

М. РАЗВИГОРОВА, Г. АНГЕЛОВА

О СОСТАВЕ И СТРУКТУРЕ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА
ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ МЕСТОРОЖДЕНИЯ «КРАСАВА»2. ПРОДУКТЫ ОМЫЛЕНИЯ КЕРОГЕНА
И ИХ СВЯЗЬ С МИНЕРАЛЬНЫМИ КОМПОНЕНТАМИ

В предыдущей работе [1] установлено, что кислоты, содержащиеся в растворимом органическом веществе (ОВ), прочно связаны с неорганическими компонентами: часть кислот освобождается только после полной деминерализации сланца. Они, вероятно, и являются связующим звеном между битумоидами и минеральной частью. Цели настоящей работы — исследование веществ, освобождающихся в процессе омыления керогена, и выяснение их связи с минеральными компонентами.

Известны исследования в этом направлении сланцев месторождения «Грин ривер». Так, были определены суммарные кислоты, в том числе и омыляемые (перед экстракцией проводили деминерализацию и омыление пробы) [2]. Сообщается об омылении керогена сланца этого месторождения [3].

В [4], где описывается омыление керогена тасманита, определены (при помощи масс-спектрометров высокого разрешения) кислоты нескольких гомологических рядов.

Экспериментальная часть

Кероген, использованный в работе, получен в результате последовательной обработки сланца 10%-ной HCl, концентрированной HF и смесью концентрированных HCl и HF (1 : 1). Это исключило возможность выделения обработкой спиртовым раствором КОН веществ, адсорбированных минеральной и гумусовой частью. Поэтому выделенные в результате омыления керогена компоненты можно рассматривать, в основном, как связанные с керогеном сложноэфирной связью.

Характеристика керогена, %: A^a 8,38, V^a 69, $S_{общ}^a$ 7,67.

Растворители очищены и дистиллированы.

Диазометан готовили в день метилирования кислот.

Омыление 11,6 г керогена проводили в течение 36 ч 250 мл 5%-ного раствора КОН в 95%-ном этиловом спирте при комнатной температуре и перемешивании магнитной мешалкой. После фильтрования и промывания керогена дистиллированной водой отгоняли этиловый спирт и добавляли хлороформ. Слой, содержащий натриевые соли кислот, вместе с промывными водами хлороформенного слоя подкисляли HCl до pH 1,2. Освобожденные кислоты извлекали 1 M NaHCO₃. Хлороформенный слой, содержащий нейтральные омыляемые (таблица), сушили безводным Na₂SO₄.

Кислоты нормального строения после метилирования диазометаном отделяли аддуктообразованием с мочевиной.

Обе фракции (с нормальным строением и изостроением) исследовали газовой хроматографией (ГХ) и ГХ-масс-спектрометрией (ГХ-МС).

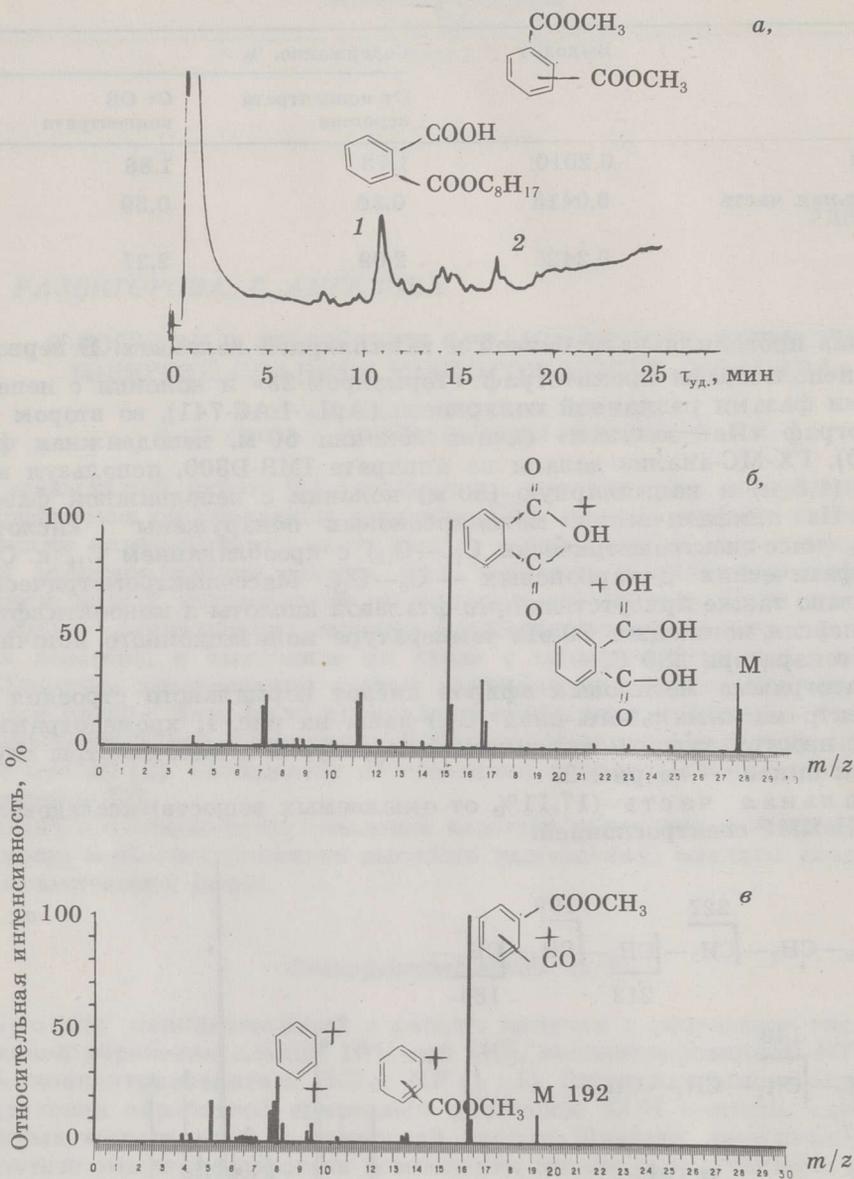


Рис. 2

Хроматограмма метиловых эфиров кислот, не образовавших аддукта с мочевиной (а) и масс-спектры основных пиков: б — пик 1, в — пик 2

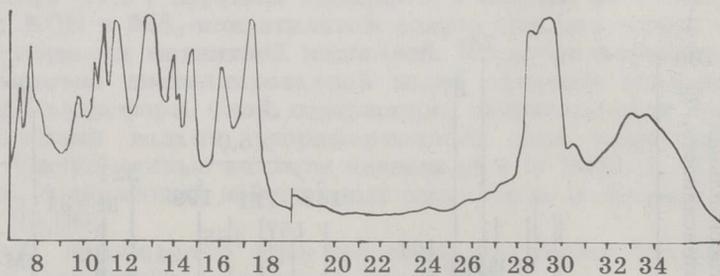


Рис. 3

ИК-спектр нейтральной омыляемой части

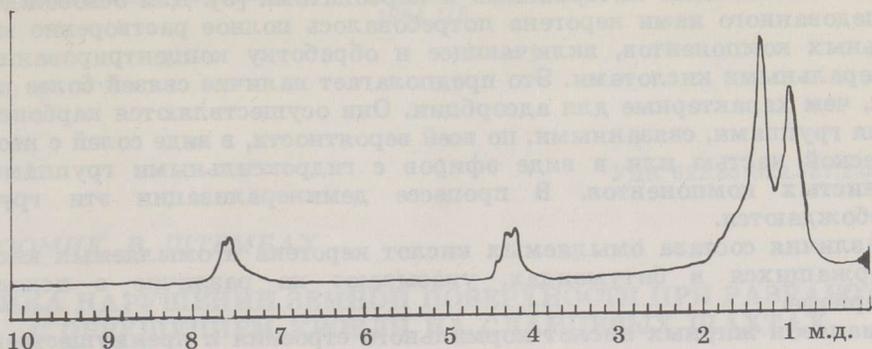


Рис. 4
¹H ЯМР-спектр нейтральной омыляемой части

ИК-спектр (снят в виде пленки — рис. 3) свидетельствует о преобладании длинных парафиновых цепей (720, 1020—1050, 2800—3000 см⁻¹). Присутствуют и ароматические структуры (750, 1590—1610, 3080 см⁻¹). Поскольку исследуемая смесь получена в результате омыления, можно предположить, что поглощение при 3300—3400 см⁻¹ обусловлено длинноцепочечными спиртами и фенолами.

¹H ЯМР-спектроскопия (рис. 4) подтверждает данные ИК-спектроскопии. Основная часть водорода связана в алифатических и алициклических =CH₂ и —CH= группах (σ=1,1—1,9 м. д.) и алифатических CH₃— группах (σ=0,5—1,1 м. д.), не связанных с ароматическим кольцом. Высказанное выше предположение о присутствии спиртов подтверждается сигналом водорода в CH₂= группах, связанных с кислородом (σ=3,5—6,5 м. д.). Перемещение сигнала при σ=6,5—9,0 м. д. после обработки дейтерированной водой свидетельствует о наличии фенольных групп.

Карбоксильные группы исследовали ИК-спектроскопией и химически. ИК-спектры снимали количественно в таблетках с KBr. Для того чтобы установить, соответствует ли наблюдаемая абсорбция при 1710 см⁻¹ карбоксильным группам, был снят спектр пробы, обработанной триэтиламинол. Величина пика при этом сильно уменьшилась, и это дает основание утверждать, что в структуре керогена содержатся и свободные карбоксильные группы.

Последние количественно определяли, основываясь на их взаимодействии с ацетатом кальция, титрованием выделенной уксусной кислоты [5]. Содержание карбоксильных групп 0,029 мг-экв./г.

Обсуждение результатов

В керогене сланца месторождения «Красава» установлены сложноэфирные связи. Преимущественное содержание кислот в омыляемой части говорит о том, что кероген участвует в этих связях в основном своими спиртовыми (фенольными), а не карбоксильными группами.

Химически и спектрально доказано присутствие в структуре керогена свободных карбоксильных групп. Связь керогена с минеральными компонентами может осуществляться посредством как карбоксильных, так и сложноэфирных групп. Изучение этих связей могло бы объяснить трудности, возникающие при физическом обогащении болгарских сланцев, что способствовало бы их рациональному использованию.

Имея в виду природу минеральной части (глинистых компонентов и карбонатов), логично предположить, что они связаны с керогеном посредством ван-дер-ваальсовых и водородных связей. Меерс и Куин уста-

новили это при исследовании физической адсорбции свободных жирных кислот глинистыми материалами и карбонатами [6]. Для освобождения исследованного нами керогена потребовалось полное растворение минеральных компонентов, включающее и обработку концентрированными минеральными кислотами. Это предполагает наличие связей более прочных, чем характерные для адсорбции. Они осуществляются карбоксильными группами, связанными, по всей вероятности, в виде солей с неорганической частью или в виде эфиров с гидроксильными группами ее глинистых компонентов. В процессе деминерализации эти группы освобождаются.

Различия состава омыляемых кислот керогена и омыляемых кислот, содержащихся в битумоидах, указывают на различие в исходном материале.

Диапазон жирных кислот нормального строения и преимущественное содержание четных гомологов позволяют сделать вывод, что исходным материалом для получения кислот, выделенных при омылении керогена, являются водоросли. Более длинноцепочечные кислоты битумоидов говорят об участии терригенного материала.

Небольшие количества α, ω -дикарбоновых кислот свидетельствуют, по всей вероятности, о микробиальном окислении алканов и монокарбоновых кислот.

ЛИТЕРАТУРА

1. Развигорова М. С., Ангелова Г. О. О составе и структуре органического вещества горючих сланцев месторождения «Красава». 1. Исследование состава кислот, содержащихся в битумоидах, и характера их связей. — Горючие сланцы, 1984, 1, № 2, 119—125.
2. Douglas A. G., Douraghi-Zadeh K., Eglinton G., Maxwell J. R., Ramsay I. N. Adv. Org. Geochem. 1968, 32.
3. Murphy R. C., Biemann K., Djuričić M. V., Vitorović D. K. Bul. Soc. chim. Beograd, 1971, 36, 281.
4. Burlingame A. L., Wszolek P. C., Simoneit B. R. Adv. Org. Geochem., 1968, 31.
5. Русчев Д., Бекярова Е., Шопов Г. Ръководство за лабораторни упражнения по «Химия и технология на твърдите горива и коксохимического производство». София, 1966.
6. Meyers Ph. A., Quinn J. G. Geochim. Cosmochim. Acta, 1973, 37, 1745.

Институт органической химии
Болгарской академии наук
г. София

Представил К. Уров
Поступила в редакцию
30. 01. 1984

M. RAZVIGOROVA, G. ANGELOVA

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

2. INVESTIGATION OF SAPONIFIABLE KEROGEN PRODUCTS AND THE CHARACTER OF KEROGEN BONDING TO THE MINERAL COMPONENTS

A saponification of Krassava oil shale kerogen is carried out. The products obtained are divided into acids and neutral components. Acid methyl esters are studied by GC and GC-MS after adduction with urea. The major components found are normal carboxylic, normal α, ω -dicarboxylic and aromatic acids. Neutral products are studied with IR and ^1H NMR-spectroscopic technique. Kerogen carboxylic groups are determined spectroscopically IR and chemically. The conclusions are drawn both about the origin of the saponifiable acids and kerogen bonding to the mineral matrix.

Bulgarian Academy of Sciences
Institute of Organic Chemistry,
Sofia