

Лиа НАППА, И. КЛЕСМЕНТ, Н. ВИНК, К. КАЙЛАС

ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕСТРУКТИВНОЙ ГИДРОГЕНИЗАЦИЕЙ РАБДОПИССИТОВОГО УГЛЯ ЛИПОВЕЦКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Рабдописситовые угли, входящие в группу каустобиолитов, известных под общим названием липтобиолиты, отличаются от других углей своей смоляной природой [1]. Количество смоляных телец (палочек) в рабдописситовых углях колеблется от 43 до 71% (в среднем 53%) [2]. Самые известные месторождения в СССР — это Липовецкое каменно-угольное месторождение Верхне-Суйфунского бассейна на Дальнем Востоке (рабдописситы) и месторождения Ткибули в Западной Грузии (смоляной уголь).

В настоящей работе изучены деструктивной гидрогенизацией рабдописсит Липовецкого месторождения, и исследован механизм деструкции в различных условиях, а также состав полученных продуктов.

В большинстве опытов проводилось не каталитическое гидрирование [3], а гидрирование в водной среде; вода в таком случае является одновременно окисляющим и гидрирующим реагентом [4], как и при производстве водорода из метана способом конверсии с водой. Состав полученных гидрогенизатов сравнивали со смолой полукоксования, полученной в стандартных условиях по ГОСТу 3168-66.

Экспериментальная часть

В качестве сырья использовали измельченный рабдописсит со следующими показателями, %: W^a 1,4; A^c 20,5; $(CO_2)_{карб.}^c$ 0,3; элементный состав органического вещества (ОВ): С 80,8; Н 7,6; N следы; O+S 11,6. Выход битумоида: А 1,0 и С 0,6 на ОВ.

Гидрогенизация проводилась в качающемся автоклаве емкостью 2 л с электрообогревом. Скорость поднятия температуры 4 град/мин. Количество загружаемого в автоклав рабдописсита составляло во всех опытах 150 г, соотношение между рабдописситом и циклогексаном (водой, раствором щелочи) — 1:2, температура 370°C, продолжительность опыта 3 ч. Катализатор (молибдат аммония) наносили на сланец из расчета 1% молибдена на ОВ.

В автоклаве были проведены:

1. Каталитическая гидрогенизация в среде циклогексана; первоначальное давление водорода 25 ат.
2. Гидрогенизация в среде водного раствора формиата натрия; водород получался в процессе разложения формиата при повышенной температуре.

3. Конверсия 5%-ным раствором щелочи: а) без подачи водорода; б) с первоначальным давлением водорода 25 ат.

4. Конверсия водой.

5. Каталитическая гидрогенизация остатка, полученного в результате конверсии водой в среде циклогексана; первоначальное давление водорода 25 ат.

Разделение продуктов гидрогенизации и полукоксования, а также их анализ были проведены по ранее описанной методике [5, 6].

Обсуждение результатов

В табл. 1 приведены выход и характеристика деструкции рабдописита. Выход смолы полукоксования составляет 36% на ОВ, выход при гидрогенизации в среде циклогексана, а также в растворе формата приблизительно такой же величины (34—36%). Конверсия водой и раствором щелочи под давлением водорода дала более высокий вы-

Выход и характеристика продуктов деструкции рабдописита (370 °С, 3 ч)

Показатель	Гидрогенизация		Конверсия			Катали- тическая ** гидроге- низация	Полу- коксо- вание
	катали- тиче- ская	форма- том	водным раствором щелочи		водой		
			1	2*			
Рабочее давление, ат	130	270	260	310	260	108	
Остаточное давле- ние, ат	20,5	12,0	6,5	28,0	5,1	21,0	
Выход, вес. % от ке- рогена:							
смола	35,4	34,2	29,7	37,6	38,3	12,8	36,5
твердый остаток	46,5	48,0	46,2	36,1	51,0	72,6	32,7
вода, газ и потери	18,1	17,8	24,1	26,3	10,7	14,6	30,8
Характеристика смол							
показатель пре- ломления	1,566	1,528	1,528	1,537	1,482	1,576	1,549
плотность	1,003	0,969	0,959	0,968	0,890	1,013	0,997
Элементный состав, вес. %							
углерод	86,2	83,5	86,8	86,4	85,1	85,7	83,5
водород	8,7	8,8	9,4	9,3	9,2	9,0	9,2
азот	0,6	0,5	0,5	0,5	следы	следы	следы
другие гетероато- мы	4,5	7,2	3,7	3,8	5,7	5,3	7,3
Групповой состав, вес. %							
парафины	17	13	16	18	19	14	9
олефины							5
моноциклические ароматические уг- левод.	3	3	2	4	8	3	7
полициклические ароматические углевод.	22	22	23	18	17	28	21
кислородные соединения	48	53	48	48	56	55	44
фенолы	10	9	11	12	17	неопр.	14

* Под давлением водорода 25 ат.

** Гидрогенизация остатка от опыта конверсии водой.

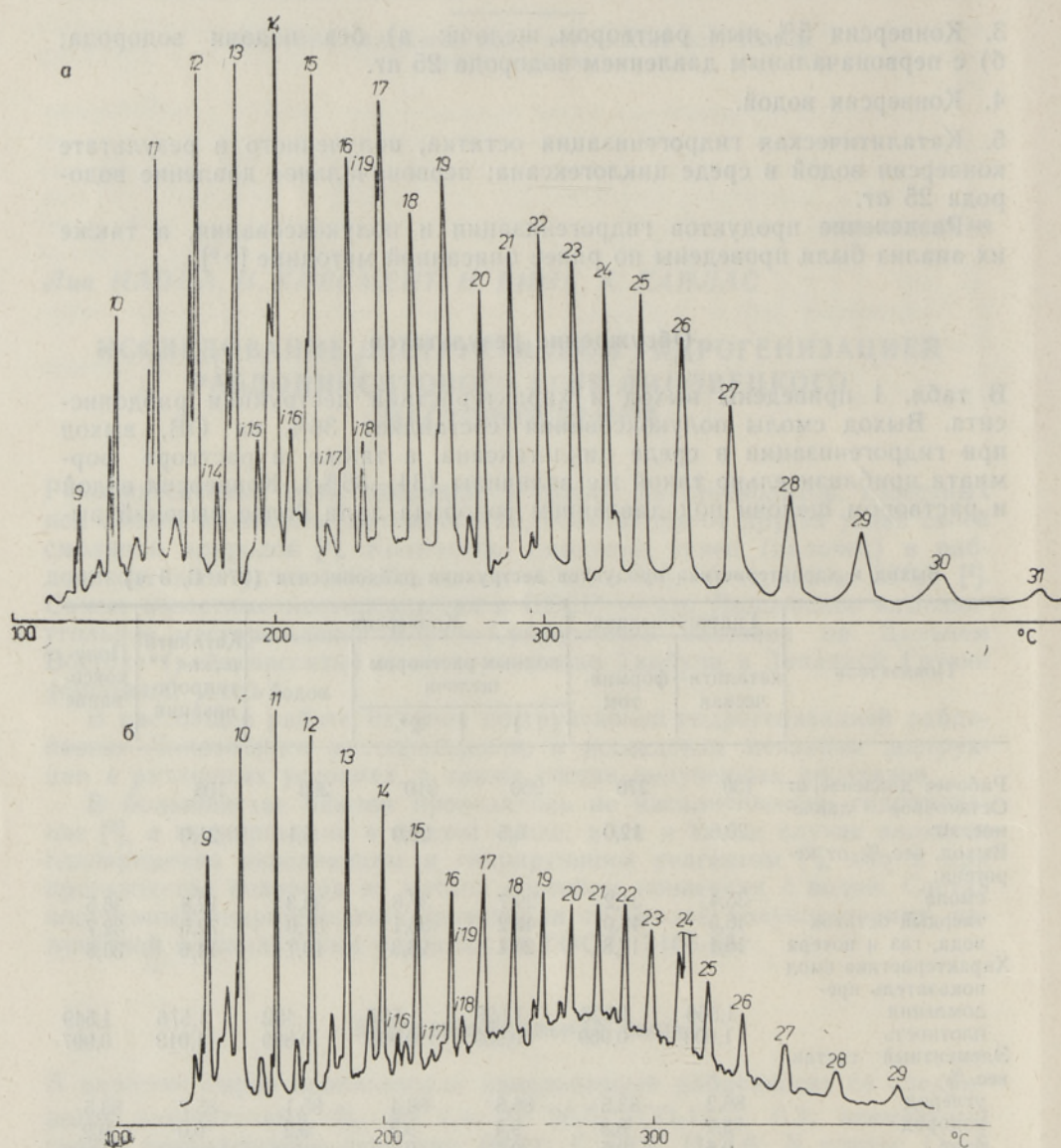


Рис. 1. Хроматограммы алифатических углеводородов рабдописита из смолы полукоксования (а) и из смолы гидрогенизации (б). 9—31 — число атомов углерода в молекуле, соответствующие пикам *n*-алкана и *n*-алкена; *i*C₁₄—*i*C₁₉ — изопреноидные структуры. Колонка: 4% *E* 301 на инертоне AW DMCS 3,7 м × 3 мм.

ход смолы, чем при полукоксовании (37—38%). В присутствии щелочи без водорода выход смолы был меньше, чем в чистой воде. В случае высокотемпературных горючих сланцев результаты противоположны [7]. Это может быть объяснено различным содержанием золы (в рабдописите ОВ не связано тесно с неорганической частью) и другой структурой ОВ (в нем больше сложноэфирных структур, разлагающихся под действием щелочи). Применение первоначального давления водорода при конверсии раствором щелочи показывает, что использование дополнительного водорода значительно повышает выход смолы. В присутствии водного раствора щелочи образуется много газа, в то время как в чис-

той воде его образуется чрезвычайно мало, однако в газе конверсии чистой водой в три раза больше метана, в два раза больше этана, пропана и бутана. Состав газа полукоксования характеризуется высоким содержанием (об. %) метана (31,8) и этана (10,2); другие компоненты присутствуют в меньших концентрациях: пропана — 3,5, *n*-бутана — 1,6, этилена — 2,8, пропилена — 2,7, изобутана — 0,2, бутилена — 1,3 и сероводорода — 3,5.

По показателям плотностей и преломления нет существенной разницы между смолой полукоксования и смолами гидрогенизации, но групповой состав смол разных опытов показывает некоторое различие. Для всех опытов характерно высокое содержание кислородных соединений — около 55—60%, в том числе фенолов от 10 до 17%. Самый высокий выход фенолов получается при конверсии в чистой воде. Продукты термоллиза рабдописситов Ткибульского месторождения, однако, содержат не более 4—5% фенолов [8]. Смолам гидрогенизации и полукоксования рабдописсита свойственны алифатические углеводороды: прямоцепочечные *n*-парафины от C_9 до C_{31} . В смоле полукоксования присутствуют и алифатические олефины. Соотношение между олефинами и парафинами в смоле полукоксования рабдописсита в пределе C_9 — C_{13} составляет 0,58, с удлинением цепи углеводородов от C_{14} до C_{19} оно уменьшается до 0,48. Уменьшение соотношения между олефинами и парафинами с удлинением углеродной цепи наблюдается также в случае сланцевых смол полукоксования, а в смоле кукурсита, наоборот, в области C_{14} — C_{19} это соотношение увеличивается. Среди неароматических углеводородов идентифицированы также изопреноидные углеводородные структуры от iC_{14} до iC_{19} (рис. 1). Отличительной чертой как смолы полукоксования, так и гидрогенизатов является присутствие пристана (iC_{19}) в большом количестве, а именно ~50% от $\sum iC_{14}$ — iC_{18} . Повышенная концентрация пристана в смолах указывает на окислительные условия процесса образования рабдописсита, а также на то, что рабдописсит в процессе образования не подвергался действию высокой температуры [9]. Коэффициент нечетности парафинов (КН) для всех смол относительно низок — при полукоксовании 1,09, при конверсии 1,04, при гидрогенизации 1,01. Такой низкий коэффициент нечетности парафинов говорит о том, что они произошли в результате деятельности микроорганизмов или геохимических процессов деградации. Моноциклические ароматические соединения смол состоят в основном из гомологического ряда алкилбензолов с числом атомов углерода в боковой цепи от 4 до 16. Состав полициклических ароматических соединений гидрогенизатов не отличается существенно от состава смолы полукоксования, среди идентифицированных пиков установлены нафталин, α - и β -нафталины, дифенил, диметилнафталины, фенантрен и другие. Конденсированная ароматика смолы полукоксования отличается низкой концентрацией нафталина. Такая же низкая концентрация нафталина как в смоле конверсии водой наблюдается и в смоле гидрогенизации. На ароматичность смол указывают также ИК- и 1H ЯМР-спектры (рис. 2, 3). Широкий сигнал в интервале 6,3—8,0 м. д. соответствует сигналам протонов, связанных с ароматическими ядрами. Сигналы в области 0,8—1,0 м. д. соответствуют метильным концевым группам, сигналы 1,2—1,5 м. д. относятся к длинным алкильным цепям, начиная с метиленовой группы в γ -положении. Протоны метиленовой группы в β -положении, а также в α -положении, связанные с ароматическим ядром, дают сигналы соответственно в 1,5—1,65 м. д. и 1,88—2,37 м. д. В ИК-спектрах имеется в наличии комплекс полос поглощения, свойственный ароматическим соединениям: при 750, 760,

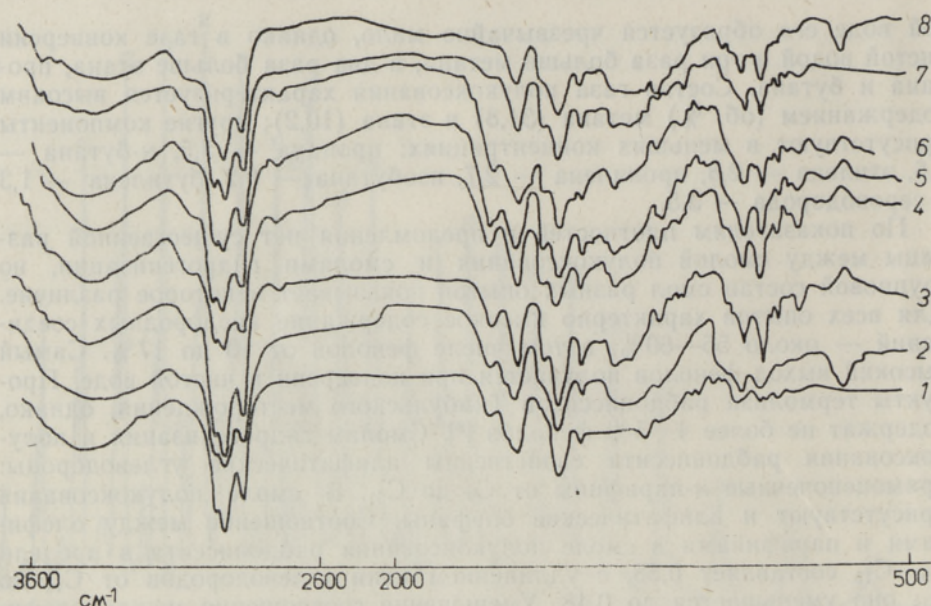


Рис. 2. ИК-спектры смол гидрогенизации и полукоксования рабдописита. 1 — полукоксование кукурсита, 2 — полукоксование рабдописита, 3 — гидрогенизация в среде водного раствора формата, 4 — конверсия 5%-ным раствором щелочи, 5 — конверсия 5%-ным раствором щелочи, с начальным давлением водорода 25 ат, 6 — конверсия водой, 7 — каталитическая гидрогенизация в среде циклогексана, 8 — гидрогенизация остатка от конверсии водой в среде циклогексана.

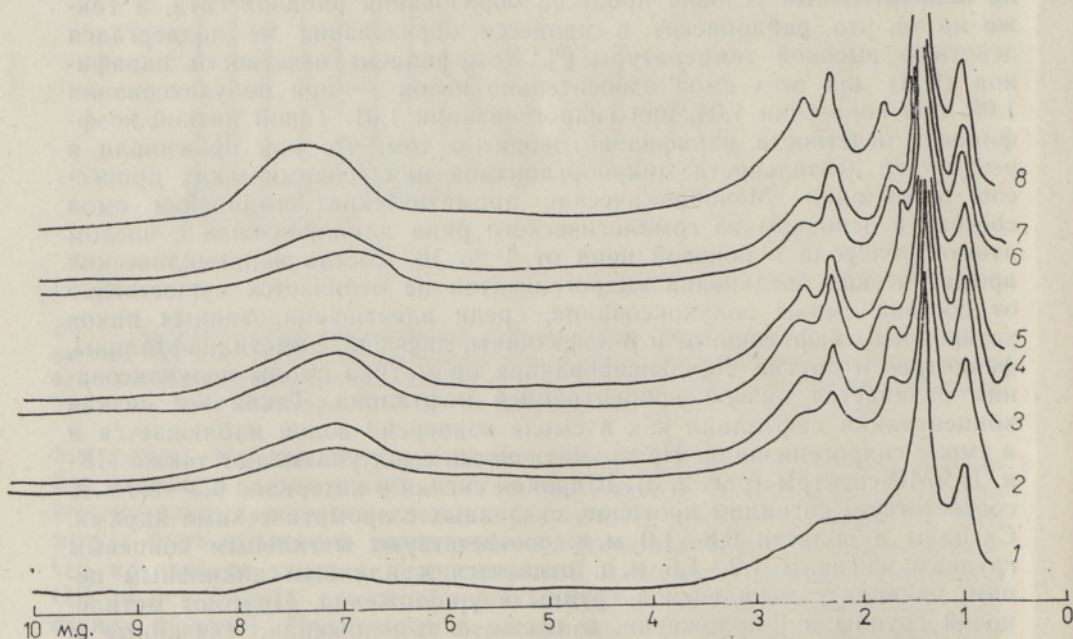


Рис. 3. Спектры протонного ЯМР. Спектры сняты из 10%-ных растворов CCl_4 при частоте до 60 МГц. Обозначения см. на рис. 2.

840, 900, 1020, 1080, 1600, 3039 cm^{-1} . Для сравнения на рис. 2 и 3 приведены ИК- и ^1H ЯМР-спектры смолы полукоксования кукурсита. Во фракциях кислородсодержащих соединений присутствуют *n*-алканоны от C_9 до C_{19} , в основном типа метилкетонов. Из фенолов идентифицированы одноосновные (фенол, *o*-, *m*-, *p*-крезолы), а также в небольшом количестве двухосновные (по-видимому, типа резорцина) и двухатомные (нафтол) фенолы. В реакционных водах конверсии и гидрогенизации найдены лишь монокарбоновые кислоты от C_5 до C_9 (определялись хроматографически в виде метиловых эфиров). В реакционной воде конверсии кроме кислот присутствуют также двухосновные фенолы типа резорцина.

На основе проведенного исследования можно сделать следующие выводы. Несмотря на высокое содержание водорода в ОВ, выход смолы при термической деструкции относительно низок и не увеличивается также при гидрогенизации. Это указывает на большое количество конденсированных циклов в ОВ. В смолах много кислорода, который находится, вероятно, в структуре циклических эфиров. По содержанию ароматических и алифатических структур смолы более близки к сланцевым смолам, чем к каменноугольным, при деструкции алифатические структуры переходили в летучие продукты.

ЛИТЕРАТУРА

1. Жемчужников Ю. А. Введение в петрографию углей. — Тр. ОПТИ НКТП СССР. М.—Л., 1934.
2. Новицкий Н. В., Мартынова М. Н. Характеристика углей Липовецкого месторождения. — Хим. тв. топлива, 1967, № 6, с. 52—57.
3. Кричко А. А. Проблемы комплексного использования угля. — Химия тв. топлива, 1977, № 6, с. 3—10.
4. Фридман Г. Е., Переслени Н. М. Термическое разложение горючих сланцев в присутствии вод давлением. — Тр. ИГИ, 1962, т. 17, с. 60—75.
5. Klesment, I. Application of chromatographic methods in biogeochemical investigations. — J. Chromatogr., 1974, v. 91, p. 705—713.
6. Наппа Л., Клесмент И., Винк Н., Кайлас К. Изучение органического вещества горючего сланца месторождения «Мандра» низкотемпературной деструктивной гидрогенизацией. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1979, т. 28, № 3, с. 191—197.
7. Наппа Л., Клесмент И., Винк Н., Кайлас К. Деструктивная гидрогенизация диктионемовых сланцев. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1980, т. 29, № 2, с. 84—91.
8. Цискаришвили П. Д. Исследование в области химии и технологии рабдописитовых углей. Тбилиси, 1967.
9. Вгау, Е. Е., Evans E. D. Distribution of *n*-paraffins as a clue to recognition of source beds. — Geochim. Cosmochim. Acta, 1961, v. 22, N 1, p. 2—9.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
6/II 1980

Lia NAPPA, I. KLESMENT, N. VINK, K. KAILAS

LIPOVETSKI LEIUKOHA RABDOPISSIITSE SÖE DESTRUKTIIVNE HÜDROGEENIMINE

Artiklis on esitatud katseandmed rabdopissiitse sõe hüdrogeenimise, veega konversiooni ja poolkokistamise kohta. Orgaanilise aine suurest vesinikusaldusest hoolimata on rabdopissiidi taandaval destruktisioonil saadava õli saagis madal. See viitab kondenseerunud tsüklite esinemisele orgaanilises aines. Aromaatsete ja alifaatsete ühendite sisalduse poolest sarnaneb saadud õli rohkem põlevkiviõli kui kivisöetõrvaga.

Lia NAPPA, I. KLESMET, N. VINK, K. KAILAS

INVESTIGATION OF DESTRUCTIVE HYDROGENATION OF LIPOVETSK RABDOPISSITE COAL

The results of hydrogenation, conversion with water and semicoking are presented. In spite of a high hydrogen content in organic matter, the yields of liquefaction products are low. This refers to the presence of condensed cycles in the structure of organic matter. The oils obtained by semicoking and hydrogenation are more similar to shale oils than to the coal semicoking tars.