

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

ИССЛЕДОВАНИЕ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА КЕНДЕРЛЫКСКИХ ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ

3. Низкотемпературная деструкция в автоклаве

Общая характеристика месторождения и самих кендерлыкских сланцев представлена в предыдущем сообщении [1], изучен также состав смолы их полукоксования [2]. В настоящей работе приводятся результаты исследования органического вещества (ОВ) сланцев в автоклаве в присутствии воды и водорода. Проба для исследований была отобрана из кендерлыкской свиты (нижний слой). Характеристика пробы, вес. %: w^a 3,4; A^c 51,6; ОВ 48,4. Элементный состав ОВ, %: С 71,9; Н 7,5; N 1,8; S 1,0; O 17,8. Термическая деструкция проводилась в автоклаве по описанной ранее методике [3]. Температура во время проведения опытов 370 °С, продолжительность 3 ч. Исследовали: 1) конверсию сланца водой; 2) конверсию сланца 10%-ным водным раствором щелочи; 3) каталитическую гидрогенизацию сланца в бензоле при первоначальном давлении водорода 6 МПа, катализатором служил молибдат аммония, взятый в количестве 1% на ОВ; 4) полукоксование в реторте по ГОСТу 3168-66 (для сравнения). Разделение продуктов разложения и их анализ проводили по методике [4].

Обсуждение результатов

Из таблицы видно, что разные методы термической деструкции сланца дают разные выходы продуктов разложения. Так, при конверсии сланца водой выход смолы наиболее низкий (17%), почти столько же (19%) получается при полукоксовании сланца, а применение щелочного раствора при конверсии увеличивает выход смолы до 24%. Высокие выходы смолы достигаются при гидрогенизации сланца в бензоле — около половины ОВ переходит в смолу. Выход газа во всех опытах высок ~30%. Состав газа характеризуется значительным содержанием двуокиси углерода; столь высокий выход CO_2 обусловлен разложением сложноэфирных групп. Рассматривая результаты опытов, следует учесть, что при конверсии сланца водой часть углекислого газа представляет собой продукт конверсии — реакции воды с ОВ. Газ полукоксования отличается от газа конверсии содержанием CO , в нем также в два раза больше метана, а количество этана, пропана, бутана почти одинаково. Полученные смолы имеют более или менее одинаковый элементный состав, близки и показатели их преломления, а также удельные веса. Смолы конверсии и полукоксования имеют наиболее низкие удельный и молекулярный веса и показатель преломления. Суммарные смолы термической переработки кендерлыкских сланцев характеризуются довольно высоким содержанием алифатических и одновременно — ароматических соединений. На хроматограм-

Выход и характеристика продуктов термической деструкции кендерльских сланцев

Показатели	Конверсия водой	Конверсия 10%-ным щелочным раствором	Гидрогенизация	Полукоксование
Рабочее давление, МПа	21	21	18	
Остаточное давление, МПа	2,6	2,2	5,4	
Выход от керогена, вес. %:				
смола	17	24	51	19
твердый остаток	54	42	23	50
газ и потери	29	34	26	31
Характеристика смолы:				
плотность	0,940	0,950	0,998	0,947
показатель преломления	1,472	1,490	1,499	1,485
молекулярная масса	220	270	280	240
Элементный состав, вес. %:				
углерод	86,3	86,2	88,2	85,6
водород	10,1	10,5	9,7	10,3
азот	0,8	1,4	1,5	1,2
сера и кислород	2,8	1,9	0,6	2,9
Групповой состав:				
неароматические углеводороды	28	25	24	25
алкилбензолы	2	3	6	3
полициклические ароматические углеводороды	22	30	30	11
кислородсодержащие соединения	18	14	12	30
высокополярные гетероатомные соединения	30	38	28	31

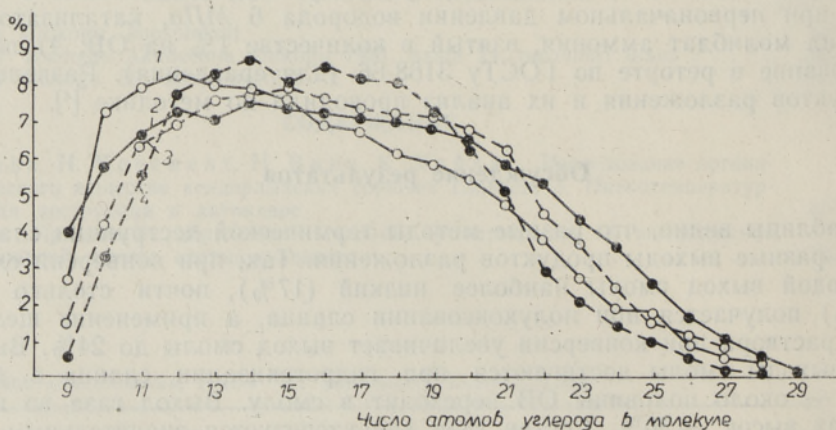


Рис. 1. Распределение *n*-алканов в смолах термической деструкции кендерльских сланцев. 1 — смола полукоксования; 2 — смола конверсии с водой; 3 — смола конверсии щелочным раствором; 4 — смола гидрогенизации.

мах суммарных смол автоклавной обработки видны в основном пики *n*-парафинов от C₉ до C₃₀, а в смоле от конверсии водой — и *n*-олефины в малых количествах. В диапазоне C₉—C₁₄ не наблюдается заметного преобладания нечетных алканов над четными, но начиная с C₁₅ доминируют уже алканы с нечетным числом атомов углерода (рис. 1). Коэффициент нечетности (КН) в диапазоне C₁₆—C₂₈ хотя и невысок, но все же более единицы (1,04—1,08). Такое незначитель-

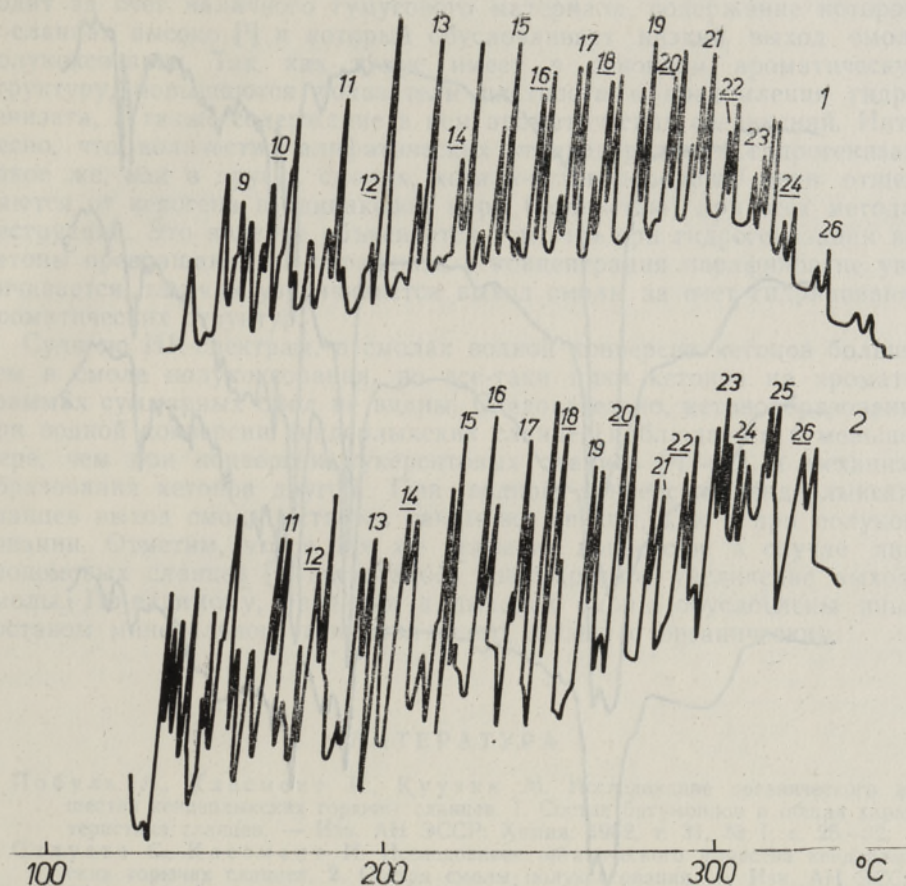


Рис. 2. Хроматограммы нейтральных кислородных соединений. 1 — смола конверсии щелочным раствором; 2 — смола полукоксования. 9—26 числа атомов углерода в молекуле, соответствующие пикам 2-алканолов, 9—26 — пикам *n*-алканолов с карбонильной группой в центральном положении. Колонка: 4% Е 301 на инертоне АW ДМС, 3,6 м × 3 мм.

ное преобладание нечетных гомологов ($KH \approx 1$) говорит о том, что парафиновые цепи в большинстве имеют бактериальное происхождение [5]. Начиная с C_{21} концентрация алканов постепенно падает. В продуктах термической деструкции совсем нет изопреноидных структур, присутствующих в заметных количествах в битумоидах [1].

Алкилбензолы, имеющиеся в смоле в незначительном количестве, представлены несколькими гомологическими рядами с разным количеством заместителей. Полициклических ароматических соединений в смоле полукоксования содержится только 11%, при автоклавной обработке конверсией их доля увеличивается до 20, а при гидрогенизации в бензоле — до 30%. В смолах идентифицированы нафталин, его метил- и диметилпроизводные, дифенил, фенантрен и более сложные соединения, содержащие полициклические конденсированные структуры. На долю кислородсодержащих соединений приходится 30% в смоле полукоксования и 12—18% в смолах конверсии и гидрогенизации. Присутствующие в смоле кетоны C_9 — C_{26} представлены двумя гомологическими рядами: 2-алканонами и *n*-алканонами с карбонильной группой в середине цепи. В смоле полукоксования количество обоих гомологических рядов приблизительно одинаково. В смолах конверсии концентрация 2-алканолов выше (рис. 2). Количественное рас-

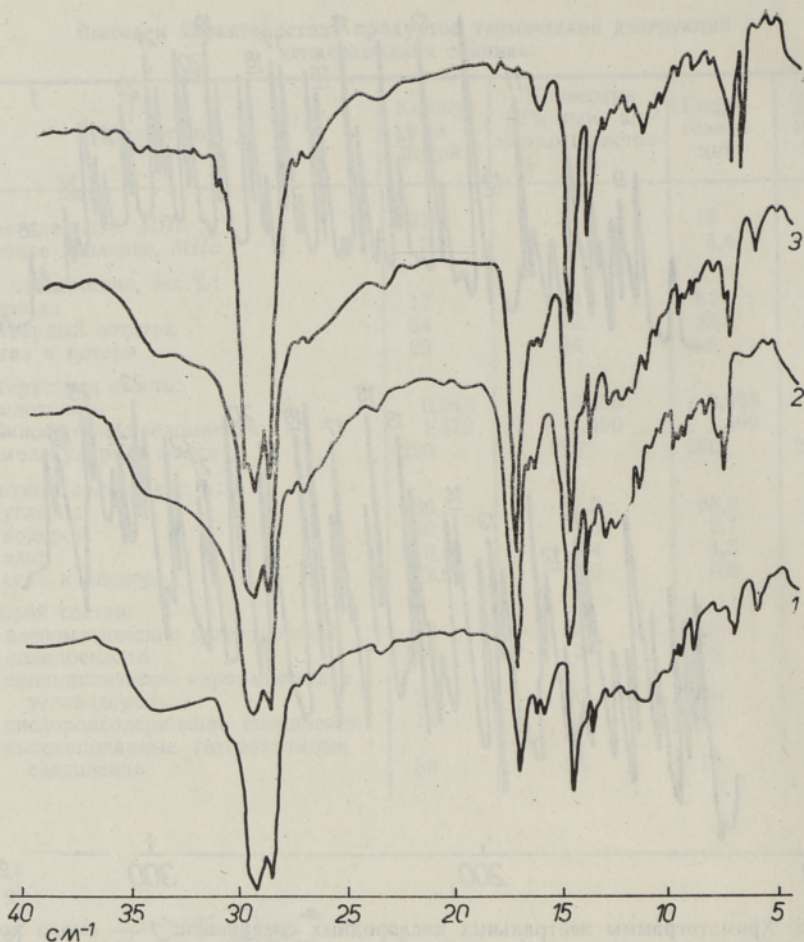


Рис. 3. ИК-спектры смол термической деструкции кендерлыкских сланцев. 1 — смола полукоксования; 2 — смола конверсии с водой; 3 — смола конверсии щелочным раствором; 4 — смола гидрогенизации.

пределение кетонов в смоле такое же, как и парафинов: наблюдается резкое понижение концентрации соединений $C_{21}-C_{25}$. Особое отличие кетонов — их повышенный КН (особенно 2-алканонов) в диапазоне $C_{15}-C_{25}$. В гидрогенизате кетоны отсутствуют.

ИК-спектры кендерлыкских смол (рис. 3) весьма выразительны и представляют некоторые дополнения к хроматографическим данным. Широкая полоса поглощения ($3500-3200\text{ см}^{-1}$) весьма слаба и говорит о незначительной доле гидроксильных (фенольных) групп. Интенсивны плечо при 3000 см^{-1} и максимум при 745 см^{-1} , что указывает на наличие в смолах ароматических структур. В смолах имеются длинные углеродные цепи (2860 и 720 см^{-1}). Много карбонильных групп (1700 см^{-1}), отсутствующих в гидрогенизате. Характерно слабое поглощение при 1600 см^{-1} (в большей части сланцевых смол оно гораздо сильнее), которое может быть обусловлено несколькими структурами, но обычно приписывается ароматическим. Таким образом, большинство спектральных данных подтверждает хроматографические данные. Основной результат настоящей работы: выявлено более значительное увеличение (двух-трехкратное) выхода смолы при гидрогенизации, чем при использовании других методов. Увеличение выхода смолы проис-

ходит за счет наличного гумусового материала, содержание которого в сланцах высоко [1] и который обуславливает низкий выход смолы полукоксования. Так как гумус имеет в основном ароматическую структуру, повышаются показатели плотности и преломления гидрогенизата, а также содержание в нем ароматических соединений. Интересно, что количество алифатических углеводородов в гидрогенизате такое же, как в других смолах, хотя *n*-углеводородные цепи отщепляются от керогена в одинаковой мере (полностью) при всех методах деструкции. Это явление объясняется тем, что при гидрогенизации все кетоны превращаются в парафины, а концентрация парафинов не увеличивается, так как увеличивается выход смолы за счет гидрирования ароматических структур.

Судя по ИК-спектрам, в смолах водной конверсии кетонов больше, чем в смоле полукоксования, но все-таки пики кетонов на хроматограммах суммарных смол не видны. Следовательно, кетонообразование при водной конверсии кендерлыкских сланцев наблюдается в меньшей мере, чем при конверсии кукерситовых сланцев [6], где и механизм образования кетонов другой. При водной конверсии кендерлыкских сланцев выход смолы остается таким же низким, как и при полукоксовании. Отметим, что в тех же условиях конверсии в случае диктионемовых сланцев [7] достигалось многократное увеличение выхода смолы. По-видимому, различия в выходах смолы обусловлены иным составом минерального вещества и его связью с органическим.

ЛИТЕРАТУРА

1. Побуль Л., Клесмент И., Куузик М. Исследование органического вещества кендерлыкских горючих сланцев. 1. Состав битумоидов и общая характеристика сланцев. — Изв. АН ЭССР. Химия, 1982, т. 31, № 1, с. 25—32.
2. Салусте С., Клесмент И. Исследование органического вещества кендерлыкских горючих сланцев. 2. Состав смолы полукоксования. — Изв. АН ЭССР. Химия, 1982, т. 31, № 2, с. 97—102.
3. Наппа Л., Клесмент И., Винк Н., Кайлас А. Изучение органического вещества горючего сланца месторождения «Мандра» низкотемпературной деструктивной гидрогенизацией. — Изв. АН ЭССР. Химия, 1979, т. 28, № 3, с. 191—197.
4. Klesment, I. Application of chromatographic methods in biochemical investigations — J. Chromatogr., 1974, v. 91, N 2, p. 705—713.
5. Клесмент И., Уров К. Роль бактериальных липидов при образовании геолитических керогенов. — Изв. АН ЭССР. Химия, 1980, т. 29, № 4, с. 241—245.
6. 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.
7. Клесмент И., Наппа Л., Уров К. Низкотемпературная гидрогенизация и конверсия горючих сланцев как метод исследования их структуры и получения жидких продуктов. — Химия тверд. топл., 1980, № 6, с. 108—115.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
25/VI 1981

KENDERLÖKI PÕLEVKIVI ORGAANILINE AINE

3. Lagundamine madalal temperatuuril autoklaavis

Kenderlöki leiukoha põlevkivi hüdrogeenimisel on õlisaagis kuni 50%, veega konverteerimisel ja utmisel 20% orgaanilisest ainest. Olides on nii alifaatseid (süsinikuahel C_9-C_{30}) kui ka aromaatsed süsivesinikke 20–30%, v. a. utteõli, milles aromaatsete süsivesinike sisaldus on ainult 10%. On oletatud, et suurem õlisaagis hüdrogeenimisel tuleneb põlevkivis olevast huumusainest, mis teistes protsessides ei lagune. Paarituurvalise süsinikuahelaga süsivesinike ülekaal õlides on väike, millest on järeldatud, et osa süsivesinikke on bakteriaalset päritolu.

INVESTIGATION OF ORGANIC MATTER OF KENDERLYK OIL SHALE

3. Low temperature decomposition in autoclave

The oil shale of Kenderlyk was studied by low temperature decomposition methods — catalytic hydrogenization, conversion in aqueous medium and semi-coking. The yields of oil obtained by semi-coking and conversion are relatively low ~20%, but increase by catalytic hydrogenisation up to 50% per organic matter. The liquid products are characterized by a relatively high content of aliphatic hydrocarbons C_9-C_{30} ~25% and aromatic hydrocarbons 20–30%, except semi-coking oil where the content of aromatic hydrocarbons reaches only 10%.

It was supposed that high yield of liquid products in hydrogenization process was caused by the humus matter of oil which did not decompose in other decomposition processes. The low carbon preference index of oil hydrocarbons shows that they are of bacterial origin.