



Лиа НАППА, И. КЛЕСМЕНТ, Наталья ВИНК

ГИДРОГЕНИЗАЦИЯ И КОНВЕРСИЯ БОЛГАРСКОГО СЛАНЦА МЕСТОРОЖДЕНИЯ БОРОВ ДОЛ

Из горючих сланцев, распространенных на территории Болгарской НР, промышленный интерес представляют сланцы месторождения Боров Дол Сливенского округа. Характеристики месторождения, самих сланцев и их битумоидов представлены в [1].

Термическую деструкцию проводили с пробой следующего состава, %: CO_2 минер — 2,4; $S_{общ}$ — 2,3 (в том числе $S_{спирит}$ — 1,2); органическое вещество (ОВ) 22,0. Элементный состав ОВ, %: С — 61,8; Н — 9,6; N — 2,2; S — 0,8; O — 25,6. Атомное отношение Н/С высокое, но при полукоксовании много водорода расходуется на гидрогенолитическое отщепление кислорода, которого так же много, как и в мало-превращенных углях. Выход битумоидов, %: А — 2,1; С — 5,2 [1]. Гидрогенизацию и конверсию проводили в автоклаве, полукоксование — в лабораторной реторте по ГОСТу 3168-66.

Техника проведения автоклавных опытов, соотношение сланца и растворителя, а также нанесение Мо-катализатора описаны в [2]. Каталитическую гидрогенизацию проводили в среде циклогексана. При комнатной температуре полученные смолы имели твердую консистенцию. Их разделение и анализ осуществляли по общепринятой методике [3].

Самый низкий выход смолы получается при полукоксовании (28%). При конверсии водой он остается на таком же уровне, а при добавлении щелочи доходит до 43%. При гидрогенизации в водном растворе формиата натрия, когда высвобождающийся при разложении формиата водород вступает в реакцию с керогеном сланца, образуется до 49% смолы. Самый высокий выход смолы получался при каталитической гидрогенизации в среде циклогексана. При термической деструкции образуется около 30% газа, причем при полукоксовании и конверсии с повышенным содержанием двуокиси углерода и метана.

Состав газов, низкий выход смолы полукоксования и элементный состав ОВ указывают на большую долю гумусового материала в сланце. Полученные смолы, как и смолы из сланца месторождения Мандра [2], характеризуются чрезвычайно высоким содержанием парафинов, особенно в смоле полукоксования (79%). В других смолах, выход которых увеличивался за счет гидрогенизации гумусового материала, относительное содержание парафинов меньше. Они были выделены из смол в виде карбамидных комплексов, но групповой анализ депарафинированных смол показывает, что парафинов в них осталось еще около 11—18%.

Следует учитывать также, что карбамид извлекает часть *n*-кетонров, поэтому данные по содержанию *n*-парафинов в табл. 1 могут быть немного завышенными.

Выходы и характеристика продуктов термической деструкции болгарского горючего сланца месторождения Боров Дол (температура 370°C; время 3 ч)

| Показатели | Полу- коксо- вание | Гидрогенизация | | Конверсия | |
|---------------------------------|--------------------------|----------------------------------|---------------------|-----------|--|
| | | в водном растворе формиата | в цикло- гексане | водой | 5%-ным водным раство- ром NaOH |
| Первоначальное давление, МПа | — | — | 2,2 | — | — |
| Рабочее давление, МПа | — | 32 | 12,0 | 25 | 30 |
| Остаточное давление, МПа | — | 2,7 | 1,6 | 0,4 | 1,8 |
| Выходы на ОВ, вес. %: | | | | | |
| смола | 28 | 49 | 56 | 28 | 43 |
| кокс | 40 | 21 | 36 | 38 | 27 |
| вода разложения, газ и потери | 32 | 30 | 8 | 34 | 30 |
| Характеристика смолы: | | | | | |
| плотность | 0,892 | 0,917 | 0,892 | 0,850 | 0,981 |
| показатель преломления | 1,497 | 1,511 | 1,499 | 1,460 | 1,545 |
| Элементный состав, вес. %: | | | | | |
| углерод | 84,0 | 83,0 | 85,2 | 84,0 | 82,8 |
| водород | 12,0 | 10,5 | 11,4 | 12,0 | 10,5 |
| азот | 1,0 | 1,9 | 1,2 | 1,1 | 1,7 |
| кислород и сера | 3,0 | 4,6 | 2,2 | 2,9 | 4,5 |
| Групповой состав смолы, вес. %: | | | | | |
| алифатические углеводороды | 79 | 45 | 65 | 34 | 46 |
| алкилароматические | 3,1 | 9 | 5 | 10 | 6 |
| полициклические ароматические | | | | | |
| углеводороды | 3,8 | 11 | 6 | 12 | 11 |
| кислородсодержащие соединения | 5,4 | 13 | 7 | 13 | 13 |
| высокополярные гетероатомные | | | | | |
| соединения | 8,7 | 22 | 17 | 31 | 24 |

Групповой состав смол рассчитывали, учитывая количество выделенных карбамидом парафинов и групповой состав депарафинированных смол (см. табл. 1). В смоле полукоксования ароматических и гетеросоединений немного, а в других смолах, по вышеприведенным причинам, их больше, особенно высокополярных гетеросоединений.

Хроматографический анализ показывает, что длинноцепочечные *n*-парафины смол сланца Боров Дол представлены от C₉ до C₃₀, тогда как в смолах сланца Мандра цепи *n*-парафинов достигали C₃₇ [2]. На хроматограмме парафинов смолы полукоксования (рис. 1) видны пики *n*-парафинов, *n*-олефинов и разветвленных парафинов. В процессе гидрогенизации *n*-олефинов не образуется, а в смолах конверсии они присутствуют в виде следов. Моноциклические ароматические соединения представлены гомологическим рядом алкилбензолов, во фракциях полициклических ароматических соединений идентифицированы нафталин, метил- и диметилнафталины, дифенил, флуорен, антрацен, фенантрен. Кислородсодержащие соединения представлены гомологическим рядом кетонов от C₁₀ до C₃₀. Судя по хроматограмме фракции кислородсодержащих соединений (рис. 2), в смоле конверсии присутствуют метилкетоны, а также изомеры с центральным расположением карбонильной группы. Если в продуктах термической деструкции кукурсита преобладают метилкетоны [4], то в продуктах конверсии болгарских сланцев доминируют кетоны с карбонильной группой в центральном положении, отмечается чрезвычайно высокая концентрация нечетных метилкетонов, как и при конверсии кукурсита [4].

¹H-ЯМР-спектры показывают (рис. 3), что смолы термической деструкции характеризуются малой ароматичностью (сигналы в интер-

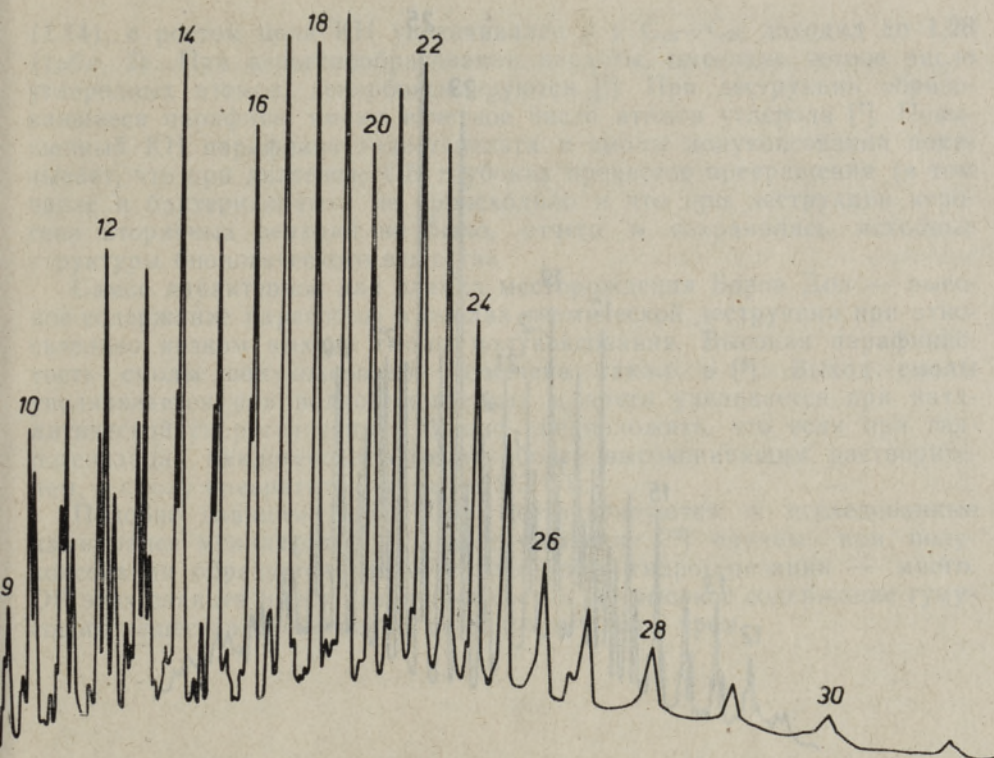


Рис. 1. Хроматограмма алифатических углеводородов смолы полукоксования. 9—30 — число атомов углерода в молекулах *n*-парафина и *n*-олефина. Колонка: 3 м, 4% E 301 на хроматоне N AW DMS.

вале от 6,3 до 8,0 м. д. слабые), что совпадает с данными группового и хроматографического анализов. В алифатической части сигналы 0,8—1,0 м. д. соответствуют метильным конечным группам, сигналы 1,2—1,5 м. д. отвечают длинным алкильным цепям, начиная с метиленовой группы в γ -положении, и сигналы 1,5—1,75 м. д. принадлежат протонам метиловой группы в α -положении.

Коэффициенты нечетности (КН), которые являются показателем сохранности фрагментов исходного биологического вещества — жирных кислот — в структуре керогена, рассчитали по формуле из [5]. Самым низким КН оказался у C_{11} — C_{19} , хотя он и превышал единицу

Таблица 2

Коэффициент нечетности *n*-парафинов,
выделенных из продуктов термической деструкции

| Условия деструкции | <i>n</i> -Парафины | КН |
|---|---------------------|------|
| Полукоксование | C_{11} — C_{19} | 1,14 |
| | C_{17} — C_{29} | 1,18 |
| Гидрогенизация в водном растворе формиата | C_{11} — C_{19} | 1,18 |
| | C_{17} — C_{29} | 1,23 |
| Гидрогенизация в циклогексане | C_{13} — C_{29} | 1,28 |
| | C_{11} — C_{19} | 1,03 |
| Конверсия водой | C_{17} — C_{29} | 1,08 |
| | C_{11} — C_{19} | 1,19 |
| Конверсия водным раствором щелочи | C_{11} — C_{19} | 1,19 |
| | C_{17} — C_{29} | 1,14 |

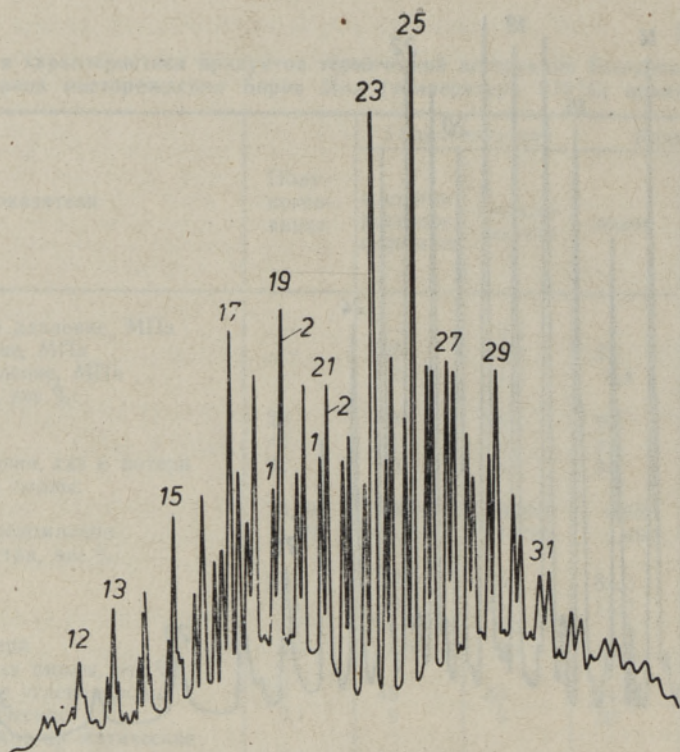


Рис. 2. Хроматограмма кетонов смолы конверсии. 12—31 — число атомов углерода в молекуле: 1 — кетоны с карбонильной группой в центральном положении, 2 — метилкетоны.

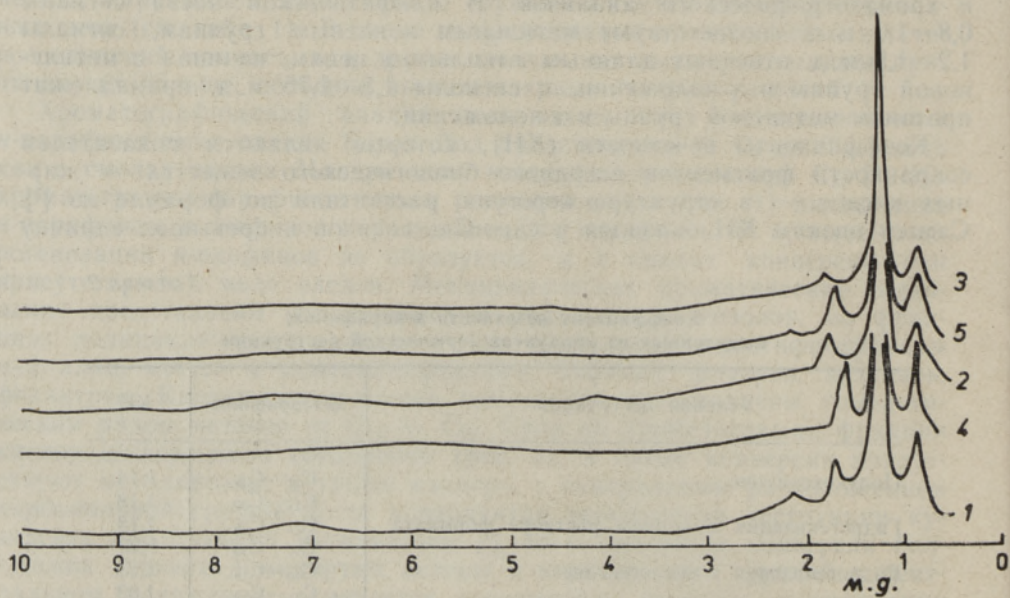


Рис. 3. ^1H -ЯМР-спектры смол термической деградации: 1 — полукоксование, 2 — гидрогенизация в водном растворе формиата, 3 — гидрогенизация в циклогексане, 4 — конверсия водой, 5 — конверсия водным раствором щёлочи.

(1,14), с ростом цепи КН увеличивался и у C_{13} — C_{29} доходил до 1,28 (табл. 2). При керогенообразовании кислоты, имеющие четное число углеродных атомов, декарбоксилируются [6]. При деструкции образовавшиеся парафины имеют нечетное число атомов углерода [7]. Повышенный КН парафинов гидрогенизата и смолы полукоксования показывает, что при диагенезе ОВ глубоких процессов превращения (в том числе и бактериальных) не происходило и что при деструкции керогена вторичных реакций не было, отчего и сохранились исходные структуры биологического вещества.

Самое характерное для сланца месторождения Боров Дол — высокое содержание парафинов в смолах термической деструкции при относительно низком выходе смолы полукоксования. Высокая парафинистость смолы полукоксования отмечена также в [8]. Выход смолы увеличивается при водной конверсии и почти удваивается при каталитической гидрогенизации. Можно предположить, что если при гидрогенизации циклогексан заменить более высококипящим растворителем, в смолу превратится не менее 2/3 ОВ.

Подобно сланцам Боров Дол деструктируются и исследованные нами ранее менилитовые [9] и кендерлыкские [10] сланцы: при полукоксовании образуется мало смолы, при гидрогенизации — много. ОВ этих сланцев имеет различный состав, но высокое содержание гумусового вещества, свойственно, по-видимому, всем трем.

ЛИТЕРАТУРА

1. Клесмент И., Куузик М., Побуль Л. Битуминологическая характеристика болгарского горючего сланца месторождения Боров Дол. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1981, 30, № 2, 69—74.
2. Nappa Л., Клесмент И., Винк Н., Кайлас К. Изучение органического вещества горючего сланца месторождения «Мандра» низкотемпературной деструктивной гидрогенизацией. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1979, 28, № 3, 191—197.
3. Klesment, I. Application of chromatographic methods in biogeochemical investigations. — J. Chromatogr., 1974, 91, N 2, 705—713.
4. Klesment, I., Nappa, L. Investigation of the structure of Estonian oil shale kukersite by conversion in aqueous suspension. — Fuel, 1980, 59, 117—122.
5. Bray, E. E., Evans, E. D. Distribution of *n*-paraffins as a due to recognition of source beds. — Geochim. et Cosmochim. Acta, 1961, 22, N 1, 2—9.
6. Клесмент И. Алифатические структуры в керогене горючих сланцев. — В кн.: Исследование органического вещества современных и ископаемых осадков. М., 1976, 187—195.
7. Клесмент И. Роль жирных кислот при образовании некоторых сапропелитов. — В кн.: Органическое вещество современных и ископаемых осадков. М., 1974, 122—129.
8. Развигорова М., Ангелова Г. Сравнительна характеристика на неутрални масла от полукоксоването на битуминозни скали от някоп находища в България. — Нафтена и въглищна геология, 1979, № 10, 25—31.
9. Nappa Л., Клесмент И., Винк Н. Исследование состава и генезиса карпатских менилитовых сланцев. 3. Гидрогенизация и конверсия. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1982, 31, № 4, 292—295.
10. Nappa Л., Клесмент И., Винк Н., Кайлас К. Исследование органического вещества кендерлыкских горючих сланцев. 3. Низкотемпературная деструкция в автоклаве. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1982, 31, № 3, 157—162.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
10/III 1983

BULGAARIA BOROV DOLI LEIUKOHA PÕLEVKIVI HÜDROGEENIMINE JA KONVERTEERIMINE

Artiklis on kirjeldatud Bulgaaria põlevkivi termilist destruktsiooni. Kõige madalama õli-saagise annab utmine, konverteerimisel saagis suureneb, katalüütilisel hüdrogeenimisel isegi kahekordistub. Saadud õlisid iseloomustab väga kõrge *n*-parafiinide C_9-C_{30} sisaldus (utteõlis 79%), mistõttu saadud õlid on toatemperatuuril tahked. Ketonid on esindatud homoloogilise reana $C_{10}-C_{30}$. Olide alifaatset iseloomu kinnitavad ka 1H -TMR spektrid.

Lia NAPPA, I. KLESMENT, Natalija VINK

HYDROGENATION AND CONVERSION OF BULGARIAN BOROV DOL OIL SHALE

The thermal decomposition of Bulgarian oil shale is described. The lowest oil yield is obtained by semi-coking; by conversion the oil yield increases, and by catalytic hydrogenation it doubles. The obtained liquid products are characterized by a high straight-chain *n*-paraffins C_9-C_{30} content as a result of which the oils turn solid at room temperature.

The straight-chain ketones are represented by a homologous series of $C_{10}-C_{30}$. The aliphatic character of the obtained oils is proved by 1H -NMR spectra.