

С. Я. САЛУСТЕ, И. Р. КЛЕСМЕНТ, Х. Э. ЛУИК

НЕФТЕБИТУМИНОЗНЫЕ ПЕСКИ МЕСТОРОЖДЕНИЯ МУНАЙЛЫ-МОЛА КАЗАХСКОЙ ССР

3. СОСТАВ ДИСТИЛЛЯТА И ПРОДУКТОВ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ

Настоящая работа является частью комплексного исследования нефтебитуминозных пород месторождения Мунайлы-Мола Казахской ССР деструктивными и физико-химическими методами, применяемыми при изучении горючих сланцев [1]. Общая характеристика исследуемого битума представлена в работе [2].

Нефтебитуминозные пески, залегающие близко к поверхности, длительное время находятся в условиях низкого давления в контакте с воздухом и подземными водами. В результате их низкокипящие фракции испаряются, а также расходуются в ходе микробиального окисления, и поэтому битумы, извлеченные из пород экстрактивными методами, имеют высокую вязкость, из-за чего их непосредственное применение в качестве топлива невозможно. Самый простой метод облагораживания, то есть снижения вязкости, — это термическая деструкция [3, 4]. Заметим, что добыча глубоколежащих (на глубине более 50 м) битуминозных песков экономически не оправдана.

Для извлечения битума испытаны геотехнологические методы — превращение битума в летучие соединения на месте его залегания методом внутрислоевого горения [5, 6]. Внутрислоевое горение — сложный процесс, при котором одновременно происходят дистилляция, крекинг и окисление. Таким образом, при добыче и переработке битума его термическая деструкция неизбежна.

В настоящее время в больших масштабах добываются и перерабатываются только битумы месторождения Атабаска (Канада). Битум извлекают из песков промывая его горячей водой и перерабатывают замедленным коксованием [7]. Превращения битума Атабаска относительно хорошо изучены [8—10]. Исследовано влияние на процесс термической деструкции различных факторов: предварительного окисления [11, 12], наличия песка [12, 13] и водяного пара [14]. Битум содержит 5—6 % серы и 1—2 % азота, поэтому пиролизаты необходимо рафинировать каталитической гидрогенизацией. Из-за высокой сернистости кокс загружают в отвалы и не используют. Проведены опыты по извлечению серы в процессе коксования щелочными реагентами [15].

Цель настоящей работы — исследование состава дистиллятной части битума, а также состава пиролизата, который образуется при его полукоксовании. Термическую деструкцию проводили и в присутствии цинковой пыли, которая при высокой температуре способствует выделению гетероэлементов из органического вещества, а также оказывает некоторое дегидрирующее действие. Пиролизу подвергали нефтебитуминозные пески (киры), а также выделенные из них битумы.

При дистилляции использовали стеклянный аппарат, снабженный механической мешалкой [16]. Остаточное давление, создаваемое масляным диффузионным насосом, не превышало 0,2 Па. Температура в колбе в конце дистилляции составляла 250 °С.

Пиролиз киров и битума проводили в стандартных условиях (ГОСТ 3168-66) в алюминиевой реторте. При пиролизе с цинковой пылью отношение проба—Zn составляло 1 : 10. Фракционный состав дистиллята и пиролизатов определяли методом имитированной дистилляции [17], групповой состав — тонкослойной хроматографией (ТСХ) [18]. Использовали пластинку размерами 24×24 см, толщина слоя адсорбента (силикагель L 40—100 мкм) 2 мм, количество пробы 500 мг, элюент — *n*-гексан; было выделено 5 групп соединений. При ТСХ дистиллят элюировали дважды: первый раз — до половины пластинки, второй — до ее конца. Газохроматографический анализ проводили на аппарате «Хром-41». ¹H ЯМР- и ИК-спектры снимали на аппаратах «Тесла БС-478» и «Спекорд 75-ИР». Для дешифровки спектров воспользовались литературными источниками [19—22].

Выход битума из битуминозного песка составлял 16 %. Элементный состав битума, %: С 82,2, Н 10,6, N 0,2, S 1,3, O 5,7; средняя молекулярная масса 915, плотность d_4^{20} 1,032, содержание асфальтенов 9,4 %.

Характеристика дистиллята и пиролизатов

Присутствующий в кирах минеральный материал действует как катализатор крекинга, в результате чего процессы пиролиза протекают более глубоко и из киров образуется меньше пиролизата (в пересчете на битум), который содержит больше фракций, выкипающих до 400 °С, и имеет меньшую молекулярную массу, чем пиролизат, полученный из битума (табл. 1). Вопреки ожиданию, влияние цинковой

Таблица 1

Характеристика дистиллята и пиролизатов

Показатель	Дистилляты	Пиролизат			
		Исходное вещество			
		Кiry	Кiry + Zn	Битум	Битум + Zn
Выход, %	24,9	70,7	68,5	75,1	70,5
Плотность, ρ_{20}^{20}	0,940	0,930	0,933	0,926	0,917
Показатель преломления n_D^{20}	1,508	1,517	1,509	1,513	1,513
Бромное число	7	32	—	29	—
Молекулярная масса	286	377	—	434	—
Содержание фракций, %, выкипающих:					
до 200 °С	0,8	0,8	2,1	2,0	2,6
250 °С	1,6	2,7	7,8	5,1	10,1
300 °С	7,7	12,1	11,0	12,3	12,4
350 °С	25,4	27,4	24,3	24,5	23,3
400 °С	51,4	52,1	56,0	44,3	40,7
Элементный состав ОВ:					
С	87,5	84,7	—	86,5	—
Н	11,5	11,9	—	11,6	—
O+S	1,0	3,4	—	2,9	—
атомное отношение Н/С	1,56	1,67	—	1,60	—

пыли незначительно. Отметим, что при перегонке сланцевой смолы с цинковой пылью выход пиролизата снижается значительно, существенно изменяется и его групповой состав [23]. Полученные в настоящей работе физико-химические показатели пиролизатов и дистиллята сходны.

Групповой состав дистиллята существенно отличается от состава пиролизатов (табл. 2): в дистилляте 60 % приходится на парафино-нафthenовые углеводороды, в пиролизатах — на ароматические. Создается впечатление, что при пиролизе образуется мало алифатических соединений, из высокомолекулярного вещества образуются соединения, содержащие 1—2 ароматических цикла. Присутствие цинковой пыли при пиролизе уменьшает содержание гетероатомных соединений в получаемых жидких продуктах.

Таблица 2

Групповой состав по ТСХ дистиллята и пиролизатов, определенный тонкослойной хроматографией, %

Группа	Дистиллят	Пиролизат			
		Исходное вещество			
		Киры	Киры+Zn	Битум	Битум+Zn
Парафино-нафthenовая (1)	60,0	27,9	14,7	20,6	32,2
Моноароматическая (2)	14,7	32,1	42,9	32,1	26,7
Полиароматическая (3)	10,4	23,4	35,6	31,8	32,5
Кислородные соединения (4)	4,0	5,5	2,9	6,7	4,0
Кислородные соединения (5)	10,9	10,7	3,9	7,6	4,6
Кислоты (6)	—	0,4	—	1,2	—

На всех хроматограммах групп соединений исследованных пиролизатов и дистиллята отсутствуют превалирующие ряды пиков компонентов с длинными алкильными цепями, которые характерны, например, для сланцевых смол (рис. 1). В виде небольших пиков присутствует лишь нафthenовый горб. Данные элементного анализа дистиллята (табл. 3) подтверждают, что разделение по группам на пластинке ТСХ происходит по отношению Н/С, как было отмечено и при исследовании состава битума [2].

¹Н ЯМР- и ИК-спектры пиролизатов и их групп соединений относительно сходны, но отличаются от спектров дистиллята. Различия ¹Н ЯМР-спектров (рис. 2) заключаются в том, что на всех спектрах дистиллята сигнал γ -СН₃-группы (δ 0,5—1,0 м.д.) интенсивнее, чем

Таблица 3

Элементный состав групп ТСХ дистиллята, %

Группа	С	Н	О+S	Атомное отношение Н/С
1	87,6	12,4	—	1,70
2	88,5	11,4	0,1	1,53
3	84,7	9,5	5,8	1,33
4	78,1	10,5	11,4	1,59
5	73,5	9,5	17,0	1,33

Примечание. Здесь и в таблицах 4 и 5 номера групп соединений те же, что в табл. 2.

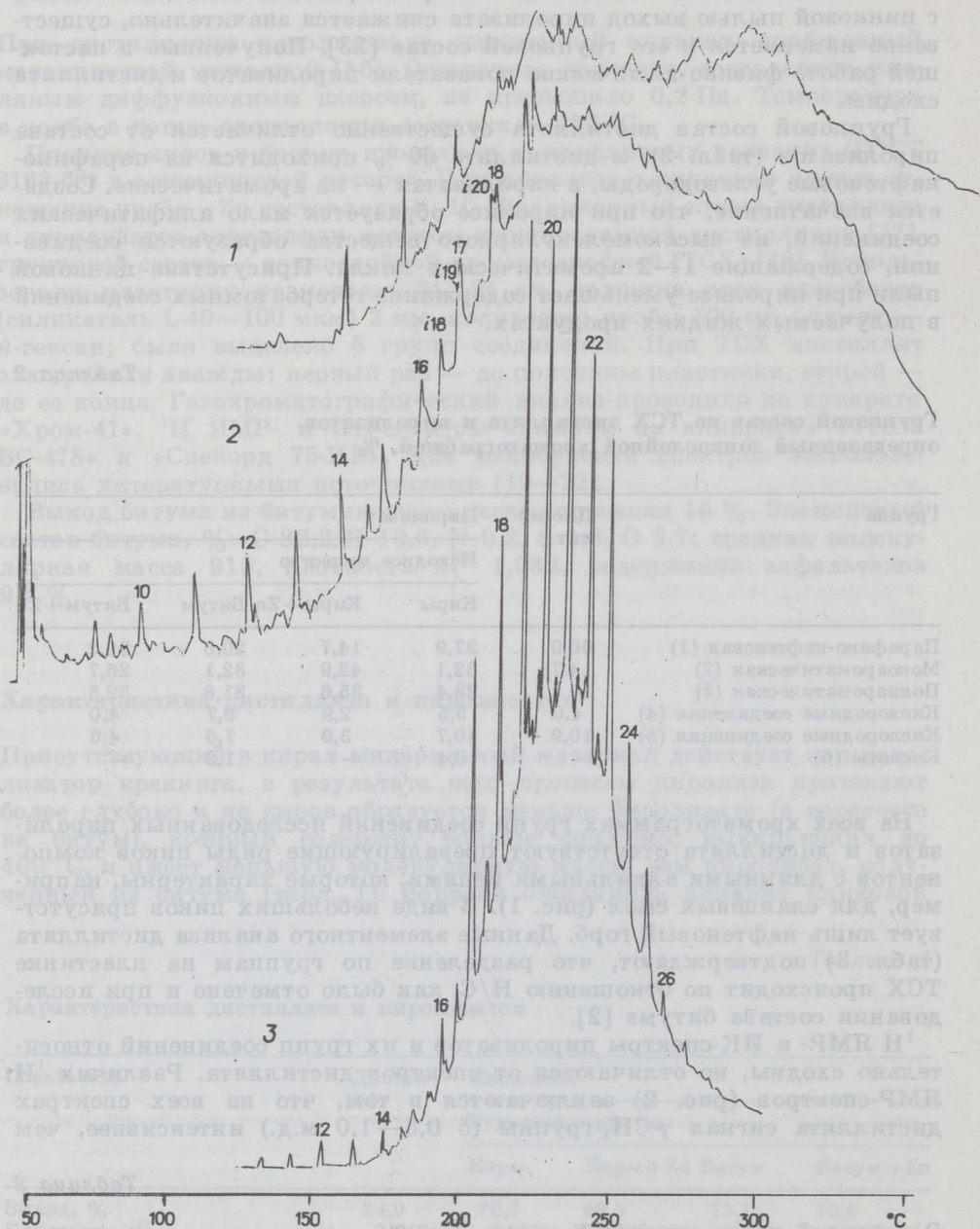


Рис. 1

Хроматограммы парафино-нафтеновой группы соединений продуктов переработки битума — дистиллята (1) и пиролизата (2), а также кукерситовой тяжелой смолы (3). Числа 10—26 указывают на число атомов углерода в молекуле *n*-алкана, *i*18—*i*20 — изопреновые углеводороды. Колонка: 3,6 м 5% Е 301 на хроматоне N AW HMDS (0,160—0,200 мм), подъем температуры колонки 4 К/мин

сигнал β - CH_2 - и CH_3 -группы (δ 1,0—1,6 м.д.), а на спектрах пиролизатов — наоборот. В суммарных пиролизатах в этих группах содержится 61,0—65,5% водорода, в дистилляте — 70,2 и в парафино-нафтеновых группах соединений — даже 76,2—79,7% (табл. 4). В

работе [2] доказано преобладание в исходном битуме конденсированных насыщенных циклических структур типа тритерпанов и стеранов. Сравнение спектров пиролизата со спектрами эталонных веществ (*цис*- и *транс*-1,4-диметилциклогексаны) показывает доминирование *цис*-положения конденсированных циклогексановых колец (интенсивный сигнал $\delta=1,35$ характерен для *цис*-1,4-диметилциклогексана). То, что боковые цепи в соединениях короткие, выясняется из сравнения ^1H ЯМР-спектров исследованных групп соединений со спектрами фракции алифатических углеводородов тяжелой генераторной смолы из кукурсита (рис. 2б, 7). В смоле кукурсита содержатся длинноцепочечные парафины, и в их спектрах ясно видно преобладание в длинных алкильных цепях CH_2 -группы (интенсивный сигнал $\delta 1,0-1,6$ м.д.). Во всех группах соединений приблизительно 10 % водорода находится в β -нафтенных группах рядом с ароматическим ядром ($\delta 1,6-1,9$ м.д.). Сигналы $\delta=1,9-2,3$ и $\delta=2,3-4,0$ м.д. относятся к группам $\alpha\text{-CH}_3$ и -CH_2 , расположенным рядом с ароматическим ядром. Их содержание в группах ароматических соединений составляет около 20 %, что указывает на наличие нафто-ароматических структур. Водород в ароматическом ядре ($\delta 6,0-8,3$ м.д.) относится главным образом к одно- и двухъядерным ароматическим соединениям и в гораздо меньшей степени — к трехъядерным. Водорода в алкеновых группах больше в пиролизатах, чем в дистилляте (это показывает и бромное число в табл. 1).

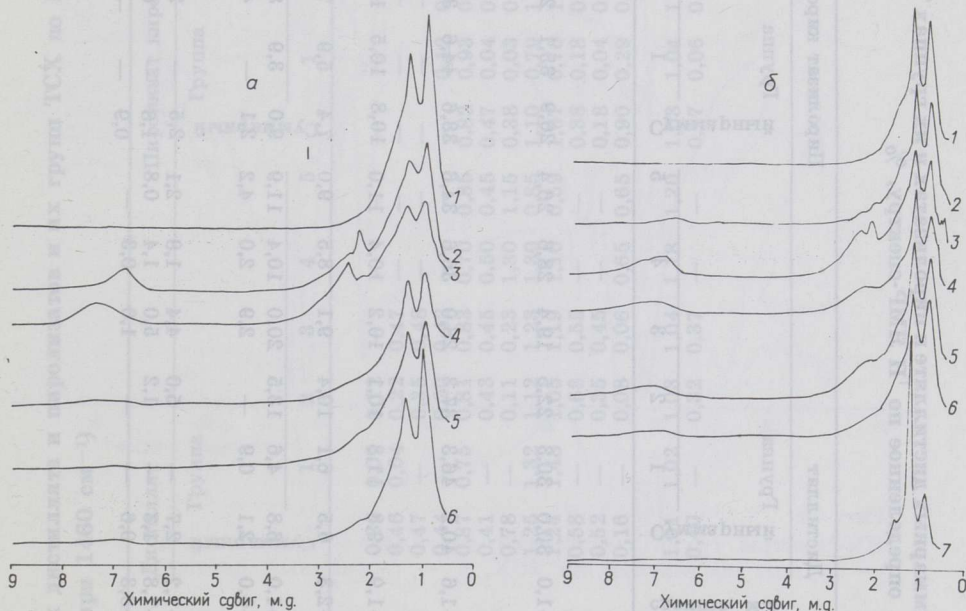


Рис. 2

^1H ЯМР-спектры групп соединений продуктов переработки битума: а — дистиллят битума: 1—5 — группы соединений по ТСХ, 6 — суммарный дистиллят; б — пиролизат битума: 1—5 — группы соединений по ТСХ, 6 — суммарный пиролизат, 7 — парафино-нафтенная группа соединений кукурситовой тяжелой генераторной смолы. Здесь и на рис. 3 номера 1—5 групп соединений те же, что в табл. 2.

Данные ИК-спектров (рис. 3; табл. 5) дополняют сказанное выше. В соединениях отсутствуют длинные алкильные цепи (отсутствует поглощение при частоте 720 см^{-1}). Доминируют CH_2 - (2930 см^{-1})

Распределение протонов в суммарных дистилляте и пиролизатах и их группах ТСХ по структурным элементам, определенное по ¹H ЯМР-спектру, %

Положение протона	Дистиллят					Пиролизат киров					Пиролизат битума								
	Группа					Группа					Группа								
	Суммарный	1	2	3	4	5	Суммарный	1	2	3	4	5	Суммарный	1	2	3	4	5	
Интервал химических сдвигов, м.д.																			
γ в концевых СН ₃ -группах рядом с ароматическим ядром и в алифатической цепи	0,5—1,0	30,0	30,3	22,5	19,4	28,6	26,4	26,9	35,1	27,5	17,7	25,8	24,2	26,1	29,3	26,6	18,4	22,4	22,8
β в СН ₂ -группах алифатической цепи, β в СН ₂ - и СН ₃ -группах рядом с ароматическим ядром	1,0—1,6	40,2	46,3	37,3	28,0	36,6	34,6	38,6	44,6	37,5	28,9	29,4	33,0	34,9	46,9	40,3	29,8	33,5	34,0
β в нафеновых группах рядом с ароматическим ядром	1,6—1,9	9,8	11,8	10,1	10,2	10,4	11,0	10,8	10,5	11,6	8,6	8,6	10,8	9,3	10,7	10,5	9,8	9,0	10,2
α в СН ₃ -группах рядом с ароматическим ядром	1,9—2,3	6,5	6,1	10,4	9,1	8,5	9,0	7,4	5,9	7,1	11,0	7,3	8,4	6,5	6,1	7,4	10,3	8,1	9,1
α в СН ₂ -группах рядом с ароматическим ядром	2,3—4,0	6,8	4,6	13,5	20,0	10,4	11,9	9,0	3,9	8,5	17,3	17,5	13,3	7,8	5,3	7,1	17,7	14,7	13,9
В алкеновых группах	4,0—6,0	2,1	0,9	—	2,9	2,0	4,2	2,1	—	4,0	3,7	4,7	1,8	10,3	1,7	3,0	2,0	3,0	1,8
В ароматических соседних:																			
одноядерных	6,0—7,2	2,7	—	5,0	4,4	1,8	2,1	2,5	—	2,9	7,6	3,7	4,0	2,7	—	3,5	5,9	3,9	3,4
двухядерных	7,2—7,8	1,3	—	1,2	5,0	1,4	0,8	1,8	—	0,9	4,2	2,0	3,0	1,7	—	1,1	4,6	3,7	3,3
трехядерных	7,8—8,3	0,6	—	—	1,0	0,3	—	0,9	—	—	1,0	1,0	1,5	0,7	—	0,5	1,5	1,7	1,5

Характеристика суммарных дистилята и пиролизатов и их групп ТСХ по ИК-спектрам (отношение к поглощению при 1460 см⁻¹)

Частота, см ⁻¹ , и соответствующие структуры	Дистилят					Пиролизат киров					Пиролизат битума				
	Группа					Группа					Группа				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
Д приведенные	0,32	0,07	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
720 —(CH ₂) _n —	0,46	0,04	0,12	—	—	—	—	0,10	0,15	0,07	—	—	0,20	0,21	—
745 } CH _{ap}	0,47	—	0,22	0,47	—	—	—	0,29	0,40	0,14	—	—	0,11	0,14	—
814 } CH _{ap}	0,44	—	0,35	0,48	—	—	—	0,39	0,35	0,21	—	—	0,02	0,07	—
880 } CH _{ap}	0,47	—	0,20	0,42	—	—	—	0,25	0,29	0,16	—	—	0,09	0,24	—
1380 CH ₂	0,87	0,75	0,81	0,83	0,70	—	0,12	0,75	0,83	0,77	—	—	0,88	0,93	0,11
1600 C=C _{ap}	0,41	—	0,43	0,45	0,50	—	0,82	0,35	0,53	0,61	—	—	0,70	0,06	0,89
1700 C=O	0,78	—	0,11	0,23	1,30	—	0,47	0,06	0,71	0,95	—	—	0,06	0,10	0,59
2930 CH ₂	1,25	1,32	1,12	1,23	1,30	—	0,38	0,04	1,03	1,13	—	—	0,84	1,97	0,72
2960 CH ₃	1,24	1,48	1,05	1,19	1,10	—	1,15	0,79	1,21	1,02	—	—	0,76	0,82	0,69
3020 CH ₃	0,58	—	0,68	0,55	—	—	0,59	1,21	1,02	1,11	—	—	0,82	1,86	0,14
3050 CH _{ap}	0,52	—	0,35	0,45	—	—	0,38	0,18	0,39	0,34	—	—	0,16	0,31	0,13
3400 OH	0,16	—	0,08	0,06	0,65	—	0,18	0,04	0,31	0,28	—	—	0,05	0,17	0,09
						0,90	0,29	0,09	0,03	0,43	1,21	0,19	0,66	0,09	0,32
Отношение D	1,01	1,02	1,03	1,04	1,20	1,03	1,04	1,02	1,01	1,11	1,10	1,04	1,06	1,04	1,04
2930/2960	0,40	—	0,32	0,37	—	0,17	0,06	0,04	0,30	0,10	—	0,06	0,09	0,18	—
3050/2930															

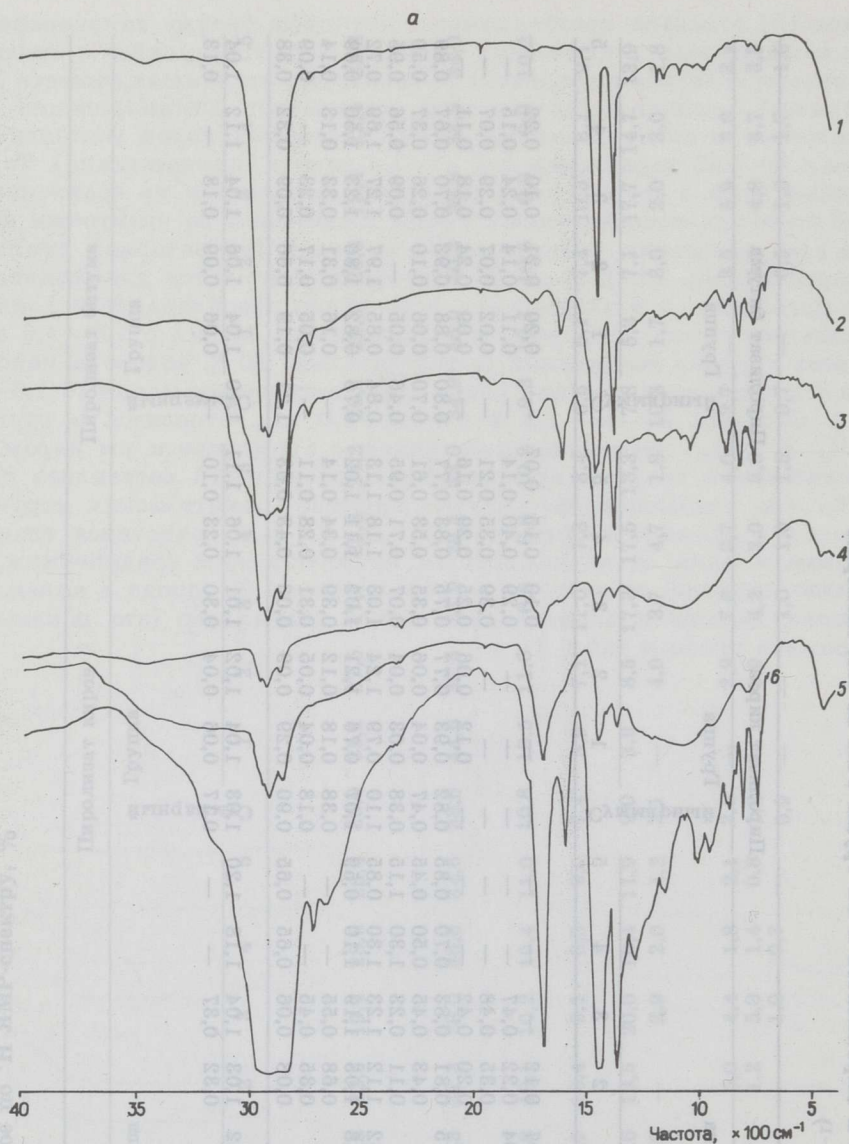


Рис. 3а

ИК-спектры групп соединений дистиллята битума киров: 1—5 — группы соединений по ТСХ, 6 — суммарный дистиллят

и CH_3 -группы (1380 и 2960 см^{-1}) во всех группах соединений и структуры $\text{C}=\text{C}_{\text{ар}}$ (1600 см^{-1}) и $\text{CH}_{\text{ар}}$ (3020 , $\approx 3050 \text{ см}^{-1}$ в группах ароматических соединений. Интенсивное поглощение CO - (1700 см^{-1}) и OH - (3400 см^{-1}) групп и широкая полоса поглощения в интервале $2500\text{—}3300 \text{ см}^{-1}$ в группах гетеросоединений доказывает присутствие кислот. Кислоты являются характерными соединениями как для дистиллята, так и для пиролизатов. Наличие в нефти нафтеновых кислот давно известно. Так как битум по сравнению с нефтью содержит много кислорода, присутствие значительного количества нафтеновых кислот не является неожиданностью.

При анализе сланцевых смол мы уже привыкли к тому, что при

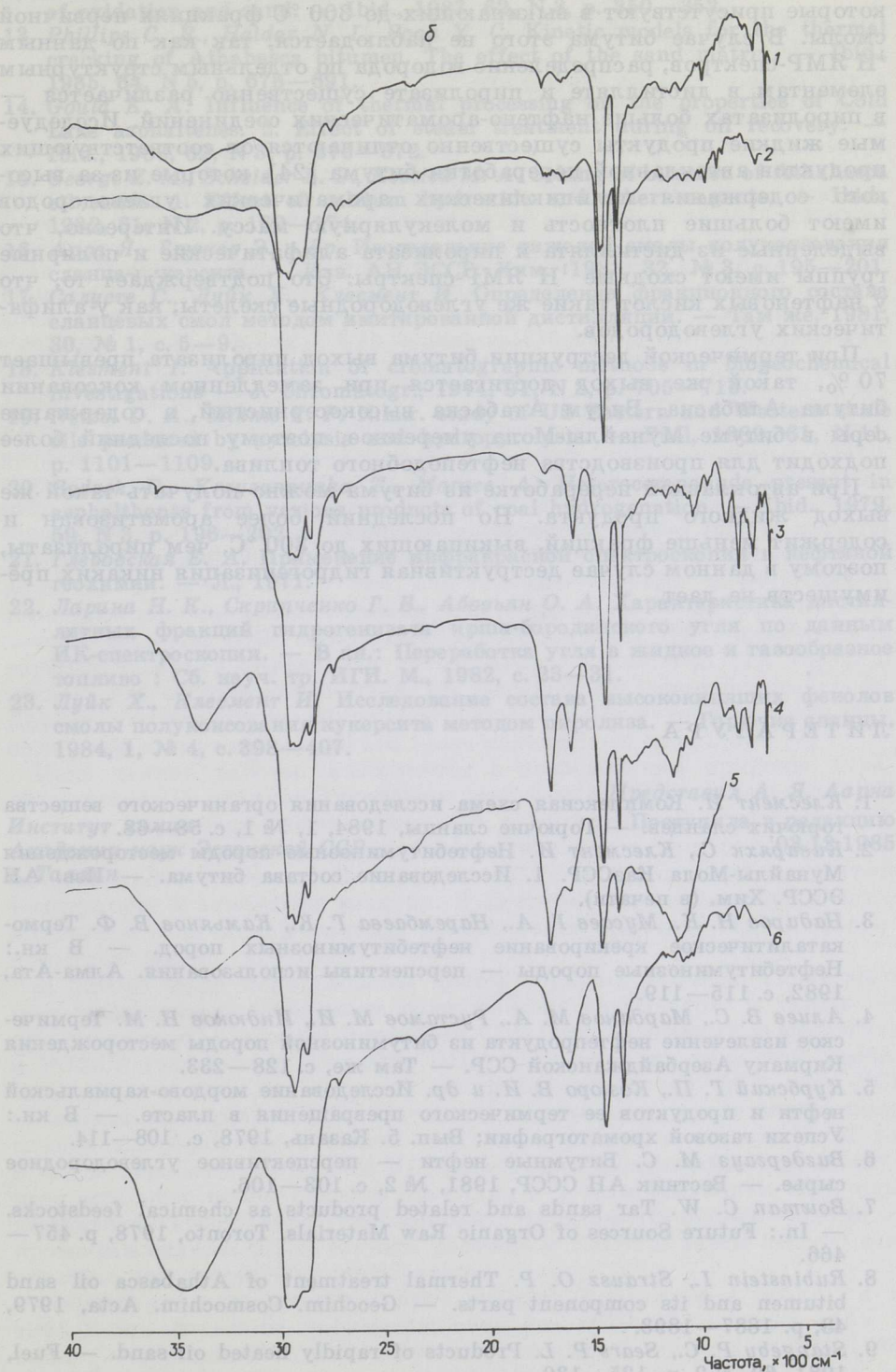


Рис. 3б

ИК-спектры групп соединений пиролизата киров: 1—5 — группы соединений по ТСХ, 6 — суммарный пиролизат

пиролизе тяжелых фракций смолы образуются те же соединения, которые присутствуют в выкипающих до 300 °С фракциях первичной смолы. В случае битума этого не наблюдается, так как по данным ¹H ЯМР-спектров, распределение водорода по отдельным структурным элементам в дистилляте и пиролизате существенно различается — в пиролизатах больше нафтенно-ароматических соединений. Исследуемые жидкие продукты существенно отличаются от соответствующих продуктов автоклавной переработки битума [24], которые из-за высокого содержания полициклических ароматических углеводородов имеют большие плотность и молекулярную массу. Интересно, что выделенные из дистиллята и пиролизата алифатические и полярные группы имеют сходные ¹H ЯМР-спектры. Это подтверждает то, что у нафтеновых кислот такие же углеводородные скелеты, как у алифатических углеводородов.

При термической деструкции битума выход пиролизата превышает 70 %, такой же выход достигается при замедленном коксовании битума Атабаска. Битум Атабаска высокосернистый, а содержание серы в битуме Мунайлы-Мола умеренное, поэтому последний более подходит для производства нефтеподобного топлива.

При автоклавной переработке из битума можно получать такой же выход жидкого продукта. Но последний более ароматизован и содержит меньше фракций, выкипающих до 300 °С, чем пиролизаты, поэтому в данном случае деструктивная гидрогенизация никаких преимуществ не дает.

ЛИТЕРАТУРА

1. Клесмент И. Комплексная схема исследования органического вещества горючих сланцев. — Горючие сланцы, 1984, 1, № 1, с. 58—68.
2. Кивиряж С., Клесмент И. Нефтебитуминозные породы месторождения Мунайлы-Мола КазССР. 1. Исследование состава битума. — Изв. АН ЭССР. Хим. (в печати).
3. Надиров Н. К., Мусаев Г. А., Нарембаева Г. К., Камьянов В. Ф. Термокаталитическое крекирование нефтебитуминозных пород. — В кн.: Нефтебитуминозные породы — перспективы использования. Алма-Ата, 1982, с. 115—119.
4. Алиев В. С., Марданов М. А., Рустамов М. И., Индюков Н. М. Термическое извлечение нефтепродукта из битуминозной породы месторождения Кирмаку Азербайджанской ССР. — Там же, с. 128—233.
5. Курбский Г. П., Козюро В. И. и др. Исследование мордово-кармальской нефти и продуктов ее термического превращения в пласте. — В кн.: Успехи газовой хроматографии; Вып. 5. Казань, 1978, с. 108—114.
6. Вигдергауз М. С. Битумные нефти — перспективное углеводородное сырье. — Вестник АН СССР, 1981, № 2, с. 103—106.
7. Bowman C. W. Tar sands and related products as chemical feedstocks. — In.: Future Sources of Organic Raw Materials. Toronto, 1978, p. 457—466.
8. Rubinstein I., Strausz O. P. Thermal treatment of Athabasca oil sand bitumen and its component parts. — Geochim. Cosmochim. Acta, 1979, 43, p. 1887—1893.
9. Stangeby P. C., Sears P. L. Products of rapidly heated oil sand. — Fuel, 1981, 60, N 2, p. 125—130.
10. Ritchie R. G. S., Roche R. S., Steedman W. Non-isothermal programmed pyrolysis studies of oil sand bitumens and bitumen fractions. 1. Athabasca asphaltene. — Ibid., 1985, 63, N 3, p. 391—399.
11. Phillips C. R., Luymes R., Halahel T. M. Enthalpies of pyrolysis and oxidation of Athabasca oil sands. — Ibid., 1982, 61, N 7, p. 639—646.

12. *Ram Babu D., Cormack D. E.* Coking of Athabasca bitumen. The effect of oxidation and sand. — *Ibid.*, 1983, **62**, N 3, p. 350—352.
13. *Phillips C. R., Haidar N. I., Poon Y. C.* Kinetic models for the thermal cracking of Athabasca bitumen. The effect of the sand matrix. — *Ibid.*, 1985, **64**, N 5, p. 678—691.
14. *Gould K. A.* Influence of thermal processing on the properties of Cold Lake asphaltenes. 2. Effect of steam treatment during oil recovery. — *Ibid.*, 1983, **62**, N 3, p. 370—372.
15. *George Z. M., Scheider L. G., Kessick M. A.* Coking of bitumen of Athabasca oil sands. 1. Effect of calcium hydroxide and other reagents. — *Ibid.*, 1982, **61**, N 2, p. 169—174.
16. *Аро Я., Гронер Э. и др.* Исследование тяжелой смолы полукоксования сланца-кукерита. — *Изв. АН ЭССР. Хим.*, 1983, **32**, № 3, с. 195—201.
17. *Салусте С., Луйк Х., Клесмент И.* Определение фракционного состава сланцевых смол методом имитированной дистилляции. — Там же, 1981, **30**, № 1, с. 5—9.
18. *Klesment I.* Application of chromatographic methods in biogeochemical investigations — *J. Chromatogr.*, 1974, **91**, N 2, p. 705—713.
19. *Netzel D. A., Miknis F. P.* N.m.r. study of US Eastern and Western shale oils produced by pyrolysis and hydrolyrolysis. — *Fuel*, 1982, **61**, N 11, p. 1101—1109.
20. *Bodzek D., Krzyzanowska T., Marzec A.* Heterocompounds present in asphaltenes from various products of coal hydrogenation. — *Ibid.*, 1979, **59**, N 3, p. 196—202.
21. *Глебовская Е. А.* Применение инфракрасной спектроскопии в нефтяной геохимии. — *Л.*, 1971.
22. *Ларина Н. К., Скрипченко Г. Б., Абовьян О. А.* Характеристика дистиллятных фракций гидрогенизата ирша-бородинского угля по данным ИК-спектроскопии. — В кн.: Переработка угля в жидкое и газообразное топливо : Сб. науч. тр./ИГИ. М., 1982, с. 23—31.
23. *Луйк Х., Клесмент И.* Исследование состава высококипящих фенолов смолы полукоксования кукерита методом пиролиза. — *Горючие сланцы*, 1984, **1**, № 4, с. 398—407.

Представил А. Я. Аарна

Институт химии

Поступила в редакцию

Академии наук Эстонской ССР

03.12.1985

г. Таллин

Цель данной работы заключается в исследовании природы парамагнетизма ОБ сланцев Туровского месторождения с различным содержанием карбонатов, а также — для сравнения — сланцы Эстонской ССР (диквариевый и кукерит) и РСФСР (чаганский). Спектры ЭПР получали для исходной пробы горючего сланца, для остатка его после обработки 10 %-ной HCl (деминерализованный) и для остатка, полученного после экстракции сланца хлороформом и смесью этилового спирта и бензола 1 : 2 до и после обработки 10 %-ной HCl (дебитуминированный). В ряде случаев исходные пробы сланцев окисляли 5 %-ным раствором H₂O₂ при комнатной температуре (окисленный). Образцы Na-формы получали промывая сланцы 0,1 н. водным раствором NaOH и затем высушивая образцы при комнатной температуре.

Характеристика исходных проб сланцев приведена в табл. 1, а в табл. 2 представлены параметры спектров ЭПР. Из данных табл. 2 видно, что сланцы характеризуются сложными спектрами ЭПР. Во всех исследованных образцах регистрируются два типа сигналов: узкий, с шириной линии $\Delta H < 10$ Гс и g -фактором $2,0040 \pm 0,0003$, обусловленный ОБ, и широкий ($\Delta H \sim 500-1000$ Гс, $g \sim 2$), характерный для комплексно-связанного неокисляемого трехвалентного железа [3]. В большинстве образцов регистрируется сравнительно сла-

OIL SANDS FROM THE MUNAILY-MOLA DEPOSIT OF KAZAKHSTAN

3. THE COMPOSITION OF DISTILLATE AND THERMAL DECOMPOSITION PRODUCTS

Pyrolysates of oil sands and the bitumen extracted from the latter as well as the distillate of bitumen were analyzed by using thin-layer and gas chromatography, NMR and IR spectroscopy. Pyrolysis was performed according to GOST 3168-66 and in the presence of zinc powder. The mineral matter contained in oil sands has a catalytic effect upon cracking that contributes to faster pyrolysis. The yield of pyrolysate from oil sands is lower than from bitumen (70.7 and 75.1 %, respectively). Moreover, its content of high boiling (up to 400 °C) fractions is higher and molecular weight lower, being correspondingly 52.1 % and 377 as against 44.3 % and 434 of the pyrolysate of bitumen. The effect of zinc powder is insignificant: the pyrolysate yield from oil sands is 68.5 % and from bitumen 70.5 %. The distillate yield amounted to 24.9 % of bitumen.

The group composition of distillate differs from that of pyrolysates. In the former, paraffin-naphtenic hydrocarbons are responsible for approx. 60 %, in pyrolysates — aromatic hydrocarbons. By pyrolysis, the aliphatic compounds yield is low, while compounds with 1—2 aromatic cycles are formed. The presence of zinc powder at pyrolysis decreases the heteroatomic compounds content in pyrolysates. The sulfur content in bitumen is low — 1.3 %, thus it may be useful for producing oil fuel.

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

1. Салусте С. Я., Клеммент И. Р., Луйк Х. Е. Мушлы-Мола КазССР. 1. Исследования состава битума. — Изв. АН ЭССР. Хим. (в печати).

2. Набиров Н. К., Мусеев Г. А., Наркызов Г. Б., Бурабаев В. Ф. Термическая каталитическая крекировка нефтяных битумов. — В кн.: Нефтяные битумы — перспективный сырьевой источник. Алма-Ата, 1982, с. 115—119.

3. Адиев В. С., Марсанов М. А., Рустамов М. И., Байбаева З. М. Термическое выделение нефтепродуктов из битуминозных пород мусорной свалки Нарикку Азербайджанской ССР. — Там же, с. 125—133.

4. Курбский Г. П., Козлов В. И. и др. Исследования пород-карбонатной нефти и продуктов ее термического превращения в газы. — В кн.: Успехи газовой хроматографии; Вып. 5. Казань, 1978, с. 105—114.

5. Вилдерганс М. С. Битуминные нефти — перспективные углеводородные сырье. — Вестник АН СССР, 1981, № 2, с. 103—108.

6. Bowman C. W. Tar sands and related products as chemical feedstocks. — In: Future Sources of Organic Raw Materials, Toronto, 1978, p. 457—466.

7. Rabinstein I., Strauss O. P. Thermal treatment of Athabasca oil sand bitumen and its component parts. — Geochim. Cosmochim. Acta, 1979, 43, p. 1897—1899.

8. Stangeby P. C., Sears P. L. Products of rapidly heated oil sand. — Fuel, 1981, 60, N 2, p. 125—130.

9. Ritchie R. G. S., Roche R. S., Steedman W. Non-thermal programmed pyrolysis studies of oil sand bitumens and bitumen fractions. I. Athabasca asphaltene. — Ibid., 1985, 63, N 2, p. 891—898.

10. Phillips C. R., Laynes R., Hatalak J. M. Enthalpies of pyrolysis and oxidation of Athabasca oil sands. — Ibid., 1982, 61, N 7, p. 897—898.