

Р. Э. ВЕСКИ, В. А. ПАЛУ, С. М. СИДОРОВА,  
Х. А. ТААЛЬ, Л. Я. ПУБУЛЬ

## ИССЛЕДОВАНИЕ ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ ДЖАМСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ УЗБЕКСКОЙ ССР

### 4. ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ

Горючие сланцы (ГС) Джамского месторождения Узбекской ССР приурочены к сузакской свите нижнего эоцена. Сланцы сузакской свиты относительно хорошо исследованы термическими методами (подробнее об этом см., напр., в обзоре статьи [1]), работы же по их окислительной деструкции пока немногочисленны [1, 2]. Публикуемое сообщение относится к циклу комплексного исследования джамских ГС [3—5] и посвящено изучению структуры керогена этих ГС методом окислительной деструкции.

По данным Зарафшанской геолого-поисковой экспедиции «Самаркандгеология», эти ГС характеризуются следующими показателями, %: выход золы 55,2—74,4 (средний 63,8), сернистость 2,65—5,00 (средняя 4,5, в том числе  $S_s^d$  2,0,  $S_o^d$  2,3 и  $S_{SO_2}^d$  0,2), выход смолы полукоксования 10,7 при влажности 4,3. Исследуемая нами проба была отобрана этой экспедицией в центральной части Джамского участка с глубины 200 м. Более подробная характеристика минеральной и органической части пробы приведена в предыдущих сообщениях [3—5].

### Общая характеристика сланца

Исходный и дебитумоидированный (освобожденный от карбонатов и битумоидов А и С) образцы сланца были подвергнуты термогравиметрическому анализу на венгерском дериватографе ОД-102, Q-1000 в потоке воздуха, согласно описанной ранее методике [1]. Полученные

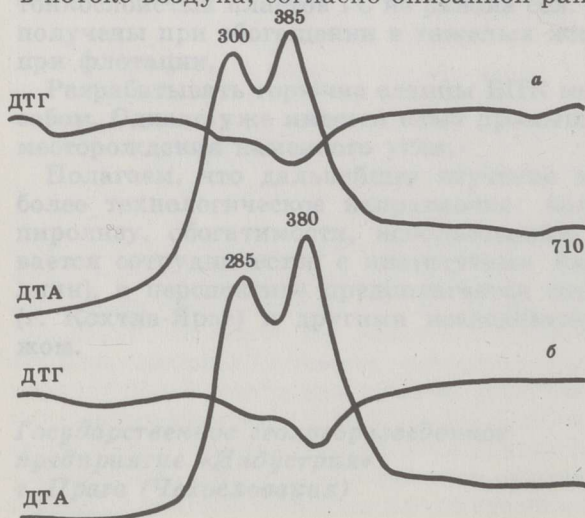


Рис. 1  
Кривые ДТГ и ДТА  
исходного (а) и  
дебитумоидированного (б)  
образцов джамских ГС

кривые ДТА (рис. 1) сходны с соответствующими кривыми для пробы № 155 сузакских ГС [1] в том плане, что удаление из пробы карбонатов и битумоидов мало изменяет их морфологию. Сходны и потери органической массы во время первого экзотермического периода термоокислительной деструкции, которые для джамских ГС составляют 35 и 33 %, а для пробы № 155 — 36 и 33 %.

Согласно данным термогравиметрического анализа, исходный образец джамских ГС имеет, %:  $(\text{CO}_2)_M^d$  3,1 и условную органическую массу (УОМ) 30,0, тогда как в дебитумоидированном образце УОМ составляет 32,7 %, что несколько ниже значения 36,5 %, полученного при обычном расчете УОМ  $(100 - A^d)$ . Выход гуминовых кислот на УОМ этих ГС составляет всего 0,2 %.

### Окислительная деструкция перманганатом калия

Окислительную деструкцию дебитумоидированного образца джамских ГС (керогена)  $\text{KMnO}_4$  в щелочной среде проводили при 95 и 20—25 °С исчерпывающе и при 60 °С в течение 1 ч. Условия окисления и разделения полученных продуктов, а также их анализа приведены ранее [1, 6]. Расход окислителя при 95 и 20—25 °С был соответственно 12,5 и 7,8 г на 1 г УОМ сланца.

Выход бензолкарбоновых кислот (БКК) при 95 °С составил 1,5 % на УОМ сланца (табл. 1). Среди образовавшихся кислот в наибольших количествах представлена 1,2,3,4-БКК — почти четверть всех идентифицированных кислот; много 1,2,3,4,5- и 1,2,4-БКК (рис. 2). При комнатной температуре выход БКК ниже — 1,1 % (табл. 1), и они содержат значительно меньше бензолпентакарбоновой и меллитовой кислот (рис. 2), по сравнению с БКК, полученными при 95 °С.

Таблица 1

Выход органических кислот при перманганатном и азотнокислотном окислении джамских ГС, % на УОМ (сокращения см. в тексте)

Условия окисления	Навеска МКК на УОМ сланца, г	МКК	ДКК	МКК + ДКК	БКК	$\frac{\text{ДКК}}{\text{МКК}}$	$\frac{(\text{ДКК} + \text{МКК})}{\text{БКК}}$
$\text{KMnO}_4$ , 95 °С	—	—	Следы	Следы	1,5	—	—
	20—25 °С	2,8	0,3	2,7	3,0	1,1	8,8
	60 °С, 1 ч	0,7	0,3	1,8	2,1	0,8	6,7
$\text{HNO}_3$ , 20—25 °С,	0,5 мес	2,8	0,4	2,6	3,0	—	6,5
	1 мес	2,8	0,3	2,9	3,2	—	9,7
	2 мес	2,8	0,3	2,9	3,2	—	9,7
	3 мес	2,8	0,4	3,4	3,8	—	8,5

Помимо БКК были получены алифатические дикарбоновые кислоты (ДКК) — 3,1 % на УОМ сланца (табл. 1). Они представлены преимущественно низшими членами гомологического ряда ( $\text{C}_4$ ,  $\text{C}_5$  и др., рис. 3а), и их распределение напоминает распределение этих же кислот, полученное при озонировании уртабулакских ГС сузакской свиты [2].

Выход алифатических монокрбоновых кислот (МКК) при комнатной температуре составил 0,3 % на УОМ сланца. Среди идентифицированных кислот превалирует кислота  $\text{C}_{16}$  (рис. 3б). Столь же небольшой выход МКК получен в условиях окисления  $\text{KMnO}_4$  при 60 °С в течение 1 ч (табл. 1); выход в тех условиях ДКК и БКК оказался 2,1 и 0,8 % на УОМ сланца соответственно. О том, что окисление в течение

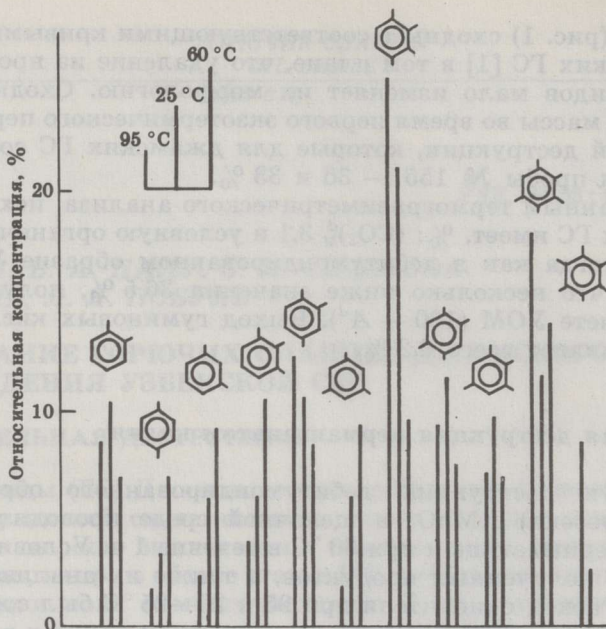


Рис. 2  
Компонентный состав бензолкарбоновых кислот перманганатного окисления джамских ГС при различных температурах

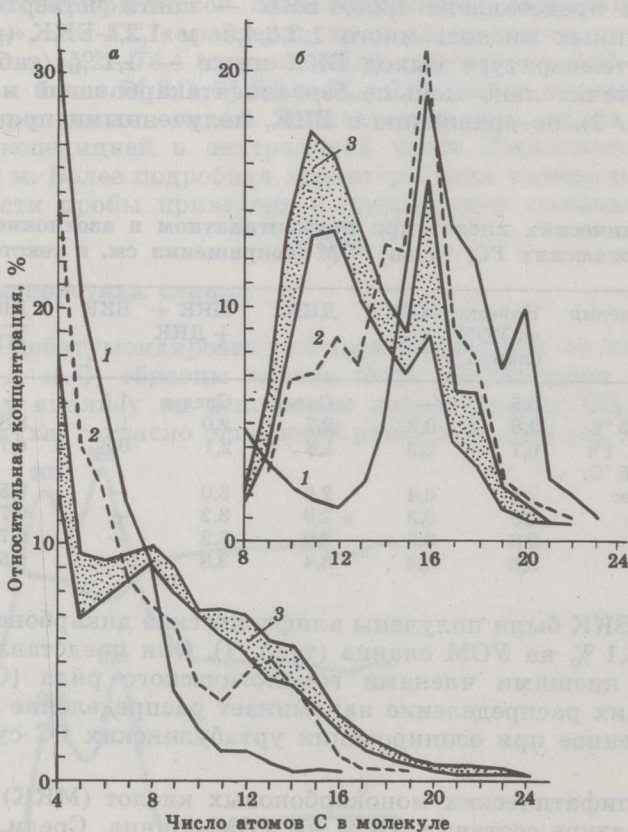


Рис. 3  
Распределение по длине цепи алифатических ди- (а) и монокарбоновых (б) кислот исчерпывающего перманганатного окисления при 20—25 (1) и 60 °С (2) и азотнокислотного окисления при 20—25 °С в течение 0,5—3 мес (3)

часа при 60 °С протекало в более мягких условиях, чем исчерпывающее окисление при комнатной температуре, свидетельствует, кроме низких выходов кислот, и состав полученных МКК и ДКК, среди которых несколько больше длинноцепочечных кислот (рис. 3), а также более однообразное распределение БКК (рис. 2).

### Окислительная деструкция азотной кислотой

Дебитумоидированный образец джамских ГС окисляли при комнатной температуре 70 %-ной  $\text{HNO}_3$  (10 мл кислоты на 1 г УОМ) в течение 0,5, 1, 2 и 3 мес по описанной ранее методике [6]. Из-за большого содержания в сланце минеральных веществ экстракцию проводили не в делительной воронке, а в колбе.

В выбранных условиях азотнокислотной окислительной деструкции выход МКК (0,3—0,4 % на УОМ сланца) с увеличением продолжительности опыта практически не меняется, а выход ДКК (2,6—3,4 %) несколько увеличивается (табл. 1). БКК при мягком окислении  $\text{HNO}_3$  практически не образуются. Распределение МКК и ДКК по длине цепи мало зависит от продолжительности опыта (заштрихованный участок на рис. 3а, б).

### Обсуждение результатов

Установлено, что при окислительной деструкции джамских ГС выход алифатических кислот низкий, равно как и выход ароматических кислот. Может показаться, что продукты окислительной деструкции дают мало информации о структуре керогена джамских и других сернистых ГС. Однако низкий выход алифатических кислот — это тоже информация о структуре керогена, свидетельствующая о существенных различиях керогена сернистых и малосернистых ГС.

Из предыдущих сообщений по джамским ГС следует, что выход смолы полукоксования составляет 27,5—28,0 % на УОМ сланца, в том числе выход неароматических углеводородов (парафины и олефины) — 5,0—5,2 % [5]. Выходы смолы и неароматических соединений при каталитическом гидрировании и ожигении выше — соответственно 43,0 и 7,7 % [4] и 43,8 и 7,0 % [3], а при ожигении в присутствии  $\text{HCOONa}$  даже 51,4 и 13,4 % [3]. Этот последний выход значительно превышает выход алифатических МКК и ДКК, полученных при окислительной деструкции — 2,1—3,8 % (табл. 1).

Необходимо добавить, что цепи полученных *n*-алканов [3, 4] также значительно длиннее цепей МКК и ДКК. Однако следует обратить внимание и на то, что выход неароматических соединений полукоксования тоже значительно ниже их выхода при ожигении. Поэтому возникает общий вопрос, почему выходы алифатических кислот окисления, а также парафинов и олефинов смолы полукоксования значительно меньше, чем выход парафинов смолы ожигения. Раньше такой вопрос не поднимался, хотя факт значительного увеличения выхода смолы при конверсии был установлен раньше, возможно что впервые после исследований диктионемовых ГС. Так, при выходах смолы полукоксования этих сланцев Тоолсеского и Маардуского месторождений 9,1 и 13,5 % на УОМ сланца соответственно, выходы смолы при конверсии 5 %-ным раствором  $\text{NaOH}$  достигали уже 47,4 и 49,1 % [7]. Согласно расчету, суммарный выход парафинов и олефинов смолы полукоксования из тоолсеского и маардуского сланцев составляет 0,9 и 1,1 % на УОМ, а парафинов при конверсии (олефины не образуются) — 6,1 и 4,9 % соответственно. При окислительной деструк-

ции из этих сланцев также образуется мало алифатических кислот [8].

Ранее, при исследовании керогена кукурсита, было выявлено, что кривые распределения алифатических кислот продуктов окислительной деструкции, с одной стороны, и парафинов и олефинов смолы полукоксования и конверсии водным формиатом натрия — с другой, сходны, что повышает достоверность данных, полученных каждым из этих методов, и выводов на их основе [9]. В случае же джамских ГС мы этого сходства в распределении между продуктами окислительной (рис. 3) и термической деструкции [3, 4] не наблюдаем. Одной из причин такого несовпадения можно считать улетучивание низкомолекулярных парафинов и олефинов при хранении полученной смолы и разделении ее на фракции.

Однако различиями в летучести низших членов гомологических рядов парафинов, олефинов и метиловых эфиров кислот не объясняется то, почему при различных вариантах термической деструкции джамских ГС образуются парафины почти одинакового компонентного состава, но с очень сильно различающимися выходами [3, 4].

Итак, кероген джамских ГС содержит структурные фрагменты, которые переходят в смолу в определенных восстановительных условиях деструкции. Проведем небольшой расчет. Так как при полукоксовании джамских ГС в смолу перешло (на УОМ) 5,2 % парафинов и

Таблица 2

**Отношение (M) выхода неароматических компонентов из смолы ожигения, конверсии и гидрогенизации к выходу их из смолы полукоксования**

Метод термической деструкции	Выход смолы на УОМ сланца	Выход неароматических компонентов			M
		на смолу			
		Литературные данные	Источник	Расчетные данные	
Джамские ГС					
Полукоксование	27,5—28	18—19	[5]	5,0—5,2 [5]	
Ожигение в системе HCOONa—H <sub>2</sub> O	51,4	26	[3]	13,4	2,6
Тоолесские диктионемовые ГС					
Полукоксование	9	10	[7]	0,9	
Конверсия 5 %-ным раствором NaOH	47	13	„	6,1	6,8
Сузакские ГС (проба № 155)					
Полукоксование	22	19	[10]	4,2	
Каталитическая гидрогенизация	60	17	[11]	10,2	2,4
Менилитовые (горючие) сланцы					
Полукоксование	10	23	[12]	2,3	
Гидрогенизация	54	23	[13]	12,4	5,4
Чаянские ГС					
Полукоксование	43	6	[14]	2,6	
Гидрогенизация	74	14	„	10,4	4,0
Кукурсит					
Полукоксование	65,1	21	[15]	13,7	
Гидрогенизация (320—420 °С)	36—44	12—24	„	4,3—12,3	До 0,9
Каталитическая гидрогенизация, конверсия	44—64	14)24	[7]	8,8—12,7	До 0,9
Конверсия (в 6 различных условиях)	53—66	11—26	[16]	5,7—15,0	До 1,1
Термическое растворение	85	8	[17]	6,8	0,5

олефинов, а при ожигении 13,4 % парафинов, то разница составляет 8,2 (13,4—5,2) %. Это дополнительное количество алифатических прямоцепочечных соединений образовалось из структурных единиц, которые при полукоксовании переходят или в кокс, или в другие группы соединений, кроме парафинов и олефинов, а при окислительной деструкции — в низкомолекулярные летучие кислоты или в воду и двуокись углерода, судя по низкому выходу хроматографируемых кислот.

Из данных табл. 2 следует, что выход смолы ожигения, конверсии и гидрогенизации многих сернистых ГС значительно выше выхода смолы полукоксования. Наши расчеты показывают, что при этом выше и выход парафинов смолы ожигения, конверсии и гидрогенизации по сравнению с суммарным выходом парафинов и олефинов смолы полукоксования — в 2,4 (сузакские)—6,8 (диктионемовые) раз. Для кукерсита — малосернистого сланца — этот выход больше только в 1,1 раза.

Подведем итоги. Напрашивается вывод о наличии в керогене сернистых ГС как минимум двух различных типов структурных единиц, ответственных за образование парафинов и олефинов. Первый тип структурных единиц характерен и для керогена несернистых ГС, механизм образования из которых парафинов и олефинов при полукоксовании подробно обсужден в литературе (см., напр., [16]). Второй тип структурных единиц сернистых ГС представляет собой «депонированные» единицы «спецфонда» керогена, «депонирование» которых является, по всей вероятности, процессом, противоположным восстановлению.

Можно предположить, что при диагенезе в условиях интенсивной сульфатредукции большая часть структурных единиц, способных давать алифатические кислоты, парафины и олефины, частично окислялась с внедрением кислорода и серы и/или отщеплением водорода и теряла эту способность. Наличие таких преобразованных, а также изначально полиненасыщенных структурных фрагментов объясняло бы низкий выход алифатических кислот, полученных при окислительной деструкции, а также парафинов и олефинов, полученных при полукоксовании, по сравнению с выходом парафинов, полученных при ожигении, конверсии и гидрогенизации джамских и других сернистых ГС.

## Выводы

1. В керогене сернистых ГС имеется два типа структурных единиц, из которых первые ответственны за образование алифатических кислот при окислительной деструкции и парафинов и олефинов при термической деструкции, а вторые — только за образование парафинов при ожигении, конверсии и гидрогенизации. Структурные единицы второго типа можно условно назвать «депонированными».
2. Предположительно, «депонированные» структурные единицы при окислительной деструкции разлагаются до легколетучих продуктов, вплоть до воды и двуокиси углерода, а при полукоксовании переходят в состав кокса, газа или различные компоненты смолы, кроме парафинов и олефинов.
3. Образование парафинов из «депонированных» структурных единиц связано с восстановлением этих единиц, а их «депонирование», по всей вероятности, связано в основном с диагенетическим окислением и осернением алифатических структурных фрагментов исходного керогена в ходе сульфатредукции — процесса, интенсивно протекающего при образовании сернистых ГС, в том числе и исследуемых нами джамских.

4. Выход бензолкарбоновых кислот (до 1,5 % на УОМ) при окислительной деструкции джамских ГС низкий, причем среди них 1,3-, 1,4- и 1,3,5-бензолкарбоновые кислоты (всего 7 % от ВКК) не могли образоваться из конденсированных ароматических структурных единиц.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Вески Р. Э., Тааль Х. А., Сидорова С. М., Побуль Л. Я.* Исследование сузакских горючих сланцев Узбекистана. 1. Термоокислительная и окислительная деструкция // Горючие сланцы. 1987. Т. 4, № 3. С. 216—228.
2. *Егорьков А. Н., Новак Я., Чапек А.* Озонирование сланца месторождения Уртабулак // Химия тв. топлива. 1985. № 1. С. 108—111.
3. *Луйк Х. Э., Клесмент И. Р.* Исследование горючих сланцев Джамского месторождения Узбекской ССР. 1. Ожижение в присутствии химически активных веществ // Горючие сланцы. 1989. Т. 6, № 1. С. 51—63.
4. *Винк Н. П., Наппа Л. А., Клесмент И. Р.* То же. 2. Термическая деструкция в автоклаве // Там же. № 2. С. 173—181.
5. *Уров К. Э., Сумберг А. И., Гринчак М. Б.* То же. 3. Термолиз при атмосферном давлении // Там же. № 1. С. 44—50.
6. *Вески Р. Э., Побуль Л. Я., Сидорова С. М., Тааль Х. А.* Исследование горючих сланцев Сысольского месторождения Коми АССР. 7. Окислительная и термоокислительная деструкция органического вещества сланца // Там же. 1986. Т. 3, № 3. С. 293—300.
7. *Клесмент И. Р., Наппа Л. А., Уров К. Э.* Низкотемпературная гидрогенизация и конверсия горючих сланцев как методы исследования их структуры и получения жидких продуктов // Химия тв. топлива. 1980. № 6. С. 108—115.
8. *Вески Р., Филимонова Н., Бондарь Е. и др.* Исследование органического вещества диктионемового сланца окислением азотной кислотой // Изв. АН ЭССР. Хим. 1979. Т. 28, № 1. С. 32—39.
9. *Бондарь Е., Вески Р.* Исследование продуктов ступенчатого азотнокислотного окисления керогена кукурсита. 3. Алифатические моно- и дикарбоновые кислоты // Там же. 1981. Т. 30, № 3. С. 172—179.
10. *Сумберг А. И., Уров К. Э., Гринчак М. Б.* Термическое разложение сузакских нижнеэоценовых горючих сланцев Узбекистана // Горючие сланцы. 1987. Т. 4, № 4. С. 394—403.
11. *Наппа Л., Клесмент И., Винк Н.* Исследование сузакских горючих сланцев Узбекистана методами гидрогенизации и конверсии // Изв. АН ЭССР. Хим. 1988. Т. 37, № 3. С. 157—164.
12. *Салусти С., Клесмент И.* Исследование состава и генезиса карпатских менилитовых сланцев. 2. Состав смолы полукоксования // Там же. 1982. Т. 31, № 4. С. 277—281.
13. *Наппа Л., Клесмент И., Винк Н.* Гидрогенизация и конверсия горючего сланца Чаганского месторождения // Там же. 1984. Т. 33, № 2. С. 87—94.
14. *Наппа Л., Клесмент И., Винк Н.* Исследование состава и генезиса карпатских менилитовых сланцев. 3. Гидрогенизация и конверсия // Там же. 1982. Т. 31, № 4. С. 292—295.
15. *Клесмент И., Наппа Л., Винк Н.* Результаты низкотемпературной деструктивной гидрогенизации концентрата керогена эстонского горючего сланца кукурсита // Химия тв. топлива. 1979. № 5. С. 33—39.
16. *Klesment I., Napra L.* Investigation of the structure of Estonian oil shale kuakersite by conversion in aqueous suspension // Fuel. 1980. V. 59, N 2. P. 117—122.
17. *Наппа Л., Клесмент И., Винк Н., Кайлас К.* Низкотемпературное разложение органического вещества горючих сланцев в присутствии растворителей. 1. Кукурситовые сланцы // Изв. АН ЭССР. Хим. 1982. Т. 31, № 1. С. 17—24.

Представил А. Я. Аарна

Поступила в редакцию

11.01.89

## INVESTIGATION OF THE DZHAMI OIL SHALE OF UZBEKISTAN

### 4. OXIDATIVE DESTRUCTION

Under mild oxidative destruction conditions (oxidation of  $\text{KMnO}_4$  in alkali medium at room temperature and at  $95^\circ\text{C}$  (exhaustive), at  $60^\circ\text{C}$  for 1 h, and in 70%  $\text{HNO}_3$  for 0.5—3 months) max. 3.8% of aliphatic mono- and dicarboxylic acids on organic matter of shale were formed (Table 1, Fig. 2). The exhaustive oxidation of  $\text{KMnO}_4$  at  $95^\circ\text{C}$  showed the organic matter of oil shale to contain destruction-resistant aromatic structures, yielding benzenecarboxylic acids (1.5%, see also Table 1, Fig. 2).

The low yields of aliphatic acids obtained by oxidative destruction of Dzhami oil shale are characteristic of many other sulfur-rich oil shales [1, 2, 6, 11]. The semicoking oil yields from these shales, as a rule, is also low, as is that of paraffins and olefins of semicoking oils, especially when compared with the high yield of oil and paraffins obtained by hydrogenation, liquefaction and conversion in autoclave (Table 2).

Comparative analysis of the results obtained by oxidative destruction, semicoking and other methods of destructive decomposition of sulfur-rich oil shales in autoclave allows a conclusion to be made about the presence of some kinds of "reserve" or "deposited" structures in kerogens of these oil shales, giving an additional essential portion of paraffins to semicoking paraffins and olefins. These "reserved" structures are considered to have arisen from some structural units of kerogen during intensive diagenetic sulfate reduction, accompanied by the oxidation of oil shale organic matter and especially, the above-mentioned fragments. Due to the presence of oxygen, sulfur and the double bonds, the "reserved" fragments can be converted into paraffins only after reduction with the added hydrogen. The oxidative destruction of such "reserved" structures leads to low molecular weight volatile products, but semicoking to semicoke in the first place and to low molecular weight volatile products as well. This explains why different ways of destruction of sulfur-rich oil shales afford different amounts of aliphatic compounds.

*Estonian Academy of Sciences,  
Institute of Chemistry  
Tallinn*