

А. Н. ЕГОРЬКОВ, И. П. СОЛОВЕЙЧИК

ОЗОНИРОВАНИЕ КЕРОГЕНА БАНАТСКОГО СЛАНЦА

Природа керогена лейасовых горючих сланцев юго-западной провинции Банат в Румынии (месторождения Анина и Доман) изучена весьма слабо. Пока они используются только в энергетике [1], однако вследствие благоприятного состава минеральной части с успехом могут подвергаться комплексной переработке [2, 3]. Необходимость комплексного использования этих сланцев обусловлена и сложностью их залегания [1], а также невысоким — до 25% [4] — содержанием органической массы и низким — до 6% [3] — выходом смолы при термической переработке.

В доступной нам литературе сведений об использовании окислительных методов для изучения керогена банатского сланца нет. В настоящей работе в целях определения природы керогена банатского сланца проведено его озонирование и изучен состав образующихся продуктов в рамках сравнительного изучения сланцев различных месторождений по единой методике [5]. Отмеченная ранее однородность рассматриваемых сланцев [1] позволяет распространить результаты исследования одной пробы* на характеристику керогена в целом по месторождению.

Для озонирования был приготовлен концентрат следующего состава, % на *d*: А 30,3, С 32,9, Н 4,1, N 1,2, S₁ 3,8; Н/С 1,48. Озонирование включало 8 ступеней при 20°C и 4 ступени при 50°C. Несмотря на относительно невысокий массовый выход растворимых продуктов, кероген может быть достаточно полно деструктурирован до растворимых в реакционной среде и летучих продуктов, причем в растворимую форму переходит свыше 70% его углерода (таблица). Выход водорастворимых продуктов несколько превышает выход водонерастворимых, но в последние переходит больше углерода керогена. Высокий выход водорастворимых продуктов позволяет предположить заметную ароматичность банатского керогена, хотя в целом преобладание выхода водорастворимых продуктов не выражено так однозначно, как, например, в случае явно ароматического керогена карпатского менилитового сланца [6].

Заметную ароматичность банатского керогена подтверждает и состав хроматографируемых (в виде метиловых эфиров) водорастворимых кислот (рисунок, *a*): преобладает щавелевая кислота (пик 3), основным источником образования которой при озонировании являются ароматические кольца [6]. Более того, ароматические структуры при озонировании частично сохраняются и обнаруживаются в продуктах в виде эфиров бензолкарбоновых кислот: пик 15 — диметилфталат, 24 — триметилтримеллитат, 25 — триметилтримезинат, 26 — триметилгемимеллитат, 27 — тетраметилпиромеллитат, 28 — смесь тетраметиловых эфиров пренитовой и меллофановой кислот.

* Проба отобрана в Научно-исследовательском институте сланцев (г. Кохтла-Ярве) из партии сланца месторождения Анина, предназначенного для опытной переработки в СССР.

Характеристика продуктов озонирования и распределение углерода керогена по продуктам

Продукты	Выход,		Состав, %		Содержа- ние угле- рода, %
	г	% на УОМ*	C ^d	H ^d	
Нерастворимый в уксусной кислоте остаток	1,03	—	4,8	2,1	6,0
Растворимые в воде	0,85	48,8	27,5	3,4	28,4
Нерастворимые в воде	0,66	37,9	54,2	5,1	43,5
Растворимые в уксусной кислоте**	1,51	86,7	Не опр.	Не опр.	71,9
Эфиронераствори- мый остаток эте- рификации водо- растворимых	0,58	33,3	25,2	3,0	—
Гексановый экстракт	0,049	2,8	Не опр.	Не опр.	—

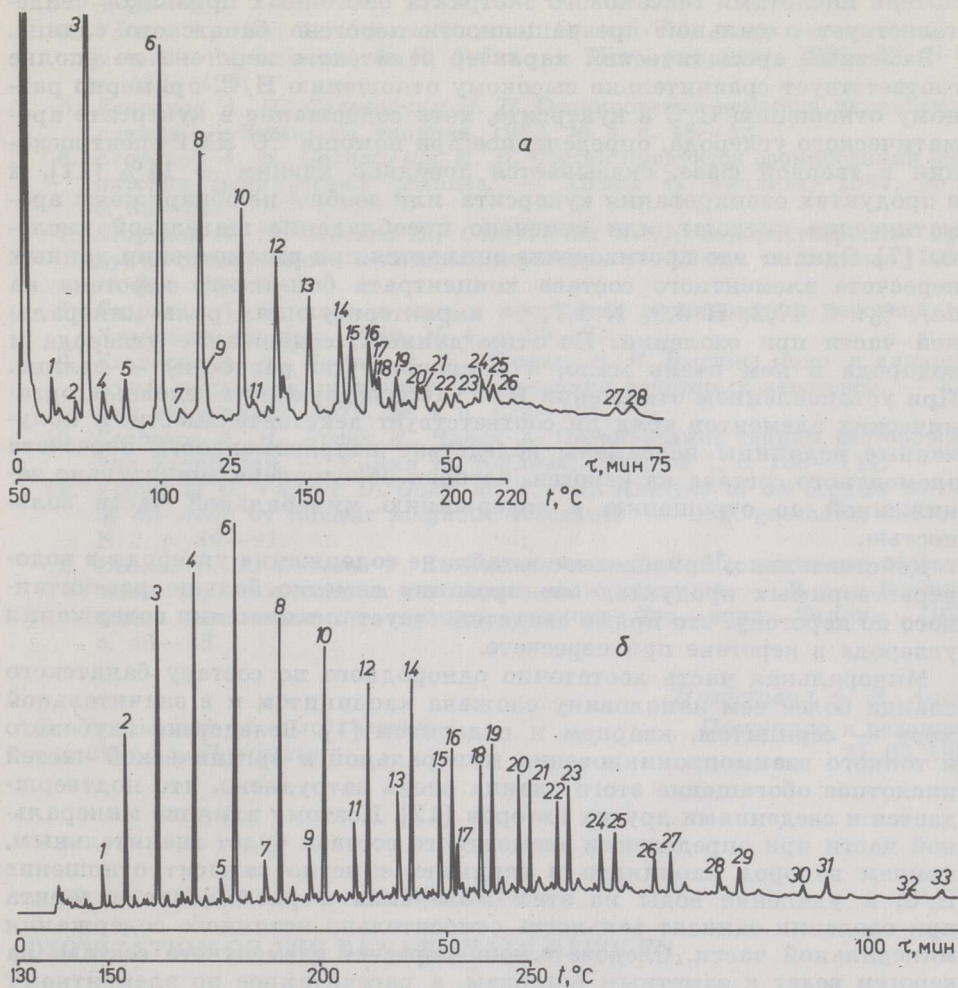
* УОМ — условная органическая масса. ** Данные вычислены как сумма соответствующих величин растворимых и нерастворимых в воде продуктов.

В целом состав идентифицированных соединений (обозначены цифрами) обычен для водорастворимых продуктов озонирования керогена [5—7]. При общем преобладании диметилowych эфиров *n*-дикарбоновых кислот (*n*-ДКК) C₂—C₁₃ (пики 3, 5, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 19, 21, 22), свидетельствующем о преимущественно насыщенном циклическом характере керогена, идентифицированы также: метилпируват+метилметоксиацетат (пик 1), метил- α -метоксипропеноат (2), метилацетоксиацетат (4), γ -бутиролактон (7), диметил- α -метилглутарат (9), диметил- β -метоксиглутарат (11), диметил- γ -кетопимелинат+триметилowy эфир бутан-1,2,4-трикарбоновой кислоты (17), метилowy эфир γ -лактона β -оксиадипиновой (18), γ -оксипимелиновой (20) и γ -оксисубериновой (23) кислот.

Выход нерастворимого в эфире остатка этерификации водорастворимых продуктов, как видно из таблицы, значителен. В этой фракции, как показано на примере болтышского сланца, содержатся нехроматографируемые вещества и концентрируется азот и сера [8]. Содержание азота и серы в эфиронерастворимом остатке банатского керогена также повышено — соответственно 1,9 и 5,4%.

Выход гексанового экстракта — фракции, в которой собираются метилowych эфиры водонерастворимых кислот, — составляет для банатского сланца заметную величину. Хроматографический анализ гексанового экстракта (проведен на капиллярной колонке с фазой OV-7, программирование температуры колонки 2°C/мин от 130 до 250°C, остальные условия соответствуют описанным в [5]) показал (рисунок, б) присутствие эфиров кислот нормального строения: *n*-монокарбоновых (*n*-МКК) C₈—C₂₅ (пики 1—4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 19, 21, 23, 25, 27, 29, 31, 33) и *n*-ДКК C₈—C₂₁ (5, 7, 9, 11, 13, 15, 18, 20, 22, 24, 26, 28, 30, 32). В заметной концентрации обнаружена только одна примесь (пик 17) — дибутилфталат, являющийся контаминантом использованных растворителей. Наибольшую концентрацию среди идентифицированных кислот имеют низшие *n*-МКК с максимальным содержанием лауриновой C₁₂ (пик 6) кислоты. Однако лауриновая кислота, по-видимому, не имеет специфического биологи-

ческого предшественника, а ее концентрационный максимум образуется вследствие лучшей растворимости в воде *н*-МКК с более короткой цепью и плавного падения концентрации этих кислот с увеличением длины цепи в продуктах озонирования. Отметим, что в водорастворимых продуктах *н*-МКК не обнаружены из-за малой концентрации, так как выход гексанового экстракта значительно меньше выхода водорастворимых продуктов.



Хроматограммы метиловых эфиров водорастворимых (а) и водонерастворимых (б) кислот

Концентрация *н*-ДКК также постепенно возрастает, достигая максимума при C_{14} (пик 18), и затем постепенно падает. Такой ход изменения, видимо, обусловлен аналогичными причинами. Другие локальные максимумы, отражающие особенности биологических предшественников, образованы эфирами наиболее распространенных в биосфере пальмитиновой C_{16} (пик 14) и стеариновой C_{18} (19) кислот. Однако повышенная концентрация этих кислот у банатского сланца — при общем преобладании *н*-МКК — выражена значительно слабее, чем у других исследованных сланцев [6, 9, 10]. В составе хроматографируемых гексанового экстракта отсутствуют изопреноидные кислоты

и метилкетоны, обычно определяемые при помощи данной методики при исследовании других сланцев (см., напр., [10]). Почти полная потеря кислотами гексанового экстракта биогенных признаков свидетельствует о сильной превращенности керогена банатского сланца.

Заметный ароматический характер банатского керогена не вполне соответствует сравнительно высокому отношению Н/С, примерно равному отношению Н/С в кукурсите, хотя содержание в кукурсите ароматического углерода, определенное при помощи ^{13}C ЯМР-спектроскопии в твердой фазе, оказывается довольно низким — 11% [11], и в продуктах озонирования кукурсита или вообще не обнаружены ароматические кислоты, или отмечено преобладание щавелевой кислоты [7]. Однако это противоречие снимается при рассмотрении данных пересчета элементного состава концентрата банатского керогена на *daf*, %: С 47,2, Н 5,9, N 1,7, характеризующих роль минеральной части при озолении. По этим данным, содержание углерода и водорода в нем очень мало, а кислорода (по разности) — велико. При установленном отношении Н/С такое содержание основных органических элементов вряд ли соответствует действительности, и полученные величины нереальны вследствие неправомерности пересчета элементного состава на кероген, которая обусловлена значительно заниженной по отношению к содержанию минеральной части зольностью.

Действительно, приведенное в таблице содержание углерода в водонерастворимых продуктах озонирования заметно больше рассчитанного по керогену, что прямо свидетельствует о занижении содержания углерода в керогене при пересчете.

Минеральная часть достаточно однородного по составу банатского сланца более чем наполовину сложена каолинитом и в значительной мере — серицитом, кварцем и сидеритом [1]. Вследствие глубокого и тонкого взаимопроникновения минеральной и органической частей кислотное обогащение этого сланца очень затруднено, что подтверждается и сведениями других авторов [12]. Поэтому влияние минеральной части при определении элементного состава будет значительным, причем водород каолинита и серицита заметно зависит от отношения Н/С, а удаление воды из этих минералов и разложение сидерита при озолении снизят зольность относительно истинного содержания минеральной части. Следовательно, пересчет элементного состава на кероген ведет к заметным ошибкам, а рассчитанное по элементному составу отношение Н/С завышено по сравнению с действительным отношением Н/С в керогене.

Подводя итоги можно заключить, что кероген банатского сланца, обладая преимущественно насыщенным циклическим характером, заметно ароматизирован, а его исходное органическое вещество сильно превращено. Причиной последнего может быть каталитическое действие минеральной части. Вместе с тем в керогене видимую роль играют длинные алифатические цепи, в том числе открытые, содержание которых убывает с увеличением длины. Ароматический характер керогена и невысокое истинное отношение Н/С в нем дают основание для вывода, что даже в обогащенном виде, когда адсорбционное и каталитическое действие минеральной части подавлено, выход смолы при термической переработке, определяемый в основном природой керогена, останется низким.

1. Сууркууск Т. Румынские сланцы на службе электроэнергетики. — Горючие сланцы, 1984, 1, № 2, с. 209—211.
2. Becherescu D., Marx F., Menessy I., Winter F. Studii asupra şisturilor cărbunoase de Anina. — Mater. const., 1980, 10, N 2, p. 88—90.
3. Pavloa I., Gurau M., Păun A., Antonescu A. Posibilități de calorificare complexă a şisturilor bituminoase. — Mine, pet. gaze, 1981, 32, N 1—2, p. 36—40.
4. Văcaru I., Vlad L., Anescu D. et al. Cercetări de preparare mecanică a şisturilor bituminoase de la Anina. — Mine, pet. gaze, 1981, 32, N 9, p. 423—429.
5. Егорьков А. Н., Соловейчик И. П. Озонирование керогена параибского сланца. — Химия тв. топлива, 1983, № 5, с. 48—52.
6. Егорьков А. Н., Соловейчик И. П. Состав продуктов озонирования карпатских менилитовых сланцев. — Химия тв. топлива, 1984, № 3, с. 55—59.
7. Егорьков А. Н., Митера И., Соловейчик И. П. Водорастворимые продукты озонирования некоторых керогенов. — Химия тв. топлива, 1982, № 3, с. 90—95.
8. Егорьков А. Н. Азот и сера в продуктах озонирования керогена. — Химия тв. топлива, 1980, № 4, с. 69—71.
9. Егорьков А. Н., Кутуев Р. Х., Яковлев В. И. Высшие моно- и дикарбоновые кислоты в продуктах озонирования некоторых керогенов. — Химия тв. топлива, 1979, № 4, с. 122—127.
10. Егорьков А. Н., Новак Я., Чапек А. Озонирование сланца месторождения Уртабулак. — Химия тв. топлива, 1985, № 1, с. 108—111.
11. Vitorović D., Vučelić D., Gašić M. J. et al. Analysis of the organic matter of oil shale by nuclear magnetic resonance. — Org. geochem., 1978, 1, N 2, p. 89—91.
12. Иоонас Р. Э., Фадеева Р. Е., Клементьева Г. И. Исследование обогатимости горючих сланцев некоторых месторождений. — В кн.: Всесоюз. совещ. по геохимии горючих сланцев: Тез. докл. Таллин, 1978, с. 46—48.

Представил А. Я. Аарна

Ленинградский технологический
институт им. Ленсовета

Поступила в редакцию
21. 03. 1985

A. N. YEGORKOV, I. P. SOLOVEICHIK

OZONIZATION OF THE BANAT SHALE KEROGEN

In order to elucidate the nature of the Romanian Banat shale kerogen, the concentrate of the Anina shale was subjected to stepwise ozonization in acetic acid. The kerogen was degraded and above 70% of the organic carbon passed to the soluble products that were studied by gas liquid chromatography mass spectrometry. In the ozonization products normal monocarboxylic (C_8 — C_{25}), dicarboxylic (C_2 — C_{21}), and benzenecarboxylic acids, ketoacids, lactones and other compounds were identified. The composition of the identified products suggests that the Banat shale kerogen is of a predominantly saturated and cyclic nature, but with a considerable aromaticity. The absence of biological markers suggests a significant alteration of the original organic material.

Lensoviet Leningrad Institute of Technology