

Н. П. ВИНК, Л. А. НАППА, **И. Р. КЛЕСМЕНТ****ИССЛЕДОВАНИЕ ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ ДЖАМСКОГО
МЕСТОРОЖДЕНИЯ УЗБЕКСКОЙ ССР****2. ТЕРМИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ В АВТОКЛАВЕ**

В первой части работы было рассмотрено ожигение горючих сланцев Джамского месторождения в присутствии химически активных веществ [1]. Следующий этап имел целью установить, при каких условиях термической деструкции в автоклаве выход смолы повышается по сравнению с полукоксованием, а также выяснить пути снижения содержания серы в получаемых смолах. В публикуемой статье описываются результаты низкотемпературной деструкции — гидрогенизации, ожигения и конверсии.

Исходным сырьем служил небогащенный сланец со следующими показателями, %: W^a 4,6, A^d 65,0, $(CO_2)_M^d$ 4,3, S_t 4,5, $S_{\text{нпр}}$ 3,0; содержание органического вещества (ОВ) 30,7; элементный состав ОВ: С 60,0, Н 8,1, О+S (по разности) 29,1.

Экспериментальная часть

Опыты проводили в качающемся автоклаве вместимостью 0,4 л при температуре 370 °С. Продолжительность опыта 3 ч с момента достижения выбранной температуры. Соотношение сланец—органический растворитель (водный раствор) 1 : 10, то есть на 20 г сланца приходилось 200 мл растворителя. Использованный нами растворитель — бензол в выбранных условиях проведения опыта инертен и имеет плотность 440 г/л, что выше критической плотности. Выбранная температура опытов была ниже температуры полукоксования (что снижало роль вторичных реакций), но выше критической температуры бензола (280 °С), будучи при этом близкой к критической температуре воды (374 °С). Скорость подъема температуры до рабочих значений составляла 4°/мин.

Перечислим проведенные в автоклаве опыты.

1. Каталитическая гидрогенизация в среде бензола (далее — гидрогенизация). Катализатор — молибдат аммония (1% Мо в расчете на ОВ загружаемого в автоклав сланца). Первоначальное давление водорода 5 МПа, рабочее давление до 23 МПа.
2. Ожижение в среде бензола без катализатора и без первоначального давления водорода или инертного газа (далее — ожигение в бензоле). Рабочее давление до 17 МПа.
3. Ожижение в бинарной смеси бензол—вода 1 : 1 без первоначального давления водорода и катализатора (далее — ожигение в бинарной смеси). Рабочее давление до 29 МПа.

4. Конверсия с 10 %-ным водным раствором щелочи (далее — конверсия). Рабочее давление до 24 МПа.

После окончания опыта автоклав охлаждали до комнатной температуры и затем отбирали пробу газа. Образовавшиеся жидкие продукты — смолы отделяли от твердого остатка фильтрованием. Чтобы выделить смолу полностью, твердый остаток тщательно промывали бензолом. Смолы разделяли на группы соединений препаративной тонкослойной хроматографией (ТСХ) на силикагеле марки L 40/100 мкм, элюент — *n*-гексан [2]. Суммарные смолы и их группы анализировали газохроматографически на анализаторе «Хром-4» (пламенно-ионизационный детектор, газ-носитель — гелий, колонка: 3,6 м × 3 мм, 4 % силиконового эластомера Е 301 на инертоне AW-DMCS). Состав газа исследовали на хроматографе УХ-2 (детектор-катарометр, колонки: 1) 1,0 м × 4 мм, насадка — молекулярные сита СаА 0,20—0,25 мм, 2) 10 м × 4 мм, носитель — хезасорб 0,25—0,36 мм с добавкой 10 % сквалана [3]).

Определяли элементный состав смол и снимали их инфракрасные спектры. Серу определяли как в смоле, так и в коксах [4]. Фракционный состав смол каталитической гидрогенизации и ожижения в бинарной смеси устанавливали газохроматографической имитированной дистилляцией [3].

В коксах автоклавной переработки определяли и концентрацию микроэлементов.

Обсуждение результатов

Горючий сланец Джамского месторождения относится к высокосернистым сланцам, имея содержание серы 4,5 %. Сравнивая выходы смол, полученных при автоклавной обработке, видим (табл. 1), что, как и в случае других исследованных нами сланцев [6, 7], наибольший выход смолы получается при введении в автоклав газообразного водорода с первоначальным давлением 5 МПа: при каталитической гидрогенизации он на 15 % больше выхода смолы полукоксования, состав-

Таблица 1

Характеристика продуктов, образующихся при термической деструкции

Показатель	Гидро- генизация	Ожижение		Конверсия
		в бензоле	в бинарной смеси	
Выход на ОВ, %:				
смолы	43	30	38	15
твердого остатка	26	45	32	61
газа и потерь	31	25	30	24
Элементный состав смолы, %:				
С	84,5	81,3	79,3	81,4
Н	10,5	8,4	9,2	9,5
N	1,5	0,9	1,0	1,1
S	2,4	5,9	4,4	3,8
O	1,1	3,5	6,1	4,2
Н/С	1,49	1,24	1,39	1,40
Групповой состав смолы, %:				
Неароматические углеводороды	18	12	14	14
Ароматические углеводороды:				
моноциклические	5	6	5	3
полициклические	28	38	27	26
Гетероатомные соединения	10	10	16	17
Высокополярные гетеросоединения	39	34	38	40
Пределы выкипания, °С:				
До 150	26	} Не опр.	19	} Не опр.
До 200	55		34	
До 280	82		47	
Всего	90		62	

ляющего 23 % [8]. Это также больше, чем выход смол, полученных в автоклаве другими методами переработки.

Хорошие результаты дает ожигение в бинарной смеси. Такой вариант ожигения был использован нами лишь при изучении болгарского сланца месторождения Красава [9], когда также был получен хороший выход смолы. При ожигении в бензоле выход остался на уровне выхода смолы полукоксования, зато конверсия дала очень низкий выход — лишь 50 % от выхода смолы полукоксования.

По результатам исследования различных сланцев можно сделать вывод, что самой варьирующей величиной является выход смолы при конверсии водой и водным раствором щелочи. Так, у одних сланцев он превышает выход смолы полукоксования [10], у других остается на этом уровне [11], а некоторые сланцы (самаркандский и сланец месторождения Красава [9]) дают смолы намного меньше, чем при полукоксовании. Очевидно, здесь какую-то роль играет характер минерального вещества и его связь с ОВ.

Выход газа тоже довольно сильно различается (табл. 2). Доминируют двуокись углерода, этан, метан и пропан.

Таблица 2

Состав газа термической деструкции

Компонент газа	Гидрогенизация	Ожигение		Конверсия
		в бензоле	в бинарной смеси	
Водород	46,1	16,6	24,3	6,9
Моноокись углерода	2,0	5,9	—	1,4
Двуокись углерода	24,3	1,9	42,4	64,8
Метан	5,4	51,2	19,6	3,5
Этан	10,1	17,2	7,6	6,7
Пропан	6,8	4,9	1,9	5,9
Пропилен	4,0	1,1	1,6	1,9
Сероводород	1,3	1,2	2,6	8,9

Таблица 3

Коэффициенты нечетности (КН) парафинов и кетонов в смолах термической деструкции

Условия деструкции	КН парафинов			КН кетонов
	C	C ₁	C ₂ —C ₃	C ₁ —C
Гидрогенизация	1,12		0,93	—
Ожигение:				
в бензоле	1,11		1,01	—
в бинарной смеси	1,27		1,08	1,02
Конверсия	1,20		1,02	1,12

Результаты ТСХ-анализа свидетельствуют о некоторых различиях в групповом составе: наиболее ароматична смола ожигения в бензоле, в которой ароматические соединения составляют 44 %, тогда как в смолах, полученных в других условиях, больше парафинов, а в смоле конверсии — кетонов.

Имитирующая дистилляция показывает, что в смоле каталитической гидрогенизации содержится намного больше низкокипящих фракций, чем в смоле ожигения.

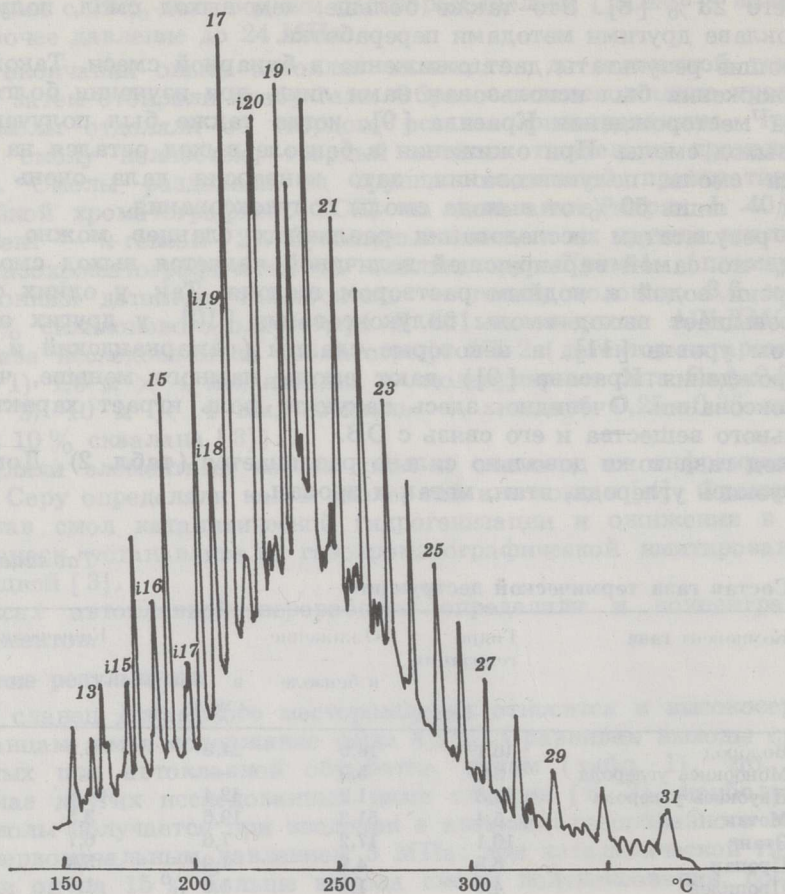


Рис. 1

Хроматограмма *n*-парафинов смолы гидрогенизации. Цифры указывают число атомов углерода в молекуле

Из хроматограммы фракции алифатических углеводородов (рис. 1) видно, что в смоле гидрогенизации, кроме парафинов от C_{13} до C_{31} , присутствуют и изопреноидные соединения от iC_{15} до iC_{20} , а особенно высока концентрация фитана iC_{20} и пристана iC_{19} .

На рис. 2 дано распределение *n*-парафинов и изопреноидных соединений в смолах. В интервале C_{15} — C_{21} преобладают парафины с нечетным числом атомов углерода, а в интервале C_{22} — C_{29} преимущественно имеют парафины с четным числом атомов углерода (табл. 3). Преобладание четных парафинов в интервале C_{22} — C_{29} было установлено нами и для исследовавшихся ранее сланцев Сысольского и Сузакского месторождений [8, 10—12], причем в тех сланцах оно было выражено намного сильнее. Это явление в случае геолипидов встречается редко и считается признаком генезиса отложений в сильно восстановительных условиях. Парафиновые цепи ОВ джамского сланца имеют несколько источников. Так, цепи до C_{20} с повышенным КН морского происхождения, источник более длинных парафиновых цепей — наземный бактериально переработанный материал. КН является показателем сохранности фрагментов исходного биологического вещества — жирных кислот — в структуре керогена. При керогенообразовании кислоты, имеющие четное число углеродных атомов, декарбоксилируются [13], а образующиеся в процессе деструкции парафины имеют нечетное число атомов углерода [14].

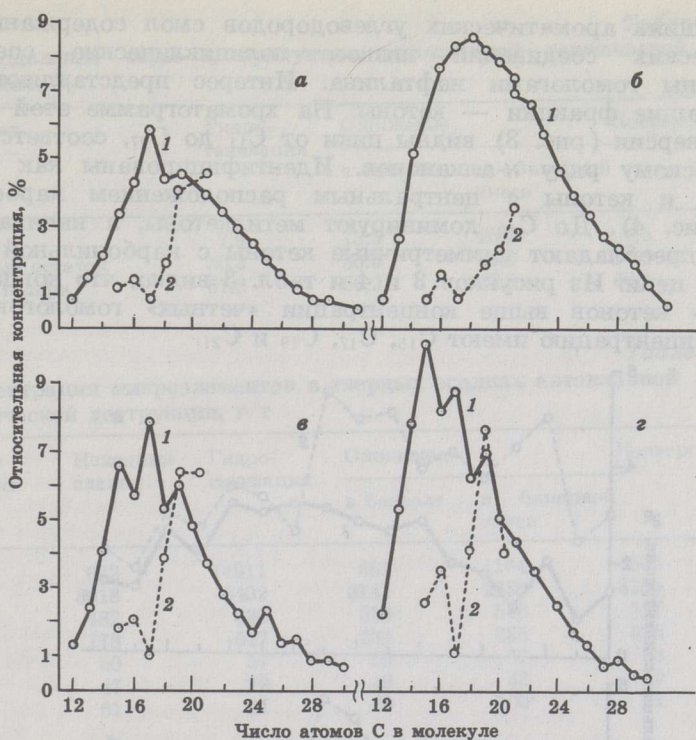


Рис. 2
Распределение *n*-парафинов (1) и изопреноидов (2) в смолах термической деструкции: *a* — гидрогенизация, *б* — охижение в бензоле, *в* — охижение в бинарной смеси, *г* — конверсия

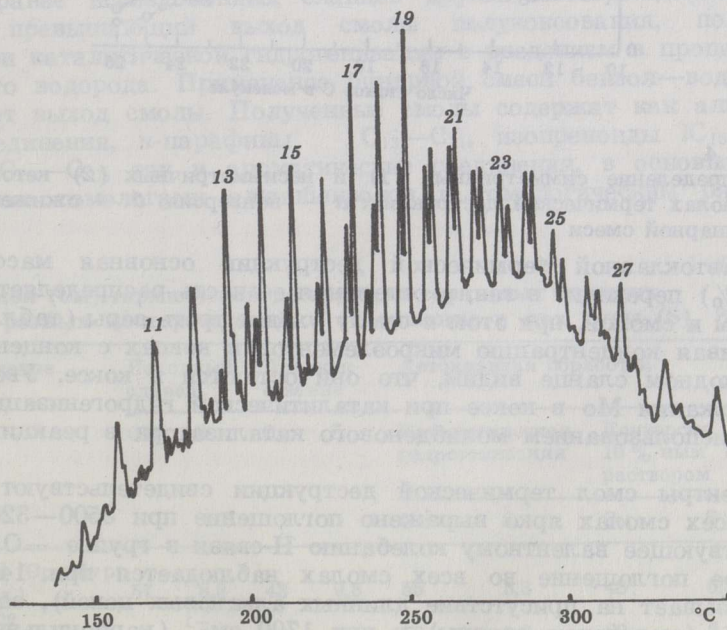


Рис. 3
Хроматограмма кетонов смолы конверсии. Цифры указывают число атомов углерода в молекуле

Во фракциях ароматических углеводородов смол содержание алкилароматических соединений низкое, полициклические соединения представлены гомологами нафталина. Интерес представляют кислородсодержащие фракции — кетоны. На хроматограмме этой фракции смолы конверсии (рис. 3) видны пики от C_{11} до C_{27} , соответствующие гомологическому ряду *n*-алканонов. Идентифицированы как метилкетоны, так и кетоны с центральным расположением карбонильной группы (рис. 4). До C_{19} доминируют метилкетоны, а начиная с C_{20} , наоборот, преобладают симметричные кетоны с карбонильной группой в середине цепи. Из рисунков 3 и 4 и табл. 3 видно, что концентрация «нечетных» кетонов выше концентрации «четных» гомологов. Повышенную концентрацию имеют C_{15} , C_{17} , C_{19} и C_{21} .

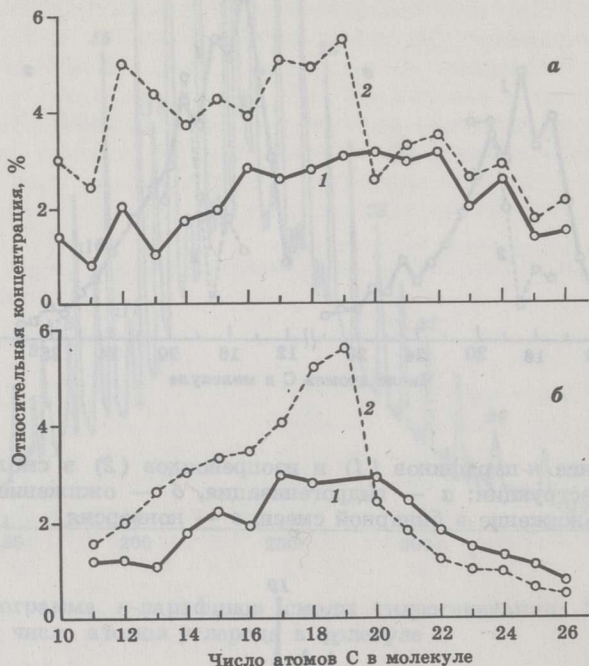


Рис. 4

Распределение симметричных (1) и несимметричных (2) кетонов в смолах термической деструкции: а — конверсия, б — ожижение в бинарной смеси

При автоклавной термической деструкции основная масса серы (50—60%) переходит в газ, а остальная ее часть распределяется между коксом и смолой, при этом в смолу уходит треть серы (табл. 4).

Сравнивая концентрацию микроэлементов в коксах с концентрацией их в исходном сланце видим, что они остаются в коксе. Увеличение же содержания Мо в коксе при каталитической гидрогенизации обусловлено использованием молибденового катализатора в реакции (табл. 5).

ИК-спектры смол термической деструкции свидетельствуют о том, что во всех смолах ярко выражено поглощение при $3500\text{--}3200\text{ см}^{-1}$, соответствующее валентному колебанию Н-связи в группе —ОН. Максимальное поглощение во всех смолах наблюдается при 1470 см^{-1} (это указывает на присутствие длинных алкановых цепей), затем при 1380 см^{-1} (метилловые группы) и при 1700 см^{-1} (карбонильные группы). Поглощение СН-ароматической структуры (3050 и 3020 см^{-1}) относительно слабое. Поглощение при 1600 см^{-1} — валентное колебание бензольного кольца — также присутствует во всех спектрах. По-

Таблица 4

Распределение серы в продуктах автоклавной термической деструкции, %

Продукт	Гидро- генизация	Ожижение		Конверсия
		в бензоле	в бинарной смеси	
Смола	7,9	13,5	20,2	4,5
Твердый остаток	30,3	30,3	36,0	34,8
Газ и потери	61,8	56,2	43,8	60,7

Таблица 5

Концентрация микроэлементов в твердых осадках автоклавной термической деструкции, г/т

Микро- элемент	Исходный сланец	Гидро- генизация	Ожижение		Конверсия
			в бензоле	в бинарной смеси	
Mo	672	14911	681	1164	605
V	3018	3402	3147	2838	3155
Ni	482	536	513	546	527
Cu	178	547	234	385	325
Co	50	57	53	57	53
Pb	47	79	49	43	59
Cd	61	81	89	100	71

глощение при 1100—1300 см⁻¹ характерно для связей С—О, С=S, S=O и С—N. По данным группового анализа и ИК-спектрам видно, что полученные смолы содержат как ароматические, так и алифатические соединения в более или менее одинаковых количествах.

Суммируя результаты этого раздела работы, видим, что, как и в случае ранее исследованных сланцев других месторождений, выход смолы, превышающий выход смолы полукоксования, получается лишь при каталитической гидрогенизации с введением в процесс газообразного водорода. Применение бинарной смеси бензол—вода также повышает выход смолы. Полученные смолы содержат как алифатические соединения, *n*-парафины С₁₃—С₃₁, изопреноиды *i*С₁₅—*i*С₂₀ и кетоны С₁₁—С₂₇, так и ароматические соединения, в основном представленные гомологами алкилбензолов и гомологическим рядом на-

Таблица 6

Выход смол (См) термической деструкции сернистых горючих сланцев разных месторождений и содержание в них серы (S), %

Месторождение	Исходный сланец		Полукок- сование		Автоклавная обработка			
	ОВ	S	См	S	Каталитическая гидрогенизация		Конверсия 10 %-ным водным раствором NaOH	
					См	S	См	S
Чаганское (Оренбург- ская обл.)	57	8,3	43	9,3	55	5,3	48	6,3
Сысольское (Коми АССР)	28	2,8	29	5,1	52	1,9	22	2,6
Яренгское (Коми АССР)	37	5,5	37	8,1	55	2,6	21	2,9
Джамское (УзССР)	28	4,5	28	8,4	43	2,4	15	4,2

фталина. Как и в случае сузакских сланцев, кетоны обнаружены и в смолах ожигения в среде бензола.

Из табл. 6, в которой приведены сравнительные данные для сернистых сланцев разных месторождений, от северных (Коми АССР) до южных (Узбекская ССР), видно, что, несмотря на разные места залегания и разницу в содержании ОВ и серы в исходных сланцах, при полукоксовании все они дают более низкий выход смолы с высоким содержанием серы, чем при каталитической гидрогенизации. При конверсии с водным раствором щелочи выходы смолы, как уже было отмечено ранее, являются колеблющимися величинами. Так, для яренгского сланца выход смолы при конверсии превышает выход смолы полукоксования, а для джамского он составляет лишь половину от выхода смолы полукоксования. Однако в смолах конверсии сернистых сланцев всех четырех месторождений содержание серы намного ниже, чем в смолах полукоксования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Луйк Х. Э., Клесмент И. Р. Исследование горючих сланцев Джамского месторождения Узбекской ССР. 1. Ожигение в присутствии химически активных веществ // Горючие сланцы. 1989. Т. 6, № 1. С. 51—63.
2. Klesment I. Application of chromatographic methods in biogeochemical investigations // J. Chrom. 1974. V. 91. P. 705—713.
3. Коляшина Р. А., Кричко А. А., Никифоров Г. С., Пахомов В. П. Определение состава водородсодержащего газа методом газовой хроматографии // Химия тв. топлива. 1970. № 4. С. 135—140.
4. Побуль Л. Дополнения к колбочному методу Шенигера и его использование для определения серы в органических соединениях // Изв. АН ЭССР. Хим. 1981. Т. 30, № 4. С. 302—304.
5. Салусти С., Луйк Х., Клесмент И. Определение фракционного состава сланцевых смол методом имитированной дистилляции // Там же. № 1. С. 5—9.
6. Наппа Л., Клесмент И., Винк Н. Гидрогенизация и конверсия горючего сланца Чаганского месторождения // Там же. 1984. Т. 33, № 2. С. 87—94.
7. Наппа Л. А., Клесмент И. Р., Винк Н. П., Луйк Х. Э. Исследование горючего сланца Сысольского месторождения Коми АССР. 6. Термическая деструкция в автоклаве // Горючие сланцы. 1986. Т. 3, № 1. С. 1—12.
8. Уров К. Э., Сумберг А. И., Гринчак М. Б. Исследование горючих сланцев Джамского месторождения Узбекской ССР. 3. Термолиз при атмосферном давлении // Там же. 1989. Т. 6, № 1. С. 44—50.
9. Наппа Л. А., Клесмент И. Р., Винк Н. П., Луйк Х. Э. Ожигение органического вещества болгарского сланца месторождения Красава в автоклаве // Там же. 1987. Т. 4, № 1. С. 44—55.
10. Наппа Л., Клесмент И., Винк Н., Кайлас К. Деструктивная гидрогенизация диктионемовых сланцев. Изв. АН ЭССР. Хим. 1980. Т. 29, № 2. С. 84—91.
11. Наппа Л., Клесмент И., Винк Н. Гидрогенизация и конверсия болгарского сланца месторождения Боров Дол // Там же. 1984. Т. 33, № 3. С. 141—146.
12. Наппа Л., Клесмент И., Винк Н. Исследование сузакских горючих сланцев Узбекистана методами гидрогенизации и конверсии // Там же. 1988. Т. 37, № 3. С. 157—164.
13. Клесмент И. Р. Алифатические структуры в керогене горючих сланцев // Исследование органического вещества современных и ископаемых осадков. М., 1976. С. 187—195.
14. Клесмент И. Р. Роль жирных кислот при образовании некоторых сапропелитов // Органическое вещество современных и ископаемых осадков. М., 1974. С. 122—129.

INVESTIGATION OF THE DZHAM OIL SHALE OF UZBEKISTAN

2. AUTOCLAVE THERMAL DESTRUCTION

Results of thermal destruction in an autoclave — hydrogenation, liquefaction and conversion in alkaline solution — of oil shale from the Dzham region of Uzbekistan are presented. The thermal destruction was carried out in a rocking autoclave at a temperature of 370°C for 3 h. The maximum amount of oil was obtained in the process of catalytic hydrogenation with additional hydrogen (initial pressure of hydrogen 5 MPa). For liquefaction a 1:1 mixture of water:benzene was used, affording the same amount of oil as by semicoking. The lowest oil yield was obtained by conversion in a 10% NaOH solution.

The liquid products (obtained) are characterized by straight-chain *n*-paraffins C₁₃—C₃₁, isoprenoids iC₁₅—iC₂₀ and ketones C₁₁—C₂₇. The polycyclic aromatic compounds are represented mainly by homologues of the naphthalene series and monoaromatic compounds, by alkylbenzenes. The sulfur content of oil was observed to decrease in the autoclave processes when compared with semicoking.

*Estonian Academy of Sciences,
Institute of Chemistry
Tallinn*