

М. С. РАЗВИГОРОВА, Т. К. БУДИНОВА, Г. К. АНГЕЛОВА

О СОСТАВЕ И СТРУКТУРЕ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ МЕСТОРОЖДЕНИЯ КРАСАВА

4. СТУПЕНЧАТАЯ ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ КЕРОГЕНА ЩЕЛОЧНЫМ ПЕРМАНГАТОМ ПРИ 90 °С

Посвящается памяти проф. А. С. Фоминой

В предыдущем сообщении [1] описана ступенчатая окислительная деструкция макромолекулы керогена и охарактеризован состав первичных продуктов окисления. Цель настоящего исследования — изучение ароматических структур, устойчивых к окислительной деструкции, для чего ступенчатое окисление керогена перманганатом калия проводили при 90 °С.

Экспериментальная часть

Пробу сланца, эквивалентную 2,75 г органического вещества (ОВ), окисляли по методике, описанной в сообщении [2], в пять ступеней до полной деструкции (12 ч). Растворимые продукты, полученные на отдельных ступенях окисления, после фракционирования по схеме, приведенной в работе [1], объединяли. В результате получены следующие фракции: эфирные экстракты: фракция I — летучие с водяным паром кислоты, фракции II и III — кислоторастворимые продукты и фракция V — кислотонерастворимые продукты; ацетоновые экстракты — полифункциональные кислоты (ПФК), кислоторастворимые — фракция ПФК IV — и кислотонерастворимые — фракция ПФК VI.

Обсуждение результатов

Распределение исходного углерода в продуктах окисления следующее, %:

Фракция	
I	1,9
II	13,8
III	11,8
IV	4,6
V	27,7
VI	3,8

Всего 63,6
CO₂ 36,4

Потеря углерода в виде двуокси (36,4 %) намного больше, чем в случае окисления при комнатной температуре и 65 °С [2] — соответственно 2,74 и 23 %. Доля углерода, входящего в состав ПФК, уменьшается с повышением температуры (табл. 1), причем по-разному для кислоторастворимых и -нерастворимых ПФК.

Таблица 1

Содержание углерода в полифункциональных кислотах, % от исходного углерода

Фракция	Температура		
	Комнатная, данные [1]	65 °С, данные [2]	90 °С
ПФК IV	14,13	4,61	4,62
ПФК VI	27,41	17,10	3,77
Всего	41,54	21,71	8,39

Как ПФК IV, так и ПФК VI содержат структурные элементы с весьма различной устойчивостью к окислителю: некоторые из них стабильны только при мягких условиях окисления (при комнатной температуре), другие сохраняются и при повышении температуры до 90 °С. Окисление при комнатной температуре дает возможность сохранить большое число структур с различной стабильностью, тогда как при окислении в жестких условиях (90 °С) сохраняются только наиболее устойчивые структуры. Содержание последних сходно у обеих фракций ПФК. Это указывает на сходство структур этих фракций, что подтверждается данными ИК- и ¹Н ЯМР-спектроскопии.

Таблица 2

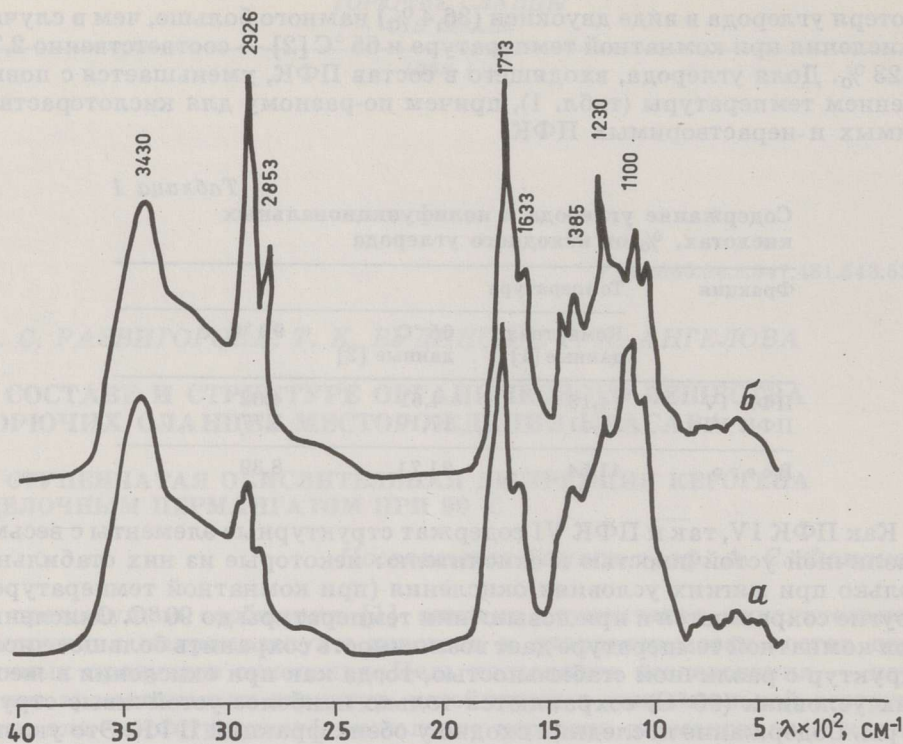
Распределение протонов в полифункциональных кислотах, %

δ-шкала, м.д.	ПФК IV	ПФК VI
0,5—1,1	3,0	6,45
1,1—1,9	16,10	32,26
1,9—3,5	72,20	53,76
3,5—6,5	8,70	7,53

Так, протонные спектры обнаруживают одинаковую тенденцию распределения водорода (табл. 2). ИК-спектры подтверждают наличие однотипных структур (рисунок). Полосы поглощения в областях 1710 см⁻¹ (карбоксильные группы) и 3430 см⁻¹ (ассоциированные ОН-группы) обнаружены в спектрах обеих фракций ПФК. Интенсивность полос поглощения при 1630 см⁻¹ (ароматические С—С-связи), указывающих на содержание ароматических структур, сходно для обеих фракций. Присутствие алифатических структур сильнее выражено для ПФК VI (1385, 1465, 2850, 2920 см⁻¹).

Значения молекулярных масс фракций ПФК (определены методом молекулярной осмометрии на аппарате «Кнауер») мало отличаются от значений молекулярных масс фракций, полученных при окислении при комнатной температуре: ПФК IV — 405 и ПФК VI — 1760 против соответственно 450 и 1670.

ПФК, выделенные из продуктов окисления при комнатной температуре [1] и 65 °С [2], имеют значительные структурные различия. Это объясняется различной степенью деструкции макромолекулы керогена, точнее, степенью окисления первичных продуктов окислительной деструкции.



ИК-спектры полифункциональных кислот:
a — ПФК IV, *б* — ПФК VI

Эфирные экстракты составляют основную часть продуктов окисления, в которой подавляюще преобладают кислоты (табл. 3). Их состав исследовали методами газовой хроматографии и хромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС) после метилирования диазометаном. ГХ-МС анализ выполняли на аппарате IMS-300. Использовали капиллярную колонку с неподвижной фазой OV-101; программирование температуры от 90 до 280 °С, скорость 8 °С/мин; энергия ионизации 70 эВ, температура источника ионизации 170 °С, сепаратора — 290 °С.
















Более подробно были исследованы ароматические карбоновые кислоты — как продукты глубокого окисления керогена. Идентифицированы бензолди-, -три-, -тетра- и -пентакарбоновые кислоты, а также нафталинмоно-, -ди- и -трикарбоновые кислоты (табл. 4). Ароматические кислоты обнаружены только в эфирных экстрактах кислоторастворимых продуктов. Эфирный экстракт кислотонерастворимых

Таблица 3

Характеристика эфирных экстрактов

Параметр	Фракция				Всего
	I	II	III	V	
Выход:					
г/г ОВ	0,022	0,18	0,20	0,34	0,774
% от выхода окисленных продуктов	2,53	21,1	23,6	39,1	86,3
Содержание, %:					
кислот	100	82,1	81,4	27,4	Не опр.
некислых продуктов	—	17,9	18,6	72,57	Не опр.

Выход ароматических кислот, %

Кислота	На ОВ	На ОП*	Кислота	На ОВ	На ОП*
	0,02	1,90		0,005	0,64
	0,002	0,28	CH ₃ 	0,001	0,16
	0,009	0,94	CH ₃ 	0,002	0,25
	0,02	2,18		0,002	0,28
	0,004	0,47	CH 	0,002	0,25
	0,011	1,26	CH ₃ 	0,004	0,45
	0,011	1,30	CH ₃ 	0,004	0,39
	0,012	1,52	Всего	0,1129	12,27

* ОП — окисленный продукт.

продуктов содержит *n*-монокарбоновые C₁₃—C₂₃ и α,ω -дикарбоновые C₁₂—C₁₇ кислоты. Общий выход ароматических кислот составил 11,3 % от исходного ОВ, что в 3,5 раза больше выхода ароматических кислот, определенного в продуктах окисления при комнатной температуре.

Более разнообразен и состав кислот. Можно считать, что состав продуктов окисления при 90 °С дает более полное представление об ароматических структурах макромолекулы керогена. Большая их

часть получена в результате окисления ПФК. Ароматические кислоты, полученные в процессе окисления при комнатной температуре, следует считать преимущественно первичными.

Выводы

1. В макромолекуле керогена присутствуют структурные фрагменты, сильно различающиеся устойчивостью к окислителю, среди них и стабильные при окислении щелочным перманганатом при 90 °С.
2. Фрагменты макромолекулы керогена, которые в процессе окисления образуют кислоторастворимые и -нерастворимые полифункциональные кислоты, содержат устойчивые структуры со сходным качественным и количественным составом и составляют 8,39 % от исходного углерода.
3. Компонентный состав кислот, полученных при окислении керогена щелочным перманганатом калия при 90 °С, характеризуется наличием бензол- и нафталинкарбоновых кислот, причем больше кислот с карбоксильными группами в *орто*-положении. Этот факт, равно как и высокое содержание бензолполикарбоновых кислот, не исключает присутствия полициклических структур.

ЛИТЕРАТУРА

1. Развигорова М. С., Будинова Т. К., Ангелова Г. К. О составе и структуре органического вещества горючих сланцев месторождения Красава. 3. Ступенчатое окисление концентрата органического вещества щелочным перманганатом калия // Горючие сланцы. 1985. Т. 2. №. 2. С. 131—138.
2. Ангелова Г. К., Будинова Т. К., Развигорова М. С. // Химия тв. топлива. 1981. № 3. С. 106—113.

Институт органической химии
Болгарской академии наук
г. София

Представил К. Э. Уров
Поступила в редакцию
5.05.1987

M. S. RAZVIGOROVA, T. K. BUDINOVA, G. K. ANGELOVA

STUDY OF THE COMPOSITION AND STRUCTURE OF KRASAVA OIL SHALE ORGANIC MATTER

IV. STEPWISE ALKALINE PERMANGANATE OXIDATION OF KEROGEN AT 90 °C

Krasava oil shale kerogen was subjected to 5-step alkaline permanganate oxidation at 90 °C to provide information about stable aromatic structures. Polyfunctional acids, soluble and insoluble in acid medium, have similar molecular masses and spectral characteristics. Aromatic carboxylic acids have been analysed by gas chromatography and gas chromatography-mass spectrometry. The presence of benzene and naphthalene carboxylic acids has been established (11.3 % of organic matter).

Bulgarian Academy of Sciences,
Institute of Organic Chemistry
Sofia