

Евгения БОНДАРЬ, Р. ВЕСКИ

ИССЛЕДОВАНИЕ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА КЕНДЕРЛЫКСКИХ ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ

4. ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ СЛАНЦА ПЛАСТА «КАЛЫН-КАРА»

(Представил О. Эйзен)

Настоящая работа продолжает серию исследований горючих сланцев Кендерлыкского месторождения [1-4], в которых дана общая характеристика сланцев [1], установлены различия в органическом веществе (ОВ) сланцев кендерлыкской, сайканской и караунгурской свит [1, 4] и особое внимание уделено пробе 4326 сланца из нижнего пласта «Калын-Кара» кендерлыкской свиты (карьер копей Титова).

Одни исследователи предполагают, что сланцы пласта «Калын-Кара» имеют гумусовое основание [5] и занимают промежуточное положение между углями и горючими сланцами [6], другие относят ОВ разных пластов сланца Кендерлыкского месторождения к сапропелитовому генетическому типу [7]. Основным микрокомпонентом ОВ горючих сланцев пласта «Калын-Кара» является коллоальгинит, подчиненным — талломоальгинит. Содержание микрокомпонентов группы витринита обычно не превышает 3—5% при общем содержании компонентов гумусовой части до 15—25% [7]. Известно, что при полукоксовании сланца этого пласта выход смолы низкий и состав ее парафинистый [2], а при его окислительной деструкции образуются алифатические дикарбоновые кислоты C_4 — C_{10} [8].

В целях исследования ароматических структур в ОВ кендерлыкских горючих сланцев пробы из трех свит, после освобождения от битумоидов и обработки соляной кислотой, были окислены 60%-ной азотной кислотой в жестких условиях [4]. Из-за выбранных условий выход на ОВ образовавшихся при окислении кислот был невысоким: для сланцев кендерлыкской, сайканской и караунгурской свит 6,0, 8,5 и 7,9% соответственно. По данным количественного газохроматографического анализа (условия см. в [4]), относительное распределение алифатических моно-, ди- и бензолкарбоновых кислот (МКК, ДКК и БКК соответственно), образовавшихся при окислении сланцев, значительно различается для отдельных свит. Так, для продуктов окисления сланца пласта «Калын-Кара» кендерлыкской свиты характерно самое высокое относительное содержание БКК (11,8% против 0,9 и 0,2% для сланцев сайканской и караунгурской свит соответственно). При разделении продуктов окисления эти кислоты переходят в растворимые в азотной кислоте продукты. Поэтому для их подробного изучения был проведен хромато-масс-спектрометрический анализ метилированного эфирного экстракта из растворимых продуктов окисления сланца пласта «Калын-Кара» в системе «Hewlett Packard» (хроматограф 5840А, масс-

**Органические кислоты, идентифицированные методом
хромато-масс-спектрометрии в растворимых продуктах окисления ***

Номер пика	Кислоты	C _n или положение COOH-групп
1	Глутаровая	<u>C₅</u>
2	Адипиновая	<u>C₆</u>
3	Пеларгоновая	<u>C₉</u>
4	Пимелиновая	<u>C₇</u>
5	Каприновая	<u>C₁₀</u>
6	Ортофталевая + пробковая	1,2 + <u>C₈</u>
7	Терефталевая	1,4
8	Изофталевая	1,3
9	Ундекановая	C ₁₁
10	Азелаиновая	<u>C₉</u>
11	Лауриновая	C ₁₂
12	Себациновая	<u>C₁₀</u>
13	Тридекановая	C ₁₃
14	Нонандикарбоновая	<u>C₁₁</u>
15	Тримеллитовая	1,2,4
16	Гемимеллитовая + миристиновая	1,2,3 + C ₁₄
17	Декандикарбоновая	<u>C₁₂</u>
18	Тримезиновая	1,3,5
19	Метилбензолтрикарбоновая	не опр.
20	Октантрикарбоновая	<u>C₁₁</u>
21	Брассиловая	<u>C₁₃</u>
22	Дикарбоксифенилуксусная	не опр.
23	Меллофановая	1,2,3,4
24	Пренитовая	1,2,3,5
25	Пиромеллитовая	1,2,4,5
26	Ундекантрикарбоновая	<u>C₁₄</u>
27	Трикарбоксифенилуксусная	не опр.
28	Додекантрикарбоновая	<u>C₁₅</u>
29	Бензолпентакарбоновая	1,2,3,4,5
30	Тридекантрикарбоновая	<u>C₁₆</u>
31	Тетрадекантрикарбоновая	<u>C₁₇</u>
32	Меллитовая	1,2,3,4,5,6
33	Пентадекантрикарбоновая	<u>C₁₈</u>

* C_n для дикарбоновых кислот подчеркнуто, для трикарбоновых — подчеркнуто дважды.

спектрометр 5985А) с компьютером при следующих условиях: колонка 1,8 м × 2 мм, 3% OV-101 на хромсорбе W AW, программирование температуры 100—250 °С со скоростью 4°/мин, газ-носитель — гелий. Энергия ионизирующих электронов 70 эВ.

По данным ГЖХ, кислоты, образовавшиеся при окислении сланца из пласта «Калын-Кара», представлены алифатическими МКК C₁₀—C₂₂, ДКК C₄—C₁₇ и БКК от бензойной до меллитовой.

Методом хромато-масс-спектрометрии дополнительно идентифицированы алифатические трикарбоновые кислоты (ТКК) C₁₁, C₁₄—C₁₈ (таблица; рис. 1, пики 20, 26, 28, 30, 31, 33), являющиеся смесью изомеров

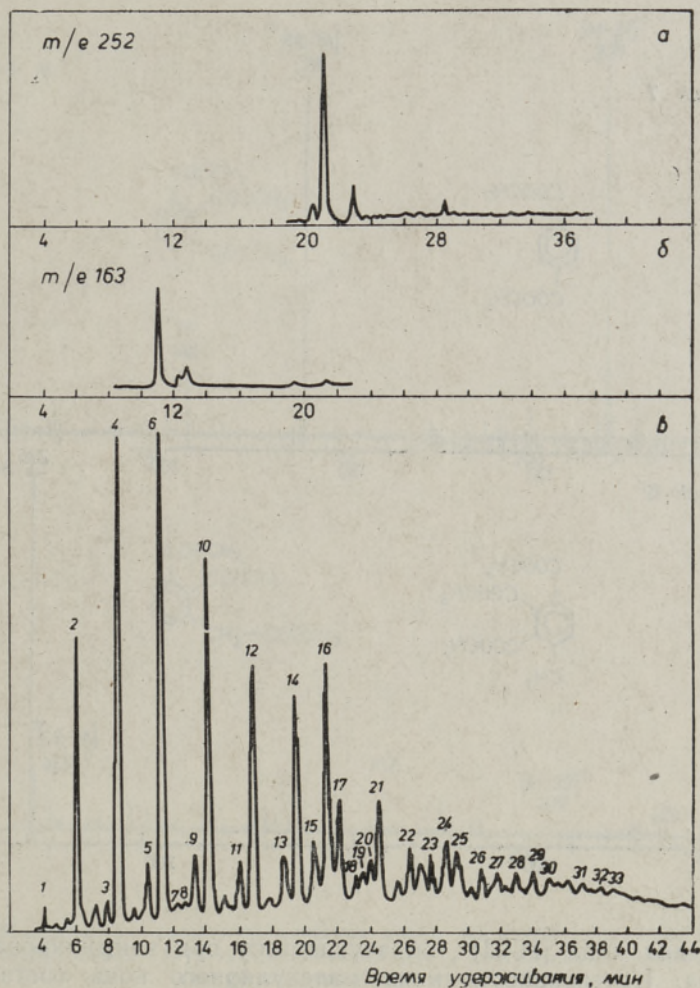
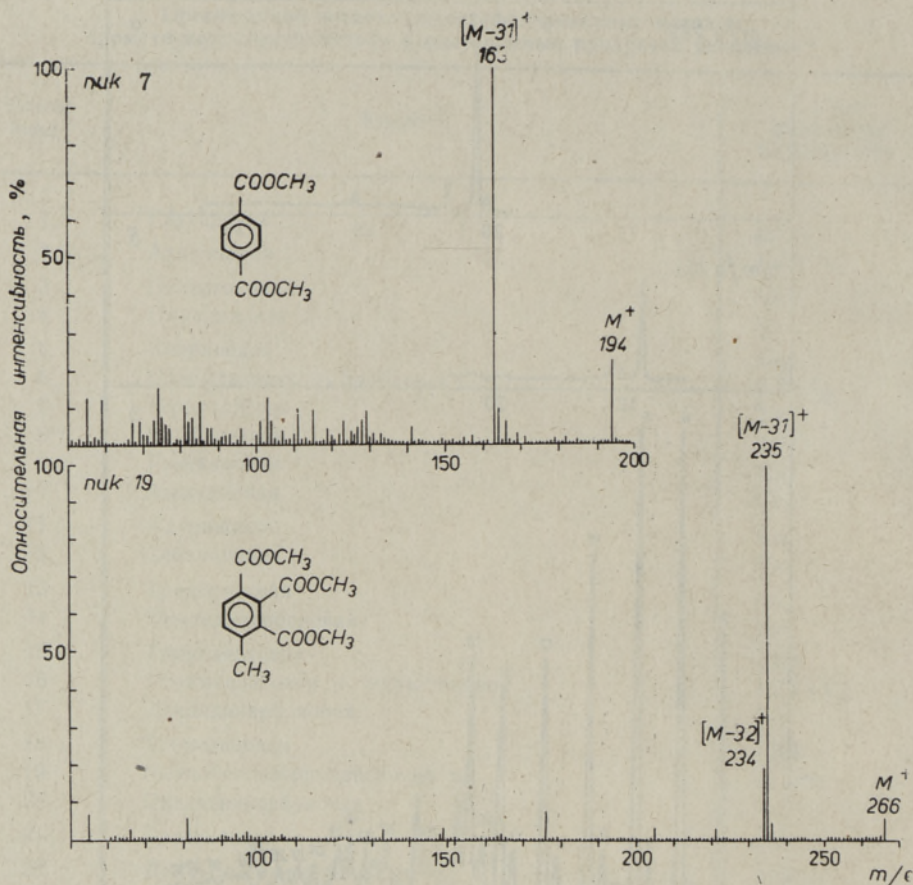


Рис. 1. Масс-фрагментогаммы метиловых эфиров фталевых (а) и бензолтрикарбоновых (б) кислот и хроматограмма по полному ионному току метиловых эфиров кислот эфирного экстракта растворимых продуктов окисления сланца пласта «Калын-Кара» (в). Идентификация пиков приведена в таблице.

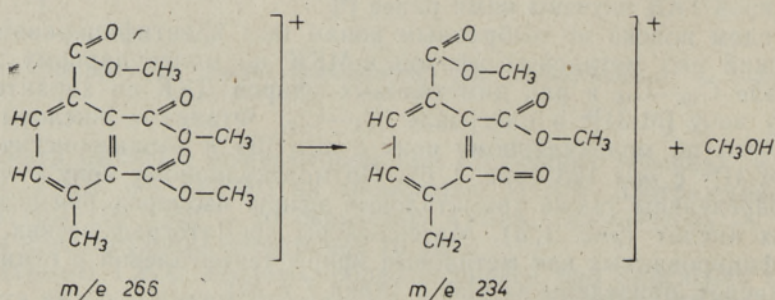
положения третьей карбоксильной группы. Масс-спектры триметил-овых эфиров ТКК изучены нами ранее [9].

Методом поиска по выбранным ионам был идентифицирован гомологический ряд метиловых эфиров *n*-МКК по молекулярному иону в интервале C_{10} — C_{16} и ряд диметил-овых эфиров ДКК по характеристическому иону $[M-31]^+$ в интервале C_5 — C_{12} . Фталевые кислоты были определены по молекулярному иону с m/e 194 и характеристическому иону $[M-31]^+$ с m/e 163 (рис. 1, б). По молекулярному иону с m/e 252 были определены также триметил-овые эфиры изомеров бензолтрикарбоновых кислот (рис. 1, а). Масс-спектры хроматографических пиков, идентифицированных как метиловые эфиры терефталевой и гемимелли-товой кислот, приведены на рис. 2 (пики 7 и 16).

Изучение масс-спектров пиков 19 и 22 (рис. 2) показало, что это триметил-овые эфиры бензолтрикарбоновых кислот с молекулярной массой 266. Пик 19 (рис. 1) соответствует триметил-овому эфиру метилбензолтрикарбоновой кислоты, в масс-спектре которого базовым



является пик иона $[M-31]^+$, образующегося при элиминировании иона метоксила. Интенсивность пика молекулярного иона составляет 7% относительно базового. В молекуле триметилового эфира метилбензолтрикарбоновой кислоты по крайней мере одна из карбметоксильных групп находится в *орто*-положении по отношению к метильному заместителю в бензольном кольце, на что указывает наличие в спектре пика иона с m/e 234, образующегося при элиминировании молекулы метанола в результате *орто*-эффекта, имеющего место при фрагментации молекулярного иона:



Пик 22 (рис. 1) соответствует триметилowому эфиру дикарбокси-фенилуксусной кислоты с молекулярной массой 266, т. е. с такой же, как и у триметилового эфира метилбензолтрикарбоновой кислоты, но

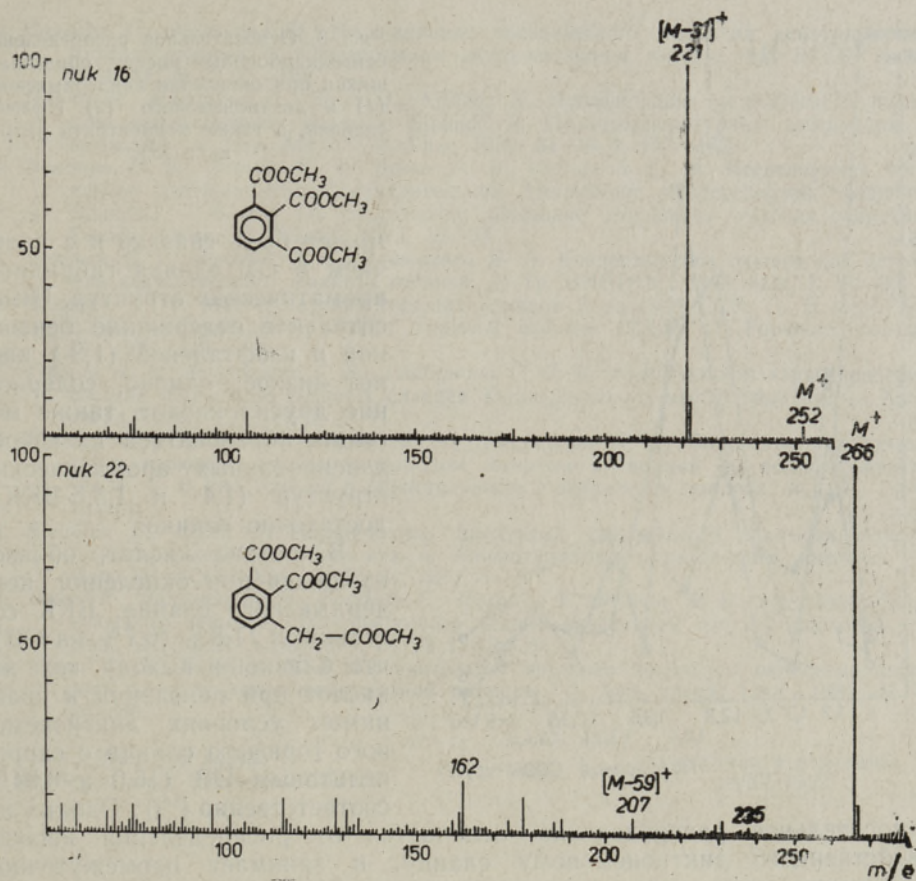


Рис. 2. Масс-спектры хроматографических пиков, идентифицированных как метиловые эфиры терефталевой (7), гемимеллитовой (16), метилбензолтрикарбоновой (19) и дикарбоксифенилуксусной (22) кислот.

его масс-спектр (рис. 2, пик 22) отличается от спектра пика 19. Базовым в нем является пик молекулярного иона, а пик иона $[M-31]^+$ с m/e 235 составляет лишь 3%, что связано с его дальнейшей фрагментацией: при элиминировании из него фрагмента $[CH_2=COOCH_3]^+$ с m/e 73 образуется ион с m/e 162, интенсивность пика которого составляет 34% относительно базового. Наличие пика иона с m/e 207 (7%) указывает на элиминирование иона карбметоксила с m/e 59 из бокового разветвления в бензольном ядре, характерное для фрагментации метиловых эфиров алифатических кислот.

Пик 27 (рис. 1, в) соответствует тетраметиловому эфиру трикарбоксифенилуксусной кислоты, фрагментация которого под действием электронного удара аналогична описанной для триметилового эфира дикарбоксифенилуксусной кислоты (рис. 2, пик 22). Базовым в его масс-спектре является пик молекулярного иона с m/e 324, интенсивность пика иона $[M-31]^+$ с m/e 293 составляет 7% относительно базового.

Относительное распределение БКК (рис. 3), образовавшихся при окислении исследованной пробы кендерлыкского сланца, показывает, что в его ОВ содержатся конденсированные ароматические структуры, при окислении которых могут образоваться 1,2-, 1,2,3-, 1,2,4-БКК, все изомеры бензолтетракарбоновых кислот, бензолпентакарбоновая и меллитовая кислоты. Образование 1,2,3-, 1,2,4-, 1,2,3,4- и 1,2,4,5-БКК

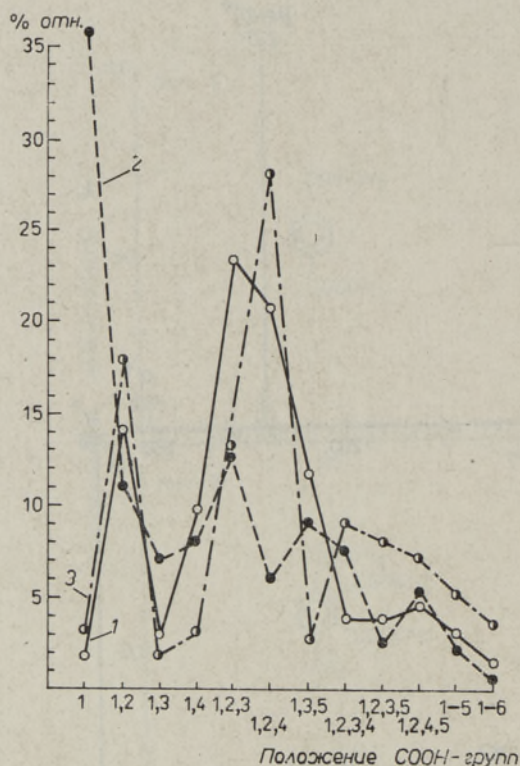


Рис. 3. Относительное распределение бензолкарбоновых кислот, образовавшихся при окислении кендерлыкского (1) и диктионемового (2) горючих сланцев, а также концентрата витринита (3).

может быть связано и с наличием в ОВ сланца гибридных ароматических структур. Относительное содержание бензойной и изофталевой (1,3-) кислот низкое, однако, содержание других кислот, также могущих образоваться из неконденсированных ароматических структур (1,4- и 1,3,5-БКК), достаточно велико.

В составе кислот, образовавшихся при окислении кендерлыкского сланца, БКК составляют 11,8% (0,7% на ОВ), что близко к выходу тех же кислот при окислении в сравнимых условиях диктионемового горючего сланца с сапропелитовым ОВ (16,0 и 0,94% соответственно [10]). Однако их

относительное распределение отличается от распределения кислот, свойственного диктионемовому сланцу, и занимает промежуточное положение между ним и распределением БКК, образовавшихся при окислении гумусового угля (витринитового концентрата) [11] (рис. 3). По всей вероятности, это сходство связано с наличием гумусового материала в изученном горючем сланце.

Резюмируя, можно утверждать, что жесткая окислительная деструкция сланца пласта «Калын-Кара», направленная на получение наибольшего выхода ароматических кислот, по составу которых можно судить о характере стойких к окислению ароматических структурных единиц в его ОВ, приводит к образованию бензолкарбоновых кислот, относительное распределение которых сходно с таковым для витринитового концентрата. Особо следует отметить, что при жестких условиях окисления часть алифатических моно- и дикарбоновых кислот сохраняется. Заслуживает внимания идентификация в продуктах окислительной деструкции алифатических трикарбоновых кислот, характерных для продуктов окисления лишь некоторых горючих сланцев. Наличие в ОВ кендерлыкских сланцев длинноцепочечных алифатических структур уже доказано методами термической деструкции [3]. Можно предполагать, что мягкая окислительная деструкция кендерлыкских сланцев даст больше информации о тех алифатических структурах в их ОВ, при окислении которых образуются алифатические трикарбоновые кислоты.

ЛИТЕРАТУРА

1. Побуль Л., Клесмент И., Кузник М. Исследование органического вещества кендерлыкских горючих сланцев. 1. Состав битумоидов и общая характеристика сланцев. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1982, 31, № 1, 25—32.

2. Салусте С., Клесмент И. Исследование органического вещества кендерлыкских горючих сланцев. 2. Состав смолы полукоксования. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1982, 31, № 2, 97—102.
3. Наппа Л., Клесмент И., Винк Н., Кайлас К. Исследование органического вещества кендерлыкских горючих сланцев. 3. Низкотемпературная деструкция в автоклаве. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1982, 31, № 3, 157—162.
4. Бондарь Е. Б., Осипов Г. А., Вески Р. Э., Сидорова С. М. Исследование продуктов азотнокислотной окислительной деструкции кендерлыкских горючих сланцев. — В кн.: III Всесоюзное совещание «Геохимия горючих сланцев». Тезисы докладов. Таллин, 1982, 35—37.
5. Семенов С. С., Фомина А. С., Вайнштейн Я. И. Кендерлыкские сланцы как источник искусственного жидкого топлива. — Тр. ВНИИПС, 1948, вып. 1, 14—32.
6. Белянин Л. Ф. Месторождения горючих сланцев Казахской ССР. — В кн.: Геология месторождений угля и горючих сланцев СССР, 11. Горючие сланцы. М., 1978, 419—455.
7. Гонцов А. А., Хрусталева Г. К., Гайдукова С. В. К сравнительной характеристике состава и качества горючих сланцев Кендерлыкского месторождения. — Хим. тверд. топлив., 1982, № 2, 3—7.
8. Проскуряков В. А., Емельянова Н. А., Новожилов Е. Н. Окисление кендерлыкского горючего сланца кислородом воздуха в водной и водно-щелочной среде. — В кн.: Работы в области химии и технологии топлива. М.—Л., 1964, 45—61.
9. Бондарь Е., Вески Р. Исследование продуктов ступенчатого азотнокислотного окисления керогена кукурита. 4. Алифатические трикарбоновые кислоты. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1982, 31, № 1, 1—9.
10. Вески Р., Филимонова Н., Бондарь Е., Лумисте Т., Фомина А. Исследование органического вещества диктионемового сланца окислением азотной кислотой. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1979, 28, № 1, 32—39.
11. Вески Р. Э., Бондарь Е. Б. Сравнительное изучение продуктов окисления твердых горючих ископаемых разной природы. — Хим. тверд. топлив., 1981, № 4, 47—56.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
18/XI 1982

Jevgenia BONDAR, R. VESKI

KENDERLOKI PÕLEVKIVI ORGAANILINE AINE

4. Kalõn-Kara põlevkivikihi oksüdeeriva destruktsiooni produktide kromatomassispektromeetriline uurimine

Artiklis on esitatud andmed Kenderlõki leiukoha Kalõn-Kara põlevkivikihi lämmastikhappelisel oksüdeerimisel tekkivate alifaatsete (mono-, di- ja trikarboksüül-) hapete ja benseenkarboksüülhapete koostise kohta.

Eugenia BONDAR, R. VESKI

INVESTIGATION OF THE ORGANIC MATTER OF KENDERLYK OIL SHALE

4. Gas chromatographic—mass spectrometric studies of the oxidative destruction products of oil shale of the Kalyn-Kara stratum

The oil shale of the Kalyn-Kara stratum was subjected to hard nitric acid oxidation in order to break the aliphatic structures and obtain as many benzene carboxylic acids as possible from the proposed aromatic units of oil shale that endures oxidation. The total yield of identified carboxylic acids was 6.0% of the organic matter of oil shale, whereas that of benzene carboxylic acids from benzoic to mellitic was only 0.7% (or 11.8% of the total acids identified). Methylbenzene tricarboxylic acid and some phenylacetic acids derivatives (di- and tricarboxyphenyl acetic acids) were also identified. Of the aliphatic acids, di- (C_4 — C_{17}) and monocarboxylic acids (C_{10} — C_{22}) with a certain content of tricarboxylic acids (C_{11} , C_{14} — C_{18}) could likewise be stated.