

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

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ В ПРИСУТСТВИИ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

2. Диктионемовые сланцы

В предыдущем сообщении [1] исследовали низкотемпературное разложение концентрата органического вещества (ОВ) кукурситовых сланцев в присутствии воды, водной щелочи и бензола в автоклаве. Температура опыта 250° и 300°C, продолжительность соответственно 100 и 24 ч. Установили, что в водной среде, а также в щелочном растворе, выходы смолы были низкие, не выше 35% ОВ, но в среде бензола при 300° (в суперкритических условиях) достигнуты чрезвычайно высокие выходы смолы — до 85% ОВ.

В настоящей работе с небогащенными диктионемовыми сланцами месторождения Маарду были проведены те же опыты конверсии, что и с концентратом кукурсита. Опыты, проведенные ранее с диктионемовыми сланцами [2], показали, что путем конверсии щелочным раствором при более высокой температуре (370°) до 50% ОВ сланцев можно превратить в смолу (это в несколько раз превышает выход смолы при полукоксовании). Также выяснилось, что в диктионемовых сланцах ОВ тесно связано с минеральной частью, а для разрушения этой связи необходима щелочь.

Диктионемовый сланец, применяемый в настоящей работе, содержал 16,8% ОВ. Остальные характеристики сланца приведены в работах [2, 3]. В автоклав загружали 200 г сланца, 200 г воды или 5%-ного водного раствора NaOH. Условия проведения опытов и методика анализа описаны в работе [1]. Как показывают данные табл. 1, выходы смолы низкие, особенно в среде чистой воды. Как и в случае кукурсита [1], самые высокие выходы смолы достигаются в бензоле, но все-таки они лишь незначительно выше чем при полукоксовании. Газа образуется немного, основные его компоненты — углекислый газ, метан и в большом количестве водород. Основное количество ОВ вследствие низкой температуры и малой продолжительности опыта не успевает прореагировать. В этом заключается существенное различие с концентратом кукурсита в тех же условиях [1] и опытами с теми же сланцами при 370° [2].

Образующиеся смолы имеют довольно близкие элементные и групповые составы, мало отличаются от смол, полученных при 370°, но по сравнению со смолами полукоксования они содержат больше гетероэлементов и имеют высокие молекулярные веса. Мы ожидали некоторого снижения содержания серы в присутствии щелочи, но этого не произошло. Как обычно, в случае диктионемовых сланцев, основные компоненты смол — полициклические ароматические и различные гетероатомные соединения. По сравнению со смолой полукоксования соотношение мало- и высокополярных гетероатомных (кислородных) соеди-

Выход и характеристика продуктов низкотемпературной деструкции
диктионемового сланца

Показатели	Конверсия водой		Конверсия 5-ным раствором щелочи		Термическое растворение		Полу- коксо- вание
	1	2	1	2	1	2	
Рабочее давление, МПа	8	12	7	10	4	6	
Остаточное давле- ние, МПа	0,1	0,12	0,07	0,1	0,07	0,08	
Выход, вес.% от керогена:							
смола	5	9	7	12	15	16	13
твердый оста- ток	89	86	87	83	82	80	63
вода, газ и потери	6	5	6	5	3	4	24
Характеристика смолы:							
плотность	н. о.	1,005	н. о.	1,027	1,027	н. о.	0,983
показатель преломления	1,565	1,547	1,572	1,566	1,573	1,589	1,549
молекулярная масса	301	290	315	285	340	348	
Элементный состав, вес. %:							
углерод	82,6	82,9	79,8	81,9	83,6	82,1	83,3
водород	9,5	9,7	9,2	9,5	9,3	8,9	9,3
азот	0,8	0,9	1,1	1,2	1,1	0,8	1,0
сера	3,1	3,6	4,1	4,2	3,7	4,0	3,5
кислород	4,0	2,9	5,8	3,2	2,3	4,2	2,9
Групповой состав, вес. %:							
неароматиче- ские углеводо- роды	14	15	14	13	14	16	12
алкилбензолы	5	7	7	6	7	3	6
полицикличе- ские аромати- ческие углево- дороды	29	28	25	31	25	31	37
кислородсодер- жащие соеди- нения	38	30	35	32	38	37	18
высокополяр- ные гетеросое- динения	14	20	19	18	17	13	27

н. о. — не определено. 1 — температура 250 °С, 100 ч. 2 — температура 300°, 24 ч.

нений изменилось в пользу малополярных. Очевидно, последние содержат больше ароматических структур, чем в случае смолы полукоксования. По хроматограммам суммарных низкотемпературных смол, они имеют такой же сложный индивидуальный состав, как и смолы полукоксования, много низкокипящих алкилбензолов и производных индана.

Как видно по рис. 1, в отличие от состава парафинов, полученных при более высокой температуре, концентрация нечетных парафинов C_{17} — C_{19} повышена. Показатель нечетности парафинов повышается с понижением температуры деструкции и показывает, что при низкой температуре происходит преимущественно α -расщепление (табл. 2): n -алкановые цепи целиком отщепляются от макромолекулы керогена.

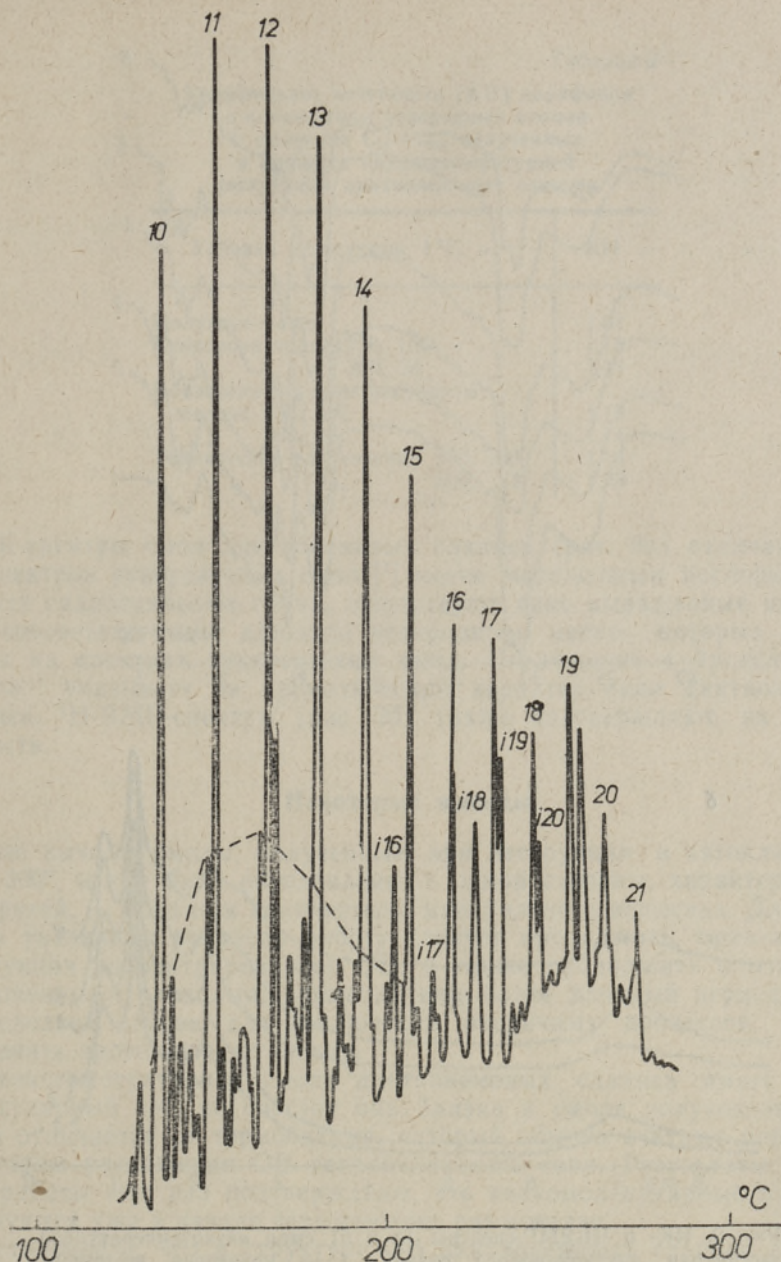


Рис. 1. Хроматограмма алифатических углеводородов опыта термического растворения в бензоле (300 °C, 24 ч); цифры указывают число атомов углерода в молекуле, соответствующее пикам *n*-алкана и *n*-алкена; *i*16—*i*20 — изопреноидные структуры. Колонка: 4% Е 301 на хроматоне N AW DMCS 3,7 м × 3 мм.

В отличие от опытов при 370° [2] все смолы содержат значительное количество 1-олефинов (рис. 1). Отметим, что с кукурбитом в тех же условиях образовались олефины C_{13} — C_{17} с двойной связью в середине углеводородной цепи, а в среде бензола установлены только следовые количества олефинов. Следовательно, олефины имеют первичный характер образования. Среди парафинов присутствуют также изопреновые углеводороды, из них C_{16} , C_{18} , C_{19} и C_{20} в больших количествах.

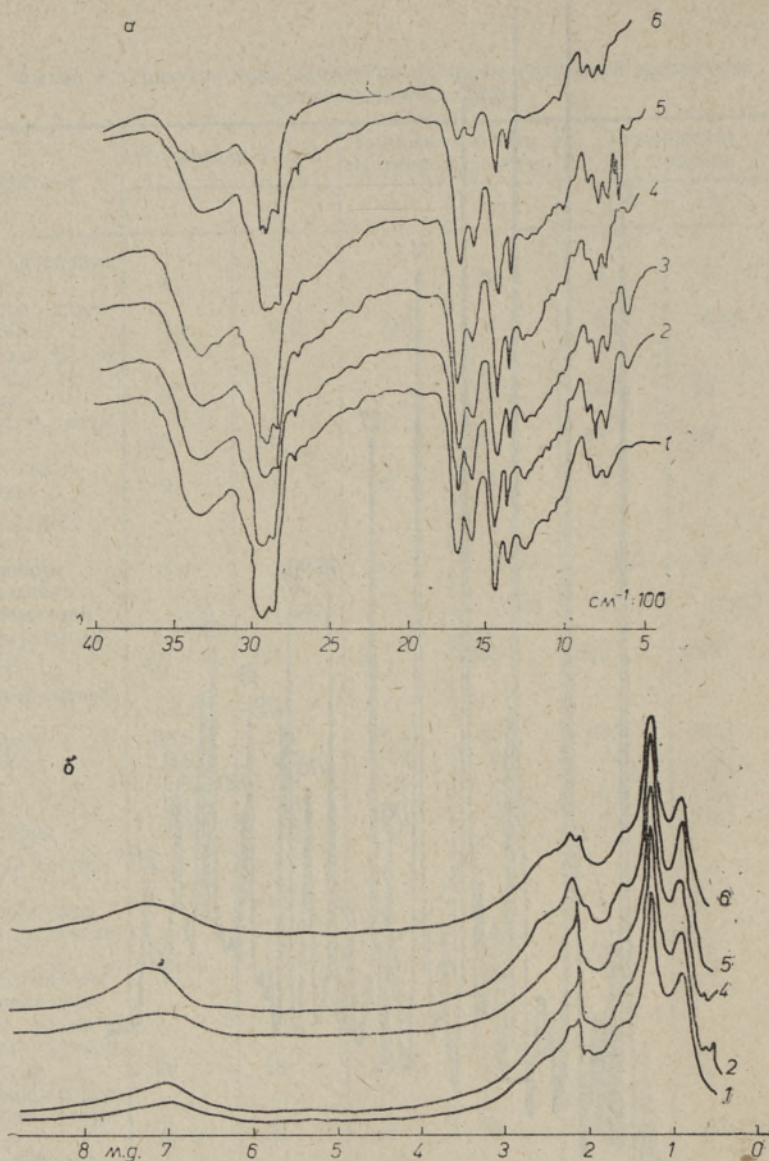


Рис. 2. ИК- и ¹H-ЯМР-спектры (а и б) смол низкотемпературной деструкции диктионемового сланца. 1 — конверсия щелочным раствором 250°С, 100 ч; 2 — конверсия щелочным раствором 300°, 24 ч; 3 — конверсия водой 250°, 100 ч; 4 — конверсия водой 300°, 24 ч; 5 — термическое растворение 250°, 100 ч; 6 — термическое растворение 300°, 24 ч.

В смоле полукоксования их концентрация ниже. Повышенную концентрацию изопреноидов при термоллизе следует объяснять их более легким отщеплением по сравнению с *n*-алкановыми структурами.

Состав моно- и полициклических ароматических углеводородов низкотемпературных смол мало отличается от состава тех же групп, полученных при более высокой температуре и полукоксовании. На хроматограммах малополярных гетероатомных соединений заметны гомологические ряды кетонов C₉—C₁₉. Их концентрация немного выше, чем в смоле полукоксования.

Таблица 2

Коэффициент нечетности (КН) парафинов
с количеством углеродных атомов
в молекуле $C_{10}-C_{22}$, полученных
в процессе низкотемпературной
деструкции диктионемовых сланцев

Условия деструкции, t °C; и	КН
Полукоксование	1,01
Конверсия водой 250, 100	1,18
300, 24	1,14
Конверсия 5%-ным раствором щелочи 250, 100	1,18
300, 24	1,14
Термическое растворение 250, 100	1,14
300, 24	1,08

ИК-спектры смол диктионемовых сланцев (рис. 2а) отличаются от ИК-спектров кукурситовых смол [1] менее выраженным поглощением в области гидроксильных групп, отсутствуют ярко выраженные поглощения, соответствующие длинным углеродным цепям, которые хорошо видны на спектрах кукурситовых смол. Поглощение в пределе $700-850\text{ см}^{-1}$ указывает на ароматический характер смол диктионемовых сланцев. ^1H -ЯМР-спектры (рис. 2б) также подтверждают их ароматичность.

Некоторые выводы

Низкие выходы смолы, полученные при деструкции в автоклаве при $250-300^\circ$, могут быть обусловлены, с одной стороны, характером ОВ, а с другой, — большим количеством минерального вещества. Для выяснения указанных вопросов работу следует продолжать, применяя для деструкции концентрированное ОВ, а также продолжить опыты с небогащенными сланцами, применяя еще более длинный период опыта. В последнем случае, для исключения вторичных процессов, следует применять проточную установку.

Низкотемпературная смола диктионемовых сланцев имеет низкий молекулярный вес, по составу она близка к смоле полукоксования и резко отличается от термобитума, который обычно считают первичным продуктом разложения ОВ сапропелитового типа. Результаты настоящей работы еще раз подтверждают, что низкомолекулярные продукты образуются уже в начале термического разложения.

Установлено, что в структуре ОВ диктионемовых сланцев преобладают нечетные углеродные цепи, особенно C_{17} и C_{19} , имеющие явно первичное биологическое происхождение (из морских водорослей). Диктионемовые сланцы имеют сложную диагенетическую историю [4], при седиментации они прошли интенсивные окислительные и бактериальные процессы разложения и ресинтеза. Результаты настоящей работы показывают, что все-таки определенная часть первичного материала сохранилась.

ЛИТЕРАТУРА

1. 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.
2. Наппа Л., Клесмент И., Винк Н., Кайлас К. Деструктивная гидрогенизация диктионемовых сланцев. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1980, т. 29, № 2, с. 84—91.

3. Клесмент И. Р., Наппа Л. А., Уров К. Э. Низкотемпературная гидрогенизация и конверсия горючих сланцев как методы исследования их структуры и получения жидких продуктов. — Хим. тверд. топл., 1980, № 6, с. 108—115.
4. Клесмент И., Уров К. Роль бактериальных липидов при образовании геолитов и керогенов. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1980, т. 29, № 4, с. 241—245.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
17/VII 1981

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

POLEVKIVI ORGAANILISE AINE LAGUNDAMINE MADALAL TEMPERATUURIL LAHUSTI MANULUSEL

2. Diktüoneemakilt

Diktüoneemakilda lagundamisel temperatuurivahemikus 250—300°C vee, leelisvesilahuse ja benseeni keskkonnas on õlisaagised kilda orgaanilise aine iseloomust ja suurest mineraalainesisaldusest tingituna madalad, eriti veega konverteerimisel. Olid koosnevad peamiselt polütsükliilistest aromaatsetest ja heteroühenditest, küllalt palju on madala keemistemperatuuriga alküülbenseene. Olide molekulmass on väike, koostiselt sarnanevad nad utteõlidega, erinedes tunduvalt termobituumenist.

Töö tulemused kinnitavad oletust, et väikese molekulmassiga produktid moodustuvad juba termilise lagunemise algstaadiumis. Diktüoneemakilda orgaanilise aine struktuuris domineerivad paarituarvulised süsinikuahelad, eriti C₁₇ ja C₁₉, mis on bioloogilist päritolu.

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

LOW TEMPERATURE DECOMPOSITION OF ORGANIC MATTER OF OIL SHALES BY SOLVENT EXTRACTION

2. Dictyonema oil shales

The structure of organic matter of dictyonema oil shales was investigated by 250—300° decomposition in solvents (water, water-NaOH, benzene) medium. The low yields of oil might have been caused by the character of organic matter and by the high mineral matter content. The liquids were characterized by a high content of aromatic and heteroatomic compounds. The low temperature decomposition oils have low molecular weight; their composition is similar to oil received by semi-coking, and they differ substantially from thermobitumen. In the structure of organic matter of dictyonema oil shales, the odd carbon chains are especially dominated by C₁₇ and C₁₉ which have a biological origin.