

УДК 547.992.2:662.73

Состав продуктов озонирования горючего сланца Кашпирского месторождения в хлороформе

С. А. СЕМЕНОВА, Ю. Ф. ПАТРАКОВ

*Институт угля и углекислоты Сибирского отделения РАН,
проспект Ленинградский, 10, Кемерово 650056 (Россия)**E-mail: chem@kemnet.ru*

(Поступила 09.07.09; после доработки 29.12.09)

Аннотация

Изучены особенности процесса и компонентный состав продуктов озонолитической деструкции керогена сернистого горючего сланца Кашпирского месторождения Волжского бассейна. Растворимые в хлороформе и воде продукты представлены серной кислотой, *n*-дикарбоновыми алифатическими кислотами C₂–C₁₄, кетокислотами и кислотами разветвленного строения, количество которых сопоставимо. Водонерастворимые соединения состоят из высших жирных кислот C₁₀–C₁₈, бензолдикарбоновых кислот, а также кето- и оксиформ ароматических (в том числе гидроароматических и азотсодержащих) соединений.

Ключевые слова: озонирование, кероген, сернистые горючие сланцы

ВВЕДЕНИЕ

Жидкофазное озонирование – один из эффективных способов деструкции высокомолекулярного органического вещества (ОВ) горючих ископаемых (ГИ) на легко анализируемые низкомолекулярные компоненты, отражающие характер строения исходного растительного материала. Наиболее активно данный метод начал применяться во второй половине прошлого столетия для изучения строения керогенов горючих сланцев (ГС) и с целью возможности получения на их основе нефтесамещающего сырья [1–3]. Так, авторами [4, 5] на основании анализа состава продуктов озонирования (*n*-моно-, *n*-дикарбоновых, лактоно- и метоксикислот) керогенов болтышского, гринриверского, гдовского ГС в ледяной уксусной кислоте сделано заключение о преимущественно алифатическом характере их структуры, звенья в которой соединены кратными углерод-углеродными и сложнэфирными связями. При этом отмечалось [4, 5], что кашпирский сланец обнаруживает аномальное поведение в условиях озонлиза,

а продукты его окисления отличаются по составу от продуктов сланцев других месторождений. Однако детального анализа кислородсодержащих фракций, выделенных из кашпирского сланца, авторы этих работ не приводят.

Анализ собственных [6, 7] и литературных [1–5] данных выявил существенные отличия в интенсивности протекания процессов и составе продуктов при озонировании ГИ в различных растворителях. Нами установлено, что ступенчатое озонирование в нейтральных растворителях (например, хлорированных *n*-алканах) с последующей экстракцией остаточного образца кислородсодержащим растворителем более оптимально с точки зрения сохранения углеродного каркаса извлекаемых фрагментов ОВ ГИ. Увеличение растворимости озона в уксусной кислоте и, как следствие, повышение его концентрации в реакционной смеси (примерно в три раза) приводит к развитию деструктивных окислительных процессов и потере селективности, характерной для озонолитических реакций.

Цель настоящей работы – изучение особенностей процесса и состава продуктов озон-

нирования сернистого сланца Кашпирского месторождения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования выбран кероген ГС Кашпирского месторождения Волжского бассейна. Кероген (зольность, $A^d = 13.5\%$) получали последовательной обработкой пробы сланца ($A^d = 70\%$) растворами разбавленных соляной и плавиковой кислот. Деминерализованный сланец экстрагировали хлороформом для удаления битумоидов.

Озонирование проводили при комнатной температуре в суспензии керогена (фракция <0.063 мм, навеска 2 г) в хлороформе. Скорость подачи озонкислородной смеси 160 мл/мин, концентрация озона 1–1.2 об. %, продолжительность одного цикла озонирования 5 ч. Образующиеся продукты разделяли на растворимые в хлороформе (ХР), растворимые в ацетоне и твердый нерастворимый остаток. Растворимые в ацетоне продукты, в свою очередь, разделяли на водорастворимые (ВР) и водонерастворимые (ВНР).

Для характеристики проб использовали данные элементного, химического функционального анализа, ИК-спектроскопии, хромато-масс-спектрометрии.

Количество карбонильных кислородсодержащих групп определяли по реакции с гидроксиламином солянокислым, карбоксильных групп – ацетатным методом, а сумму карбок-

сильных и гидроксильных – ионным обменом с гидроксидом натрия. Содержание кислорода в “активной” форме вычисляли как сумму его количества в виде фенольных, карбонильных и карбоксильных групп, в “неактивной” форме – как разность общего содержания кислорода и “активной” формы.

ИК-спектры диффузного отражения регистрировали на спектрометре Tensor-27 фирмы Bruker. Хромато-масс-спектрометрический анализ проводили на приборе 19091S-433 фирмы Agilent в области 15–500 а.е.м.; капиллярная колонка HP-5MS (5% – дифенил, 95% – диметилсилоксан) 30 м × 0.25 мм × 0.25 мкм; газ-носитель – гелий. Хроматографируемые продукты предварительно метилировали диазометаном в диэтиловом эфире.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ результатов, характеризующих процесс озонирования (изменения в элементном составе, динамика накопления кислородсодержащих групп, групповой состав растворимых продуктов), выявил большую глубину взаимодействия с озоном ОБ кашпирского сланца (рис. 1), нежели исследованных ранее ГИ сапропелитовой природы [6, 8].

Увеличение содержания идентифицируемых кислородсодержащих групп (карбонильных, карбоксильных, фенольных) при озонлизе кашпирского ГС в значительной степени обусловлено участием в процессе окисле-

ТАБЛИЦА 1

Характеристика керогена кашпирского ГС и продуктов его озонирования

Продукты	Выход, мас. % на daf	Доля углерода в продуктах, % от исходного	Зольность, A^d , %	Элементный состав, % на daf		
				С	Н	S
Исходный кероген	–	100	13.5	59.9	6.7	16.3
Нерастворимый остаток	64.3	53.4	15.4	49.7	5.9	11.6
Растворимые в хлороформе	6.7	5.6	0.2	49.9	6.7	н/о
Растворимые в ацетоне	53.3	34.3				
В том числе:						
водорастворимые	36.0	18.8	10.0	31.3	5.0	9.0
водонерастворимые	17.3	15.5	2.6	53.5	7.3	н/о
Итого:	124.3	93.3				

Примечание. н/о – не определяли из-за малого выхода продукта.

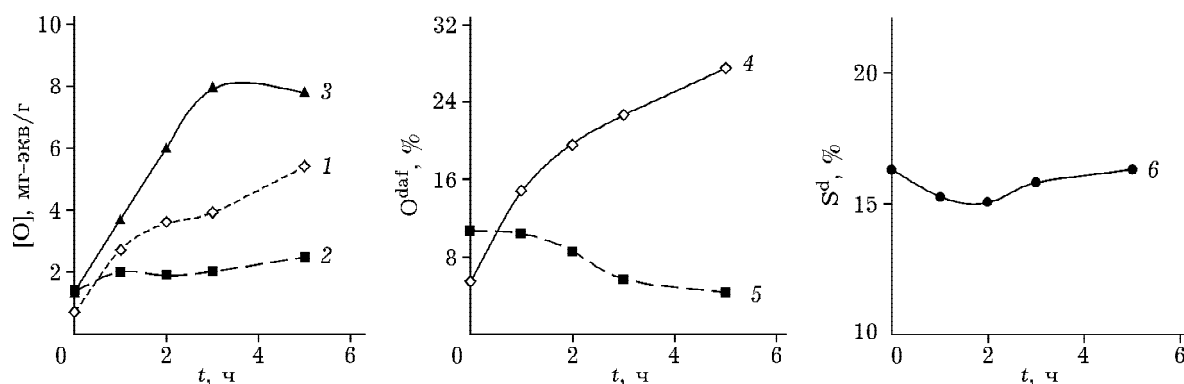


Рис. 1. Динамика изменения содержания карбоксильных (1), гидроксильных (2) и карбонильных (3) групп, кислорода в “активной” (4) и “неактивной” (5) формах и общей серы (6) в керогене кашпирского ГС при его озонировании в хлороформе.

ния “неактивных” кислородных форм (эфирных, лактонных и т.д.) (см. рис. 1). Наибольший прирост соответствует карбонильным группам, содержание которых спустя 3 ч озонирования возрастает в ОВ сланца в пять раз.

Количество общей серы в твердом остатке по мере озонирования керогена имеет тенденцию к уменьшению на начальном этапе процесса (см. рис. 1), но затем достигает исходных значений. Этот факт может быть связан с повышением доли неорганической серы за счет удаления органической составляющей сланца в виде растворимых в хлороформе продуктов.

Для получения продуктов окисления мы ограничились тремя циклами (15 ч), переводя в растворимое состояние около 40 мас. % ОВ сланца. При этом в растворимую форму перешло 39.9 % углерода исходного керогена, в газообразные и летучие продукты – 6.7 %, а в нерастворимый остаток – 53.4 %

(табл. 1). Таким образом, можно отметить, что озонирование кашпирского сланца в среде хлороформа проведено с незначительной потерей ОВ с газообразными продуктами.

Одна из отличительных особенностей озонирования сернистого кашпирского сланца – высокое содержание ВР-веществ (см. табл. 1). В то же время в продуктах озонирования ГС других месторождений чаще доминируют более высокомолекулярные ВНР-вещества, что согласуется с представлениями о том, что сапропелитовое ОВ сложено продуктами полимеризации высших жирных кислот [1–5]. По-видимому, наблюдаемая нетипичность поведения кашпирского сланца в условиях озонолиза обусловлена влиянием на процесс формирования его жирового сланцеобразующего материала аномального гидрохимического режима с высоким содержанием сульфат-ионов [9, 10].

Действительно, содержание серы (главным образом, органической [9, 10]) в исходном керогене составило 16.3 %; часть серы распределена по растворимым продуктам озонирования (см. табл. 1). В ИК-спектре керогена обнаруживаются широкие полосы, соответствующие поглощению связей C–S (570–710 cm^{-1}) и C=S (1030–1200 cm^{-1}), что указывает на присутствие в органической матрице керогена гетероатомов серы в составе тиофенов, тионов и сульфидных мостиков. В ИК-спектрах ВР- и ВНР-продуктов (рис. 2) появляются более узкие полосы связей C–S (530–580 cm^{-1}), S–O (850–900 cm^{-1}) и S=O (1015–1060 cm^{-1}). Наибольшую интенсивность эти полосы проявляют в ИК-спектре ВР-веществ, что свидетельствует о высокой кон-

Н/С	Функциональный состав, мг-экв/г		
	COOH	OH	CO
1.34	0.69	1.37	1.36
1.42	4.58	3.70	5.0
1.61	8.31	3.00	6.75
1.91	10.99	3.83	6.42
1.64	3.03	3.70	5.72

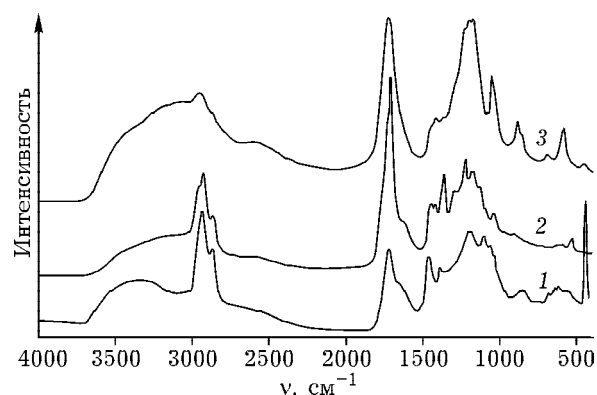


Рис. 2. ИК-спектры керогена кашпирского ГС (1), водонерастворимых (2) и водорастворимых (3) продуктов его озонирования.

центрации и однородности состава серосодержащих растворимых соединений, присутствующих в продуктах в окисленной форме. Растворимые соединения серы методом хромато-масс-спектрометрии идентифицированы в виде диметилсульфата (продукта этерификации диазометаном серной кислоты), содержание которого в ВР-продуктах достигает 25 %.

Отсутствие других растворимых форм серы (сульфонов, сульфоксидов) свидетельствует о предпочтительной деструкции озонем фрагментов, содержащих тионные группы, которые окисляются с отрывом атома серы [11] до серной кислоты. Подтверждением этого предположения может служить высокое содержание серы (вероятно, тиофеновой) в твердом нерастворимом остатке после извлечения растворимых продуктов (см. табл. 1).

Из кислородсодержащих в составе хроматографируемых ХР- и ВР-продуктов озонирования кашпирского ГС преобладают (48 и 62 мас. % соответственно) диметилвые эфиры традиционных для окислительной деструкции керогенов *n*-дикарбоновых алифатических кислот (*n*-ДКК) C_2-C_{14} с максимумом распределения при C_4-C_6 (табл. 2). Низкое содержание в продуктах высших ДКК (0.2–1.5 %), характерных для ГС других месторождений [4, 5, 7], по-видимому, связано с изменением состава исходного жирового материала в условиях фоссилизации в серосодержащей

ТАБЛИЦА 2

Компонентный состав хроматографируемых этерифицированных продуктов озонирования керогена кашпирского ГС

Продукты	Массовая доля, %	Продукты	Массовая доля, %
Растворимые в хлороформе		2-гидрокси-4-метокси-БКК	0.4
Диметилсульфат	5.6	Диметилвые эфиры:	
Метилвые эфиры:		<i>n</i> -ДКК C_2-C_{10}	48.8
<i>n</i> -МКК C_{12}, C_{13}, C_{15}	3.2	<i>n</i> -оксо-ДКК C_7	1.1
<i>n</i> -оксо-МКК C_5	2.2	<i>изо</i> -ДКК C_3-C_7	4.8
<i>изо</i> -МКК C_{13}, C_{15}, C_{17}	4.6	Триметилвые эфиры	
Диметилвые эфиры:		трикарбоновых кислот C_3, C_4	0.9
<i>n</i> -ДКК C_2-C_{14}	62.8	<i>Итого</i>	85.1
<i>n</i> -оксо-ДКК C_7	2.9	Водонерастворимые	
<i>изо</i> -ДКК C_5-C_7	6.8	Метилвые эфиры <i>n</i> -МКК $C_{12}-C_{22}$	21.5
<i>Итого</i>	88.1	Диметилвые эфиры БКК	2.6
Водорастворимые		Метилвые эфиры метокси-БКК	4.2
Диметилсульфат	24.9	Оксогидроароматические УВ	4.8
Метилвые эфиры:		Алкилароматические УВ	3.8
<i>n</i> -МКК $C_{10}, C_{11}, C_{16}, C_{18}$	1.0	Гидроароматические УВ	5.8
<i>n</i> -оксо-МКК C_4	1.9	Оксоалкены	2.2
<i>n</i> -гидрокси-МКК C_3	0.7	Азотсодержащие ароматические УВ	4.1
<i>изо</i> -МКК C_4	0.6	<i>Итого</i>	49.0

Примечание. МКК – монокарбоновые алифатические кислоты, ДКК – дикарбоновые алифатические кислоты, БКК – бензолкарбоновые кислоты, УВ – углеводороды.

среде [9, 10]. При этом появление больших количеств щавелевой кислоты (7 % в ХР- и 18 % в ВР-веществах), обычно не обнаруживаемых в продуктах озонирования ГИ в хлороформе [6, 8], может быть обусловлено каталитическим влиянием на процесс окисления сульфат-ионов (продуктов деструкции серосодержащих фрагментов ОВ).

Эфиры *n*-монокарбоновых кислот (*n*-МКК), образование которых может быть связано с отрывом озоном периферийных алкильных звеньев в макромолекулах керогена, содержатся в продуктах в значительно меньших количествах (1–3 %) и имеют большую длину цепи ($C_{10}-C_{18}$). Еще одна особенность продуктов озонолитической деструкции кашпирского сланца состоит в относительно высоком суммарном содержании эфиров алифатических кислот с разветвленным строением углеродного каркаса, кетокислот и трикарбоновых кислот (см. табл. 2). Проведенные ранее [4, 5] исследования продуктов озонирования кашпирского сланца не выявили этого факта (за исключением высокого содержания α - и β -метилглутаровых кислот).

Около половины хроматографируемых компонентов более высокомолекулярной ВНР-фракции составляют метиловые эфиры высших *n*-МКК $C_{11}-C_{22}$ (см. табл. 2) с явным преобладанием пальмитиновой C_{16} (10.5 %) и стеариновой C_{18} (5.8 %) кислот, что свидетельствует о вкладе жировой компоненты в формирование ОВ сланца. Остальная часть ВНР-веществ представлена продуктами деструкции относительно крупных фрагментов макромолекул керогена, образование которых может быть связано с гумусовой составляющей. В их числе – эфиры моно- и дикарбоновых ароматических кислот с количеством бензольных колец от одного до трех, оксо- и оксиформы гидроароматических (гидроантрацена, гидрофенантрена, гидрофлуорена, дидиклопентабензола и др.), азотсодержащих (хинолина, бензоамина, индола, нитроантрафурана) и алкилароматических соединений. Наличие азотсодержащих соединений в более высокомолекулярной ВНР-фракции служит доказательством устойчивости гетероатомов азота к молекулам озона и включения их в матрицу керогена в составе гетероароматических структур.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, на основании состава продуктов озонирования керогена кашпирского ГС в хлороформе (серная кислота, алифатические кислоты нормального и разветвленного строения, ароматические кислоты, оксо-, окси-, алкил- и гидроароматические углеводороды) подтверждены предположения [4, 5] о весомом вкладе в построение его ОВ сероорганической и гидроароматической составляющих, сформированных под влиянием специфики палеогеографических и геохимических факторов накопления сланцеобразующего вещества Волжского бассейна [9, 10].

С учетом особенностей фрагментарного состава ОВ кашпирского ГС можно полагать, что деструкции озоном одновременно могут подвергаться несколько типов групп и связей: кратные углерод-углеродные связи в ароматических (гидроароматических) структурах и в протяженных алкильных цепях, связи углерода с гетероатомами серы и кислорода, а также насыщенные циклы с высоким содержанием третичных атомов углерода [11]. Вероятно, наличие в структуре керогена кашпирского сланца фрагментов с близкой реакционной способностью по отношению к озону может определять высокий выход растворимых продуктов при незначительно развитых процессах газообразования. Вместе с тем, не исключено каталитическое влияние на процесс окисления присутствующих в реакционной среде сульфат-ионов. Возможно, вследствие этого в составе продуктов озонирования появляется нетипичная для используемой реакционной среды (хлороформ) щавелевая кислота.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Верховданова Н. Н., Тутурина В. В. // Химия тв. топлива. 1977. № 1. С. 17.
- 2 Егорьков А. Н., Мостецкий И., Яковлев В. И., Проскуряков В. А. // Химия тв. топлива. 1977. № 2. С. 53.
- 3 Передникова З. М., Румянцева З. А., Гарцман Б. Б., Елисеев В. С., Ракитина Е. В., Будникова В. И. // Химия тв. топлива. 1986. № 1. С. 33.
- 4 Егорьков А. Н., Кутуев Р. Х., Яковлев В. И. // Химия тв. топлива. 1979. № 4. С. 122.
- 5 Егорьков А. Н., Митера И., Соловейчик И. П. // Химия тв. топлива. 1982. № 3. С. 90.

- 6 Семенова С. А., Патраков Ю. Ф., Батина М. В. // Химия уст. разв. Т. 17, № 1. С. 67.
- 7 Семенова С. А., Патраков Ю. Ф. // Химия тв. топлива. 2009. № 2. С. 22.
- 8 Семенова С. А., Патраков Ю. Ф., Батина М. В. // Химия тв. топлива. 2009. № 1. С. 8.
- 9 Бушнев Д. А., Бурдельная Н. С. // Геохимия. 2008. № 10. С. 1037.
- 10 Кизильштейн Л. Я., Погребнова Н. Б. // Горючие сланцы. 1985. Т. 2, № 4. С. 362.
- 11 Разумовский С. Д., Заиков Г. Е. Озон и его реакции с органическими соединениями. М.: Наука, 1974.