

Л. А. НАППА, И. Р. КЛЕСМЕНТ, Н. П. ВИНК, Х. Э. ЛУЙК

ОЖИЖЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА БОЛГАРСКОГО СЛАНЦА МЕСТОРОЖДЕНИЯ КРАСАВА В АВТОКЛАВЕ

В Болгарии установлено более тридцати месторождений горючих сланцев различного геологического возраста. Одно из более исследованных — месторождение Красава близ г. Брезник, входящее в Граовскую сланценосную провинцию. По данным Панова [1], на этом месторождении развиты палеогеновые осадки. Предполагается, что отложение сланца проходило в спокойном палеогеновом озере или в прибрежной лагуне. Генетический тип органического вещества (ОВ) горючих сланцев месторождения Красава гумусово-сапропелевый, как и у большинства других болгарских сланцев [1].

В сборнике работ по исследованию болгарских сланцев [1] приведены результаты целого ряда исследований ОВ сланца месторождения Красава деструктивными методами, окислением перманганатом калия и кислородом в щелочной среде, а также азотной кислотой. Представлены данные термической деструкции с последующим разделением и подробным изучением полученных продуктов. Установлено, что ОВ болгарских сланцев, в том числе и сланцев месторождения Красава, имеет алифатическую структуру. Смолы, выделенные из сланца месторождения Красава, характеризует высокое содержание парафино-нафтенно-олефиновых углеводородов. Ангелова и Минкова [1] при изучении растворимой части ОВ сланца месторождения Красава установили, что суммарный выход экстракта составляет 5 % от органической массы, в экстрактах присутствуют парафиновые углеводороды, преобладают длинные парафиновые цепи. Е. Бондарь и другие [2], глубже исследуя битумоиды сланца месторождения Красава методами капиллярной хроматографии и хромато-масс-спектрометрии, показали, что в алкановой фракции битумоида А сосредоточено основное количество стеранов C_{27} — C_{30} и тритерпанов C_{29} — C_{30} , относительно много и изопреноидных алканов iC_{14} — iC_{20} . Развигорова и Ангелова [3] установили, что кислоты, содержащиеся в растворимом ОВ, прочно связаны с неорганическими компонентами, и предположили, что именно они являются связующим звеном между битумоидами и минеральной частью.

Минкова и Ангелова [4], изучая ОВ красаваского сланца химической деполимеризацией с применением металлического натрия в жидком аммиаке и феноле в среде *n*-толуолсульфоновой кислоты, а также комбинируя оба эти метода, добились увеличения растворимости ОВ до 85—95 %. Характеристика растворимых продуктов пиролиза и элементный анализ показывают, что в ОВ красаваского сланца преобладают алифатические структуры.

Настоящая работа продолжает исследование возможностей ожижения ОВ красаваского сланца в перегретых растворителях при температуре 350 °С [5]. Цель работы — более подробное изучение механизма ожижения и образующихся продуктов. Опыты проводили при температуре 370 °С. Была осуществлена также деструкция ОВ сланца в среде перегретой воды (водная конверсия) в автоклаве. Отметим, что и болгарские исследователи проводили деструкцию сланцев в атмосфере паров воды, но при атмосферном давлении [6]. При этом значительно повысился выход смолы по сравнению с выходом смолы в процессе полукоксования.

Экспериментальная часть

Гидрогенизации и конверсии подвергали пробы как небогащенного, так и обогащенного горючего сланца, полукоксованию — только небогащенного. Сланец имел следующие показатели, %: содержание ОВ в небогащенном сланце — 44,7, обогащенном — 80,2, выход битумоида А — 5,5, битумоида С — 1,3 [2]. Элементный состав ОВ, %: С — 66,9, Н — 8,4, N — 1,6, S — 3,2, O — 20,5.

Полукоксование проводили в лабораторной реторте соответственно ГОСТ 3168—66, а гидрогенизацию и конверсию — в качающемся автоклаве: объем 0,5 л, продолжительность опыта 4 ч, температура 370 °С [7]. При гидрогенизации в качестве растворителя применяли бензол (при температуре опыта находится в суперкритических условиях), давление водорода в начале опыта составляло 5 МПа, катализатором служил молибдат аммония (1 % молибдена на ОВ), который в условиях опыта превращается в сульфид. Конверсию проводили как с водой, так и с 10 %-ным водным раствором NaOH. Соотношение сланец—растворитель (бензол, вода, водный раствор щелочи, бинарная смесь вода—бензол 1 : 1) 1 : 6, или 20 и 120 г. Образующиеся жидкие продукты разделяли методом препаративной тонкослойной хроматографии [8]. Индивидуальный состав разделенных фракций определяли газохроматографически на анализаторе Хром-4. Газ анализировали на аппарате УХ-2. Для смол снимали ИК- и ¹H ЯМР-спектры и определяли молекулярные массы. Электронно-микроскопические исследования проводили на микроскопе Тесла BC-300, ускоряющее напряжение 25 кВ, ток зонда 100 мА. Обогащенное ОВ было получено в результате последовательной обработки сланца 10 %-ной HCl, концентрированной HF и смесью концентрированных HCl и HF 1 : 1.

Обсуждение результатов

Данные о выходе, а также характеристика продуктов термической переработки приведены в табл. 1. Видно, что самые высокие выходы смолы из сланца месторождения Красава получены при дополнительном введении в процесс водорода. Такое же явление наблюдалось и для сланцев месторождений СССР, например Сысольского и Чаганского [7, 9]. Добавление молибденового катализатора увеличивает выход смолы лишь на несколько процентов. При конверсии с водой в данной работе получен самый низкий выход смолы — только половина от выхода смолы полукоксования; прибавление щелочи к водному раствору увеличивает выход смолы, но он остается на 10 % ниже выхода, полученного при полукоксовании. Такое резкое отличие выхода смолы конверсии от выхода смолы полукоксования отмечено нами впервые. ОВ сланца в автоклавных условиях активно реагирует

Выходы и характеристика продуктов термической переработки сланца месторождения Краева*

Показатели	Ис. обогащенный сланец				Обогащенный сланец				
	Полукокс		Гидрогенизация**		Бинарная смесь		Конверсия		
	вание	без катализатора	каталитическая	бензол—вода	с водой	с 10% NaOH	Каталитическая гидрогенизация	Конверсия (10% NaOH)	
Рабочее давление, МПа	—	16	20	30	23	28	20	26	26
Остаточное давление, МПа	—	3,5	4,0	0,3	0,3	1,0	3,5	0,3	0,4
Выходы продуктов, % на ОВ:									
смола	35	54	56	39	18	25	69	28	38
кокс	58	36	37	44	58	30	9	42	34
вода разложения, газ и потери	7	10	7	17	24	45	22	30	28
Характеристика смол:									
показатель преломления n_D^{20}	1,531	1,540	1,549	1,543	1,549	1,552	1,533	1,557	1,549
молекулярная масса	340	490	370	370	480	420	390	440	603
Элементный состав, %:									
углерод	85,8	84,0	81,5	83,8	84,4	85,8	83,5	86,0	86,2
водород	10,7	9,8	10,3	10,0	10,4	10,2	10,0	10,5	10,4
азот	1,8	2,3	2,5	1,6	1,4	1,9	2,2	1,9	1,4
кислород и сера	2,7	4,9	5,7	4,6	3,8	2,1	4,3	1,0	2,0
Групповой состав, %:									
алифатические углеводороды	16	11	15	19	16	16	15	17	12
моноароматические соединения	5	5	6	7	7	6	7	6	7
полициклические ароматические соединения	27	16	13	16	18	17	16	19	20
гетероатомные соединения	13	9	17	12	18	18	19	17	20
высокомолярные соединения	39	59	49	46	41	43	43	41	41

* Условия опыта: температура 370 °С, время 4 ч.

** Первоначальное давление водорода 5 МПа.

с водой, но превращается не в смолу, а в более низкомолекулярные продукты. Выходы смолы конверсии из болгарских сланцев таких месторождений, как Мандра [10] и Боров Дол [11], были практически равны выходам смолы полукоксования, а применение водного раствора щелочи увеличивало выходы на несколько процентов. Применение бинарной смеси бензол—вода 1:1 дает приблизительно такой же выход смолы, как при полукоксовании. Если сравнить наши данные по выходам смолы с данными [5], установленными при более низкой температуре (350 °С), будет заметно следующее сходство: при конверсии с водой получают самые низкие выходы смолы — 25—50 % от выхода смолы полукоксования, тогда как выход смолы в бинарной смеси вода—бензол совпадает с выходом при полукоксовании. Самый высокий выход смолы в работе [5] получен в бинарной смеси этанол—вода — 73 %, несколько превышающий выход смолы каталитической гидрогенизации — 69 % — в данной работе. Сравнивая выходы смолы конверсии в наших исследованиях с выходом смолы, полученным при деструкции красаваского сланца в атмосфере паров воды при атмосферном давлении [6], видим, что в последнем случае выход смолы полукоксования увеличивался на 20 %.

При более подробном исследовании смол установлено, что показатели преломления, элементные составы и молекулярные массы сходны. Групповые составы смол гидрогенизации и конверсии также более или менее одинаковы, а групповой состав смолы полукоксования отличается от них более высоким содержанием полициклических ароматических соединений. Если в групповом составе смол термической деструкции сланцев месторождений Мандра и Боров Дол явно преобладали алифатические соединения, в основном *n*-парафины, то в смолах красаваского сланца парафинов содержится лишь около 20 %.

Выход газа, образующегося при полукоксовании, относительно низкий — 7 %, он повышается при гидрогенизации, а при конверсии составляет даже одну треть от всего баланса. Различия в компонентном составе газа видны по табл. 2. В газе каталитической гидрогенизации, в отличие от газа конверсии, высокое содержание метана, а также окиси углерода. Особого внимания заслуживает высокое содержание двуокиси углерода во всех газах автоклавной обработки. Оно показывает, что в исходном ОВ много материала терригенного (гумусового) происхождения.

Таблица 2

Состав газов термической переработки сланца месторождения Красава, %

Компонент	Необогатенный сланец			Обогатенный сланец	
	Полукоксование	Каталитическая гидрогенизация*	Конверсия	Каталитическая гидрогенизация*	Конверсия (10 % NaOH)
Водород	28,5	—	42,9	—	20,3
Метан	19,2	34,0	9,1	35,4	10,5
Двуокись углерода	21,6	42,4	36,0	38,2	39,0
Окись углерода	4,4	15,8	—	9,2	0,9
Этилен	—	1,8	1,5	3,2	—
Этан	6,5	5,0	4,2	9,7	13,6
Пропилен	1,8	—	0,5	0,4	4,5
Пропан	2,3	1,0	2,0	3,9	6,8
Сероводород	14,2	—	3,8	—	1,2
<i>n</i> -Бутан	0,6	—	—	—	1,3
Бутилен	0,9	—	—	—	1,8

* За вычетом водорода.

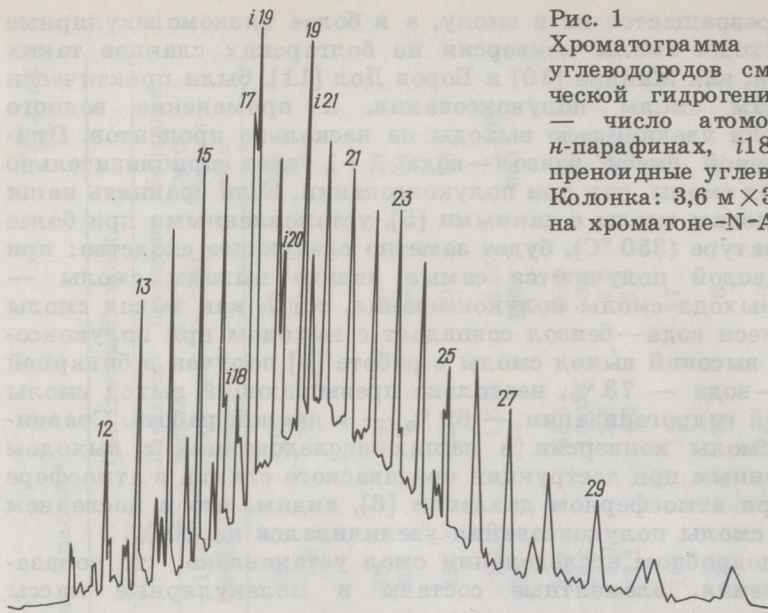


Рис. 1
Хроматограмма алифатических углеводов смолы каталитической гидрогенизации. 12—29 — число атомов углерода в *n*-парафинах, *i*18—*i*21 — изопреноидные углеводороды. Колонка: 3,6 м × 3 мм, 4 % Е 301 на хроматоне-N-A-W-DMCS

Судя по результатам хроматографического анализа, в отличие от смол сланцев месторождения Мандра [10], в которых были обнаружены длинноцепочечные неразветвленные парафины от C_{10} до C_{37} , смолы красаваского сланца содержат подобно смолам месторождения Боров Дол [11] *n*-парафины от C_{12} до C_{30} и изопреноиды от *i* C_{18} до *i* C_{21} (рис. 1). В смоле полукоксования присутствуют и *n*-олефины.

На рис. 2 представлены относительные концентрации *n*-парафинов и изопреноидов в смолах термической деструкции. Среди изопреноидов во всех смолах самую высокую концентрацию имеет пристан *i* C_{19} .

Таблица 3

Коэффициенты нечетности (КН) парафинов, выделенных из продуктов деструкции сланца месторождения Мандра

Условия деструкции	Парафины	КН		
Полукоксование	$C_{11}-C_{19}$	1,07		
	$C_{19}-C_{29}$	1,03		
Каталитическая гидрогенизация:	обогащенный сланец	$C_{11}-C_{19}$	1,18	
		$C_{19}-C_{29}$	1,01	
	необогащенный сланец	$C_{11}-C_{19}$	1,16	
		$C_{19}-C_{29}$	1,01	
Конверсия:	с водой	$C_{11}-C_{19}$	1,20	
		$C_{19}-C_{29}$	1,06	
	с водной щелочью:	обогащенный сланец	$C_{11}-C_{19}$	1,11
			$C_{19}-C_{29}$	1,06
		необогащенный сланец	$C_{11}-C_{19}$	1,23
			$C_{19}-C_{29}$	1,00
Ожижение в бинарной смеси вода—бензол 1 : 1:	обогащенный сланец	$C_{11}-C_{19}$	1,12	
		$C_{19}-C_{29}$	1,07	
	необогащенный сланец	$C_{11}-C_{19}$	1,21	
		$C_{19}-C_{29}$	1,01	

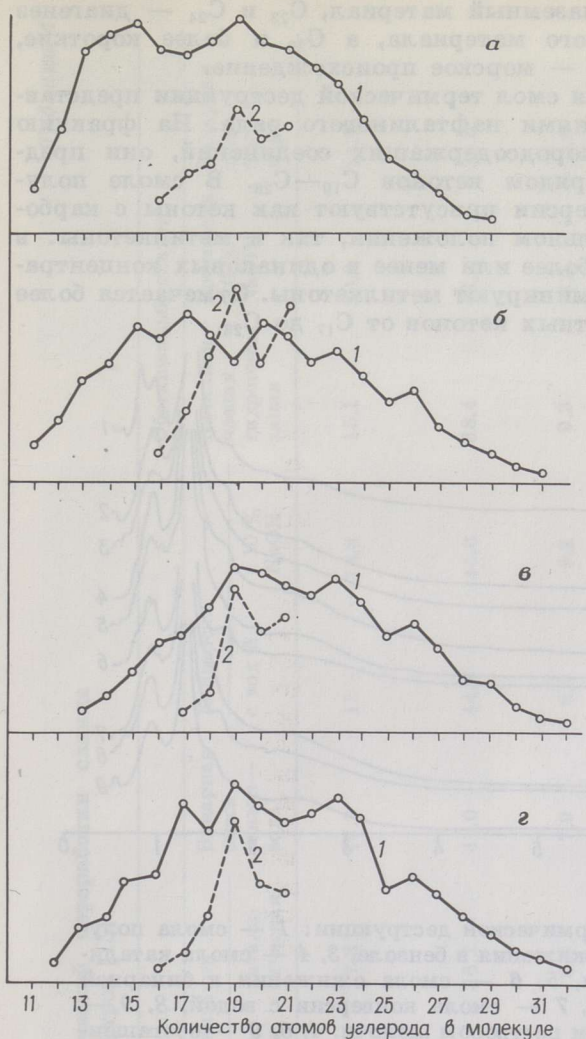


Рис. 2

Распределение *n*-парафинов (1) и изопреноидов (2) и смолах полукоксования (а), каталитической гидрогенизации (б), конверсии с водой (в) и с раствором щелочи (г)

Если в смолах конверсии концентрация пристана доходит почти до концентрации парафина C_{17} , то в гидрогенизатах превышает ее. В смоле полукоксования пристан имеет самую низкую концентрацию.

Для парафинов подсчитан коэффициент нечетности (КН) [12] в пределах $C_{11}-C_{19}$ и $C_{19}-C_{29}$ (табл. 3). В пределах $C_{19}-C_{29}$ КН относительно низкий — от 1,0 до 1,07, что ниже, чем КН *n*-парафинов месторождения Боров Дол — 1,14—1,28 [11] и месторождения Мандра — 1,10—1,25 [10]. Преобладание нечетных парафинов в пределах $C_{11}-C_{19}$ выражено намного ярче, так, КН для этого диапазона — 1,07—1,23. Доминируют *n*-парафины C_{15} , C_{17} , C_{21} , C_{23} и особенно C_{19} . КН является показателем сохранности фрагментов исходного биологического вещества — жирных кислот — в структуре керогена. При керогенообразовании кислоты, имеющие четное число углеродных атомов, декарбоксилируются [13], образуящиеся в процессе деструкции парафины имеют нечетное число атомов углерода [14].

Особого внимания заслуживает низкая концентрация парафина C_{25} по сравнению с соседними гомологами. Подобное явление наблюдается впервые. Мы предполагаем, что причиной этого явления служит несколько источников происхождения ОВ (парафиновых цепей)

сланца: C_{26} и длиннее — наземный материал, C_{23} и C_{24} — диагенез бактериально переработанного материала, а C_{20} и более короткие, имеющие повышенный КН, — морское происхождение.

Ароматические соединения смол термической деструкции представлены в основном соединениями нафталинового ряда. На фракцию приходится 10—20 % кислородсодержащих соединений, они представлены гомологическим рядом кетонов C_{10} — C_{28} . В смоле полукоксования и в смоле конверсии присутствуют как кетоны с карбонильной группой в центральном положении, так и метилкетоны: в смоле полукоксования они более или менее в одинаковых концентрациях, в смоле конверсии доминируют метилкетоны. Отмечается более высокая концентрация нечетных кетонов от C_{17} до C_{23} .

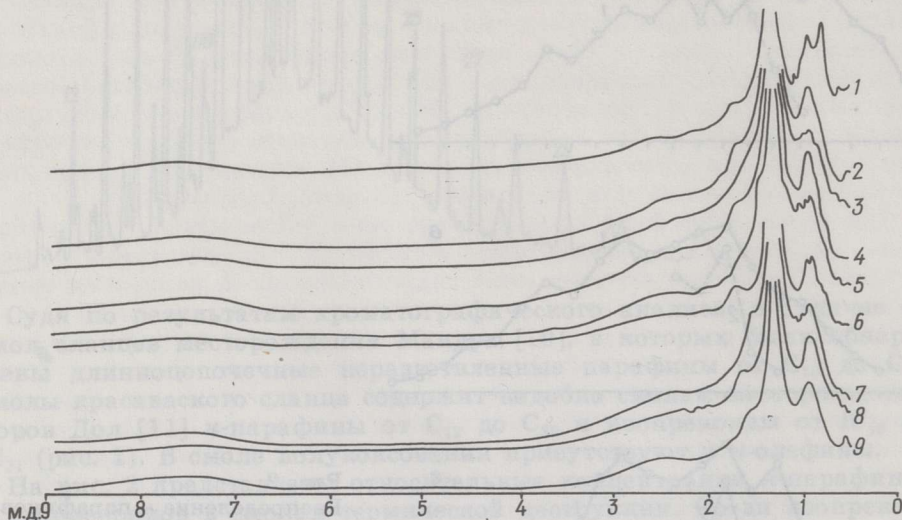


Рис. 3

^1H ЯМР-спектры смол термической деструкции: 1 — смола полукоксования, 2 — смола ожигения в бензоле, 3, 4 — смола каталитической гидрогенизации, 5, 6 — смола ожигения в бинарной смеси бензол—вода 1 : 1, 7 — смола конверсии с водой, 8, 9 — смола конверсии с водным раствором щелочи. 4, 6, 9 — обогащенный сланец

Данные ^1H ЯМР-спектров (табл. 4; рис. 3) свидетельствуют о разнице между смолой полукоксования и смолами гидрогенизации и конверсии. Как и в смолах сланца месторождения Боров Дол, основная часть водорода (35—44 %) во всех смолах представлена метиленовым водородом в прямолинейных цепях алканов, находящихся в γ -положении и дальше от ароматического ядра (1,0—1,6 м. д.). В смоле полукоксования в концевых $-\text{CH}_3$ -группах (0,5—1,0 м. д.) водорода больше, больше его и в олефиновых соединениях (4,0—6,0 м. д.), так как при гидрогенизации и конверсии олефиновые связи насыщаются. Водорода, связанного с ароматическими ядрами в одно-, двух- и трехъядерных ароматических соединениях (6,0—8,3 м. д.), в смоле полукоксования около 8 %, в смолах каталитической гидрогенизации и ожигения в бинарных смесях — до 11 %, а в смоле конверсии меньше, чем в смоле полукоксования. Есть разница в содержании водорода в нафтеновой группе (1,6—1,9 м. д.) и в метиловой группе, связанной ароматическим ядром (1,9—2,3 м. д.). В любом случае в смоле полукоксования это содержание ниже, чем в смолах гидрогенизации и конверсии. Если сравнивать распределение водорода в смолах термической деструкции болгарского сланца с таковым

Распределение водорода, %, в смолах термической переработки сланца месторождения Красава по данным Н ЯМР-спектров [15]

Характер протонов	Химические сдвиги, м.д.	Необогатенный сланец			Обогатенный сланец					
		Полукоксование	Гидроенизация без катализатора	Винарная смесь бензол-вода	Конверсия с водой	с 10% NaOH	Каталитическая гидроенизация	Конверсия (10% NaOH)	Винарная смесь бензол-вода	
Концевые —CH ₃ -группы	0,5—1,0	22,3	18,4	17,3	17,3	15,7	18,8	15,1	20,0	11,9
—CH ₂ — прямые линейных цепей в β-положении CH ₂ — к ароматическому ядру	1,0—1,6	35,0	40,2	36,2	41,0	44,5	44,0	38,4	43,4	38,6
Нафтоновый, в β-положении к ароматическому ядру	1,6—1,9	7,2	10,2	8,3	7,9	8,6	9,2	9,3	8,3	8,8
Метилловый, в α-положении к ароматическому ядру	1,9—2,3	6,6	7,6	8,0	3,3	8,1	7,7	8,7	7,3	7,4
Метиленовый, в α-положении к ароматическому ядру	2,3—4,0	15,1	15,0	16,8	14,6	15,6	15,1	18,0	14,1	18,1
Олефиновый	4,0—6,0	6,0	0,9	5,0	3,5	0,2	—	3,0	—	4,6
Бензольный	6,0—7,2	3,0	2,7	3,8	2,7	1,5	0,8	2,2	1,2	3,8
Нафталиновый	7,2—7,8	2,8	3,1	2,9	3,5	3,7	2,4	3,3	3,6	4,0
Триароматический	7,8—8,3	2,0	1,9	1,7	2,1	2,1	2,0	2,0	2,1	2,7

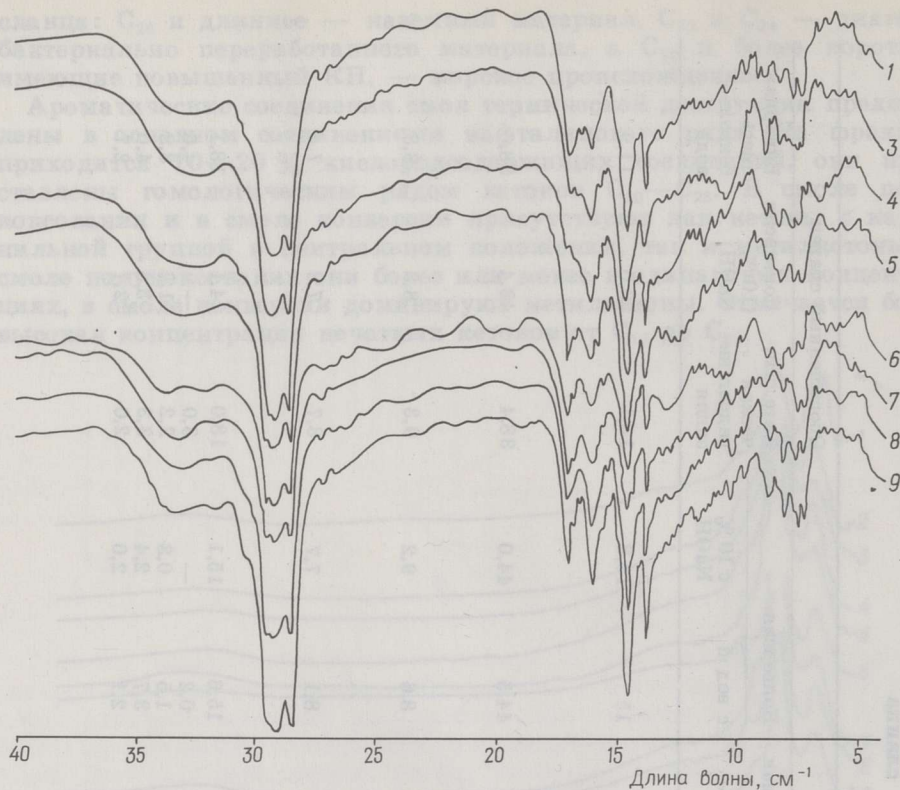


Рис. 4
ИК-спектры смол термической деструкции. Обозначения см. на рис. 3

для других сланцев, например сысольского [7], увидим, что в смолах болгарского сланца в концевых $-\text{CH}_3$ -группах и в метиленовых группах прямолинейных цепей водорода больше, зато содержание нафтового и связанного с ароматическими ядрами водорода ниже.

На рис. 4 приведены ИК-спектры смол термической деструкции. ИК-спектры смол гидрогенизации, а также конверсии в целом сходны как со спектрами смолы полукоксования, так и между собой. Максимальное поглощение в спектрах всех смол наблюдается при 1470 см^{-1} , что указывает на присутствие длинных алкановых цепей. За ним следует поглощение при 1380 см^{-1} (метиловые группы) и 1700 см^{-1} (карбонильные группы). Значительно также поглощение при 2930 и 2960 см^{-1} , обусловленное метиловыми и метильными группами. Поглощение при 1600 см^{-1} (валентное колебание бензольного кольца) имеет среднюю величину, поглощение C-H -ароматической структуры (3050 и 3020 см^{-1}) — относительно низкую.

При сравнении электронно-микроскопических фотоснимков исходного сланца (рис. 5) со снимками твердых остатков термической обработки сланца (рис. 6) выяснилось, что при автоклавной переработке существенно изменяется и минеральная часть сланца. Кокс однороден и без комков. Частицы кокса, образовавшегося при каталитической гидрогенизации меньше, чем при полукоксовании и ожигении, так как при гидрогенизации деструкция прошла глубже. Кокс конверсии с водой имеет своеобразный вид — частицы минерального вещества выкристаллизовались в виде иглоподобных частиц. Вероятно, это обусловлено растворением минеральной части сланца

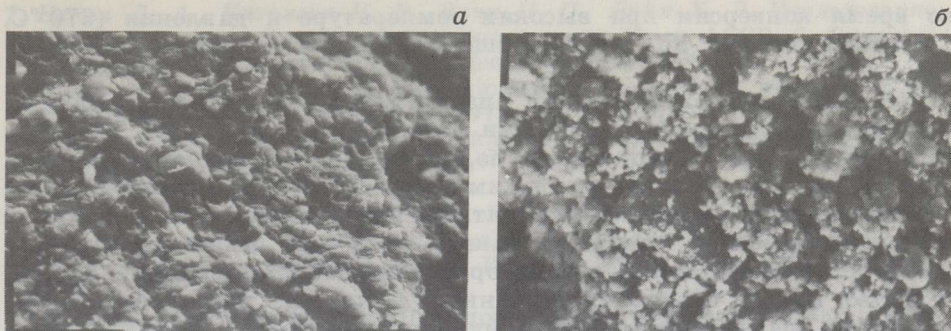


Рис. 5
Электронно-микроскопические фотоснимки исходного сланца (а)
и твердого остатка полукоксования (б). Увеличение 10 мкм

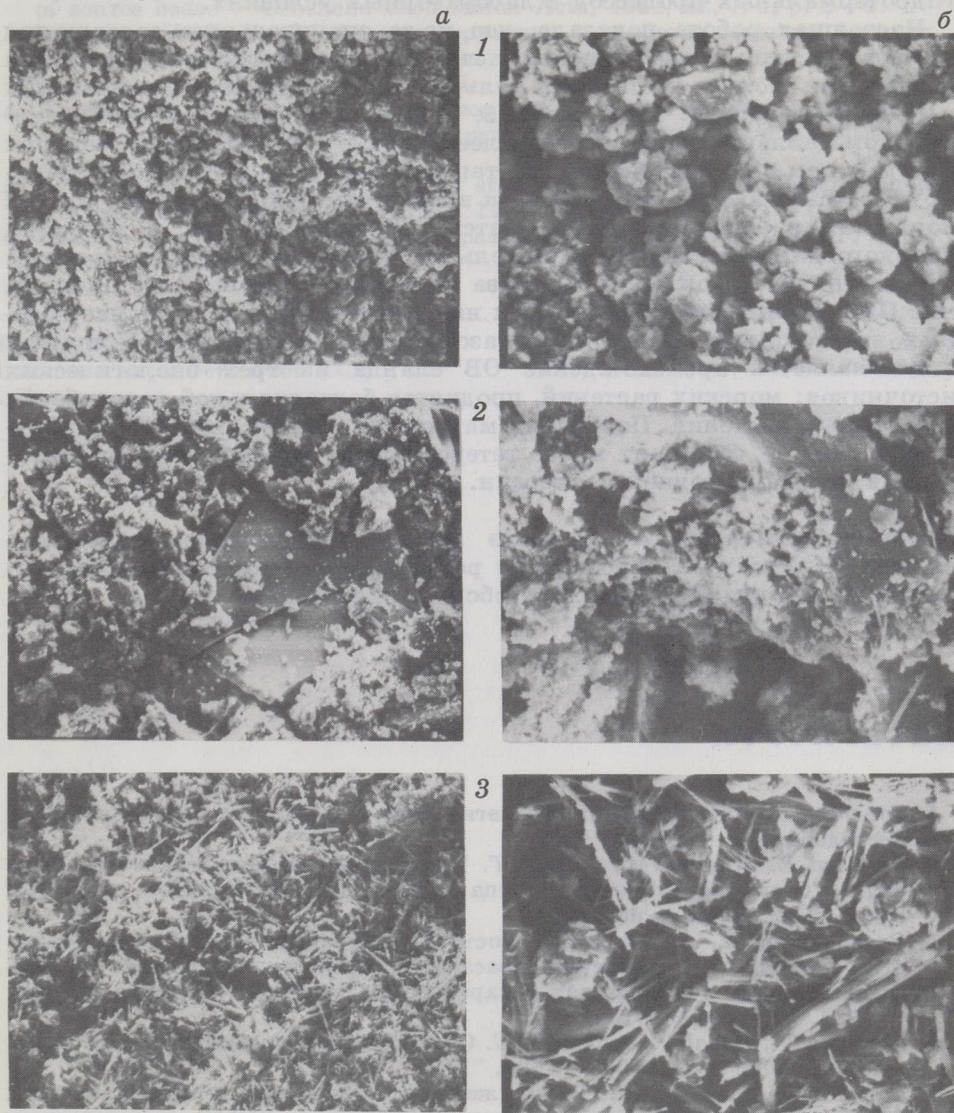


Рис. 6
Электронно-микроскопические фотоснимки твердых остатков: 1 —
каталитическая гидрогенизация, 2 — ожижение в бинарной сис-
теме бензол—вода 1 : 1, 3 — конверсия с водой. Увеличение: а
— 50 мкм, б — 10 мкм

во время конверсии при высоких температуре и давлении (370 °С, 23 МПа), которая при последующем охлаждении выкристаллизовалась.

Рентгендифрактометрический анализ исходного сланца и твердых остатков термической деструкции показал, что при всех способах деструкции пирит разрушается полностью, а при водной конверсии основной минерал сланца анальцит ($\text{Na} [\text{AlSi}_2\text{O}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$) превращается в полиморфную форму кранкейнит. По происхождению анальцит — поздний гидротерм, принадлежащий к группе цеолитов, которые являются известными катализаторами крекинга. Последнее обстоятельство может играть определенную роль при термоллизе сланца. Интересна перекристаллизация минеральной части сланца в перегретой воде. Подобные процессы проходят на дне океана в горячих источниках [16]. Представляется возможным моделирование таких гидротермальных процессов в лабораторных условиях.

Настоящая работа показала, что из-за значительного содержания гетероэлементов в ОВ высоких выходов смолы при термической деструкции можно достигнуть только при дополнительном введении в процесс водорода. При пиролизе в токе водяного пара при атмосферном давлении получают более высокие выходы смолы, чем при стандартном полукочевании [6], так как продукты деструкции эвакуируются быстро и не подвергаются вторичным процессам. При водной конверсии в автоклаве наблюдается обратное явление, в условиях высокого давления и при значительной продолжительности процесса ОВ сланца месторождения Красава реагирует с водой более активно, чем ОВ сланцев других известных нам месторождений, в случае которых вместо смолы образуются газообразные соединения. Причиной этого является происхождение ОВ сланца из трех биологических источников: морских растений, продуктов бактериальной переработки и наземных растений. Последний материал — преимущественно гумусового типа — содержит много гетероциклов, которые легко разлагаются в условиях водной конверсии.

Авторы благодарят А. Паюмяэ за электронно-микроскопические снимки, К. Утсала за проведение рентгендифрактометрического анализа и В. Одинца за проведение обогащения сланца.

ЛИТЕРАТУРА

1. Горючие сланцы Болгарии. Геологические, химические и биологические исследования. — София, 1983.
2. Бондарь Е., Куузик М., Осипов Г. Тетра- и пентациклические углеводороды в битумоиде горючего сланца Красава (НР Болгария). — Изв. АН ЭССР. Хим., 1986 (в печати).
3. Развигорова М., Ангелова Г. О составе и структуре органического вещества сланцев месторождения Красава. 1. Исследование состава кислот, содержащихся в битумоидах и характер их связей. — Горючие сланцы, 1984, 1, № 2, с. 119—125.
4. Minkova V., Dobal V., Angelova G. Chemical depolymerization of oil shale. — Fuel, 1985, 64, p. 1635—1639.
5. Луйк Х. Э., Клесмент И. Р. Ожижение органического вещества горючих сланцев двух месторождений при температуре 350 °С в перегретых растворителях. — Горючие сланцы, 1986, 3, № 3, с. 319—327.
6. Ангелова Г., Минкова В., Горанова М. Термическая деструкция твердого горючего ископаемого в присутствии водяного пара при атмосферном давлении. — Изв. БАН. Хим., 1981, 24, № 2, с. 251—257.

7. *Наппа Л. А., Клесмент И. Р., Винк Н. П., Луйк Х. Э.* Исследование горючих сланцев Сысольского месторождения Коми АССР. 6. Термическая деструкция в автоклаве. — Горючие сланцы, 1986, 3, № 1, с. 1—12.
8. *Klesment I.* Application of chromatographic methods in biogeochemical investigations. — J. Chromatogr., 1974, 91, № 2, p. 705—713.
9. *Наппа Л., Клесмент И., Винк Н.* Гидрогенизация и конверсия горючего сланца Чаганского месторождения. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1984, 33, № 2, с. 87—94.
10. *Наппа Л., Клесмент И., Винк Н., Кайлас К.* Изучение органического вещества горючего сланца месторождения Мандра низкотемпературной деструктивной гидрогенизацией. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1979, 28, № 3, с. 191—197.
11. *Наппа Л., Клесмент И., Винк Н.* Гидрогенизация и конверсия болгарского сланца месторождения Боров Дол. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1984, 33, № 3, с. 141—146.
12. *Bray E. E., Evans E. D.* Distribution of *n*-paraffines as a clue to recognition of source beds. — Geochim. Cosmochim. Acta, 1961, 22, N 1, p. 2—9.
13. *Клесмент И. Р.* Алифатические структуры в керогене горючих сланцев. — В кн.: Исследование органического вещества современных и ископаемых осадков. М., 1976, с. 187—195.
14. *Клесмент И. Р.* Роль жирных кислот при образовании некоторых сапропелитов. — В кн.: Органическое вещество современных и ископаемых осадков. М., 1974, с. 122—129.
15. *Netzel D. A., Miknis F. P.* N.M.r. study of Eastern and Western Shale oils produced by pyrolysis. — Fuel, 1982, 61, N 11, p. 1101—1107.
16. *Лисицын А. П.* Океанское рудообразование. — Вестн. АН СССР, 1986, № 3, с. 3—20.

Представил К. Э. Уров

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР
г. Таллин

Поступила в редакцию
4.06.1986

Одним из основных условий успешного исследования ГЭ топлив является возможность растворения исследуемых образцов экстракции сахарарганическими веществами. Если для жидких растворителей критическое состояние достигается в замкнутой системе, определяются его температура и плотность, то в случае двухкомпонентных систем при достижении критического состояния помимо термического и молекулярного равновесия должно устанавливаться и условие химического равновесия, которое связано с составом системы. Поэтому целью настоящей работы — исследовать условия равновесия бинарного и тернарного и условия экстракции на эффективностях ГЭ топлив.

Экстракционные условия

ГЭ топлив осуществляется в замкнутой системе, куда вводится исследуемый образец, куда вводится необходимое количество топливной экстра-

LIQUEFACTION OF ORGANIC MATTER OF KRASAVA OIL SHALE OF BULGARIA IN AN AUTOCLAVE

Results of destructive liquefaction—hydrogenation and aqueous conversion are discussed. The experiments were carried out in a rocking autoclave under various pressures at a temperature 370 °C for 4 h. The oil yield depends on thermal destruction conditions, its maximum amount was obtained in the process with additional hydrogen (Table 1). The influence of Mo-catalyst is low while the oil yield is increased only by 3–4 % in comparison with the noncatalytic process. Conversion in a water suspension results in low oil yields, even in a sodium hydroxide solution it remains 10 % lower than by the semicoking process. Liquefaction in a 1:1 mixture of water—benzene afforded the same amount of oil as semicoking. The gas yield is low by semicoking (~7 %), by hydrogenation and by water conversion particular it increases. The major components of the gas are carbon dioxide and methane. The oils obtained contain straight-chain *n*-paraffins C₁₃—C₃₀ and isoprenoids iC₁₈—iC₂₁ (Fig. 1), with the «odd» paraffins predominating. In Fig. 2 the relative concentrations of *n*-paraffins and isoprenoids of thermal destruction oils are presented, pristane iC₁₉ having the highest concentration among isoprenoids. Polycyclic aromatic compounds are represented by homologues of the naphthalene series. Among the neutral oxygen compounds, straight-chain ketones of a particular composition are most abundant. In the semicoking oil, methyl ketones and ketones with the carbonyl group in the middle of the chain are present in equal amounts. The ketones of conversion oil are mostly methyl ketones. The high concentration of «odd» carbon numbered ketones C₁₇ and C₁₉ is especially remarkable.

The products were also studied by IR and ¹H NMR spectroscopy (Figs. 3 and 4). Electron microscopy of the initial oil shale and solid liquefaction residues demonstrated that by autoclaving not only organic matter but also mineral part of oil shale considerably changed. The solid hydrogenation residues homogeneous without any crumples (Figs. 5 and 6). The solid residue resulting from water conversion has a specific shape, mineral matter having a needle form. The authors are of the opinion that the latter was dissolved in water under conditions of high temperature and pressure (370 °C, 23 MPa) and after cooling it recrystallized.

X-ray diffraction analysis of the initial oil shale and solid liquefaction residues showed that pyrite was completely decomposed in the liquefaction processes. By conversion in water the major mineral, analcime (Na[AlSi₂O₆]·H₂O), is transformed into a polymorphous form, crankeinite.

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