

Сайма САЛУСТЕ, И. КЛЕСМЕНТ

ИССЛЕДОВАНИЕ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА КЕНДЕРЛЫКСКИХ ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ

2. Состав смолы полукоксования

Кендерлыкское месторождение углей и горючих сланцев расположено на территории Восточно-Казахстанской области. Сланцы данного месторождения залегают в трех свитах — кендерлыкской, караунгурской и сайканской, общая и геологическая характеристики которых представлены нами в [1]. Там же проанализированы битумоиды. Цель настоящей работы — исследование структуры органического вещества (ОВ) указанных сланцев методом термической деструкции. Известно, что при низкотемпературной деструкции (полукоксовании) фрагменты органического вещества сланцев переходят в смолу без значительных изменений, поэтому состав смолы в определенной мере отражает структуру исходного керогена. Исследование свойств смолы — необходимое звено в выяснении возможностей ее практического использования.

В кендерлыкской свите залегают два пласта горючих сланцев сложного строения: «Калын-Кара» и «Лучший», имеющие промышленное значение. Исследуемая проба была отобрана из нижнего пласта «Калын-Кара» в карьере копей Титова. Пласт «Калын-Кара», примыкающий к угольному пласту, по своему химическому составу занимает промежуточное положение между углистой породой и типичным горючим сланцем, хотя, по некоторым показателям, он все-таки ближе к последнему. По данным [2], указанный пласт содержит 24—32% ОВ, выход смолы полукоксования 22—30% от ОВ. В исследуемой пробе не было карбонатов; показатели пробы следующие, %: W^a 3,4; A^c 51,6; ОВ 48,4. Элементный состав ОВ, %: С — 71,9; Н — 7,5; N — 1,8; S — 1,0; O — 17,8. Полукоксование сланца проводили в стандартных условиях (ГОСТ 3168-66), в лабораторной алюминиевой реторте. Фенолы выделяли двукратным избытком 10%-ного водного раствора гидроокиси натрия.

Для определения группового и индивидуального составов смолу (3 г) хроматографировали на силикагеле L 40—100 мкм с использованием метода сухой колонки [3], в стеклянной колонке (l 50 см, \varnothing 25 мм). Употребленный в качестве сольвента n -гексан при температуре 3°C поднимался в течение 3 ч. Были выделены 15 фракций, отличавшиеся друг от друга по признакам отдельных химических групп (разноцветные зоны в условиях дневного и УФ-света, реакции на присутствие алкилбензолов). Газохроматографический анализ проводили на «Хром-41» в условиях программирования температуры. Газ полукоксования анализировали на аппарате «УХ-2» с катарометром. В качестве газа-носителя использовали аргон.

Выход смолы из сланцев низок (табл. 1), что может быть объяснено высоким процентом кислорода в ОВ сланца и низким — водорода, а также алюмосиликатным составом минерального вещества и отсутствием карбонатов. Газ полукоксования имеет следующий состав

Таблица 1

Материальный баланс процесса лабораторного полукоксования горючих сланцев кендерлыкского и усть-каменогорского месторождений, вес. %

Продукт	Кендерлык				Усть-Каменогорск	
	эксперимент		литература [2]		на навеску	на горючую массу
	на навеску	на горючую массу	на сухой сланец	на горючую массу		
Смола	9,7	21,6	9,4	31,6	8,0	35,6
Полукокс	70,0		83,9		84,0	
Вода	3,2		2,5		2,3	
Газ + потери	17,1		4,2		5,7	

Таблица 2

Характеристика смол полукоксования горючих сланцев кендерлыкского и усть-каменогорского месторождений

Показатель	Кендерлык	Усть-Каменогорск [4]
Удельный вес, ρ_{20}^{20}	0,925	0,941
Показатель преломления, n_D^{20}	1,556	1,531
Пределы выкипания, вес. % до 200 °C		
250	11	3
300	25	12
350	32	37
400	48	47
Групповой химический состав, %:		
парафины	56	
олефины	15,5	13,8
моноциклические ароматические углеводороды	11,2	9,0
полициклические ароматические углеводороды	9,7	13,6
гетероатомные соединения	11,8	15,0
фенолы	51,2	44,6
	0,6	4,0

(об. %): H_2 — 7,6; CH_4 — 29,7; CO — 14,1; CO_2 — 29,3; C_2H_4 — 3,2; C_2H_6 — 5,1; H_2S — 2,8; C_3H_6 — 2,6; C_3H_8 — 3,1; *изо*- C_4H_{10} — 0,2; C_4H_8 — 0,9; C_4H_{10} — 0,7; *транс*- C_4H_8 — 0,2; *цис*- C_4H_8 — 0,5. Газ содержит много углеводородов — обычных компонентов в случае полукоксования сапропелитов, — увеличенная же в нем доля углекислого газа и монооксида углерода более характерна для продуктов деструкции гумитов.

Данные табл. 2 показывают, что смола имеет низкий удельный вес, высокий процент алифатических углеводородов и низкий — полициклических ароматических соединений. При низком содержании кислорода (C — 87,2; H — 10,3; N — 1,0; O+S — 1,5%) в смоле довольно обильно представлены гетероатомные соединения. Количество фенолов в ней невелико, несмотря на то, что в образовании сланцев мог принимать участие также гумусовый материал. На хроматограмме суммарной смолы видны только пики парафинов и олефинов — характерных компонентов смолы. Отделение алифатических углеводородов от ароматических проходит четко, разделяются также парафины и олефины (рис. 1, 2 и 3). Ниже рассмотрим состав отдельных групп смолы.

Парафины и олефины. Указанные группы четко не разделяются, во

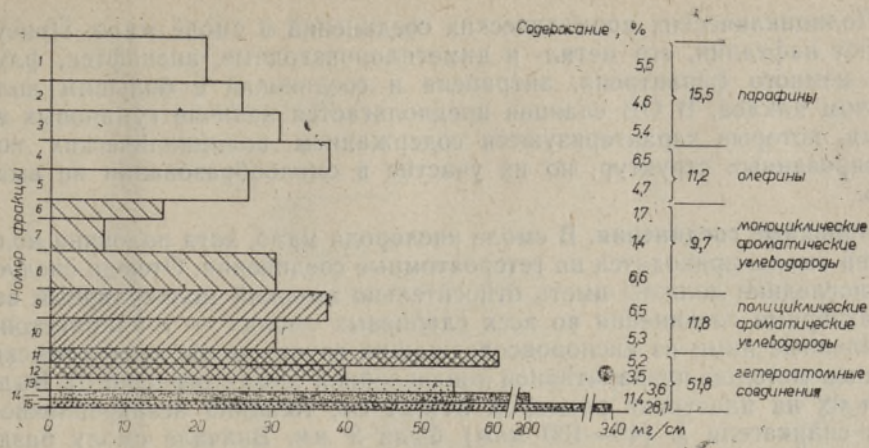


Рис. 1. Распределение смолы в сухой колонке.

фракциях 3 и 4 имеются соединения обеих групп. Характерные соединения указанных групп — *n*-парафины и *n*-1-олефины, доля же остальных изомеров с двойной связью невелика. Присутствуют соединения, имеющие в молекуле 7—33 атомов углерода, однако после C_{23} их концентрация резко падает (рис. 4). В интервале C_{17} — C_{25} присутствуют парафины с нечетным числом атомов углерода, тогда как олефины представлены в основном соединениями с четным числом атомов углерода, что характерно также для усть-каменогорского сланца [4, 5]. Причины этого явления проанализированы в [6]. Хорошая сохранность цепей жирных кислот указывает на небольшую глубину происходивших диагенетических процессов. При термической деструкции высокомолекулярной части битумоида кендерлыкских сланцев [1] образовались такие же нечетные парафины и четные олефины, как и в нерастворимом ОВ сланцев, в остальном алифатические структуры битумоида и самого керогена ничего общего не имеют. В битумоиде много изопреновых углеводородов, но в смоле полукоксования они отсутствуют.

Ароматические углеводороды. Углеводородов, по адсорбционной характеристике соответствующих алкилбензолам, в смоле 10% — в большинстве сланцевых смол они присутствуют в более низких концентрациях. Алкилбензолы имеются в различных по составу фракциях 6—8 (рис. 2). Как видно на хроматограммах, алкилбензолы состоят из нескольких гомологических рядов, различных по положению и количеству заместителей. Все изомеры имеют длинные боковые цепи, содержащие до 18 атомов углерода. Изомеры — члены отдельных гомологических рядов — образуют на хроматограммах ряд групп. Общее количество гомологических рядов превышает десять, а количество индивидуальных соединений достигает нескольких сотен.

Первые половины хроматограмм фракций 6 и 7 имеют одинаковый состав, но в высококипящей области они сильно различаются. Возможно, что во фракции 6 присутствуют циклоолефины сложного состава (рис. 3, спектр 6). Низкокипящие алкилбензолы — этилбензол, *мета*-, *пара*- и *орто*-ксилолы сосредоточены во фракции 8. Здесь же сконцентрированы и главные гомологические ряды алкилбензолов. Можно предположить, что члены одного ряда имеют только одну боковую цепь, члены второго — две цепи в ортоположениях. Указанные структуры возникают при циклизации ненасыщенных жирных кислот, имевших, как и парафины, до 24 атомов углерода в цепи.

Полициклических ароматических соединений в смоле мало. Присутствуют нафталин, его метил- и диметилпроизводные, аценафтен, флуорен, немного фенантрена, антрацена и соединений с большим количеством циклов. В ОВ сланцев предполагается наличие гуминовых веществ, которые характеризуются содержанием полициклических конденсированных структур, но их участие в смолообразовании не выяснено.

Кислородные соединения. В смоле кислорода мало, хотя половина количества смолы приходится на гетероатомные соединения. Отсюда следует, что последние должны иметь относительно высокий молекулярный вес. Характерные соединения во всех сланцевых смолах — *n*-алкилкетоны, выделенные нами из кислородсодержащих групп смолы кендерлыкских сланцев методом препаративной тонкослойной хроматографии [7]. Выделяли их на пластинке размером 24×24 см, толщина незакрепленного слоя силикагеля *L* (40—100 мкм) была 2 мм. Вначале смолу разделяли на пять групп, в качестве элюента использовали *n*-гексан, количество пробы 500 мг. Фракция кислородных соединений для выделения из нее кетонов была подвергнута повторному разделению, элюентом в этой операции служила смесь растворителей *n*-гексан : бензол, в соотношении 1:1, количество пробы 55 мг. Кетоны составляют 6,7% смолы (рис. 4). Присутствуют кетоны C_{10} — C_{27} , имеющие карбонильную группу в 2-положении или в середине цепи. Как и у парафинов, отмечаются невысокая нечетность при длине цепи C_{17} — C_{23} и резкое падение концентрации после C_{23} .

В смоле сосредоточены в основном низкокипящие одноосновные фенолы. Главные компоненты — фенол; 2-, 3- и 4-метилфенолы; 2,4- и 2,5-диметилфенолы. В малом количестве имеются и другие изомеры. Нафтолы и резорцины в смоле отсутствуют.

Обсуждение результатов

Кендерлыкские и другие расположенные поблизости горючие сланцы, которые образовались в карбоне-перми, пока единственные в нашей практике. В них присутствуют цепи, содержащие до 23 атомов углерода и имеющие учитываемую нечетность. В более старых (докарбонских) сланцах углеродные цепи короче, они образовались главным образом из кислот C_{16} и C_{18} . В мезозойских и кайнозойских сланцах углеродные цепи обычно длиннее. Таким образом, исходный биологический материал для формирования ОВ кендерлыкских сланцев является представителем определенного этапа в биологической эволюции жирных кислот. В настоящее время кислоты C_{20} — C_{24} синтезируются в некоторых масляных культурах и высших водных организмах, при этом они полиненасыщены. Вряд ли эти кислоты участвовали в образовании кендерлыкских сланцев. Углеродные цепи C_{20} — C_{24} обильно синтезируются также бактериями; парафины и кислоты с такой длиной цепи — главные компоненты в битумоидах многих сланцев, но в этом случае их концентрация изменяется плавно.

В смоле много *n*-углеводородов и алкилбензолов. Эти углеводороды, а также кетоны смолы имеют до 23 атомов углерода в молекуле и образовались, вероятно, из одних и тех же кислот. Интересно отметить, что в смоле полукоксования кукурсита вышеуказанные группы содержат до 17 атомов углерода, но еще наблюдается явное понижение концентрации при C_{23} . Выдвинута также гипотеза [8], что в кукурсите присутствуют поликарбонильные структуры, имеющие до 23 атомов углерода. Из этих структур при термической деструкции образуются

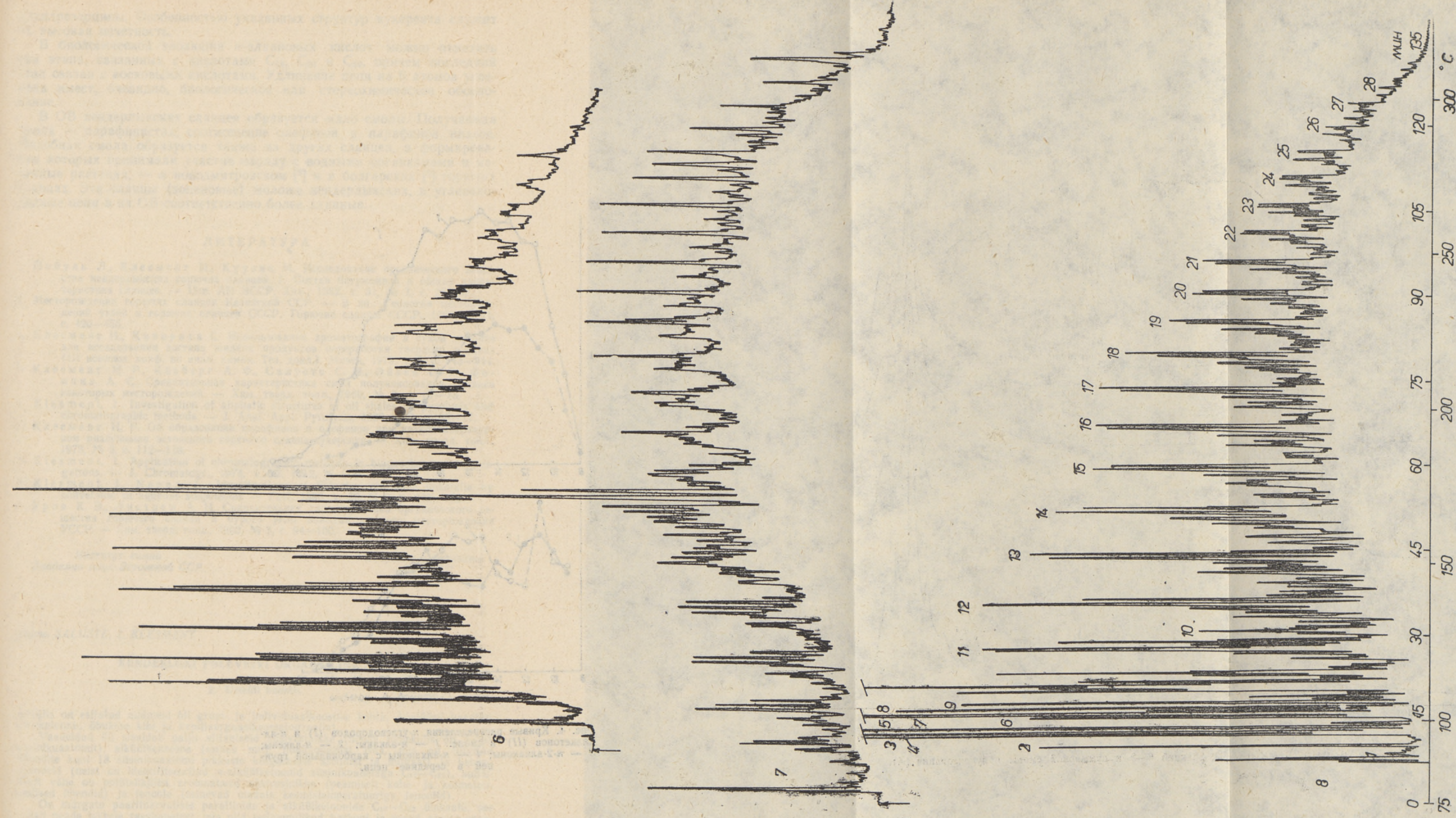


Рис. 2. Газохроматограммы выделенных на сухой колонке фракций 6—8. Колонка: 50 м (\varnothing 0,25 мм), дексил 300, подъем температуры колонки — 2 град/мин. 1 — бензол; 2 — толуол; 3 — этилбензол; 4 — 1,3-диметилбензол; 5 — 1,2-диметилбензол; 6 — пропилбензол; 7 — 1-метил-4-этилбензол; 8 — 1,3,5-триметилбензол; 9 — бутилбензол; 10 — нафталин. Цифры 11—28 указывают на число атомов углерода в молекуле алкилбензола.

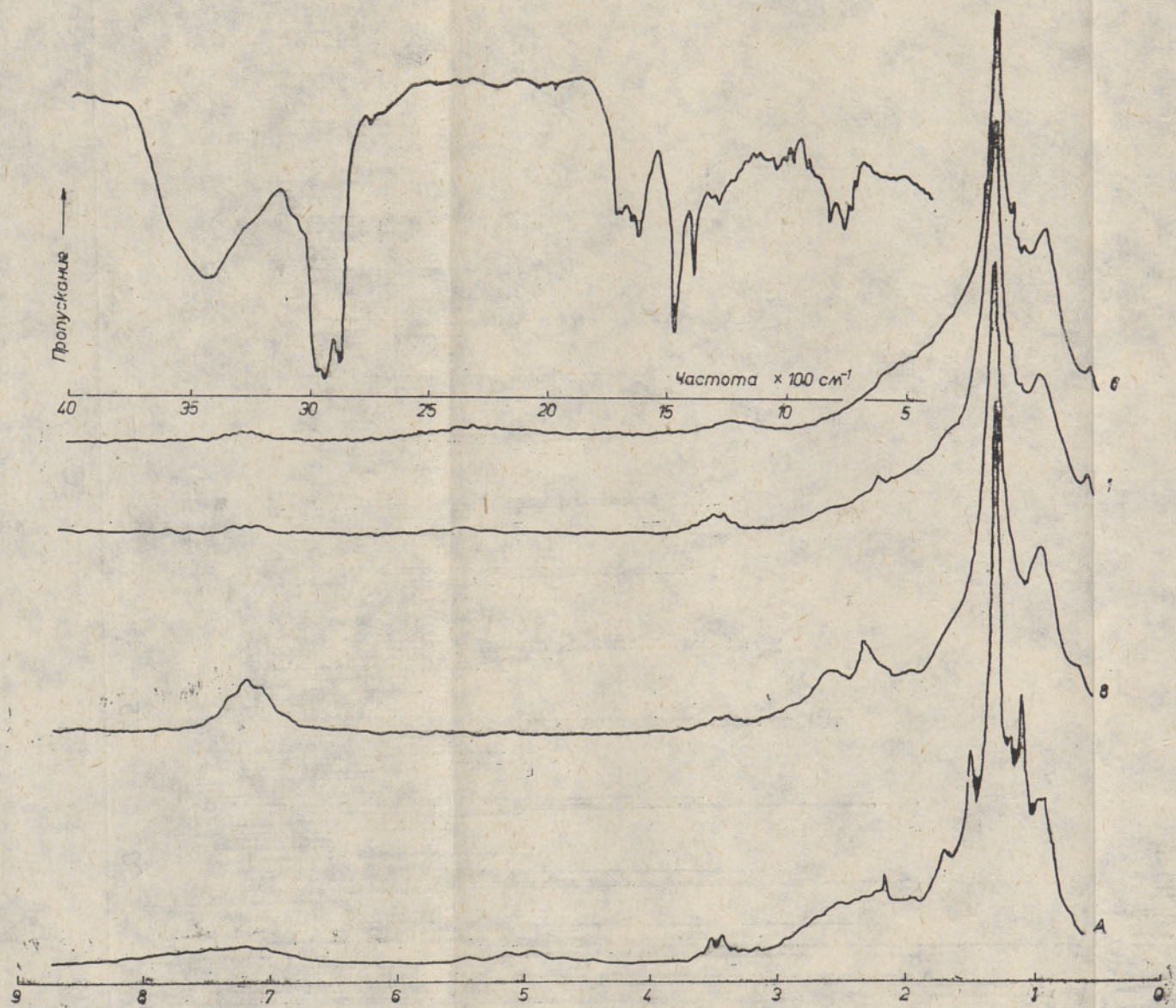


Рис. 3. ^1H -ЯМР- и ИК-спектры фракций 6—8 и суммарной смолы полукоксования (А).

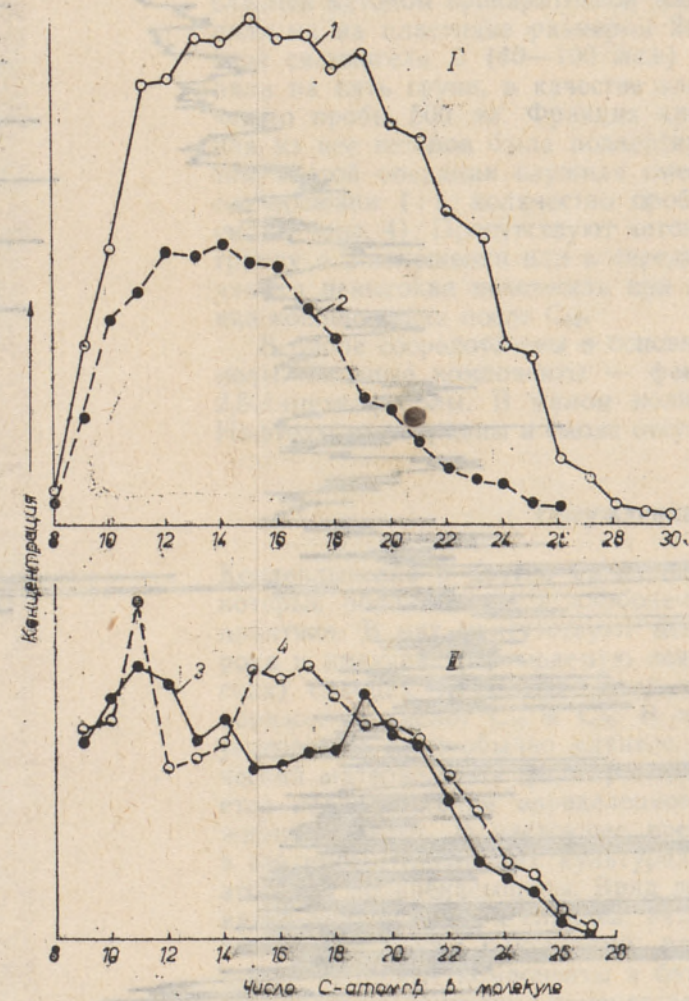


Рис. 4. Кривые распределения n -углеводородов (I) и n -алкилкетонов (II) в смоле: 1 — n -алканы; 2 — n -алкены; 3 — n -2-алканоны; 4 — n -алканоны с карбонильной группой в середине цепи.

алкилрезорцины. Особенностью указанных структур кукурсита служит их высокая нечетность.

В биологической эволюции *n*-алкановых кислот можно отметить три этапа, связанных с кислотами C_{18} , C_{24} и C_{30} , причем последний этап связан с восковыми кислотами. Удлинение цепи на 6 атомов углерода имеет, очевидно, биологическое или стереохимическое обоснование.

В ОВ кендерльских сланцев образуется мало смолы. Получаемая смола — парафинистая, соотношение олефинов и парафинов низкое. Подобная смола образуется также из других сланцев, в формировании которых принимали участие наряду с водными организмами и наземные растения, — в новодмитровском [9] и в болгарских [5] горючих сланцах. Эти сланцы (эоценовые) моложе кендерльских, и углеводородные цепи в их ОВ соответственно более длинные.

ЛИТЕРАТУРА

1. Побуль Л., Клесмент И., Куузик М. Исследование органического вещества кендерльских горючих сланцев. 1. Состав битумоидов и общая характеристика сланцев. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1982, т. 31, № 1, с. 25—32.
2. Месторождения горючих сланцев Казахской ССР. — В кн.: Геология месторождений углей и горючих сланцев СССР. Горючие сланцы СССР. 1968, т. 11, с. 420—455.
3. Клесмент И., Кивиряхк С. Использование хроматографии в сухой колонке для исследования состава жидких продуктов переработки твердого топлива (III всесоюз. конф. по анал. химии. Тез. докл.). Минск, 1979, ч. 2, с. 343—344.
4. Клесмент И. Р., Касберг А. Ф., Салусте С. Я., Эйзен О. Г., Фомина А. С. Сравнительная характеристика смол полукоксования сланцев некоторых месторождений. — Хим. тверд. топл., 1969, № 2, с. 67—73.
5. Klesment, I. Investigation of aliphatic structures of oil shales by pyrolysis and chromatographic methods. — J. Anal. Appl. Pyrolysis, 1980, v. 2, p. 63—77.
6. Клесмент И. Р. Об образовании парафинов и олефинов при низкотемпературном разложении эстонского горючего сланца-кукурсита. — Хим. тверд. топл., 1973, № 3, с. 112—118.
7. Klesment, I. Application of chromatographic methods in biogeochemical investigations. — J. Chromatogr., 1974, v. 91, N 2, p. 705—713.
8. Klesment, I., Napp, L. Investigations of Estonian oil shale kukersite by conversion in aqueous suspension. — Fuel, 1980, v. 59, N 2, p. 117—122.
9. Уров К. Э., Листрем А. И. Сравнительная характеристика органического вещества горючего сланца и бурого угля новодмитровского месторождения УССР. — Хим. тверд. топл., 1980, № 1, с. 94—100.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
4/V 1981

Saima SALUSTE, I. KLESMENT

KENDERLÕKI PÕLEVKIVI ORGAANILINE AINE

2. Utteõli koostis

Artiklis on esitatud andmeid õli grupi- ja individuaalkoostise kohta. Analüüsil kasutati kuivkolonni-, õhukese kihi ja kapillaargaasikromatograafiat.

Vaadeldud õli sisaldab palju alifaatseid süsivesinikke (nende molekulis on 7—33 süsinikuaatomit), alküülenseene (esineb mitu homoloogilist rida, mis on tingitud ühendite kuni 18 süsinikuaatomi pikkuste külghelate asendist ja hulgast) ja heteroühendeid (neist on identifitseeritud *n*-alküülketoonid süsinikuahelaga C_{10} — C_{27}), suhteliselt vähe on polütsükilisi aroamateid süsivesinikke (peamiselt kahe- ja kolmetuumalised ühendid) ja fenoole (esinevad madala keemistemperatuuriga fenoolid).

On märgata paarituarvuliste parafiinide ja alküülketoonide C_{17} — C_{23} ülekaalu, see viitab nende tekkele rasvhapetest, mis olid iseloomulikud karboni ja permi ajastu organismidele.

THE STUDY OF ORGANIC MATTER OF KENDERLYK OIL SHALE

2. The composition of semicoking oil

Data are presented about the group and individual composition of oil analyzed by chromatographic methods, such as dry column and thin-layer chromatography, and capillary gas chromatography. The oil contains a lot of aliphatic hydrocarbons (olefins and paraffins comprise 7—33 carbon atoms in the molecule), alkyl benzenes (a number of homologous series with side chains of different position and quantity, the chain length being up to 18 carbon atoms) and heterocompounds (including *n*-alkyl ketones C_{10} — C_{27}). The content of polycyclic aromatic hydrocarbons (mainly bi- and three-nuclear compounds) and phenols (those of low boiling temperature) is relatively insignificant.

The concentration of odd-numbered paraffins and alkyl ketones C_{17} — C_{23} is considerable, which refers to their formation from fatty acids typical of Carbon-Permian organisms.