УДК 662.67

Лиа НАППА, И. КЛЕСМЕНТ, Наталья ВИНК

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ГОРЮЧЕГО СЛАНЦА ЯРЕНГСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ КОМИ АССР

*Lia NAPPA, I. KLESMENT, Natalja VINK. JARENGA (KOMI ANSV) POLEVKIVI MADALATEMPE-
RATUURILINE DESTRUUKTSIOON*

*Lia NAPPA, I. KLESMENT, Natalya VINK. THE LOW TEMPERATURE DESTRUCTION OF
YARENGA (KOMI ASSR) OIL SHALE*

Подробная характеристика изучаемой пробы, описание выделения и анализ битумоидов, а также смолы полукоксования приведены в [1]. Для опытов использовали измельченный сланец из шурфа № 362 Яренгского участка. Его показатели: условное органическое вещество (ОВ) 37,5%; элементный состав ОВ, %: С 70,4; Н 7,9; N 1,5; S 5,5; О 14,7 (по разности). В яренгском сланце кислорода значительно меньше, чем в сланце другого месторождения Коми АССР — Сысольского [2]. В автоклаве были проведены: 1) каталитическая гидрогенизация в среде бензола с первоначальным давлением водорода 3 МПа, катализатор молибдат аммония в расчете 1% Мо на ОВ; 2) термическое растворение в среде бензола; 3) конверсия 10%-ным щелочным раствором. Все опыты проводили в качающемся автоклаве емкостью 400 мл при температуре 380 °С в течение 3 ч. Соотношение сланец : растворитель (вода) 1 : 10 (20 и 200 г). Из таблицы видно, что при конверсии щелочным раствором получается самый низкий выход смолы: на 16% ниже, чем при полукоксовании. В этом отношении яренгский сланец схож со сланцами Белорусского, Сысольского и Сузакского месторождений, но отличается от сланцев месторождений Боров Дол (Болгария), Чаганского и, особенно, от эстонских граптолитовых аргиллитов, выходы смолы из которых значительно выше при конверсии, чем при полукоксовании. Как известно, щелочь разрушает связь между ОВ и минеральной частью. Очевидно, на выход смолы оказывает влияние и природа минерального вещества. Термическое растворение повышает выход смолы из яренгского сланца примерно на 10%, но он остается ниже выхода смолы полукоксования. Такое же явление имело место при деструкции сернистого сланца Чаганского месторождения [3]. Зато самый высокий выход смолы получался при каталитической гидрогенизации: в смолу перешло 55% ОВ. Каталитическая гидрогенизация с подачей в автоклав газообразного водорода с первоначальным давлением от 3 до 5 МПа дала наиболее высокий выход жидких продуктов для всех изученных горючих сланцев различных месторождений. В случае высокосернистых сланцев (чаганский, сысольский), где содержится относительно много пирита, в процессах термической деструкции образующийся сероводород может действовать как катализатор гидрогенизации.

Смолы имеют более или менее одинаковый элементный состав, нет большого различия и в групповом составе. Смола автоклавной обработки менее ароматическая и содержит почти в три раза меньше серы по сравнению со смолой полукоксования. В случае сланца Чаганского месторождения такое резкое снижение серы наблюдалось лишь при каталитической гидрогенизации, а при конверсии оно снизилось лишь на 30%. Образующийся газ содержит много двуокиси углерода и метана,

Выходы и характеристика продуктов термической деструкции яренгского сланца

Показатель	Полукоксование [1]	Каталитическая гидрогенизация 1% Мо на ОВ. Начальное давление H ₂ — 3 МПа	Термическое растворение в бензоле	Конверсия 10%-ным раствором NaOH
------------	--------------------	--	-----------------------------------	----------------------------------

Выходы, вес. % на ОВ

смола	37	55	29	21
твердый остаток	35	12	30	13
пирогенная вода	8	—	—	—
газ и потери	20	33	41	66

Характеристика смол:

элементный состав, вес. %

углерод	76,9	79,9	79,5	80,8
водород	8,4	8,2	8,0	8,5
азот	0,9	2,3	1,4	1,4
сера	8,1	2,6	2,4	2,9
кислород	5,7	7,0	8,7	6,4

групповой состав, вес. %:

неароматические углеводороды	9,6	11	10	11
моноароматические углеводороды	2,6	4	3	3
конденсированные ароматические углеводороды	36,8	28	25	27
нейтральные кислородные соединения	51,0	57	62	59
в том числе фенолы	7,0	7	не опр.	3

а также значительное количество этана и сероводорода. В смолах присутствуют *n*-алканы от C₁₀ до C₂₄, небольшое преимущество имеют нечетные парафины, доминируют C₁₇ и C₁₉, в области *n*-парафинов C₁₅—C₂₄ видны и разветвленные парафины, наблюдается высокая концентрация изо соединений, особенно пристана и фитана (рисунок). В отличие от смолы полукоксования при автоклавной обработке не образуется олефинов из-за насыщения двойных связей водородом. Ароматические соединения представлены нафталином, α - и β -метилнафталинами, диметилнафталинами и фенантроном. Кетоны образуются в значительном количестве лишь при конверсии водой, установлены как симметричные (карбонильная группа в середине), так и метилалкилкетоны, из которых доминируют C₁₇, C₁₉ и C₂₃. По ИК-спектрам видно, что смола кон-

Хроматограмма парафинов смолы каталитической гидрогенизации сланца месторождения Яренга: 12—24 — *n*-парафины, i19—i20 — изопреноидные углеводороды.

версии отличается от гидрогенизата сильно выраженным поглощением при $3600\text{--}3300\text{ см}^{-1}$, соответствующим колебаниям —ОН-групп, поглощение при 1700 см^{-1} , свойственное кетонам, выражено в гидрогенизате намного слабее, чем в смоле конверсии. На всех спектрах видно поглощение при 1600 см^{-1} , свойственное бензольному кольцу, а также поглощение при 1460 и 1380 см^{-1} , свойственное —CH₂- и —CH₃-группам.

Поглощение при 840 и 760 см^{-1} указывает на ароматические группы. В целом ИК-спектры подтверждают, что гидрогенизат более ароматичный, чем смола конверсии, зато карбонильных групп он содержит меньше.

Сланец Сысольского месторождения Коми АССР содержит 28% ОВ. Выход из него смолы полукоксования на 8% ниже выхода из яренгского сланца, а выходы смол автоклавной обработки — почти одинаковы для того и другого.

ОВ сланцев обоих месторождений Коми АССР содержит меньше водорода, чем ОВ сланца Чаганского месторождения, расположенного южнее (Оренбургская область). Поэтому и выход смол из них ниже. Только при введении в процесс дополнительного количества водорода выход смолы повышается до 55%.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сумберг А., Уров К. О составе органического вещества яренгского горючего сланца Коми АССР. — Горючие сланцы, 1987, 4, № 2, 158—165.
2. Наппа Л. А., Клеммент И. Р., Винк Н. П., Луйк Х. Э. Исследование горючих сланцев Сысольского месторождения Коми АССР. 6. Термическая деструкция в автоклаве. — Горючие сланцы, 1986, 3, № 1, 1—12.
3. Наппа Л., Клеммент И., Винк Н. Гидрогенизация и конверсия горючего сланца Чаганского месторождения. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1984, 33, № 2, 87—94.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
14/VII 1987

EESTI NSV TEADUSTE AKADEEMIAS

EESTI NSV TEADUSTE AKADEEMIA ÜLDKOGU KOOSOLEK

24. juunil 1987

Eesti NSV Teaduste Akadeemia üldkogu järjekordne koosolek toimus 24. juunil 1987 Tõravere Astrofüüsika ja Atmosfäärifüüsika Instituudis. Arutlusel oli akadeemia tegevuse uuendamine ja perspektiivne areng.

Põhiettekande pidas Eesti NSV Teaduste Akadeemia president akadeemik Karl Rebane.

Ettekandjale esitasid küsimusi akadeemikud Erast Parmasto ja Boris Tamm ning korrespondentliige Karl Siilivask. Järgnenud läbirääkimistel võtsid sõna akadeemikud Juhan Kahk, Gustav Naan, Mihhail Bronstein ja Erast Parmasto, korrespondentliikmed Gennadi Vainikko, Anto Raukas, Tšeslav Luštšik, Vladimir Hižnjakov, Enn Tõugu, Viktor Palm ja Peeter Saari, Ajaloo Instituudi direktor Raimo Pullat, Astrofüüsika ja Atmosfäärifüüsika Instituudi asedirektor Lauri Luud ning Eesti Biokeskuse direktor Richard Villems. Pika

kema sõnavõtuga esines Eesti NSV Ministrite Nõukogu esimehe esimene asetäitja Indrek Toome.

Oma lõppsõnas vastas president Karl Rebane küsimustele ning tänas sõnavõtjaid.

Koosolekust võttis osa 15 akadeemikut ja 22 korrespondentliiget. Külaliste hulgas olid EKP Keskkomitee büroo liikmekandidaat, Eesti NSV Ministrite Nõukogu esimehe esimene asetäitja Indrek Toome, kõrg- ja keskerihariduse minister Väino Rajangu, EKP Keskkomitee teaduse ja õppeasutuste osakonna juhataja asetäitja Vello Niinoja ja EKP Tartu Linnakomitee esimene sekretär Tõnu Laak.

Üksikasjalikum ülevaade koosolekust ja vastuvõetud otsus on avaldatud «Toimetiste» bioloogia- ja füüsika-matemaatika-seeria 1988. aasta 1. numbris ning ühiskonnateadusteseeria 1988. aasta 2. numbris.