

*Liia NAPPA, I. KLESMENT, Natalja VINK***ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА И ГЕНЕЗИСА
КАРПАТСКИХ МЕНИЛИТОВЫХ СЛАНЦЕВ****3. Гидрогенизация и конверсия***Liia NAPPA, I. KLESMENT, Natalja VINK. KARPAATIDE MENILITSE POLEVKIVI KOOSTIS JA MOODUSTUMINE. 3. HÜDROGEENIMINE JA KONVERTEERIMINE**Liia NAPPA, I. KLESMENT, Natalya VINK. INVESTIGATION OF THE COMPOSITION AND GENESIS OF THE CARPATHIAN MENILITIC OIL SHALES. 3. HYDROGENATION AND CONVERSION*

Данная работа продолжает проведенные ранее исследования^[1,2]. Сведения об образовании менилитовых сланцев, литературный обзор исследований и общая характеристика пробы сланца даны в [1].

Для опытов использовался измельченный сланец со следующими показателями, вес. %: ω^a 2,1; A^c 79,6; условная органическая масса 19,9; элементный состав органического вещества (ОВ): С 61,8; Н 6,2; N 1,0; S 2,6; O 28,4; выход битумоидов на ОВ — А 1,9 и С 3,2. В автоклаве были проведены [3]: 1) каталитическая гидрогенизация в среде бензола, первоначальным давлением водорода 10 МПа, катализатор 1% молибдата аммония на ОВ; 2) конверсия 5%-ным раствором щелочи; 3) конверсия водой.

Все опыты проводились при температуре 370 °С в течение 3 ч. Из таблицы видно, что выходы смолы при конверсии низкие, особенно при конверсии водой (9%), т. е. еще ниже, чем при полукоксовании (11,3%) [2]. Конверсия в щелочном растворе увеличила выход смолы лишь до 13%. Зато при каталитической гидрогенизации более половины ОВ перешло в смолу, выход смолы доходил до 54%. При деструкции сланца образуется много газа, который характеризуется высоким содержанием двуокиси углерода, обусловленного разложением сложнэфирных групп, а также значительным количеством метана и этана. Менилитовым сланцам свойственно высокое содержание сероводорода в газе (7—10%). Смолы, образующиеся при термической обработке, имеют более или менее одинаковый элементный состав. Высокий выход смолы при гидрогенизации отражается также на ее составе — за счет гидрирования гумусового материала (который при полукоксовании и конверсии не превращается в летучие соединения) увеличивается содержание ароматических соединений и соответственно изменяются показатели смолы. Такое же явление — существенное увеличение выхода смолы за счет гидрирования гумусового материала — было установлено у кендерлыкских сланцев [4], которые образовались на границе карбона-перми. В смоле присутствуют *n*-алканы C_{10} — C_{29}

**Выходы и характеристика продуктов гидрогенизации
и конверсии менилитовых сланцев**

Показатель	Гидрогени- зация	Конверсия	
		щелочным раствором	водой
	I	II	III
Рабочее давление, МПа	29	22	22
Остаточное давление, МПа	9	2	2
Выходы, вес. % от керогена:			
смола	54	13	9
твердый остаток	26	52	66
газ и потери	20	35	25
Характеристика смол:			
показатель преломления	1,578	1,546	1,532
плотность	1,021	0,995	0,982
молекулярная масса	270	230	250
Элементный состав, вес. %			
углерод	83,7	82,4	80,4
водород	11,4	9,3	9,2
азот	0,7	1,2	0,7
сера	1,3	1,7	1,3
кислород	2,9	5,4	8,4
Групповой состав, вес. %:			
неароматические углеводороды	23	26	27
моноциклические ароматиче- ские углеводороды	12	4	5
полициклические ароматиче- ские углеводороды	28	21	21
кислородные соединения	10	17	13
высокополярные гетероатом- ные соединения	26	31	34

(рис. 1), наивысшую концентрацию имеют C_{13} — C_{17} . Почти по всей длине гомологического ряда наблюдается слабо повышенная концентрация нечетных парафинов. Довольно высока и концентрация изопреновых углеводородов. При полукоксировании менилитовых сланцев образуется много пристена-1, в процессе настоящего исследования ненасыщенные углеводороды не образовались. Хотя для смол менилитовых сланцев характерны и ароматические соединения, они отличаются от смол диктионемовых сланцев более низким содержанием их. Из полициклических соединений смол менилитовых сланцев идентифицированы нафталин, метилнафталины, диметилнафталины, дифенил и фенантрен. Кислородные соединения (n -алканоны C_9 — C_{23}) видны лишь на хроматограммах смол конверсии, как и в большинстве смол, доминируют 2-алканоны.

ИК-спектры (рис. 2) показывают, что смолы конверсии отличаются от гидрогенизата сильно выраженным поглощением при 3600 — 3300 $см^{-1}$, соответствующим колебанию —ОН-групп. В гидрогенизате отсутствует и поглощение при 1700 $см^{-1}$, свойственное кетонам; сильнее выражены валентное колебание бензольного кольца (1600 $см^{-1}$), а также поглощение при 3030 $см^{-1}$, которые вызваны ароматическими —СН-группами. Валентное колебание —СН₃ и С—Н-связей выражено при 2950 и 2920 $см^{-1}$, а поглощение при 1460 и 1380 $см^{-1}$ свойственно —СН₂ и —СН₃-группам. Поглощение 840 и 760 $см^{-1}$ указывает на ароматические группы. В настоящей работе было показано, что деструкция менилитовых и кендерлькских сланцев, а также состав получаемых продуктов имеют некоторые общие черты. Это обусловлено наличием в обоих сланцах значительного количества гумусового ОВ.

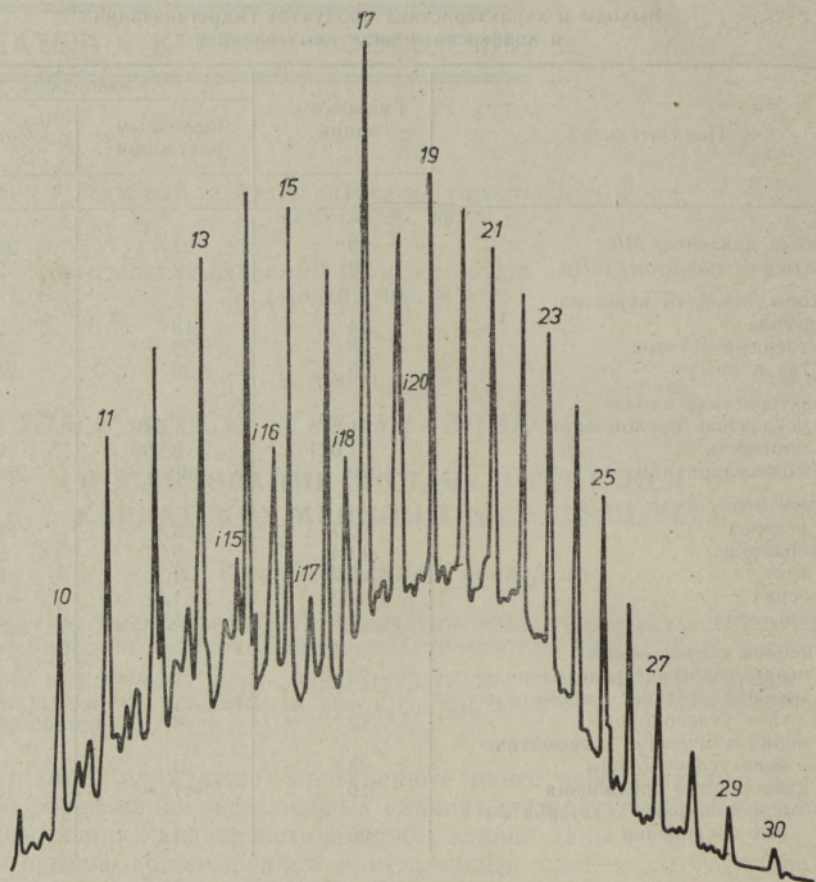


Рис. 1. Хроматограмма алифатических углеводородов гидрогенизата. 10—30 — числа атомов углерода в молекуле, соответствующие пикам *n*-алканов; *i*15—*i*20 — изопреноидные структуры.

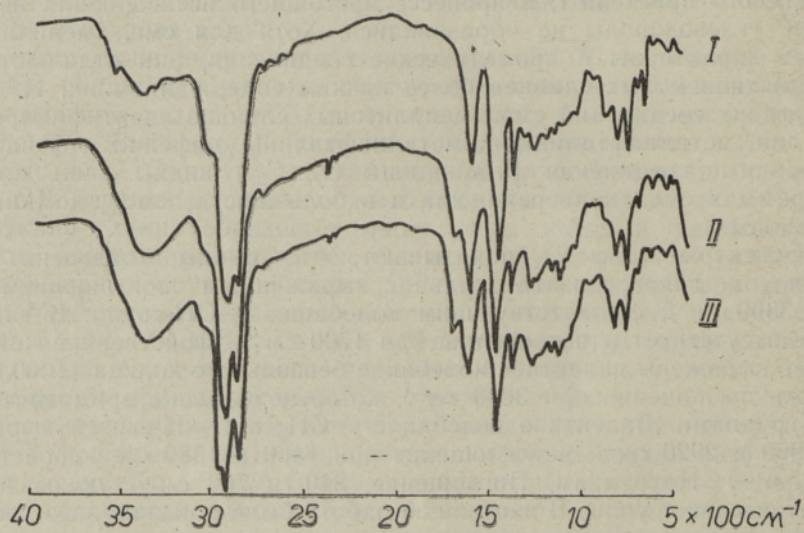


Рис. 2. ИК-спектры смол термической деструкции. I — гидрогенизации; II — конверсии 5%-ным щелочным раствором; III — водой.

Мы привыкли сравнивать менилитовые и диктионемовые [5] сланцы, так как элементные составы их ОВ близки. В настоящей работе установлено их существенное различие при водной конверсии: из менилитовых образовалось мало, из диктионемовых — много смолы (до 50% от ОВ). Причиной указанного явления может служить и различный состав минерального материала обоих сланцев. В смоле деструкции диктионемовых сланцев больше ароматических соединений, чем в смоле менилитовых, хотя первые образовались только из низших водных организмов, в которых ароматические структуры отсутствуют. Указанные структуры сформировались в результате глубоких диагенетических процессов. В менилитовых сланцах ароматические структуры образовались из гумусового материала (наземных растений). В будущем сравнение ароматических структур обоих сланцев поможет выяснению механизма сложных процессов фоссилизации водорослевого материала.

ЛИТЕРАТУРА

1. Побуль Л., Клесмент И., Кузник М. Исследование состава и генезиса карпатских менилитовых сланцев. 1. Состав битумоида. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1981, т. 30, № 4, с. 259—266.
2. Салусте С., Клесмент И. Исследование состава и генезиса карпатских менилитовых сланцев. 2. Полукоксование. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1982, т. 31, № 4, с. 277—281.
3. Наппа Л., Клесмент И., Винк Н., Кайлас К. Исследование деструктивной гидрогенизацией рабдописитового угля липовецкого месторождения. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1981, т. 30, № 1, с. 10—16.
4. Наппа Л., Клесмент И., Винк Н., Кайлас К. Исследование органического вещества кендерльских горючих сланцев. 3. Низкотемпературная деструкция. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1982, т. 31, № 3, с. 157—162.
5. Наппа Л., Клесмент И., Винк Н., Кайлас К. Деструктивная гидрогенизация диктионемовых сланцев. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1980, т. 29, № 2, с. 84—91.

*Институт химии
Академии наук Эстонской ССР*

Поступила в редакцию
22/III 1982