

<https://doi.org/10.3176/oil.1986.3.11>

УДК 553.983 : 542.943.5

А. Н. ЕГОРЬКОВ, М. В. КРЕЙНИН

ОЗОНИРОВАНИЕ МАРОККАНСКОГО СЛАНЦА МЕСТОРОЖДЕНИЯ ТИМАХДИ

Поздне меловые горючие сланцы месторождения Тимахди (Timahdit) в Марокко рассматриваются как важный энергетический источник страны [1]. Потенциальные запасы смолы, литологические условия, петрографические особенности и состав минеральной части подробно описаны в литературе [1, 2]. Однако в приводимых там данных о составе керогена указаны различные содержания водорода и особенно серы, что может быть связано как с неточностями пересчета состава на *daf*, так и с различием использованных образцов. В литературе нет также сведений об окислительной деструкции керогена тимахдита, которые способствовали бы более детальному выяснению его химической природы. Настоящее исследование, проводимое в рамках сравнительного изучения сланцев различных месторождений по общей методике [3], предпринято для изучения керогена тимахдита методом ступенчатого озонирования в уксусной кислоте.

В работе использован концентрат, приготовленный из размолотого сланца* обработкой соляной и плавиковой кислотами с последующим отделением битумоидов последовательной экстракцией смесью бензола с ацетоном (1 : 1 по объему) и хлороформом. Характеристика полученного концентрата, % на *d*: А 24,1, С 43,5, Н 4,9, N 1,6, S₁ 9,2; Н/С 1,34. Относительно высокое остаточное содержание неудаленных глинистых компонентов и пирита не дает возможности достаточно корректного пересчета состава на кероген. Вычисленное отношение Н/С, однако, близко к приведенному в работе [2] — 1,31 — и заметно отличается от приведенного в работе [1] — 1,13. Несмотря на наблюдаемые отличия, кероген тимахдита, согласно классификации Тиссо и Вельте [4], явно представляет собой кероген второго типа. Можно ожидать, что по выходу и составу продуктов он окажется подобным керогену уртабулакского сланца (Н/С 1,29) [5], состав продуктов озонирования которого нам представляется типичным для ряда керогенов второго типа.

Озонирование по описанной методике [3] включало 10 ступеней. Кероген тимахдита был деструктирован до летучих и растворимых в реакционной среде продуктов практически полностью, причем в последние перешло 55,7% углерода керогена. Преобладание в составе растворимых продуктов озонирования водорастворимых рассматривается, наряду с преобладанием в составе последних щавелевой кислоты, как признак ароматичности керогена [6]. При полной деструкции кероген тимахдита не дает, однако, высокого выхода углерода в растворимые продукты, что скорее всего обусловлено его индивидуальными особенностями.

Изучение компонентного состава водорастворимых продуктов методами газо-жидкостной хроматографии (рис. 1) и масс-спектрометрии подтверждает преобладание в составе хроматографируемых (в виде метиловых эфиров) кислот щавелевой кислоты (пик 3). В остальном

* Проба получена из НИИсланцев, г. Кохтла-Ярве.

Выход и состав продуктов озонирования и распределение углерода керогена по продуктам

Продукты	Выход		Состав, %		Распреде- ление уг- лерода, %
	г	% на УОМ*	С ^d	H ^d	
Нерастворимый в уксусной кислоте остаток	0,51	—	7,9	1,6	3,7
Растворимые в уксусной кислоте**	1,59	83,8	Не опр.	Не опр.	55,7
Растворимые в воде	1,28	67,5	35,5	4,1	41,8
Нерастворимые в воде	0,31	16,3	48,6	5,7	13,9
Гексановый экстракт	0,024	1,26	Не опр.	Не опр.	—

* Условная органическая масса.

** Данные вычислены сложением соответствующих величин растворимых и нераствори-
мых в воде продуктов.

состав хроматографируемых кислот также не имеет заметных индиви-
дуальных отличий от состава водорастворимых кислот близких по
отношению Н/С сланцев, в частности уртабулакского [5]. Общее
преобладание *n*-дикарбоновых кислот (*n*-ДКК) C₂—C₁₂ (3, 8, 9, 11,
13, 14, 16, 18, 21, 23) — следствие циклического характера керогена.
В виде метиловых эфиров идентифицированы также кислоты:
1 — метоксиуксусная + пировиноградная + гликолевая, 2 — α -меток-
сипропеновая, 4 — ацетоксиуксусная, 5 и 7 — не идентифициро-
ваны, 6 — серная (диметилсульфат), 10 — α -метилглутаровая,
12 — β -метоксиглутаровая, 15 — пропан-1,2,3-трикарбоновая,

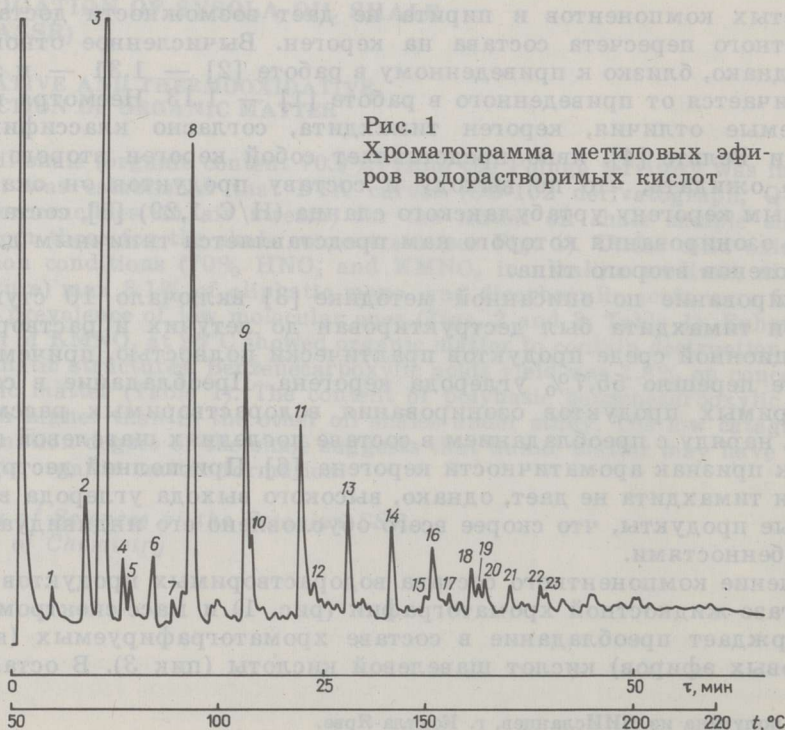


Рис. 1
Хроматограмма метиловых эфи-
ров водорастворимых кислот

16 (примесь) — терефталевая, 17 — фталевая, 19 — γ -кетопимелиновая + бутан-1,2,4-трикарбоновая, 20 — γ -лактон β -оксиадипиновой, 22 — то же γ -оксипимелиновой.

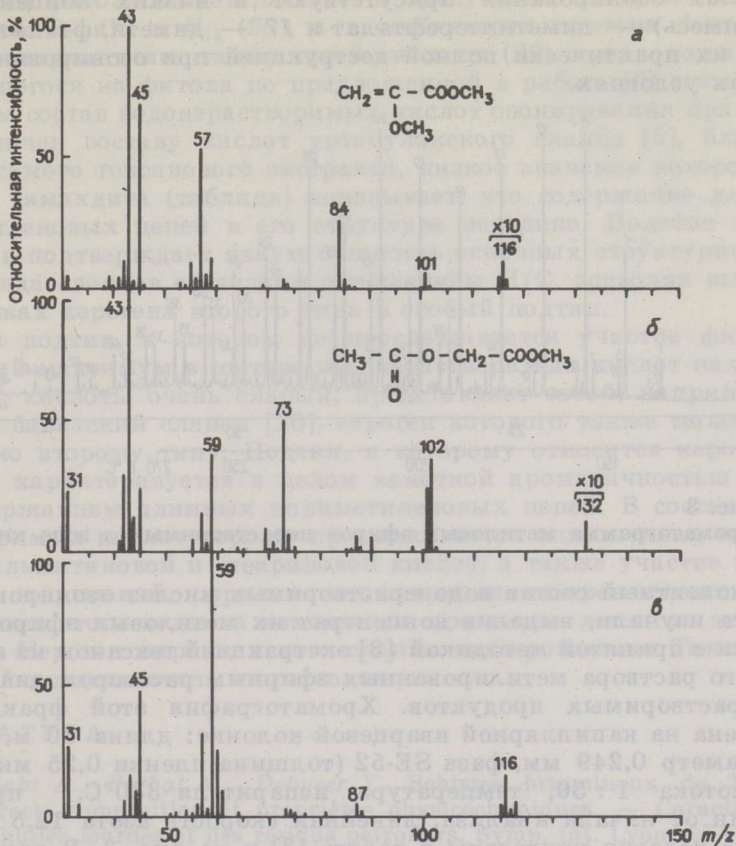


Рис. 2
Масс-спектры компонентов 2, 4 и 5 хроматограммы метиловых эфиров водорастворимых кислот на рис. 1 (ЛКВ 2091, 70 эВ): а — компонент 2 — метил- α -метоксипропеноат, б — компонент 4 — метилацетоксияцетат, в — неидентифицировано

Масс-спектры соединений 2, 4 и 5 приведены на рис. 2. Идентификация компонентов 2 и 4 подтверждена проверкой времени удерживания и снятием масс-спектров аутентичных соединений, причем метил- α -метоксипропеноат (2) представляет собой метилированную по карбоксилу и гидроксилу енольную форму пировиноградной кислоты и образуется (вместе с метилпируватом) при метилировании пировиноградной кислоты эфирным раствором диазометана. Наиболее вероятный путь образования пировиноградной кислоты при озонировании керогена — деструкция ароматических колец с метильным заместителем. Ацетоксиуксусная кислота (4) получается, видимо, при ацилировании уксусной кислотой, используемой в качестве реакционной среды, гликолевой кислоты, образующейся при деструкции керогена. Вещество 5, судя по масс-спектру, имеет молекулярную массу 116 и, предположительно, может быть одной из пространственных форм метил- β -метоксипропеноата. Структура вещества 7 осталась неизвестной, так как удовлетворительного масс-спектра этого вещества, часто присутствующего в продуктах озонирования сланцев, получить не удалось.

Ряд соединений в составе идентифицированных компонентов, и прежде всего диметилксалат (3), свидетельствуют об ароматическом характере керогена тимахдита, но сами ароматические структуры в продуктах озонирования присутствуют в низких концентрациях: 16 (примесь) — диметилтерефталат и 17 — диметилфталат, что связано с их практически полной деструкцией при озонировании в выбранных условиях.

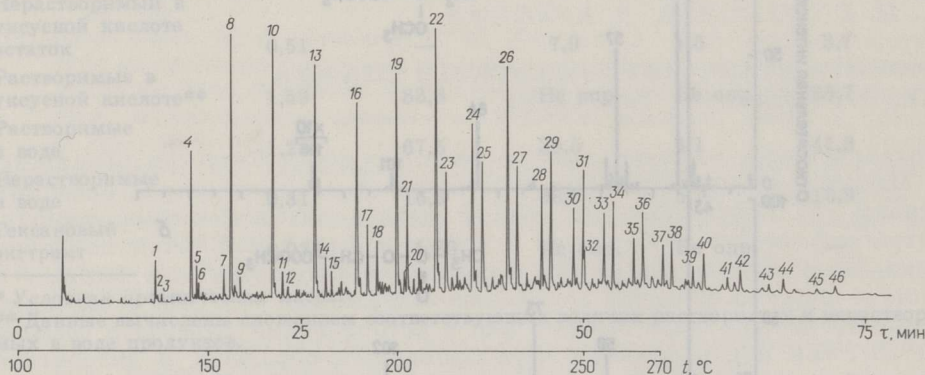


Рис. 3
Хроматограмма метиловых эфиров нерастворимых в воде кислот

Компонентный состав водонерастворимых кислот озонирования тимахдита изучали, выделив концентрат их метиловых эфиров в соответствии с принятой методикой [3] экстракцией гексаном из ацетонитрильного раствора метилированных эфирным раствором диазометана водонерастворимых продуктов. Хроматография этой фракции осуществлена на капиллярной кварцевой колонке: длина 30 м, внутренний диаметр 0,249 мм, фаза SE-52 (толщина пленки 0,25 мкм), делитель потока 1 : 50, температура испарителя 330°C, программа 3 К/мин от начала анализа, линейная скорость азота 12,5 см/с, остальные условия приведены в работе [3] и на рис. 3. В приведенной на рис. 3 хроматограмме в целом преобладают *n*-монокарбоновые кислоты (*n*-МКК) C_9 — C_{27} (1, 4, 8, 10, 13, 16, 19, 22, 24, 26, 28, 30, 33 и далее нечетные до 45) и *n*-ДКК C_6 — C_{24} (3, 6, 9, 11, 14, 17, 21, 23, 25, 27, 29, 31, 34 и далее четные до 46). Основные примеси к ним — изопреноидные монокарбоновые кислоты C_{10} (2), C_{11} (5), C_{14} (12), C_{15} (15) и C_{16} (18), изопреноидные метилкетоны C_{13} (7) и C_{18} (20), а также лактон 4-гидрокси-4,8,12,16-тетраметилгептадекановой кислоты (32).

В составе *n*-МКК доминирует пальмитиновая C_{16} (22), из соседних *n*-МКК максимум принадлежит стеариновой C_{18} (26) и ундециловой C_{11} (8). Преобладание в составе водонерастворимых кислот озонирования наиболее распространенных в биосфере *n*-МКК C_{16} и C_{18} типично для продуктов озонирования [5] и окисления [7] керогена второго типа и может быть объяснено, в частности, включением этих кислот в структуру керогена при его генезисе без образования химического связей [8]. Кислота C_{11} (8), по-видимому, не имеет специфического биологического предшественника, а локальный максимум ее концентрации образуется вследствие убывания содержания в продуктах *n*-МКК с ростом длины цепи и лучшей растворимости в воде *n*-МКК с более короткой цепью. Низшие *n*-МКК, таким образом, в значительной мере входят в состав водорастворимых кислот, однако на хроматограмме (рис. 1) не обнаруживаются из-за своего общего низкого выхода.

Наличие изопреноидных кислот, а также ход изменения их кон-

центрации с ростом длины цепи, в целом отражает участие в образовании керогена тимахдита фитола и, видимо, также является типичным для ряда керогенов второго типа, достигая максимума у C_{16} (18). Об участии фитола свидетельствует и присутствие изопреноидных метилкетонов C_{13} (7) и C_{18} (20), а в особенности лактона 4-гидрокси-4,8,12,16-тетраметилгептадекановой кислоты (32), предположительно, образующегося из фитола по предложенной в работе [9] схеме.

В целом состав водонерастворимых кислот озонирования практически идентичен составу кислот уртабулакского сланца [5], близки и выходы самого гексанового экстракта, низкое значение которого для керогена тимахдита (таблица) показывает, что содержание длинных полиметиленовых цепей в его структуре невелико. Подобие состава продуктов подтверждает явную общность основных структурных элементов ряда сланцев с близким отношением Н/С, позволяя выделить их в рамках керогена второго типа в особый подтип.

Другой подтип, в котором не прослеживается участие фитола и локальный максимум в составе водонерастворимых кислот пальмитиновой C_{16} кислоты очень слабый, представляет собой, например, румынский банатский сланец [10], кероген которого также может быть отнесен ко второму типу. Подтип, к которому относится кероген тимахдита, характеризуется в целом заметной ароматичностью и низким содержанием длинных полиметиленовых цепей. В составе водонерастворимых кислот хорошо прослеживается повышенная концентрация пальмитиновой и стеариновой кислот, а также участие изопреноидных соединений, причем концентрация изопреноидных кислот для сланцев этого подтипа изменяется одинаково, достигая максимума у C_{16} . Кероген марокканского сланца месторождения Тимахди — типичный представитель этого подтипа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Saouiabi A., Ferhat M., Debysier Y. Schistes bitumineux de Timahdit (Maroc): composition et propriétés physicochimiques. — Caractérisation des huiles lourdes et des résidus pétroliers. Symp. int. Lyon, 25—27 juin, 1984, p. 113—116.
2. Гинзбург А. И., Филатов Е. Ф., Летушова И. А. Химико-петрографическая характеристика горючих сланцев Марокко (месторождение Тимахди). — Горючие сланцы, 1984, 1, № 3, с. 229—237.
3. Егорьков А. Н., Соловейчик И. П. Озонирование керогена параибского сланца. — Химия тв. топлива, 1983, № 5, с. 48—52.
4. Тиссо Б., Вельте Д. Образование и распространение нефти. — М., 1981.
5. Егорьков А. Н., Новак Я., Чапек А. Озонирование сланца месторождения Уртабулак. — Химия тв. топлива, 1985, № 1, с. 108—111.
6. Егорьков А. Н., Соловейчик И. П. Особенности состава водорастворимых кислот озонирования сланцев. — В кн.: III Всесоюз. совещ. «Геохимия горючих сланцев»: Тез. докл. Таллин, 1982, с. 70—71.
7. Vitorović D., Djordjević M., Amblès A., Jacquesy J. C. Multistage alkaline permanganate degradation of a type II kerogen. — Org. Geochem., 1984, 5, N 4, p. 259—265.
8. Бондарь Е., Вески Р. Исследование продуктов ступенчатого азотнокислотного окисления керогена кукуерсита. 3. Моно- и дикарбоновые кислоты. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1981, 31, № 3, с. 172—179.
9. Егорьков А. Н., Соловейчик И. П., Тимофеев В. Ф. Нейтральные продукты озонирования керогена пульского сланца. — Горючие сланцы, 1986, 3, № 1, с. 52—58.
10. Егорьков А. Н., Соловейчик И. П. Озонирование керогена банатского сланца. — Горючие сланцы, 1985, 2, № 4, с. 351—355.

Представил А. Я. Аарна

Поступила в редакцию
20. 12. 1985

Ленинградский технологический
институт им. Ленсовета

OZONIZATION OF TIMAHDIT SHALE OF MOROCCO

Stepwise ozonization of the Timahdit shale concentrate in acetic acid leads to full degradation of kerogen affording above 55% of kerogen carbon as soluble products in which aliphatic mono- and dicarboxylic acids as well as keto, methoxy, lactonic acids and other compounds were identified by the GLC-MS methods. The nature of the identified compounds suggests a predominantly cyclic and aromatic character of the Timahdit kerogen a visible participation of phytol in its formation and the presence of long aliphatic chains. The composition of the identified compounds is typical for many other oil shales with a similar H/C ratio in kerogen.

Lensoviet Leningrad Institute of Technology