

<https://doi.org/10.3176/chem.1982.1.02>

УДК 662.67

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

ИССЛЕДОВАНИЕ БАЛХАШИТА

2. Низкотемпературная деструкция

Приводятся результаты исследования балхашита методами низкотемпературной деструкции (гидрогенизацией, конверсией и полукоксованием). Опыты проводились с балхашитом, условно названным «черным», взятым с более высоких участков берега залива Ала-Куль оз. Балхаш. Сведения об образовании балхашита, а также литературный обзор исследований о нем и общая характеристика исследуемой пробы даны в предыдущем сообщении [1].

Экспериментальная часть

В качестве сырья для анализов использовался измельченный балхашит со следующими показателями, %: ω^a 1,0; A^a 6,0; условная органическая масса 94; элементный состав органического вещества (ОВ) С 75,5; Н 10,7; N 0,7; O 12,5; выход битумоидов на ОВ — А 8,1 и С 5,4. Опыты проводились в качающемся автоклаве емкостью 2 л с электрообогревом, скорость повышения температуры 4 град/мин. Во всех опытах в автоклав загружали 100 г балхашита. Соотношение между балхашитом и бензолом (или водой, раствором щелочи) 1:2. Температура проведения опытов 370 °С. 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 бензола при первоначальном давлении водорода 9,8 МПа;
- 2) конверсия водой;
- 3) конверсия 5%-ным раствором щелочи.

Полукоксование проводили в реторте, по ГОСТу 3168—66. Разделение жидких продуктов, а также их анализ проводили по описанной ранее методике [2, 3].

Обсуждение результатов

Выход смолы полукоксования (табл. 1) составляет 80%. Против ожидания, деструкция балхашита в автоклаве дала более низкие выходы. Так, при конверсии балхашита водой выход смолы достигал лишь 65%, с 5%-ным щелочным раствором — 75% и при гидрогенизации — 69%. Необходимо отметить, что Н. Д. Зелинский [4] в процессе полукоксования балхашита получил только 63% смолы в пересчете на ОВ, которая имела чрезвычайно низкий удельный вес — 0,844.

Большее количество газа образуется при конверсии балхашита во-

Таблица 1

Выход и характеристика продуктов термической деструкции балхашита

Показатели	Конверсия водой	Конверсия 5%-ным раствором щелочи	Каталити- ческая гидро- генизация	Полукок- сование
Рабочее давление, МПа	20	21	27	—
Остаточное давление, МПа	4,8	4,0	8,0	—
Выход вес. % от керогена:				
смола	65	75	69	80
твердый остаток	8	8	2	4
газ и потери	27	17	29	16
Характеристика смолы:				
плотность	0,899	0,891	0,847	0,910
показатель преломления	1,490	1,485	1,472	1,499
молекулярная масса	400	350	320	340
Групповой состав:				
неароматические углеводороды	29	32	56	30
алкилбензолы	2	2	5	3
полициклические ароматич. углево- дороды	9	12	9	12
кислородсодержащие соединения	26	21	6	30
высокополярные гетероатомные соединения	34	33	24	25

Таблица 2

Состав газа термической деструкции балхашита

Компонент газа	Методы обработки			
	конверсия водой	конверсия водным раствором щелочи	гидро- генизация	полукок- сование
H ₂	6,3	8,8	95,5	1,2
O ₂	18,7	19,3	3,5	—
N ₂	—	—	—	4,5
CH ₄	10,4	7,2	—	13,1
CO ₂	53,5	51,1	0,6	55,7
CO	—	—	—	12,3
C ₂ H ₆	4,4	6,3	0,4	3,4
C ₂ H ₄	—	—	—	7,7
H ₂ S	—	1,0	—	2,2
C ₃ H ₈	1,8	2,7	0,1	1,9
C ₃ H ₆	0,9	1,1	—	1,7
<i>i</i> C ₄ H ₁₀	0,2	0,2	—	1,0
C ₄ H ₈	0,2	0,4	—	0,2
C ₄ H ₁₀	0,9	1,2	—	1,2
<i>trans</i> C ₄ H ₁₀	0,2	0,3	—	0,1
<i>cis</i> C ₄ H ₁₀	0,5	0,2	—	—

дой и при гидрогенизации. Газы полукоксования и конверсии (табл. 2) характеризуются высоким содержанием углекислоты (об.%) до 56, метана до 13, этана до 6,3, в то время как другие компоненты, а именно пропан, пропилен, *n*-бутан, изобутан и т. д. присутствуют в газе в меньших количествах. Сероводород обнаружен лишь в газе полукоксования и при конверсии щелочным раствором. Присутствие такого большого количества углекислоты в газе объясняется разложением сложноэфирных групп в балхашите.

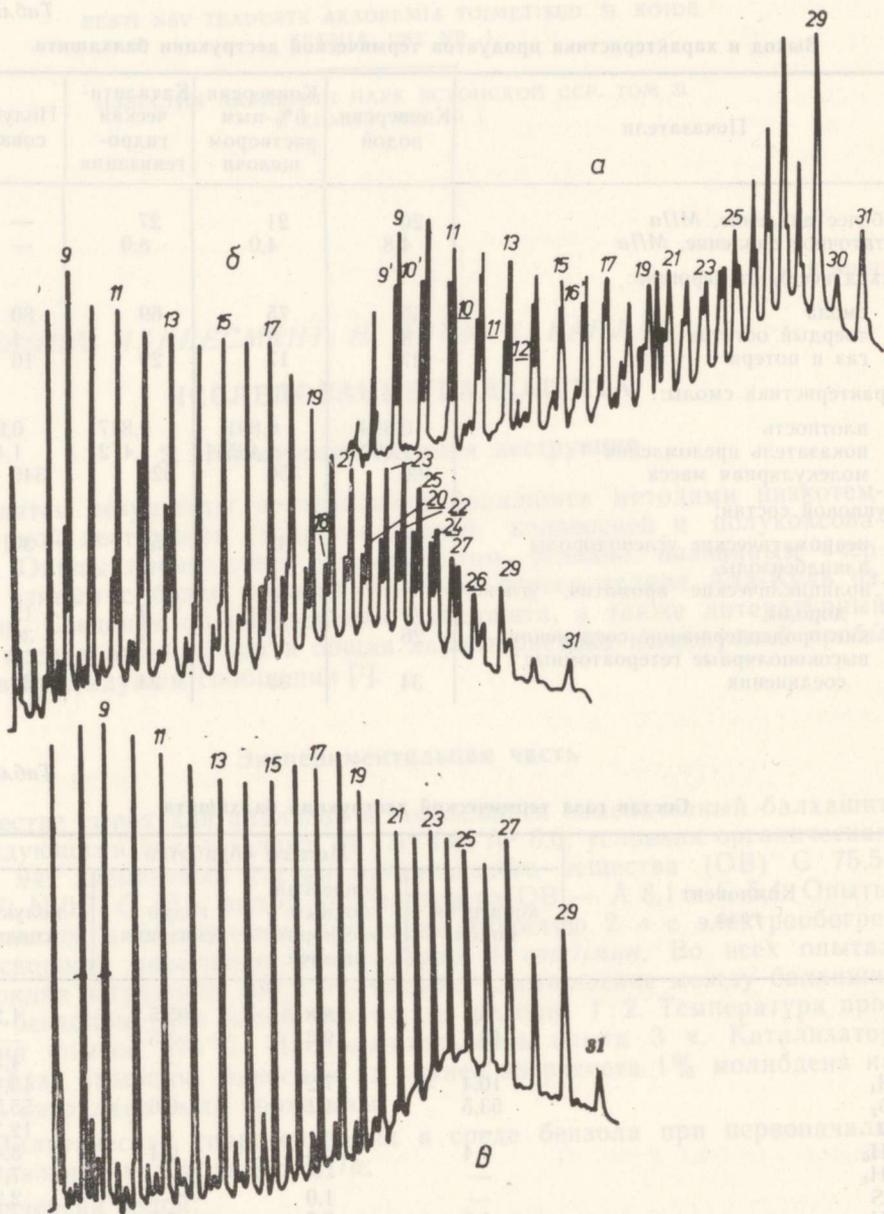
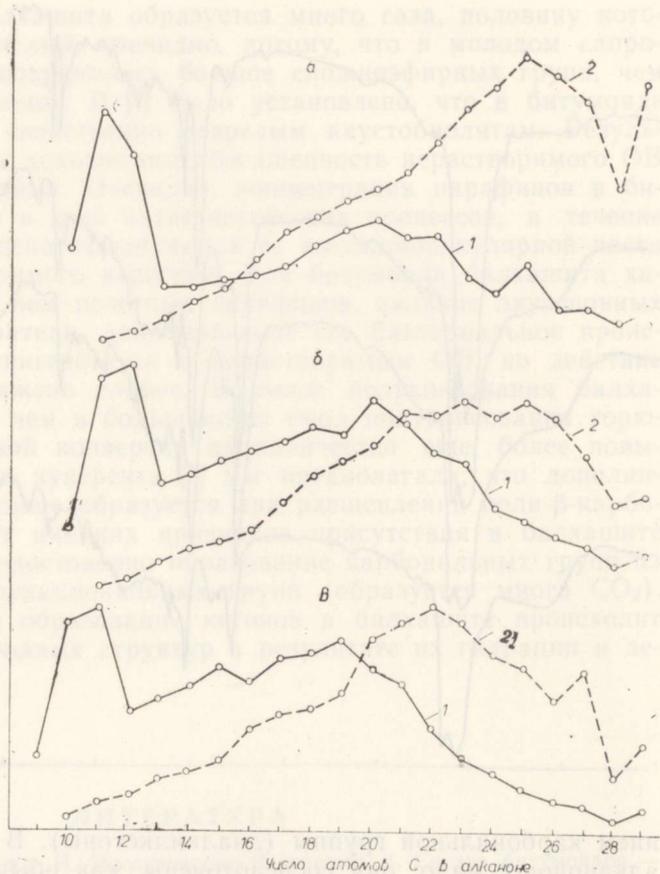


Рис. 1. Хроматограммы суммарных смол: *а* — полукоксования; *б* — конверсии водой; *в* — гидрогенизации. 9—31 числа атомов углерода в молекуле, соответствующие пикам *n*-алканов, 7—29 пикам *n*-алканов, 9—17 пикам *n*-алкенов. Колонка: 3,6 м × 3 мм, 4% Е 301 на хроматоне N AW DMCS.

Если судить по показателям плотности и преломления, то нет существенной разницы между смолой полукоксования и смолами автоклавной обработки. Смола полукоксования имеет самый высокий показатель плотности и преломления, смола гидрогенизации, наоборот, наиболее легкая. Это подтверждается также величиной молекулярной массы. Смолы, полученные при деструкции балхашита, имеют более высокую молекулярную массу, чем смолы, полученные из горючих сланцев в тех же условиях. Повышение молекулярной массы, по-видимому, обусловлено присутствием гетероатомных соединений. В группо-

Рис. 2. Распределение *n*-алканов в смолах термической деструкции: *a* — полукоксования; *б* — конверсии водой; *в* — конверсии щелочным раствором. 1 — прямоцепочечные алканы, 2 — алканы с карбонильной группой в центральном положении.



вом составе имеется некоторое различие. Для всех смол характерен высокий процент неароматических углеводородов (30), а при гидрогенизации балхашита в среде бензола он доходит даже до 56. Повышенное содержание парафинов в гидрогенизате объясняется элиминированием карбонильной группы в процессе гидрогенизации, что доказывается отсутствием кетонов. Доля алкилбензолов незначительна — 2—5%. Содержание в смолах полициклической ароматики более или менее одинаково — 9—12%. Количество кислородсодержащих соединений типа *n*-алканов в смолах полукоксования и конверсии достигает 21—30%. Данные группового анализа совпадают с данными хроматографического. На рис. 1б четко видны пики *n*-алканов от C_8 до C_{31} и *n*-алкананов от C_7 до C_{29} . Такая же картина наблюдается для смол конверсии в среде щелочного раствора и смолы полукоксования. Последняя содержит также и *n*-олефины от C_9 до C_{17} (рис. 1а). При длине углеродной цепи C_{27} — C_{31} преобладают нечетные гомологи, источником происхождения которых был воск. При более короткой цепи концентрация указанных гомологов оказывается лишь слегка повышенной. Совершенно иная картина наблюдается при гидрогенизации балхашита в среде бензола (1в), где образуется лишь незначительное количество *n*-алкананов, уже не обнаруживаемое на суммарной хроматограмме. В пиролизате куронгита были найдены также алифатические соединения C_7 — C_{30} [5]. Образование значительного количества *n*-алкананов при конверсии в водной или водно-щелочной среде имело место и в случае кукурсита [6]. Состав кетонов, образующихся при полукоксовании и водной конверсии, показан на рис. 2. Они разделены на две группы: *n*-алкананы-2 и *n*-алкананы с центральным расположе-

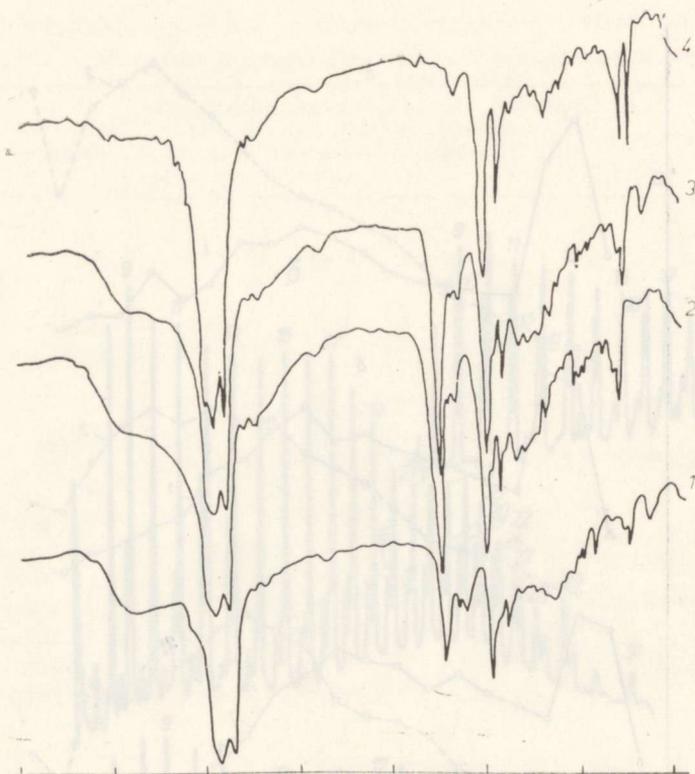


Рис. 3. ИК-спектры смол термической деструкции балхашита. 1 — полукоксование; 2 — конверсия водным раствором щелочи; 3 — конверсия водой; 4 — каталитическая гидрогенизация.

нием карбонильной группы (диалкилкетоны). В смоле полукоксования алканонов-2 мало; они сосредоточены, как обычно, в смолах полукоксования в области более низкого кипения. Отмечается чрезвычайно высокая концентрация первых гомологов C_9 — C_{11} указанного ряда. При водной конверсии выход кетонов, особенно алканонов-2, увеличивается. Диалкилкетоны имеют в основном длинную углеродную цепь. В конце их гомологического ряда наблюдается, как и у парафинов, значительное преобладание нечетных гомологов, заметное даже и при более короткой углеродной цепи. При сравнении двух групп с прямой углеродной цепью (парафины и кетоны) выясняется, что признаки первичной биологической продукции (преобладание нечетных гомологов) сохранились у кетонов лучше, чем у парафинов.

Характерные черты ИК-спектров исследуемых смол (рис. 3) — наличие абсорбционных полос в областях 2950—2860; 1470—1460 и 725 cm^{-1} , стало быть в смолах преобладают длинные алкановые цепи; валентное колебание групп C—H выражено при 750 cm^{-1} . Колебание карбонильной группы выражено при 1735—1710; 1585 и 1380 cm^{-1} . Видно, что наиболее высокое содержание карбонильной группы наблюдается в смолах, полученных водной конверсией, тогда как в процессе гидрогенизации они полностью разрушаются. Абсорбция при 1140 и 1085 cm^{-1} характерна для эфирных групп и для структур —C—O—C—.

Ранее сообщалось [1], что исходным биологическим веществом для образования балхашита служили богатые жирами водоросли *Botriococcus Braunii*, проходившие в этом процессе вначале анаэробную стадию диагенеза, позже их преобразование заканчивалось в окислительных условиях. Важную роль жирных кислот в образовании балхашита и других сапропелитов отмечал еще Стадников [7]. Согласно [8], природные жирные кислоты при образовании керогена дикарбоксилируются, вместо эфирной группы образуется C—C-связь.

При деструкции балхашита образуется много газа, половину которого составляет углекислый, очевидно, потому, что в молодом сапропелите — балхашите сохранилось больше сложноэфирных групп, чем в старых горючих сланцах. В [1] было установлено, что в битумоиде мало парафинов, что свойственно незрелым каустобиолитам. Результаты настоящей работы доказывают обогащенность нерастворимого ОВ *n*-алкановыми структурами. Очевидно, концентрация парафинов в битумоиде увеличивается в ходе катагенетических процессов, в течение которых *n*-алкановые цепи отщепляются от высокомолекулярной части битумоида и нерастворимого керогена. Для битумоида балхашита характерно отсутствие в нем нечетных парафинов, наличие двуосновных кислот и другие показатели, доказывающие его бактериальное происхождение. Битумоид сингенетичен с нерастворимым ОВ, но действие бактерий на ОВ выражено слабее. В смоле полукоксования балхашита кетонов больше, чем в большинстве смол полукоксования горючих сланцев, при водной конверсии их количество еще более повышается. При конверсии кукурсита [6] мы предполагали, что дополнительное количество кетонов образуется при расщеплении поли- β -карбонильных структур. Нет никаких признаков присутствия в балхашите указанных структур, недостоверно образование карбонильных групп из других кислородных функциональных групп (образуется много CO_2). Весьма возможно, что образование кетонов в балхашите происходит из активных углеводородных структур в результате их гидратации и дегидрирования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Побуль Л., Клесмент И. Исследование балхашита. 1. Состав битумоидов. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1981, т. 30, № 2, с. 75.
2. Klesment, I. Application of chromatographic methods in biogeochemical investigation. — J. Chromatogr., 1974, v. 31, p. 705—713.
3. 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.
4. Zelinsky, N. D. Künstliche Naphtha aus Balchasch-Sapropeliten. — Brennstoff-Chemie, 1925, Bd. 6, N 23, S. 365—369.
5. Klesment, I. Nappa, L. Investigation of the structure of Estonian oil shale kukersite by conversion in aqueous suspension. — Fuel, 1980, v. 59, p. 117—122.
6. Cape, R. F. Coorongite and the genesis of oil shale. — Geochim. Cosmochim. Acta, 1969, v. 33, p. 257—265.
7. Стадников Г. Л. Происхождение углей и нефти. М.-Л., 1937, с. 100—111.
8. Клесмент И. Алифатические углеродные цепи керогена горючих сланцев. — Изв. АН ЭССР. Хим. Геол., 1975, т. 24, № 2, с. 123—129.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
29/V 1981

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

BALHÄSIIDI KOOSTIS

2. Lagundamine madalal temperatuuril

Balhäsiidi hüdrogeenimisel, konverteerimisel ja utmisel saadud õlides on kuni 30% aifaatseid süsivesinikke (süsinikuahel C_8 — C_{31}); utte- ja konversiooniõlides on kõrge — 21—30% — ka *n*-alkanooni tüüpi ühendite sisaldus. IR-spektrid kinnitavad pikkade süsivesinikuahelate olemasolu õlides.

INVESTIGATION OF BALKHASHITE

2. Low temperature destruction

The results of hydrogenation, conversion in aqueous solution and sodium hydroxide, and semi-coking of balkhashite are discussed. The liquid products contain ~30% of straight-chain paraffins C₈—C₃₁. High is also the content of straight-chain alkyl ketones C₇—C₂₉ in semicoking oil and in oil received by conversion (21—30%). The infrared spectrum of liquid products provides evidence of the presence of long straight chains in oil.