

Лиа НАППА, И. КЛЕСМЕНТ, Наталья ВИНК

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА И ГЕНЕЗИСА КАРПАТСКИХ МЕНИЛИТОВЫХ СЛАНЦЕВ

3. Гидрогенизация и конверсия

Lia NAPPA, I. KLESMENT, Natalja VINK. KARPAATIDE MENILITSE POLEVKIVI KOOSTIS JA MOODUSTUMINE. 3. HÜDROGEENIMINE JA KONVERTEERIMINE

Lia 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.

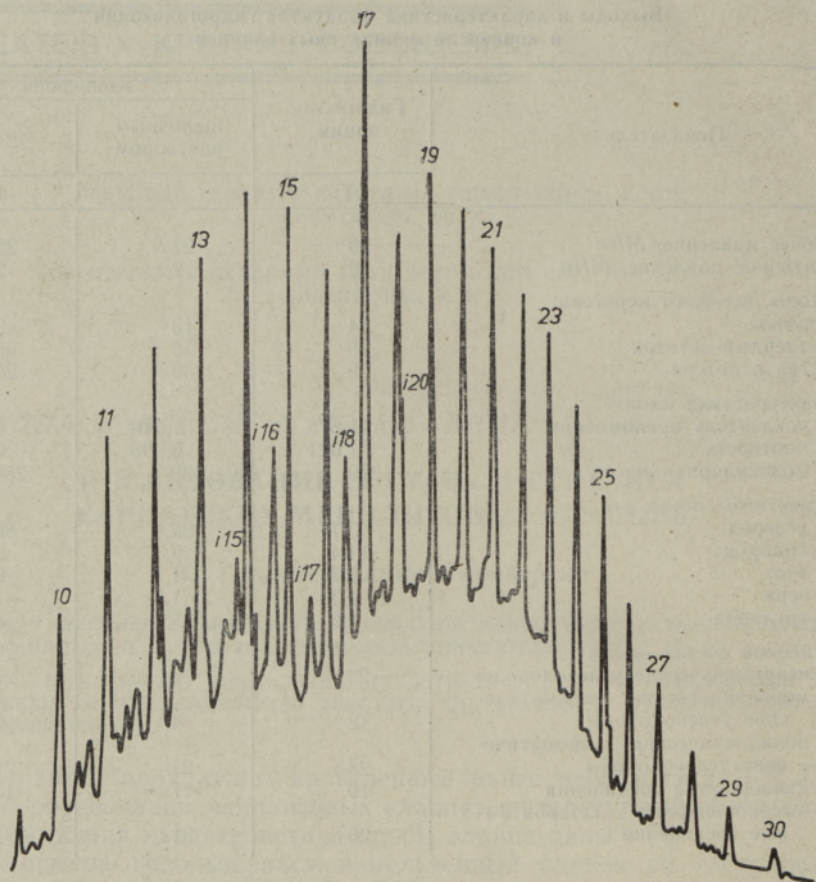


Рис. 1. Хроматограмма алифатических углеводородов гидрогенизата. 10—30 — числа атомов углерода в молекуле, соответствующие пикам *n*-алканов; *i*15—*i*20 — изопреноидные структуры.

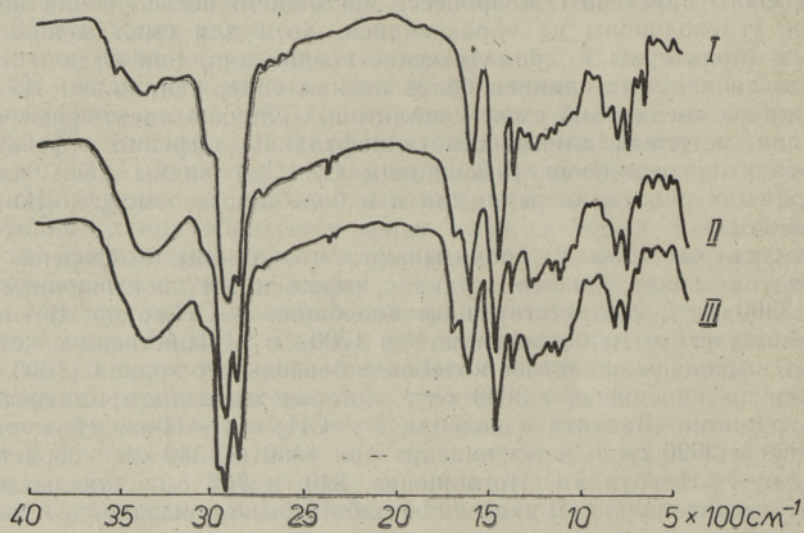


Рис. 2. ИК-спектры смол термической деструкции. I — гидрогенизации; II — конверсии 5%-ным щелочным раствором; III — водой.

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