

УДК 553.983.66.092.18

Лиа НАППА, И. КЛЕСМЕНТ, Наталья ВИНК

ИССЛЕДОВАНИЕ СУЗАКСКИХ ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ УЗБЕКИСТАНА МЕТОДАМИ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ И КОНВЕРСИИ

В настоящей работе, которая является продолжением комплексного исследования нижнеэоценовых горючих сланцев Узбекистана [1-2], приводятся результаты исследования сузакских сланцев методами гидрогенизации, конверсии и ожигения. Исследованные пробы отобраны в Бухаро-Каршинском районе, приуроченном к бортовой части Амударьинской впадины. Подробное описание залегания сланцев и геологическая характеристика приведены в [1]. Были исследованы четыре пробы сланца, три взяты из Караунской скважины и четвертая из скважины Южный Хатар (табл. 1).

Таблица 1

Геологическая характеристика сузакских горючих сланцев [1]

Номер образца	Скважина	Глубина отбора проб, м	Описание
109	Южный Хатар скв. 3	445—450	черный сланец с включениями раковин фораминифер и крупной чешуи рыб
151	Караунская, скв. 11	362,25—362,30	тонкое переслаивание горючего сланца и серого аргиллита с ходами илудов
154	„	362,15—362,20	черный сланец с обломками
155	„	362,10—362,15	фосфатизированных костей

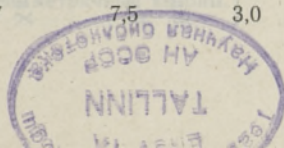
Экспериментальная часть

Все опыты проводили в качающемся 0,4-литровом автоклаве. Температура опытов 380 °С, время 3 ч. Соотношение сланец : бензол составляло 1 : 10, т.е. 20 г сланца и 200 мл бензола (10%-ный водный раствор NaOH). Применяли пробы сланца после выделения битумоидов А и С. Характеристика исследуемых проб приведена в табл. 2.

Таблица 2

Характеристика дебитумондированных проб сузакских сланцев

Номер пробы	ОВ, %	Элементный состав, % на ОВ				
		С	Н	N	O+S	H/C
109	33,6	63,4	7,4	3,3	25,9	1,41
151	33,3	61,9	6,6	3,3	28,2	1,28
154	53,4	60,9	6,6	3,0	29,5	1,29
155	53,6	62,7	7,5	3,0	26,8	1,43



Выходы и характеристика продуктов термической деструкции в автоклаве сузакских сланцев (380 °С, 3 ч)

Показатели	Каталитическая гидрогенизация, первоначальное давление Н ₂ 5 МПа			Ожиженне в бензоле			Конверсия 10%-ным водным раствором NaOH					
	Номер скважины											
	109	151	154	155	109	151	154	155	109	151	154	155
Рабочее давление, МПа	28	27	28	28	17	17	17	17	25	25	26	25
Выход, вес. %												
смола	52	54	53	60	37	37	31	36	10	12	13	16
кокс	24	26	20	16	49	55	44	40	18	22	21	18
газ и потери	24	20	27	24	14	8	25	24	72	66	66	66
Характеристика смол												
молекулярная масса	450	340	270	700	280	640	370	420	650	250	410	340
элементный состав, вес. %:												
углерод	80,9	83,2	82,7	84,3	82,6	82,5	81,6	82,2	84,8	84,2	84,1	92,8
водород	9,0	9,3	9,0	10,0	8,9	8,3	8,0	8,3	8,9	9,0	9,2	9,0
азот	3,5	3,2	3,3	3,1	2,5	2,2	2,4	2,4	2,0	2,8	2,1	2,3
сера	1,6	1,6	2,0	1,6	2,7	3,1	5,0	3,8	1,9	2,0	1,6	4,0
кислород	5,0	2,7	3,0	1,0	3,3	3,9	3,0	3,3	2,4	2,0	3,0	1,9
групповой состав, вес. %:												
алифатические углеводороды	16	17	18	17	15	14	16	12			16	15
моноароматические соединения	2	4	2	3	1	2	4	4			3	2
моноциклические ароматические соединения	26	30	25	24	22	23	28	28			20	21
малополярные гетероатомные соединения	12	13	11	14	9	12	15	10			18	18
высокополярные соединения	44	36	44	42	53	49	37	46			43	44

Были проведены следующие опыты:

1. Гидрогенизация, первоначальное давление водорода 5 МПа; а) катализатор молибдат аммония, из расчета 1% Мо на ОВ, б) без катализатора.

2. Ожижение в бензоле.

3. Конверсия 10%-ным водным раствором NaOH.

Образовавшиеся жидкие продукты реакции отделяли от нерастворимого остатка фильтрованием и разделяли на группы соединений методом препаративной тонкослойной хроматографии на силикагеле [3]. Суммарные смолы и разделенные фракции анализировали газохроматографически на приборе «Хром-4». Компонентный состав газа исследовали на хроматографе УХ-2. ИК-спектры снимали на спектрофотометре UR-10 в таблетках из КВг.

Обсуждение результатов

Данные о выходе и характеристике продуктов деструкции приведены в табл. 3. Самые высокие выходы смолы из сузакских сланцев получают при дополнительном введении в процесс водорода. Аналогичное явление имело место и при изучении других сланцев [4, 5]. Конверсия 10%-ным водным раствором щелочи дает самый низкий выход смолы — 19—24% от выхода, полученного при гидрогенизации, что даже ниже выхода смолы полукоксования, который для данных проб составляет от 16 до 22% [2]. Такой низкий выход смолы при конверсии в щелочном растворе отмечен нами впервые. В предыдущих исследованиях с прибавлением щелочи к воде выход смолы обычно повышался до выхода, полученного при полукоксовании, иногда и выше [4, 5]. По-видимому, механизм деструкции с участием воды существенно зависит от состава органического вещества (ОВ) и минеральной части сланца.

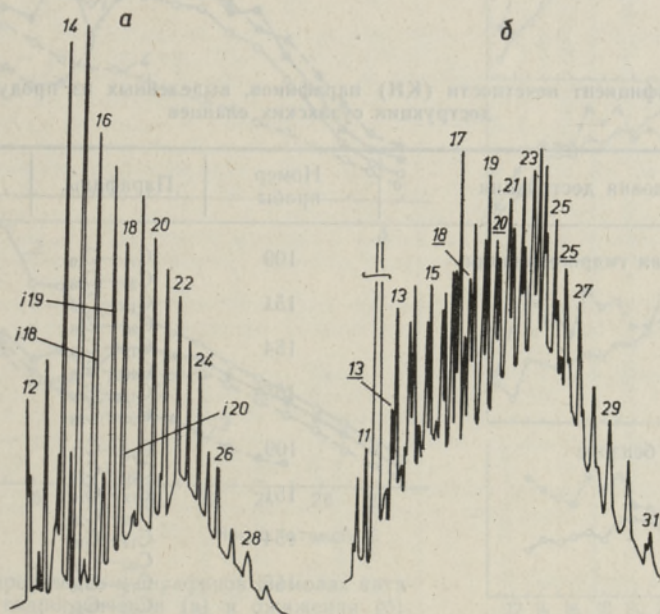


Рис. 1. Хроматограммы *n*-парафинов (а) и кетонов (б) в смоле ожижения пробы № 151: 12—28 — *n*-парафины, *i*18—*i*20 — изопреноидные соединения; 11—31 — метилкетоны, 13—25 симметричные кетоны.

Количество образующегося газа при каталитической гидрогенизации и ожигении не превышает 20—27%, тогда как при конверсии оно возрастает до двух третей от ОВ. Основными компонентами газа являются метан и двуокись углерода. Групповой состав смол гидрогенизации и конверсии четырех проб довольно близок. Смолы содержат как ароматические, так и алифатические соединения.

Хроматографический анализ показывает, что в смолах сузакских сланцев алифатические соединения — *n*-парафины — представлены от C_{12} до C_{31} . Значительная доля приходится на изопреноиды от iC_{18} до iC_{20} (рис. 1, а). Особенно высока концентрация iC_{19} -пристана, в некоторых смолах ожигения она даже выше концентрации рядом стоящего парафина C_{17} . Этот факт указывает на окислительные условия процесса образования сузакских сланцев и на то, что они не подвергались действию высокой температуры. Подсчитан коэффициент нечетности (КН) [6] парафинов в пределах C_{12} — C_{19} и C_{20} — C_{28} (табл. 4). У парафинов в пределах C_{12} — C_{19} наблюдается несколько повышенная концентрация нечетных гомологов (КН 1,03—1,15), что указывает на их биологическое происхождение, тогда как в пределах C_{20} — C_{28} КН меньше единицы (0,70—0,83). Преобладание четных гомологов парафинов в пределах C_{21} — C_{29} было нами установлено и в смолах термической деструкции ОВ сырьесольского сланца [4], однако это явление в случае геолитидов встречается редко и считается признаком генезиса отложений в сильно восстановительных условиях. Парафиновые цепи ОВ сузакских сланцев имеют несколько источников образования. Цепи C_{20} и короче, для которых характерен повышенный КН, имеют морское происхождение, а более длинные парафиновые цепи образовались из наземного бактериально переработанного материала. КН является показателем сохранности фрагментов исходного биологического вещества (жирных кислот) в структуре керогена. В ходе керогенообразования кислоты с четным числом углеродных атомов декарбоксилируются [7], образующиеся в процессе деструкции парафины имеют обычно нечетное число атомов угле-

Таблица 4

Коэффициент нечетности (КН) парафинов, выделенных из продуктов деструкции сузакских сланцев

Условия деструкции	Номер пробы	Парафины	КН
Каталитическая гидрогенизация	109	C_{12} — C_{19}	1,15
		C_{20} — C_{28}	0,72
	151	C_{12} — C_{19}	1,14
		C_{20} — C_{28}	0,81
	154	C_{12} — C_{19}	1,13
		C_{20} — C_{28}	0,75
	155	C_{12} — C_{19}	1,14
		C_{20} — C_{28}	0,70
Ожигение в бензоле	109	C_{12} — C_{19}	1,09
		C_{20} — C_{28}	0,72
	151	C_{12} — C_{19}	1,06
		C_{20} — C_{28}	0,71
	154	C_{12} — C_{19}	1,03
		C_{20} — C_{28}	0,80
	155	C_{12} — C_{19}	1,05
		C_{20} — C_{28}	0,74
Конверсия 10%-ным водным раствором NaOH	154	C_{12} — C_{19}	1,11
		C_{20} — C_{28}	0,71
	155	C_{12} — C_{19}	1,06
		C_{20} — C_{28}	0,83

рода [8]. Из распределения *n*-парафинов в смолах, полученных каталитической гидрогенизацией и ожигением (рис. 2), видно, что в пределах C_{12} — C_{19} доминируют нечетные, а в пределах C_{20} — C_{28} — четные парафины.

Ароматические углеводороды представлены в основном гомологами нафталина. Особый интерес представляет группа малополярных гетероатомных соединений смолы, содержащих кислород. На хроматограмме смолы ожигения (рис. 1, б) видны пики, принадлежащие гомологическому ряду *n*-алканонов от C_{11} до C_{31} . Идентифицированы как метилкетоны, так и кетоны с центральным расположением карбонильной группы. Неожиданно много образовалось кетонов при ожигении сузакских сланцев в среде бензола. Во всех предыдущих исследованиях ОВ горючих сланцев разных месторождений образование значительных количеств кетонов в основном происходило при водной конверсии. До C_{20} (C_{22}) доминируют метилкетоны (рис. 3), а начиная с C_{21} (C_{23}), наоборот, преобладают кетоны с карбонильной группой в середине цепи. Из рис. 3 видно, что концентрация кетонов с нечетным числом атомов углерода выше четных гомологов. Особенно высокую концентрацию имеют C_{17} , C_{19} и C_{21} (C_{23}).

ИК-спектроскопические исследования показали, что во всех смолах термической деструкции выражено поглощение 3500 — 3200 cm^{-1} , соответствующее валентному колебанию Н-связи в —ОН-группах. Максимальное поглощение во всех смолах наблюдается при 1470 cm^{-1} , которое указывает на присутствие длинных алкановых цепей, затем при 1380 cm^{-1} (метилвые группы) и 1700 cm^{-1} (карбонильные группы).

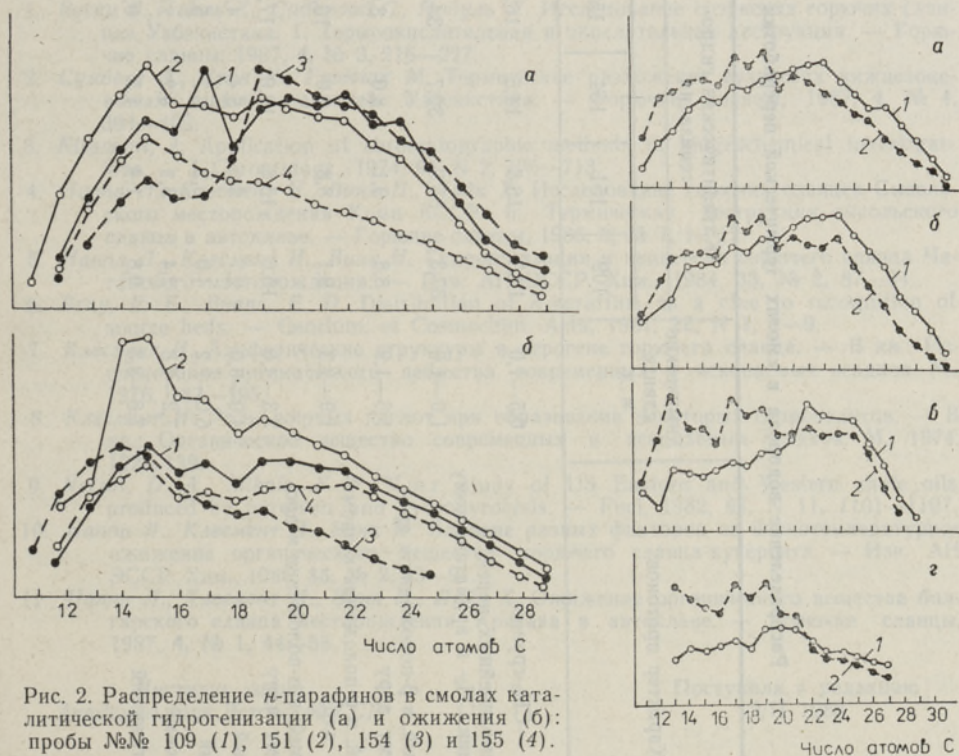


Рис. 2. Распределение *n*-парафинов в смолах каталитической гидрогенизации (а) и ожигения (б): пробы №№ 109 (1), 151 (2), 154 (3) и 155 (4).

Рис. 3. Распределение кетонов в смолах ожигения (а, № 109; б, № 151) и конверсии (в, № 154; г, 155): 1 — симметричные кетоны, 2 — метилкетоны.

Таблица 5

Распределение водорода в смолах термической переработки сузакского сланца по данным ^1H ЯМР-спектров [9], %

Характер протонов	Химические сдвиги, м. д.	Каталитическая гидро-генизация						Термическое растворение						Конверсия 10%-ным водным раствором NaOH									
		151		154		155		109		151		154		155		109		151		154		155	
		109	151	154	155	16,3	16,4	19,7	11,1	18,3	18,6	16,8	14,5	15,5	10,9	151	154	155	109	151	154	155	
Концевые $-\text{CH}_3$ -группы	0,5—1,0	19,3	18,8	14,5	16,3	16,4	19,7	11,1	18,3	18,6	16,8	14,5	15,5	10,9	151	154	155	109	151	154	155		
$-\text{CH}_2$ -прямолинейных цепей, в β -положении CH_2 -к ароматическому ядру	1,0—1,6	37,3	35,0	32,7	34,6	32,2	31,9	28,4	31,8	30,5	30,6	31,1	29,3	29,3									
Нафтовый, в β -положении к ароматическому ядру	1,6—1,9	8,8	9,1	8,0	8,6	6,2	7,6	6,3	7,0	6,4	7,7	7,5	8,0	8,0									
Метильный, в α -положении к ароматическому ядру	1,9—2,3	9,1	8,8	8,0	10,3	9,3	9,8	10,2	9,7	8,9	10,3	9,5	10,0	10,0									
Метиленовый, в α -положении к ароматическому ядру	2,3—4,0	15,6	15,6	19,0	17,2	16,0	17,5	21,0	18,2	17,7	17,8	19,2	19,8	19,8									
Олефиновый	4,0—6,0	2,7	3,0	5,4	4,0	4,2	—	5,2	2,7	4,8	2,9	4,1	3,4	3,4									
Бензольный	6,0—7,2	4,0	5,2	6,7	5,8	7,4	6,0	8,4	5,8	6,9	7,6	8,1	6,4	6,4									
Нафталиновый	7,2—7,8	2,4	3,1	4,2	2,5	6,3	6,5	7,4	5,0	4,4	4,7	4,4	3,6	3,6									
Триароматический	7,8—8,3	0,8	1,4	1,5	0,7	2,0	1,0	2,0	1,5	1,8	1,6	1,6	1,2	1,2									

Поглощение ароматических —СН-групп (3050 и 3020 см⁻¹) относительно низкое. Поглощение при 1600 см⁻¹ (валентное колебание бензольного кольца) ярко выражено в смолах конверсии, тогда как в смолах ожигения и гидрогенизатах оно более слабое, такая же картина поглощения имеет место при 745 и 720 см⁻¹. Данные ИК-спектров совпадают с данными группового состава, по которым видно, что смолы содержат ароматические и алифатические соединения в более или менее одинаковых количествах. Из данных ¹Н ЯМР-спектров (табл. 5) видно, что основная часть водорода (28—37%) во всех смолах представлена метиленовым в прямолинейных цепях алканов, находящимся в β-положении и дальше от ароматического ядра (1,0—1,6 м. д.). Такое же распределение водорода имели и ранее изученные сланцы [4, 5]. В метиленовой группе, связанной с ароматическим ядром в α-положении, содержится от 16 до 21% водорода; на водород, находящийся в группах, связанных с ароматическими ядрами (одно-, двух- и триядерной ароматики), приходится от 9 до 17%, это значительно выше, чем в других ранее изученных сланцах, например в кукурсите [10] и в сланцах месторождений Сысола [4] и Красава [11].

Суммируя, можно сказать, что в результате высокого содержания гетероэлементов в ОВ высокие выходы смолы при ожигении получаются лишь при дополнительном введении в процесс водорода. Впервые обнаружены нами кетоны в процессе ожигения в среде бензола. Содержание серы снижается при термической деструкции, особенно при каталитической гидрогенизации и конверсии в щелочном растворе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вески Р., Тааль Х., Сидорова С., Побуль Л. Исследование сузакских горючих сланцев Узбекистана. 1. Термоокислительная и окислительная деструкция. — Горючие сланцы, 1987, 4, № 3, 216—227.
2. Сумберг А., Уров К., Гринчак М. Термическое разложение сузакских нижнеозеонных горючих сланцев Узбекистана. — Горючие сланцы, 1987, 4, № 4, 394—403.
3. Klesment, I. Application of chromatographic methods in biogeochemical investigations. — J. Chromatogr., 1974, 91, N 2, 705—713.
4. Наппа Л., Клесмент И., Винк Н., Луйк Х. Исследование горючих сланцев Сысольского месторождения Коми АССР. 6. Термическая деструкция сысольского сланца в автоклаве. — Горючие сланцы, 1986, 3, № 1, 1—12.
5. Наппа Л., Клесмент И., Винк Н. Гидрогенизация и конверсия горючего сланца Чаганского месторождения. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1984, 33, № 2, 87—94.
6. Bray, E. E., Evans, E. D. Distribution of *n*-paraffins as a clue to recognition of source beds. — Geochim. et Cosmochim. Acta, 1961, 22, N 1, 2—9.
7. Клесмент И. Алифатические структуры в керогене горючего сланца. — В кн.: Исследование органического вещества современных и ископаемых осадков. М., 1976, 187—195.
8. Клесмент И. Роль жирных кислот при образовании некоторых сапропелитов. — В кн.: Органическое вещество современных и ископаемых осадков. М., 1974, 122—129.
9. Netzel, D. A., Miknis, F. P. N.m.r. study of US Eastern and Western shale oils produced by pyrolysis and hydrolysis. — Fuel, 1982, 61, N 11, 1101—1107.
10. Наппа Л., Клесмент И., Винк Н. Влияние разных факторов на низкотемпературное ожигение органического вещества горючего сланца-кукурсита. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1986, 35, № 2, 83—91.
11. Наппа Л., Клесмент И., Винк Н., Луйк Х. Ожижение органического вещества болгарского сланца месторождения Красава в автоклаве. — Горючие сланцы, 1987, 4, № 1, 44—55.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
12/II 1988

SUZAKI LEIUKOHA (USBEKI NSV) PÖLEVKIVIDE HÜDROGEENIMINE JA KONVERTEERIMINE

On uuritud Buhhaara-Karši rajoonist Suzaki leiukohast võetud nelja põlevkiviproovi hüdrogeenimisel, veega konverteerimisel ja termilisel lahustamisel autoklaavis ning kindlaks tehtud, et lisavesiniku sisseviimisel autoklaavi suureneb hüdrogeenimisel saadava õli saagis ligi kolm korda, s. o. kuni 52—60%-ni võrreldes poolkoksistustõli saagisega, mis on 16—22% [2]. Termilisel lahustamisel on õli saagis 34—37%, konverteerimisel leelisvesilahu keskkonnas aga ainult 10—16%.

Olide alifaatsed ühendid on esindatud *n*-parafiinidega C_{12} — C_{31} , oluline on isoprenoidsete süsivesinike iC_{18} — iC_{20} osa. Aromaatsetest ühenditest on identifitseeritud põhiliselt naftaliini homologid. Erilist huvi pakuvad autoklaavtöötusel saadud õlide vähe-
polaarsed, hapnikku sisaldavad heteroühendid — metüülketoonid ja ketoonid, kus karbo-
nüülrühm on tsentraalasendis C_{11} — C_{31} . On täheldatud ketoonide teket lisaks konverteerimisprotsessile ka termilisel lahustamisel benseenis. Autoklaavtöötusel saadud õlides, eriti hüdrogeenimisel saadutes, alanes väävlisisaldus võrreldes poolkoksistustõliga.

HYDROGENATION AND CONVERSION OF THE SUZAK OIL SHALE OF THE UZBEK SSR

Results of destructive decomposition in autoclave — hydrogenation, liquefaction and conversion of four oil shale samples of the Bukhara Karshi region are discussed. The yields of thermal destructive products depend on the destruction method. The highest oil yield was obtained by hydrogenation at an initial hydrogen pressure of 5 MPa — it is 3 times more (52—60%) in comparison with the oil yield obtained by semi-coking (16—22% [2]). By liquefaction the oil yield is 34—37%, but by conversion in alkali solution it decreases to 10—16%.

Aliphatic hydrocarbons are represented by *n*-paraffins C_{12} — C_{31} and isoprenoid compounds iC_{18} — iC_{20} . Polycyclic aromatic compounds are mainly represented by a series of naphthalene homologues; among neutral oxygen compounds methyl ketones and ketones with carbonyl group in the middle of the chain C_{11} — C_{31} are identified. The ketones are formed not only by conversion in alkali solution as usual but also in liquefaction process.

The sulfur content decreases in oils obtained by thermal destruction in autoclave, especially by hydrogenation in comparison with semi-coking oil.