

К. Э. УРОВ, И. Р. КЛЕСМЕНТ, Л. Я. ПОБУЛЬ,
Л. А. НАППА, А. И. СУМБЕРГ

НОВЫЕ ДАННЫЕ ОБ ОРГАНИЧЕСКОМ ВЕЩЕСТВЕ ВЕРХНЕДЕВОНСКИХ ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ БЕЛОРУССИИ

Сланцы Туровского и Любанского месторождений

Припятский сланцевый бассейн БССР включает два месторождения горючих сланцев — Любанское и Туровское [1, 2]. Ранее нами были исследованы любанские сланцы [3—6]. В настоящей работе приводятся сравнительные данные по туровскому сланцу, образец которого был отобран Светлогорской геологической партией на всю мощность туровского пласта в крайней западной части месторождения восточнее скважины 4 (куст 8, глубина 77,9—80,3 м), этот сланец подвергали также опытной переработке на установке с твердым теплоносителем.

Характеристика исходного сланца, %*: W^a 2,3 (1,0), A^d 79,8 (71,3), $(CO_2)_M^d$ 3,3 (16,7), S_i^d 1,6 (1,3); условная органическая масса (100- A^d -($CO_2)_M^d$) 16,9 (12,0); содержание в ней: С 60,3 (79,6), Н 9,2 (11,5), S 3,6 (3,8), O+N (по разности) 26,9 (5,1); атомное отношение Н/С 1,83 (1,73). Основное различие между сланцами Туровского и Любанского (слои I^a, I^b, II^a и II^b) месторождений заключается в низком содержании карбонатов в сланцах первого. Данные об элементном составе органического вещества (ОВ) и расчетное содержание ОВ в породе явно искажены (особенно в случае туровского сланца) из-за присутствия минералов, содержащих конституционную воду (алюмосиликаты, гипс, лимонит, обнаруженные в сланце [2], а возможно, и другие кристаллогидраты). Этим, по-видимому, в значительной степени объясняется и большая разница в содержаниях углерода и гетероатомов, определенных в рассматриваемых керогенах.

Битумоиды. При суммарном выходе на ОВ сланца 3,9% (3,6%) битумоид содержит, %: С 76,9 (75,0), Н 10,3 (10,3), N 0,5 (1,0), O+S (по разности) 12,3 (13,7); атомное отношение Н/С 1,61 (1,63). Различия экстрактов по групповому химическому составу гораздо заметнее, %: неароматические углеводороды (УВ) 13,3 (7,3), ароматические УВ 5,2 (6,0), нейтральные гетероатомные соединения 23,7 (48,0), кислотные соединения 57,8 (38,8). Большее содержание кислотных соединений в битумоиде туровского сланца может быть обусловлено тем, что после экстракции хлороформом и до извлечения битумоида метанол—бензольной смесью (3 : 1) он был обработан 10%-ной соляной кислотой, тогда как при дебитуминизации любанского сланца по методике [5] такая обработка не проводилась. Известно, что из обработанного кислотой сланца спиртобензольная смесь извлекает дополнительно в основном полифункциональные, не поддающиеся газохроматографическому анализу кислоты [7, 8].

* Здесь и далее, если не указано иначе, в скобках приводятся средние данные для любанского сланца, исследовавшегося в [5, 6].

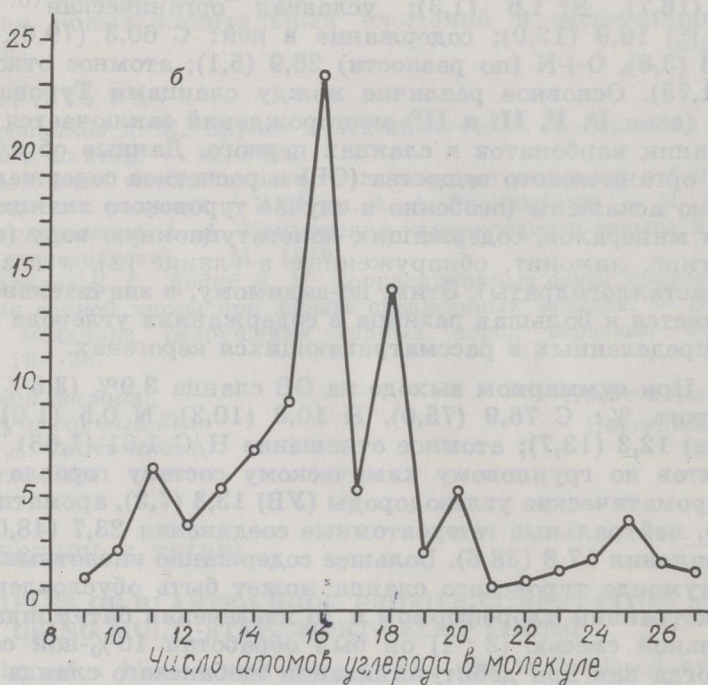
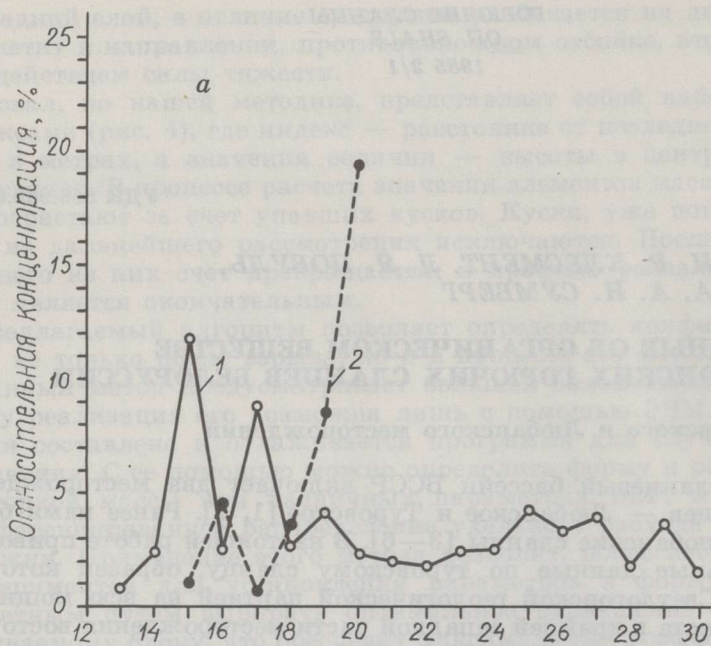


Рис. 1
 Распределение по длине цепи алканов (а) и насыщенных монокарбоновых кислот нормального строения (б) в битумоиде туровского сланца. Концентрация *n*-алканов (1) и изопренов (2) дана относительно их суммарного содержания в битумоиде

Состав битумоидов в обоих случаях исследовали по методике [5]. Распределение в битумоиде туровского сланца *n*-алканов, изопреноидных УВ и жирных кислот по длине цепи (рис. 1) подобно установленному для любанского сланца. В обоих битумоидах доминируют *n*-алканы C_{15} и C_{17} при коэффициенте нечетности (КН) всего ряда 1,94 (1,53). Аналогичным образом в экстрактах максимальна концентрация насыщенных жирных кислот нормального строения C_{16} и C_{18} при коэффициенте четности кислот 1,63 (1,51). В битумоиде туровского сланца обнаружены пристановая (73% от количества *n*- $C_{16}H_{33}COOH$) и фитановая (77% от *n*- $C_{17}H_{35}COOH$) кислоты; концентрационное отношение кислот $iC_{20} : iC_{19}$ составляет 2,8. Фитановая кислота преобладает над пристановой и в битумоиде любанского сланца [5].

Заметнее различаются изопреноидные УВ: в области $C_{13}-C_{20}$ алифатические регулярные изопреноиды составляют 106% (56%) от количества *n*-алканов, концентрационное отношение фитан : пристан равно 2,3 (1,2). В метано-нафтенной фракции обоих битумоидов много тетра- и пентациклических изопреноидов, концентрация которых в битумоиде туровского сланца тоже выше (их в 2—3 раза больше, чем *n*-алканов). Хроматограммы фракции неароматических УВ экстракта любанского сланца* (рис. 2) свидетельствуют о том, что в его битумоиде имеются как стераны $C_{27}-C_{29}$, так и гопаны $C_{29}-C_{33}$. Присутствие гопана C_{31} с конфигурацией, характерной для продуктов биосинтеза (17 βН, 21 βН), в количестве, приблизительно равном количеству стереохимически преобразованного (17 αН, 21 βН) гопана C_{31} , указывает на заметную катагенетическую преобразованность ОВ припятских сланцев. Согласно [9], изомеризация гопанов приурочена в основном к области перехода от прото- к мезокатагенезу; судя по отражательной способности витринита, верхнедевонские сланцы Белоруссии тоже находятся на низкой длиннопламенной (либо переходной от бурогоугольной к длиннопламенной) стадии катагенеза [1].

Полукоксование сланца (ГОСТ 3168-66). Выход продуктов термической деструкции на ОВ дебитуминированного образца, %: смола 30,1 (52,5), полукокс 40,2 (16,2), газ и пирогенетическая вода 29,7 (31,3). Выход смолы, в пересчете на ОВ, у туровского сланца гораздо ниже, а выход твердого остатка соответственно выше, чем у любанского. Это явление, скорее всего, кажущееся, обусловленное ошибкой при определении содержания керогена в туровском сланце (в сторону завышения). Так, если принять, что содержание углерода в его ОВ равно среднему содержанию углерода в керогене любанского сланца (79,6%), то получится, что в исследованном образце туровского сланца 12,8% ОВ (по количеству органического углерода) вместо 16,9%***, а выход смолы составляет 39,7% на кероген. Такой выход ближе к получаемому из любанского сланца, но все же ниже.

Итак, содержание минеральных компонентов в обоих сланцах примерно одинаково, поэтому влиянием количественного фактора можно пренебречь. Более низкий выход смолы полукоксования из туровского сланца должен быть обусловлен особенностями состава его керогена и/или минеральной части; в настоящее время конкретные данные имеются лишь о существенных различиях в составах минеральных веществ указанных сланцев.

Полученная смола имела плотность ρ_{20}^4 0,884 (0,896) т/м³, показав

* Анализ проведен Н. Д. Гуляевой.

** Это соответствует 4,1% конституционной воды на сухой сланец; по данным термического анализа, потеря массы образца туровского сланца подобного состава, обусловленная удалением конституционной воды из глинистых минералов, оценена в 4,2% [2, с. 54].

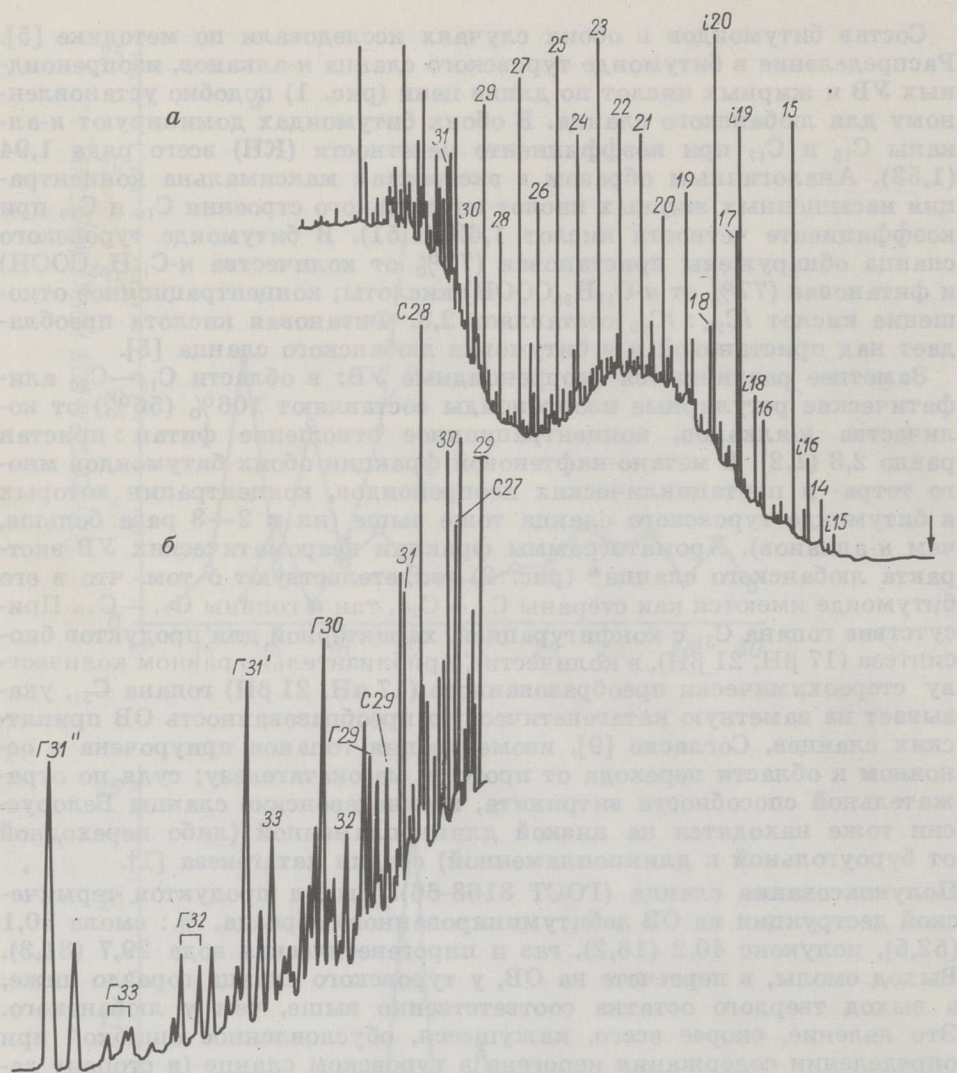


Рис. 2

Хроматограмма суммарной фракции неароматических углеводородов (а) битумоида любанского сланца (слой I⁰) и ее высококипящей части (б): 14—33 — *n*-алканы, i15—i17 — алифатические изопреноиды, C27—C29 — стераны, Г29—Г33 — гопаны (Г31' — 17 α H, 21 β H, Г31'' — 17 β H, 21 β H); цифры указывают число атомов углерода в молекуле углеводорода. Капиллярная колонка 30 м \times 0,25 мм, алиезон L, а — программирование температуры 3 град/мин, б — изотермический режим (285°C)

тель преломления n_D^{20} 1,492 (1,509) и содержала, %: С 85,0 (83,8), Н 10,8 (11,5), гетероатомов (по разности) 4,2 (4,7), неароматических УВ 22 (31), одноядерных ароматических УВ 3 (3), конденсированных ароматических УВ 34 (28), гетероатомных соединений 41 (38); атомное отношение Н/С 1,53 (1,65). Очевидно, что смола полукоксования туровского сланца несколько менее насыщена.

Близость состава смол термоллиза туровского и любанского сланцев более явно отражается в их индивидуальном химическом составе. При

значительных количественных различиях качественный состав смол практически идентичен, причем в обоих случаях налицо особенности, присущие только смолам из припятских сланцев.

Так, *n*-алканы смолы полукоксования туровского сланца, равно как и любанского [6], в основной массе представлены УВ C_5-C_{15} , составляющими 96,8% (94,5%) всех алканов при резком падении концентрации начиная с C_{16} и выраженном преобладании «нечетных» гомологов в области $C_{10}-C_{16}$. *n*-1-Алкены в интервале C_5-C_{20} составляют 68% (72%) от количества *n*-алканов; доминирует олефин C_{14} . Изопrenoидных УВ в обоих смолах мало; однако если в смоле из любанского сланца их было недостаточно для количественного определения, то в смоле из туровского сланца изопренаны составляют около 10% от количества *n*-алканов. Следовательно, как и битумоид, нерастворимая часть ОВ этого сланца содержит больше изопrenoидных структур. Превалируют низшие изопrenoиды $iC_{10}-iC_{18}$ (свыше 80% от изопренанов $iC_{10}-iC_{20}$), особенно iC_{16} , концентрационные минимумы на кривой распределения изопренанов приурочены к iC_{12} , iC_{14} и iC_{17} .

Одноядерные ароматические УВ смол полукоксования обоих сланцев характеризуются гомологическим рядом алкилпроизводных бензола; как и у *n*-алканов, их концентрация быстро снижается начиная с C_{16} . Существенных различий нет и в составах конденсированных ароматических УВ; преобладают двухъядерные и простейшие трехъядерные соединения. Однако методом капиллярной хроматографии в смоле установлено присутствие дифенилбензолов, флуорантена, пирена, хризена, перилена и некоторых их алкил-, бенз- и дибензпроизводных, в том числе канцерогенных бенз(а)пирена, бенз(к)флуорантена и 1,2,5,6-дибензантрацена.

Распределение по длине цепи насыщенных алифатических кетонов нормального строения в смолах полукоксования сланцев обоих месторождений подобно распределению *n*-алканов и характеризуется преобладанием соединений до C_{15} , составляющих около 90% всех идентифицированных *n*-алканонов. При этом в низкипящей области ведущую роль играют метил-*n*-алкилкетоны с концентрационным максимумом при C_{10} , а начиная с C_{12} доминирующее положение занимают *n*-алканоны с максимумом концентрации при C_{15} , имеющие карбонильную группу в средней части цепи. Заметных различий нет и в составах фенолов смол полукоксования; их отличительная черта — присутствие алкилпроизводных резорцина.

Окисление щелочным перманганатом калия. Пробу любанского сланца из слоя I^a (краткие данные по окислению сланца слоя I^b приведены в [10]) окисляли при 25°C в четыре ступени с отбором продуктов после каждой для минимизации их дальнейшего распада, а также в более жестких условиях, при 95°C, когда кероген подвергается глубокой деструкции. В этом случае образующиеся алифатические кислоты в заметной мере разлагаются, зато ароматическая часть ОВ сланца представлена в продуктах окисления полнее.

Судя по выходу органических кислот (табл. 1), кероген туровского сланца содержит несколько больше циклических структур — как алициклических, продуцирующих при окислении алифатические дикарбоновые кислоты, так и ароматических. Состав образующихся при окислении бензолкарбоновых кислот (табл. 2) свидетельствует о том, что ароматические ядра в ОВ обоих сланцев в значительной мере замещены (4—6 заместителей) или входят в более крупные полициклические структуры. Интересно, что в любанском сланце, очевидно, имеются фенильные группы, дающие при окислении начало бензойной кислоте. В целом, однако, по полученным данным, ароматические циклы в рассматриваемых керогенах имеют подчиненное значение.

Таблица 1

Выход органических кислот, идентифицированных в продуктах ступенчатого окисления припятских сланцев перманганатом калия при 25°C, % (по углероду) на углерод окислившегося керогена

Продукт окисления	Месторождение	
	Туровское	Любанское
Алифатические насыщенные монокарбоновые кислоты нормального строения	5,3	6,9
Алифатические насыщенные α,ω -дикарбоновые кислоты нормального строения	10,3	6,3
Бензолкарбоновые кислоты	5,5	3,5
Всего	21,1	16,7

Примечание. Выход алифатических трикарбоновых кислот C_4-C_{12} составил в обоих случаях менее 0,5% по углероду керогена.

Таблица 2

Выход бензолкарбоновых кислот при окислении припятских сланцев перманганатом калия при 95°C, % на окислившийся кероген

Кислота	Месторождение	
	Туровское	Любанское
Бензойная	0,02	0,43
1,2-Бензолдикарбоновая (ортофталевая)	0,25	0,24
1,4-Бензолдикарбоновая (терефталевая)	0,12	0,12
1,2,3-Бензолтрикарбоновая (гемимеллитовая)	0,40	0,36
1,2,4-Бензолтрикарбоновая (тримеллитовая)	0,83	0,67
1,2,3,4-Бензолтетракарбоновая (пренитовая)	0,80	0,55
1,2,3,5-Бензолтетракарбоновая (меллофановая)	0,83	0,77
1,2,4,5-Бензолтетракарбоновая (пиромеллитовая)	0,65	0,55
Бензолпентакарбоновая	2,07	1,34
Бензолгексакарбоновая (меллитовая)	4,02	1,52
Всего	9,99	6,55

По составу полиметиленовых структурных элементов ОВ исследованные сланцы различаются незначительно (рис. 3). При этом периферийные группировки, продуцирующие при окислении алифатические монокарбоновые кислоты, представлены в первую очередь структурами C_6-C_9 (с максимумом у C_7) и в меньшей мере цепями $C_{15}-C_{16}$ (рис. 3, а). Судя по составу монокарбоновых кислот, образующихся на первой и последней стадиях окисления (состав продуктов остальных ступеней промежуточный), длинные алифатические заместители связаны с наиболее устойчивой к окислению, по-видимому, сравнительно бедной гетероатомными функциями частью керогена (рис. 4). Основная часть полиметиленовых цепей в циклической части ОВ обоих сланцев содержит 4—8 атомов углерода (рис. 3, б).

Выход идентифицированных в продуктах ступенчатого окисления сланцев органических кислот сравнительно невысок (17—21% по углероду керогена). Наряду с двуокисью углерода и щавелевой кислотой, при окислении образуется также значительное количество (45—50% по углероду) полифункциональных кислот — промежуточ-

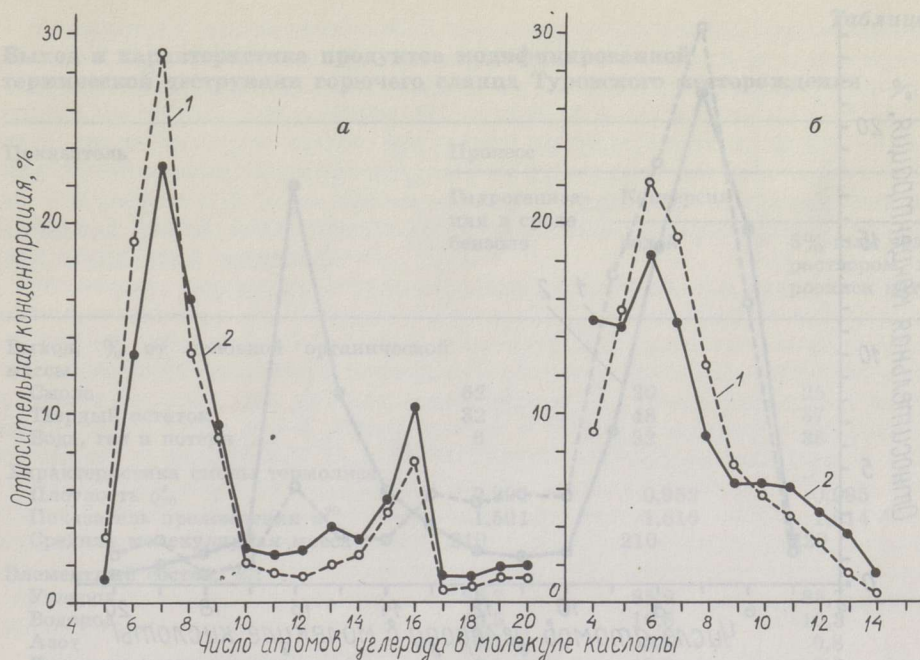


Рис. 3

Распределение по длине цепи насыщенных карбоновых кислот нормального строения в продуктах окисления любанского (1) и туровского (2) сланцев: а — монокарбоновые, б — дикарбоновые кислоты

ных продуктов деструкции, из которых при дальнейшем окислении образуется дополнительное количество низкомолекулярных кислот [11].

Итак, из данных о составе битумоида и результатов опытов термической деструкции и окисления нерастворимой части ОВ туровского и любанского сланцев следует, что они несколько различаются. Так, ОВ туровского сланца содержит больше изопреноидных структур, характеризуется пониженным выходом смолы полукоксования при ее меньшей предельности и более высоким — бензолкарбоновых и алифатических дикарбоновых кислот при окислении. По ряду признаков (групповой состав битумоидов, повышенное содержание в них изопренанов и низших жирных кислот, относительно низкое содержание неароматических УВ в смолах полукоксования и др.) туровский сланец наиболее близок к любанскому сланцу из верхнего слоя (I^a) [5, 6]. В целом, однако, характерные для припятских сланцев черты, четко выделяющие их среди других горючих сланцев, присущи сланцам обоих месторождений.

Припятские сланцы и кукерсит

На подобие химического состава и свойств ОВ припятских сланцев и кукерсита указывалось ранее в [3—6]. Наряду с обогащенностью ОВ углеродом и водородом, низким содержанием в нем экстрагирующихся соединений, высоким выходом смолы полукоксования на кероген и повышенной неопределенностью углеводородной части образующихся при термическом разложении газообразных продуктов — при-

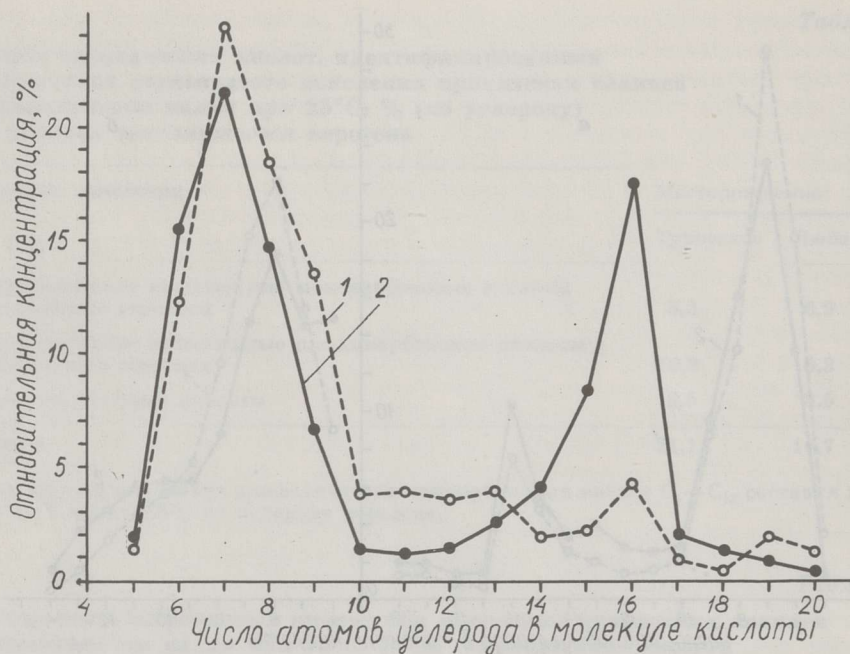


Рис. 4

Распределение по длине цепи насыщенных монокарбоновых кислот нормального строения, образующихся на начальном (1) и конечном (2) этапах окисления туровского сланца

знаками, характерными для ряда горючих сланцев, это выражается и в более специфических свойствах: в способности ОВ продуцировать при термической деструкции алкилпроизводные резорцина и *n*-алкены с расположенной в средней части цепи двойной связью, формирование которых приурочено к начальной стадии термоллиза керогена. При этом в керогене кукерсита преобладают алифатические заместители до C_{17} , а в ОВ припятских сланцев — до C_{15} ; в исходных для керогенообразования веществах основную массу жирных кислот в первом случае составляли соединения до C_{18} , во втором — до C_{16} . Приведем некоторые данные, дополняющие сравнительную характеристику ОВ припятских сланцев и кукерсита.

Гидрогенизацию, конверсию водой и 5%-ным водным раствором гидроокиси натрия проводили в качающемся автоклаве объемом 2 л при 370°C в течение 3 ч. Рабочее давление при гидрогенизации — 26 МПа (остаточное 9 МПа), при конверсии — 22 МПа (остаточное 1,5 МПа). Гидрогенизацию осуществляли в среде бензола, в качестве катализатора использовали молибдат аммония (1% на ОВ).

Данные о выходе и составе продуктов модифицированной термической деструкции сланца Туровского месторождения приведены в табл. 3. По сравнению с полукоксованием, при гидрогенизации выход смолы возрастает в 2 раза — в основном за счет дополнительного образования конденсированных ароматических УВ и нейтральных гетероатомных соединений, тогда как при конверсии он даже несколько уменьшается. По элементному и групповому химическому составу полученные смолы сравнительно мало отличаются от смолы полукоксования. Исключение — содержание фенолов, которое заметно снижает-

Выход и характеристика продуктов модифицированной термической деструкции горючего сланца Туровского месторождения

Показатель	Процесс		
	Гидрогенизация в среде бензола	Конверсия водой	5%-ным водным раствором гидроксида натрия
Выход, % от условной органической массы:			
Смола	62	20	25
Твердый остаток	32	48	37
Вода, газ и потери	6	32	38
Характеристика смолы термолиза:			
Плотность ρ_{20}^4	0,891	0,952	0,935
Показатель преломления n_D^{20}	1,501	1,516	1,514
Средняя молекулярная масса	210	210	220
Элементный состав, %:			
Углерод	85,7	85,9	85,7
Водород	10,5	10,6	10,3
Азот	0,7	0,6	0,8
Кислород+сера (по разности)	3,1	2,9	3,2
Групповой химический состав, %:			
Углеводороды:			
Неароматические	18	20	30
Ароматические:			
моноциклические	6	4	4
конденсированные	38	31	23
Гетероатомные соединения	38	45	43
В том числе фенолы	—	2,0	2,8
Состав газа термолиза, об. %:			
Азот	—	—	—
Кислород	—	52,3	51,3
Двуокись углерода	—	13,2	5,5
Водород	—	6,1	9,9
Сероводород	—	14,9	6,1
Метан	—	6,2	13,0
Этан	—	2,5	7,9
Пропан	—	1,9	1,9
Бутаны	—	1,0	1,4
Этилен	—	0,4	0,6
Пропилен	—	0,7	1,2
Бутилены	—	0,8	1,2
Объемное отношение предельных углеводородов к непредельным в газе термолиза	—	6,1	8,1

ся (в смоле полукоксования их 5,9%). Подавляется также образование олефинов, что свидетельствует о протекании реакций гидрирования не только при обработке водородом, но и при термической деструкции в присутствии воды, служащей источником водорода.

В индивидуальном химическом составе смол модифицированного термолиза, и особенно конверсии, имеют место некоторые существенные изменения. Так, если среди насыщенных алифатических кетонов нормального строения в смоле полукоксования доминируют *n*-алканы с расположенной в средней части цепи карбонильной группой, то при конверсии водой перевес сдвигается в сторону метил-*n*-алкил-кетонов, причем особенно много образуется *n*-гептадеканола-2

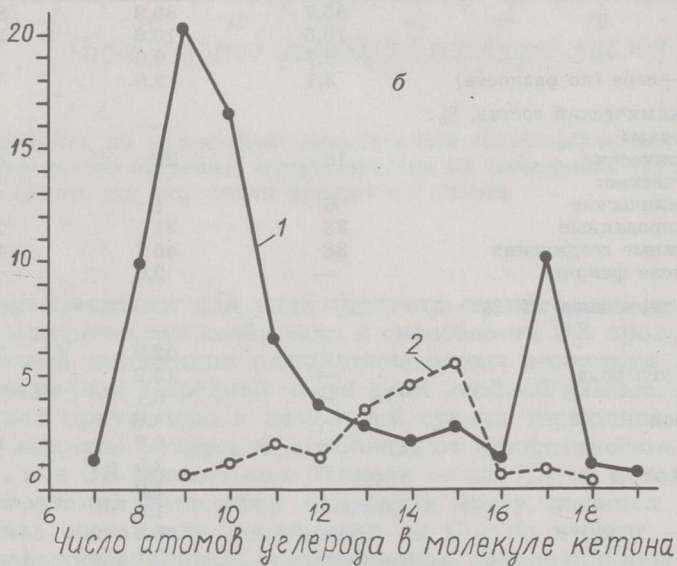
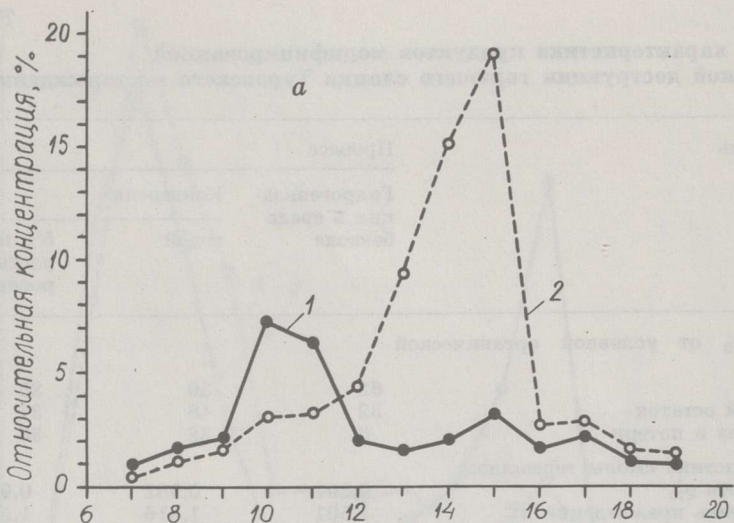


Рис. 5
 Распределение по длине цепи *n*-алканонов в смолах полукоксования (а) и конверсии водой (б) туровского сланца: 1 — метил-*n*-алкилкетоны; 2 — *n*-алканы с карбонильной группой в средней части цепи

(рис. 5). При конверсии водным раствором щелочи доля *n*-алканонов-2 возрастает еще больше, содержание метилкетона C_{17} в смоле превышает суммарное содержание всех других кетонов.

Подобное имеет место и в случае кукуерсита, когда подавление формирования алкилпроизводных резорцина при щелочном гидролизе сопровождается дополнительным образованием метил-*n*-алкилкетонов, особенно C_{19} [12], т. е. и по этим данным соответствующие группировки в керогене кукуерсита насчитывают на 2 атома углерода больше, чем в ОВ припятского сланца.

Измененная применительно к керогену этого сланца схема формирования фенолов и кетонов при термической деструкции и конверсии, предложенная в [12], представлена на рис. 6. Присутствующие в керогене продукты циклизации (I) поликарбонильных кислот (III), образовавшихся в результате окисления непредельных жирных кислот, при термическом разложении дают начало двухатомным фенолам ряда резорцина (II), в то время как при гидролизе восстанавливается исходная форма кетокислоты (III), при последующем термоллизе которой образуется *n*-алканол C_{17} (IV).

Возможно, что высокое относительное содержание в смоле полукоксования припятских сланцев *n*-1-алкена C_{14} и отсутствие в смоле, полученной при гидрогенизации и конверсии, дополнительного количества соответствующего парафина связано с теми же группировками в керогене: если при расщеплении углерод—углеродной связи в алифатической цепи в I в β -положении к циклу образуется олефин C_{14} (в смоле из кукурсита C_{16}), то в результате восстановления I и III расщепление протекает менее избирательно: образуются УВ или кетоны с большей длиной цепи, в частности *n*-алканон-2 C_{17} (в случае кукурсита — C_{19}), характерный для смолы конверсии. Среди алканов смолы, полученной при гидрогенизации припятского сланца, УВ изостроения больше, чем обычно, что закономерно для деградации алкилзамещенных циклических структур.

Хотя предложенный механизм формирования двухатомных фенолов, метилкетонов и некоторых олефинов при термическом разложении припятских сланцев и кукурсита гипотетичен, полученные экспериментальные данные определенно свидетельствуют о подобии структурных элементов, продуцирующих перечисленные группы соединений в ОВ этих сланцев. При этом разница в два атома углерода сохраняется и в составе фенолов смол полукоксования: если в смоле из кукурсита концентрация 5-*n*-алкилпроизводных резорцина заметно снижается начиная с C_{15} , то в смоле полукоксования припятского сланца — начиная с C_{13} .

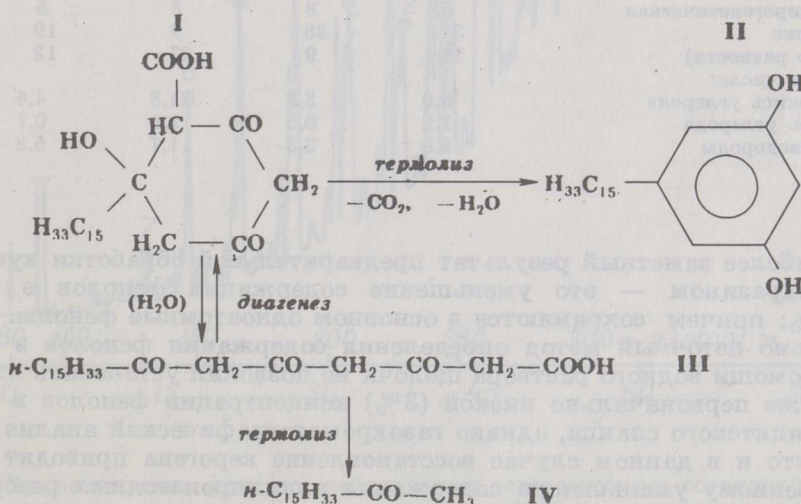


Рис. 6

Предполагаемая схема формирования алкилпроизводных резорцина и алифатических кетонов при полукоксовании и конверсии водной припятских сланцев

Термическая деструкция керогенов, восстановленных гидразином. Для уточнения роли карбонильных групп в формировании продуктов термического разложения керогенов (на примере кукурсита и любанского сланца из слоя I⁶) были испытаны различные методы предварительного элиминирования этих групп (реакции с гидразином, литий-алюминийгидридом, формамидом, диметил- и дифенилформамидами). Лучшие результаты были достигнуты восстановлением по Кижнеру [13] (весовое соотношение ОВ сланца — гидразингидрат — гидроксид калия 1 : 1 : 0,8, растворитель — диэтиленгликоль, выдерживание смеси 5 ч при 140—150°C, затем отгонка образовавшейся воды и выдерживание при 205°C в течение 8 ч). Судя по инфракрасным спектрам твердых продуктов реакции и результатам определения в них содержания карбонильных групп методом оксимирования, под действием гидразина элиминируется около 90% карбонильных групп керогена.

Предварительная химическая модификация керогена обуславливает некоторое снижение выхода смолы полукоксования, но при этом заметно возрастает выход газа (табл. 4). Повышается также степень предельности углеводородной части газа полукоксования (объемное отношение алканы — алкены возрастает с 3,3 до 3,7 для припятского сланца и с 1,9 до 2,7 для кукурсита).

Таблица 4

Выход продуктов полукоксования из сланцев, восстановленных гидразином, и необработанных сланцев, % на условную органическую массу

Продукт	Припятский сланец		Кукурсит	
	обработанный гидразином	исходный	обработанный гидразином	исходный
Смола	41	48	62	64
Вода пирогенетическая	6	8	3	5
Полукокс	37	35	9	19
Газ (по разности)	16	9	27	12
В том числе:				
Двуокись углерода	5,0	3,3	11,8	4,5
Оксид углерода	1,2	0,5	1,6	0,7
Углеводороды	8,8	3,3	11,7	5,3

Наиболее заметный результат предварительной обработки кукурсита гидразином — это уменьшение содержания фенолов в смоле до 2%; причем сохраняются в основном одноатомные фенолы. Относительно неточный метод определения содержания фенолов в смоле при помощи водного раствора щелочи не позволил установить изменение уже первоначально низкой (3%) концентрации фенолов в смоле из припятского сланца, однако газохроматографический анализ показал, что и в данном случае восстановление керогена приводит к существенному уменьшению содержания алкилпроизводных резорцина в смоляных фенолах. Содержание неароматических и одноядерных ароматических УВ в смоле полукоксования в результате восстановления ОВ сланца гидразином практически не меняется, концентрация конденсированных ароматических УВ несколько повышается (с 30 до 31% для припятского сланца и с 27 до 40% для кукурсита), содержа-

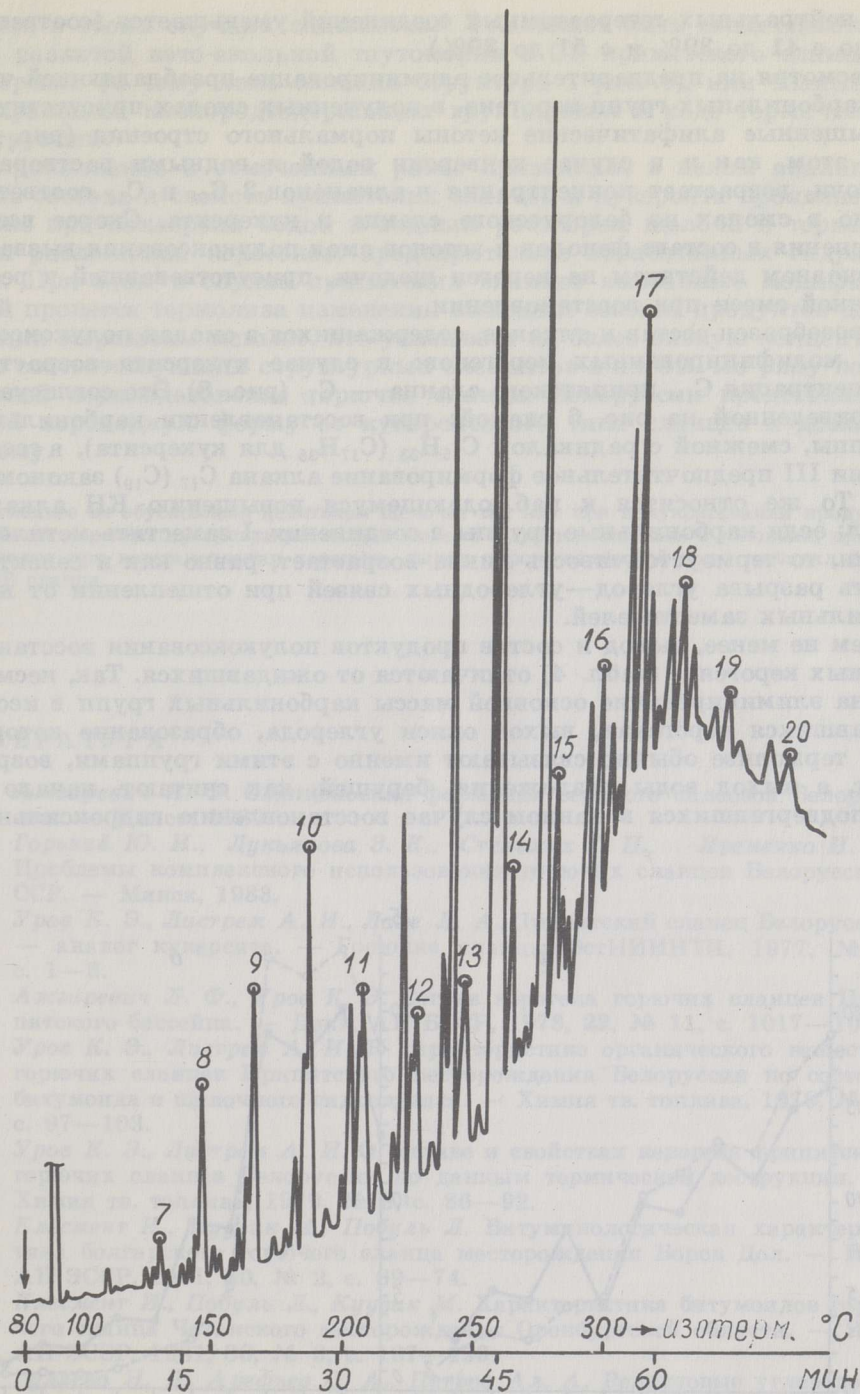


Рис. 7

Хроматограмма фракции нейтральных гетероатомных соединений смолы полукоксования предварительно обработанного гидразином любанского сланца (слой I⁰). Кружками обозначены пики метил-*n*-алкилкетонов, числа указывают число атомов углерода в молекуле. Колонка: 8% апиезона L на хромосорбе W/AW—DMCS, 4 м × 3 мм

ние нейтральных гетероатомных соединений уменьшается (соответственно с 41 до 39% и с 51 до 39%).

Несмотря на предварительное элиминирование преобладающей части карбонильных групп керогена, в полученных смолах присутствуют насыщенные алифатические кетоны нормального строения (рис. 7); при этом, как и в случае конверсии водой и водными растворами щелочи, возрастает концентрация *n*-алканов-2 C_{17} и C_{19} соответственно в смолах из белорусского сланца и кукурсита. Скорее всего, изменения в составе фенолов и кетонов смол полукоксования вызваны в основном действием на кероген щелочи, присутствовавшей в реакционной смеси при восстановлении.

Своеобразен состав *n*-алканов, содержащихся в смолах полукоксования модифицированных керогенов: в случае кукурсита возрастает концентрация C_{19} , припятского сланца — C_{17} (рис. 8). Это согласуется с приведенной на рис. 6 схемой: при восстановлении карбонильной группы, смежной с радикалом $C_{15}H_{33}$ ($C_{17}H_{35}$ для кукурсита), в соединении III предпочтительное формирование алкана C_{17} (C_{19}) закономерно. То же относится к наблюдающемуся повышению КН алканов смол; если карбонильные группы в соединении I заместить метиленовыми, то термоустойчивость цикла возрастает, равно как и селективность разрыва углерод—углеродных связей при отщеплении от него алкильных заместителей.

Тем не менее, выход и состав продуктов полукоксования восстановленных керогенов (табл. 4) отличаются от ожидавшихся. Так, несмотря на элиминирование основной массы карбонильных групп в исследованных керогенах, выход окиси углерода, образование которой при термоллизе обычно связывают именно с этими группами, возрастает, а выход воды разложения, берущей, как считают, начало от не подвергавшихся в данном случае восстановлению гидроксильных

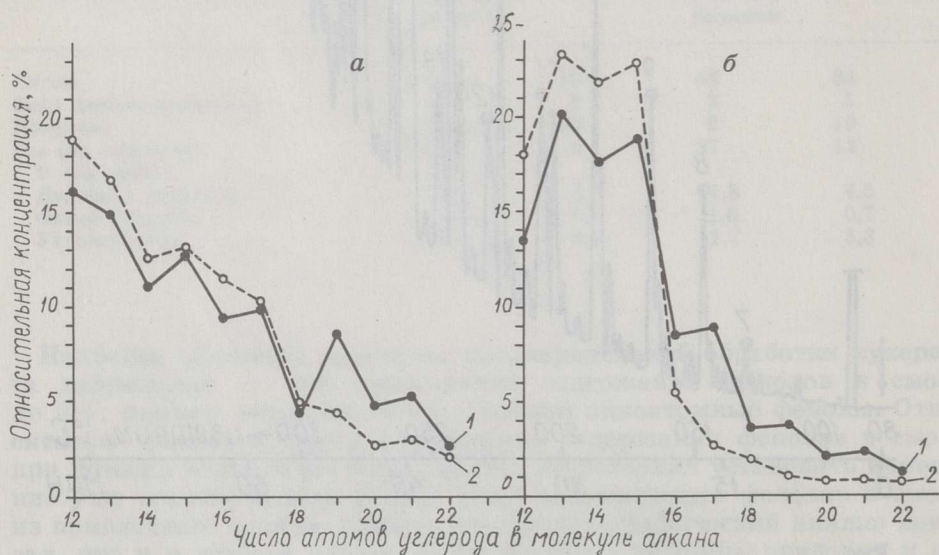


Рис. 8

Распределение по длине цепи *n*-алканов в смолах полукоксования предварительно обработанных гидразином (1) и исходных (2) кукурсита (а) и припятского сланца (б)

групп, в обоих случаях снижается.* Это может быть свидетельством или развитой кето-енольной таутомерии в ОВ припятского сланца и кукурсита (к чему явно склонна структура I рис. 6), или взаимных превращений кислородсодержащих группировок в ходе термической деструкции.

В дополнение к отмеченным ранее признакам, в целом аналогичность состава и свойств припятских сланцев и кукурсита проявляется также при конверсии водой и водным раствором щелочи и термическом разложении керогенов, предварительно обработанных гидразином. При этом в случае припятских сланцев вызванные модификацией процесса термолитиза изменения выхода и состава продуктов деструкции выражены меньше, что указывает на более низкую концентрацию соответствующих структурных элементов в их ОВ. По ряду показателей верхнедевонские горючие сланцы Белоруссии представляют собой переходную форму от кукурситового типа сланцев к доманиковому.

* Последнее не обусловлено действием щелочи, так как при полукоксовании продукта обработки керогена кукурсита раствором щелочи в диэтиленгликоле в условиях, применявшихся при восстановлении керогена, выход пирогенетической воды составил 6,5% на ОВ сланца.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Ажгиревич Л. Ф.* Сланценосная формация верхнего палеозоя Белоруссии. — Минск, 1982.
2. *Горький Ю. И., Лукьянова З. К., Стельмах Г. П., Яременко И. А.* Проблемы комплексного использования горючих сланцев Белорусской ССР. — Минск, 1983.
3. *Уров К. Э., Листрем А. И., Лахе Л. А.* Припятский сланец Белоруссии — аналог кукурсита. — Горючие сланцы/ЭстНИИТИ, 1977, № 9, с. 1—8.
4. *Ажгиревич Л. Ф., Уров К. Э.* Состав керогена горючих сланцев Припятского бассейна. — Докл. АН БССР, 1978, 22, № 11, с. 1017—1019.
5. *Уров К. Э., Листрем А. И.* К характеристике органического вещества горючих сланцев Припятского месторождения Белоруссии по составу битумоида и щелочного гидролизата. — Химия тв. топлива, 1979, № 3, с. 97—103.
6. *Уров К. Э., Листрем А. И.* О составе и свойствах керогена припятских горючих сланцев Белоруссии по данным термической деструкции. — Химия тв. топлива, 1979, № 5, с. 86—92.
7. *Клесмент И., Куузик М., Побуль Л.* Битуминологическая характеристика болгарского горючего сланца месторождения Боров Дол. — Изв. АН ЭССР, 1981, 30, № 2, с. 69—74.
8. *Клесмент И., Побуль Л., Куузик М.* Характеристика битумоидов горючего сланца Чаганского месторождения Оренбургской области. — Изв. АН ЭССР, 1981, 30, № 3, с. 187—193.
9. *Гуляева Н. Д., Арефьев О. А., Петров Ал. А.* Реликтовые углеводороды твердых каустобиолитов. — В кн.: Седикахиты на разных этапах литогенеза. М., 1982, с. 184—190.
10. *Побуль Л. Я., Фомина А. С.* Различия в алифатических структурных элементах трех керогенов горючих сланцев морского происхождения. — В кн.: Всесоюз. совещ. по геохимии горючих сланцев: Тез. докл. Таллин, 1978, с. 77—80.
11. *Побуль Л. Я., Фомина А. С.* Новый источник сырья для получения двухосновных насыщенных кислот. — Изв. АН ЭССР, 1957, 6, № 2, с. 190—197.

12. *Klesment I., Nappa L.* Investigation of the structure of Estonian oil shale kukersite by conversion in aqueous suspension. — *Fuel*, 1980, **59**, N 2, p. 117—122.
13. *Вейганд-Хильгеггаг.* Методы эксперимента в органической химии. — М., 1969, с. 81—83.

*Институт химии
Академии наук Эстонской ССР
г. Таллин*

Поступила в редакцию
14. 11. 1983

*K. UROV, I. KLESMENT, L. POBUL,
L. NAPPA, A. SUMBERG*

NEW DATA ON ORGANIC MATTER OF THE UPPER DEVONIAN OIL SHALES OF BYELORUSSIA

Data on the chemical composition of bitumens and products of thermal and oxidative decomposition of oil shales from Turovo and Lyuban deposits show the kerogen of Turovo shale to contain more isoprenoid and cyclic structures, its semicoking oil yield and the degree of saturation of the oil produced being lower. However, the basic structural characteristics of organic matter are the same in both cases and differ considerably from most other oil shales.

In addition to our earlier results the behaviour of kukersite and Upper Devonian shales of Byelorussia is shown to be analogous on conversion with water or aqueous alkali solution and on thermal decomposition of the kerogens reduced previously by hydrazine.

*Academy of Sciences of the Estonian SSR,
Institute of Chemistry
Tallinn*