

И. КЛЕСМЕНТ, Л. НАППА, Л. ПОВУЛЬ, С. САЛУСТЕ

СОСТАВ БИТУМОИДА И ПРОДУКТОВ ТЕРМИЧЕСКОЙ  
ДЕСТРУКЦИИ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ГОРЮЧЕГО  
СЛАНЦА ЧАГАНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

При исследовании высокосернистых сланцев Оренбургской области методом окислительной деструкции установлено высокое содержание в их органическом веществе (ОВ) циклических структур [1]. В настоящей работе характеризуется состав ОВ и обсуждается генезис чаганских сланцев по данным битуминологического анализа, а также по составу продуктов термической деструкции и деструктивной гидрогенизации.

Общая характеристика исследуемой пробы сланца представлена в [1]. Используемая проба имела следующий состав, %:  $W_i$  2,9,  $CO_2$  7,6,  $S_{\text{общ.}}$  8,3 (в том числе  $S_{\text{эл.}}$  0,3,  $S_c$  0,1,  $S_{\text{пир.}}$  1,9,  $S_{\text{орг.}}$  6,0); ОВ 56,7. Элементный состав ОВ, %: С 62,5, Н 8,2, N 1,0, S 8,7, O 19,6; Н/С 1,6. Следует отметить, что другие полученные нами пробы имели более низкое содержание ОВ. Содержание гетероэлементов в ОВ высокое.

**Состав битумоида.** Экстракцией хлороформом выделяли битумоид А, обработкой 10%-ной хлористоводородной кислотой и затем смесью метанола и бензола — битумоид С. Элементарная сера (в битумоиде С ее довольно много) была выделена с помощью медных стружек, а кислотные составляющие — омылением спиртовой щелочью. Нейтральный битумоид и кислоты разделяли на группы препаративной тонкослойной хроматографией, индивидуальный состав групп определяли газохроматографически [2].

Оба битумоида характеризуются высоким содержанием кислот и гетероэлементов (табл. 1). В битумоиде А много органической серы, в битумоиде С — кислорода, битумоид С почти целиком состоит из кислот. Основные составляющие битумоидов — высокомолекулярные гетероатомные соединения. Среди небольшого количества алифатических углеводородов установлены *n*-парафины  $C_{12}$ — $C_{31}$  с повышенной концентрацией у  $C_{17}$  и  $C_{19}$  (планктонные углеводороды), а также у  $C_{25}$ ,  $C_{27}$  и  $C_{29}$  (из наземных восков). Из углеводородов наивысшую концентрацию имеют изопреноиды пристан и фитан, присутствующие в приблизительно равных количествах. Среди парафинов много соединений, кипящих в тех же пределах, что и *n*-алканы  $C_{17}$ — $C_{27}$ , но вследствие низкой концентрации они не образуют на хроматограммах отдельных пиков. Обычно считают, что циклические и разветвленные углеводороды имеют бактериальное происхождение.

Из кислотных составляющих главными являются пальмитиновая ( $C_{16}$ ) и стеариновая ( $C_{18}$ ) кислоты — основные компоненты природных жиров. Присутствуют и кислоты с более длинной углеродной цепью. В отличие от парафинов битумоидов, среди кислот преобладают гомологи с четным числом атомов углерода, как и в первичной биологической продукции. Необходимо отметить, что жирных кислот в битумоиде мало, основное количество битумоида представлено высокомолекулярными кислотами и нейтральными гетероатомными соединениями. В ИК-спектрах высокомолекулярных групп отдельные полосы поглощения недостаточно чет-



Состав битумоидов А и С чаганского сланца, %

Показатель	Битумоид	
	А	С
Выход от ОВ	1,1	0,8
Элементный состав:		
С	68,8	57,5
Н	9,1	8,1
N	0,5	1,1
S <sub>орг.</sub>	7,2	1,6
S <sub>элемент.</sub>	—	6,4
О	14,4	31,6
Групповой состав:		
нейтральный битумоид	40,7	3,4
карбоновые кислоты	39,6	44,7
высокомолекулярные кислоты	19,7	51,9
Состав нейтрального битумоида:		
парафины	7,9	—
алкилбензолы	4,6	—
полициклические ароматические соединения	5,4	—
малополярные гетероатомные соединения	20,8	—
сильнополярные гетероатомные соединения	61,3	—
Состав карбоновых кислот:		
монокрбоновые	19,7	8,6
дикарбоновые	23,7	14,5
поликарбоновые	56,6	76,9

кие — это свидетельствует о сложном строении исследуемого вещества. Довольно много карбонильных и гидроксильных групп. По данным <sup>1</sup>H-ЯМР-спектроскопии, оба битумоида содержат много неразветвленных углеродных цепей (хотя меньше, чем в малосернистых сланцах), в разветвленных структурах и насыщенных циклах значительна также доля водорода. Присутствует и небольшое количество ароматического водорода, которого в малосернистых сланцах нет.

Состав алифатических структур высокомолекулярной части битумоидов исследовали при помощи пиролиза в стеклянной трубке при 450°C. Пиролизат нейтральных гетероатомных соединений имеет сложный состав: много низкокипящих сернистых и ароматических соединений. Присутствуют также *n*-углеводороды C<sub>8</sub>—C<sub>24</sub>, но их доля невелика. Состав пиролизата высокомолекулярных кислот проще: преобладают *n*-углеводородные структуры C<sub>8</sub>—C<sub>27</sub>, концентрация которых изменяется монотонно. *n*-Алкановые структуры пиролизатов и парафины битумоида никакого сходства не имеют.

**Состав смолы полукоксования.** Полукоксование сланца проводили в стандартных условиях (ГОСТ 3168-66) в лабораторной алюминиевой реторте (табл. 2). Для определения группового состава смолы, кроме тонкослойной хроматографии, использовали метод сухой колонки [3]. Стеклянная колонка длиной 50 см, диаметром 25 мм, элюент — *n*-гексан, разделяли 5 г смолы (рис. 1).

Обычно выходы смолы из высокосернистых сланцев низкие, но выход смолы из чаганского сланца (43%) довольно высок. Содержание серы в смоле оказалось даже большим, чем в исходном ОВ. Другая особенность — малое содержание кислорода в смоле, несмотря на его большое содержание в ОВ сланца. В газе полукоксования мало CO и CO<sub>2</sub> —

## Выход и характеристика смол, полученных при термической деструкции горючего сланца Чаганского месторождения (370°C, 3 ч)

Показатель	Полукок- сование	Гидрогенизация		Терми- ческое раство- рение	Конверсия	
		ката- литиче- ская	не ката- литиче- ская*		с водой	с 5%-ным раство- ром ще- лочи
Давление, МПа:						
первоначальное	—	9,8	9,8	—	—	1,0
рабочее	—	25	19,5	9,8	24,5	24,5
остаточное	—	8,5	9,2	0,3	0,7	2,2
Выход на ОВ, %:						
смола	43	55	74	36	40	48
твердый остаток	41	20	16	44	38	26
пирогенная вода, газ и потери	16	25	10	20	22	26
Характеристика смола:						
плотность	1,011	1,018	0,977	1,022	1,018	1,005
показатель пре- ломления	1,563	1,570	1,539	1,569	1,541	1,554
молекулярная масса	260	250	450	250	220	240
Элементный состав, %:						
С	78,3	82,7	81,3	80,3	80,0	81,2
Н	8,6	8,9	9,2	7,5	9,1	9,5
N	0,8	0,7	0,9	1,1	0,9	0,9
S	9,3	5,3	6,0	9,2	7,5	6,3
O	3,0	2,4	2,6	1,9	2,5	2,1
Групповой состав, %:						
углеводороды:						
неароматические	6	18	14	15	8	6
алкилбензолы	10	4	9	10	4	7
полициклические						
ароматические	44	33	31	40	32	32
нейтральные						
гетеросоединения:						
малополярные	20	15	14	25	18	17
высокополярные	6	25	31	7	32	31
фенолы	7	3	1	3	6	7

\* Продолжительность опыта 50 ч, температура 300°.

соответственно 3,2 и 7,8% ( $H_2S$  — 56,5%); можно предположить, что при термоллизе сланца основное количество кислорода отщепляется в виде воды. Отношение Н/С смолы меньше, чем у исходного ОВ, в ней преобладают ароматические структуры. Высокую ароматичность смолы подтверждают и спектральные данные, хотя из-за большого количества гетероатомных соединений интерпретация спектров затруднена.

Алифатических углеводородов мало, они представлены гомологическими рядами *n*-алканов и *n*-1-алкенов (отношение групп — 2 : 1), которые содержат до 28 атомов углерода в молекуле. *n*-Углеводороды, имеющие в цепи до 18 атомов углерода, присутствуют в приблизительно равных концентрациях, с дальнейшим увеличением длины цепи концентрация индивидуальных гомологов падает. В смоле чаганского сланца содержатся изопреновые углеводороды  $C_{16}$ — $C_{20}$  (в том числе и нена-



сыщенные пристен-1 и -2), но их концентрация (относительно *n*-алканов) меньше, чем в битумоиде.

Моноциклические ароматические углеводороды сконцентрированы в низкокипящей части смолы, это явление характерно для всех смол, полученных из сернистых сланцев. Присутствуют первые гомологи ароматических углеводородов до пропил- и бутилбензолов включительно. Полициклические ароматические углеводороды смолы полукоксования (фракции 9—12 на рис. 1) содержат нафталин, 1- и 2-метилнафталин, диметилнафталины и аценафтен. Более конденсированные углеводороды, присутствующие в смолах полукоксования низкосернистых сланцев, не установлены. Анализ фракций 6—12 (рис. 1) затрудняет то, что они содержат ароматические углеводороды и сернистые соединения, а эти группы при адсорбционной хроматографии не разделяются.

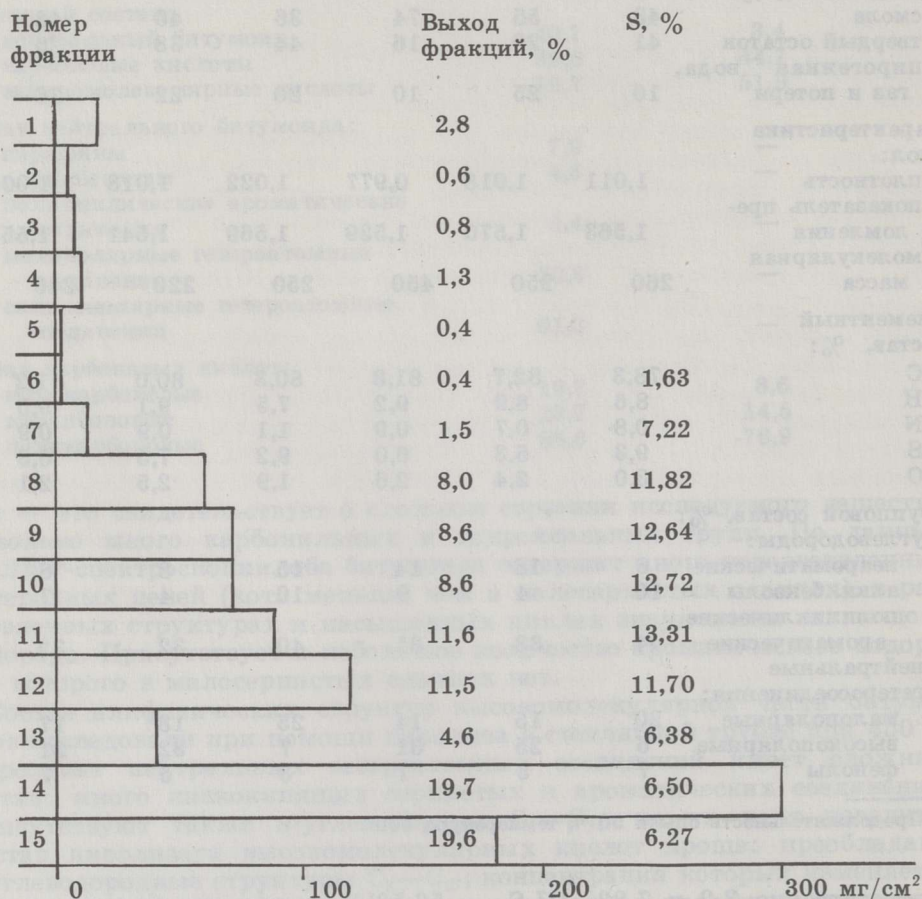


Рис. 1  
Распределение смолы полукоксования в сухой колонке

Структуру углеводородных скелетов сернистых соединений исследовали методом гидрогенизации на микрореактор-газохроматографической установке [4]. Фракции сернистых соединений гидрировали на палладиевом катализаторе при 280°, состав образовавшихся углеводородов определяли газохроматографически. Фракции алкилбензолов (7 и 8, рис. 1) содержали сернистые соединения, имеющие более высокую температуру кипения и состоящие из нескольких гомологических рядов. При гидрогенизации этих соединений образовались преимущественно *n*-алканы  $C_7$ — $C_{15}$ . Следовательно, у исходных сернистых соединений



(диалкилсульфидов) более короткие углеродные цепи, чем у парафиновых смолы. У сернистых соединений во фракциях 9—12, соответствующих полициклической ароматике, более сложный состав. В гидрогенизатах этих фракций появились преимущественно алкилбензолы, значит, сильно адсорбирующие сернистые соединения имеют, в основном, ароматическую структуру. Возможно также наличие соединений с двумя атомами серы.

**Восстановительная деструкция в автоклаве.** Проводили каталитическую гидрогенизацию, конверсию с водой и термическое растворение (битуминизацию). В двухлитровый автоклав загружали 100 г сланца и 400 мл растворителя (при гидрогенизации и термическом растворении — бензол, при водной конверсии — вода и 5%-ный водный раствор гидроксида натрия). При каталитической гидрогенизации сланец пропитывали раствором молибдата аммония (1% Мо от ОВ сланца), первоначальное давление водорода 9,8 МПа. Термическое растворение проводили для сравнения — для изучения чисто термического воздействия на сланец в среде бензола, но без катализатора и избыточного водорода. Водную конверсию осуществляли при температуре воды, близкой к критической (374°), и высоком давлении. В этих условиях вода является активным реагентом, который одновременно и восстанавливает, и окисляет ОВ [5, 6], а присутствие щелочи значительно повышает ее активность. Балансы автоклавных опытов и характеристики полученных смол представлены в табл. 2.

Как и следовало ожидать, выход смолы при гидрогенизации больше, чем при полукоксовании, а при термическом растворении меньше. Необходимо отметить, что бензол, применяемый в качестве растворителя, находится в условиях опытов в паровой (суперкритической) фазе, поэтому его растворяющие свойства низки. Можно предположить, что более высокие выходы смолы достигаются в среде высококипящих растворителей, но тогда возникают проблемы при отгонке растворителя от смолы. Выход смолы возрастает (74%) при увеличении времени гидрогенизации до 50 ч при температуре 300°. Выход смолы при водной конверсии мало отличается от выхода при полукоксовании. Механизм деструкции с участием воды существенно зависит от состава ОВ сланца, например, при полукоксовании эстонских диктионемовых сланцев из ОВ образуется 10—15% смолы, при водной конверсии — до 48% [5]. Интересно, что при конверсии в щелочном растворе образуется много водорода — 44% от газа.

По составу газы конверсии и растворения отличаются от газа полукоксования: они содержат меньше сероводорода (14—22%) и больше углекислого газа (17—41%), что свидетельствует о различии механизмов деструкции в автоклаве и алюминиевой реторте.

В элементных составах полученных смол резких различий нет. Мы ожидали большего снижения содержания серы при каталитической гидрогенизации (при полукоксовании 9,3%, при гидрогенизации 5,3%). Видимо, для обессеривания нужны температуры, превышающие 400°. Некоторое уменьшение содержания серы наблюдается и при водной конверсии.

По молекулярной и удельной массе, а также по показателю преломления автоклавные смолы мало отличаются одна от другой, а также от смолы полукоксования. То же можно сказать и о групповом составе смол. Следует отметить, что обычно молекулярная масса автоклавных смол выше массы смол полукоксования (при примененных условиях автоклавной обработки).

Самое высокое содержание алифатических углеводородов наблюдается при гидрогенизации и термическом растворении при предельных выходах смолы: в гидрогенизате — за счет гидрогенизации алифатических гетеросоединений, в смоле растворения — за счет уменьшения выхода реакционноспособных гетероциклов. Типичный состав алифатических углеводородов чаганской сланцевой смолы представлен на хромато-



грамме (рис. 2). Как обычно, в смолах, получаемых при термической деструкции сапропелитов, основными компонентами являются *n*-парафины, в гидрогенизатах олефины отсутствуют, а в смолах конверсии присутствуют в следовых количествах. Смолы, полученные водной конверсией, характеризуются наличием низкокипящих парафинов с разветвленным углеродным скелетом (кроме изопреноидов). Можно предположить, что состав парафинов, представленный на рис. 2, соответствует их действительному распределению в керогене. Основное количество парафинов имеет морское происхождение — они содержат менее 20-ти атомов углерода в цепи. У парафинов  $C_{13}$ — $C_{25}$  наблюдается несколько повышенная концентрация нечетных гомологов — признак их происхождения из первичной биологической продукции. Особое отличие состава парафинов — «горб» на хроматограммах *n*-парафинов у  $C_{17}$ — $C_{23}$ . Такой же «горб» был отмечен на хроматограмме парафинов битумоида. По общему мнению исследователей, эти неразделенные парафины имеют разветвленную структуру и бактериальное происхождение.

Индивидуальный состав ароматических групп и соединений, содержащих гетероатомы автоклавных смол, не отличается от состава соответствующих групп смолы полукоксования. Бросается в глаза высокое содержание фенолов в смолах, полученных водной конверсией и полукоксованием (6—7%). В преобладающем большинстве сланцевых смол фенолы составляют 3—4%. Индивидуальный состав фенолов (фенол, метил- и диметилфенолы, нафтолы) такой же, как у фенолов, получаемых при термической деструкции большинства других твердых топлив.

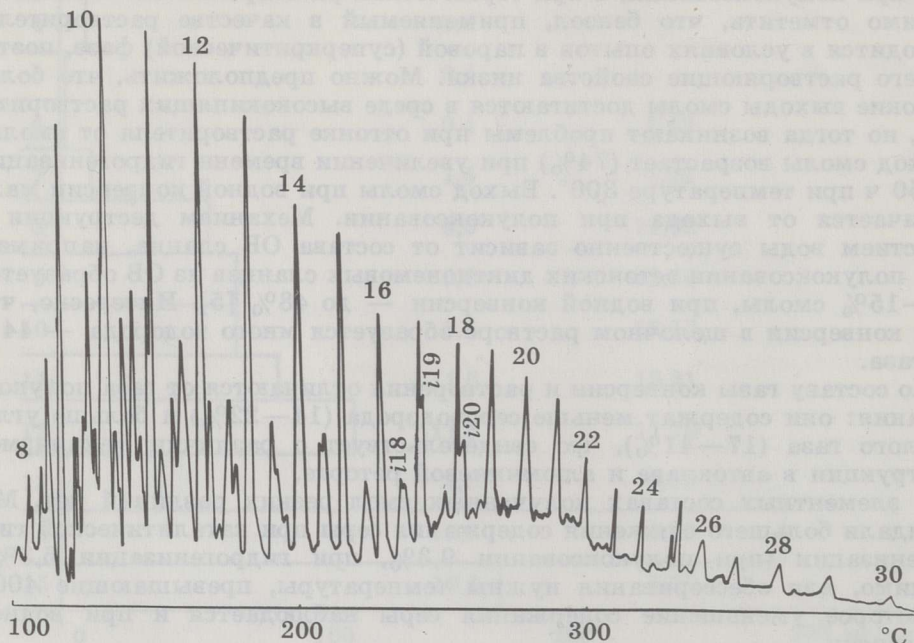


Рис. 2

Хроматограмма неароматических углеводородов смолы водной конверсии. Цифры указывают число атомов углерода в молекуле *n*-алкана. *i*19, *i*20 — насыщенные изопреноиды. Колонка: 4% силикона эластомера Е 301 на хроматоне N-AW-HMDS, 3,6 м × 3 мм

### Обсуждение результатов

Чаганский горючий сланец отличается от других высокосернистых сланцев высоким содержанием ОВ (35—60%). Следует учитывать, что сера вступала в структуру ОВ на первых стадиях литификации и она сульфатного происхождения. Для восстановления сульфатов бактерии расхо-



довали часть ОВ седимента, так что концентрация ОВ в исходных отложениях была еще выше. Деятельность сульфатвосстанавливающих бактерий сказалась и на составе ОВ сланца, который содержит больше гетероэлементов (более окислен), чем находящиеся по соседству кашпирские сланцы, хотя последние тоже высокосернистые. Поскольку бактерии в первую очередь расходуют *n*-углеводородные структуры, в сланце осталось меньше *n*-алкановых структур, зато повысилась концентрация изопреновых, так как соединения с разветвленной углеродной цепью больше сопротивляются бактериальному воздействию. Вследствие бактериального воздействия доля *n*-углеводородных структур в высокосернистых сланцах всегда меньше, чем в малосернистых. Действие микроорганизмов выявляется и в низкой «нечетности» *n*-алкановых структур сланца, а также в составе тяжелых изотопов углерода: отдельные составляющие ОВ сланца имеют  $\delta^{13}\text{C}$ : от  $-23$  до  $-25^0/_{00}$  [7]. Сланцы в среднем имеют  $\delta^{13}\text{C}$ :  $-27^0/_{00}$ . Обогащенность сернистых сланцев тяжелым изотопом углерода объясняется тем, что они бедны алифатическими структурами, отличающимися повышенным содержанием легкого изотопа углерода, зато содержат много циклических (ароматических) структур, которым свойственно повышенное содержание тяжелого изотопа.

Наши опыты показали, что получить из чаганского сланца низкосернистую смолу трудно. Здесь необходимо отметить, что в другой работе [8] по ожижению чаганских сланцев достигнуто более низкое содержание серы в смоле. Мы считаем, что использовать чаганский сланец или полученную из него смолу как топливо невозможно и предполагаем, что единственный путь энергетического использования сернистых сланцев — их газификация [9], так как выделение сероводорода из газа осуществляется относительно легко.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Вески Р. Э., Палу В. А., Бондарь Е. В., Сидорова С. М. Исследование органического вещества горючего сланца Чаганского месторождения методом окислительной деструкции. — Химия тв. топлива, 1982, № 6, 92—102.
2. Klesment I. Application of chromatographic methods in biogeochemical investigations. — J. Chromatogr., 1974, 91, N 2, 705—713.
3. Кивирахк С., Клесмент И. Хроматография в сухой колонке. Состав смолы полукоксования липтобиолитов. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1981, 30, № 3, 180—186.
4. Луйк Х. Реакционно-газохроматографический анализ органического вещества горючих сланцев методами десорбции и пиролиза. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1983, 32, № 1, 34—39.
5. Клесмент И. Р., Нанна Л. А., Уров К. Э. Низкотемпературная гидрогенизация и конверсия горючих сланцев как методы исследования их структуры и получения жидких продуктов. — Химия тв. топлива, 1980, № 6, 108—115.
6. Klesment I., Nappa L. Investigation of the structure of Estonian oil shale kukersite by conversion in aqueous suspension. — Fuel, 1980, 59, N 2, 117—122.
7. Муеллер С., Клесмент И., Пуннинг Я., Вайкмяе Р. Изотопный состав углерода некоторых сапропелитов как показатель их формирования. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1981, 30, № 2, 84—90.
8. Воль-Эпштейн А. Б., Шпильберг М. Б. и др. Термическое растворение сланцев Поволжья. — Химия тв. топлива, 1982, № 8, 103—111.
9. Каширский И. Р., Кашганов В. В. Перспективы получения энергетического газа из многосернистых горючих сланцев Поволжья. — Химия тв. топлива, 1981, № 3, 9—12.

Представил О. Эйзен

Поступила в редакцию  
21. 11. 1983

Институт химии  
Академии наук Эстонской ССР  
г. Таллин

### ORGANIC MATTER OF CHAGANSK OIL SHALE. COMPOSITION OF BITUMEN AND THERMAL DESTRUCTION PRODUCTS

Formed from marine organisms, the Chagansk oil shale is characterized by a high sulfur and relatively high organic content (35—60%), its initial biological material being strongly bacteria-affected.

Bituminological analysis showed the shale to contain bitumens A and C, both bitumens having a high acid and heteroelement content, with high-molecular heteroatomic compounds prevailing.

The semicoking oil yield is relatively high (43%) as compared with other high sulfur shales abounding in aromatic structures. Aliphatic hydrocarbons are represented by homologous series of *n*-alkanes and *n*-alkenes, with the isoprenoid structures being also present. Investigations showed the hydrocarbon skeletons of sulfurous compounds to be mainly of an aromatic structure.

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