12. *Hanna L., Klesment I., Vink H.* Исследование состава и генезиса карпатских менилитовых сланцев. 3. Гидрогенизация и конверсия. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1982, 31, № 4, с. 292—295.
 13. *Hanna L., Klesment I., Vink H., Kailas K.* Исследование деструктивной гидрогенизацией рабдописитового угля Липовецкого месторождения. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1981, 30, № 1, с. 10—16.
 14. *Klesment I., Hanna L.* Ожигание органического вещества горючих сланцев при 250—300°C в перегретых низкокипящих растворителях. — Горючие сланцы (в печати).
 15. *Глебовская Е. А.* Применение инфракрасной спектроскопии в нефтяной геохимии. — Л., 1971.
 16. *Netzel D., Miknis F.* N. m. r. study of Eastern and Western shale oils produced by pyrolysis and hydropyrolysis. — Fuel, 1982, 61, p. 1101—1109.

Представил К. Э. Уров

Поступила в редакцию
1. 07. 1985

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР
г. Таллин

L. A. NAPPA, I. R. KLESMENT, N. P. VINK, H. E. LUIK

INVESTIGATION OF SYSOLA OIL SHALE, KOMI ASSR

6. THERMAL DECOMPOSITION IN AUTOCLAVE

Results of thermal decomposition — liquefaction, hydrogenation and conversion in water suspension of Sysola oil shale are discussed. Experiments were carried out in an autoclave under various pressures at a temperature of 370°C for 4 h. The oil yield depends on destruction conditions, the highest yield — 52% was obtained in catalytic hydrogenation, the lowest by conversion in water. The Sysola oil shale is characterized by a high sulfur content. High was the sulfur content also in semicoking oil (5%), but after autoclaving, especially by catalytic hydrogenation it decreased to 2%. The hydrogenates obtained are characterized by straight-chain *n*-paraffins C₁₁—C₃₀. Figure 1 shows that up to C₁₉ «odd» paraffins predominate, while after C₁₉ «even» homologs prevail. Conversion in water yielded also straight-chain alkyl ketones with a specific composition. The ketones are shown to be abundant in «odd» carbon-numbered methyl ketones. According to IR-spectra the hydrogenates are more aromatic than the oils obtained by conversion in water.

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