

С. Я. САЛУСТЕ, И. Р. КЛЕСМЕНТ

ИССЛЕДОВАНИЕ ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ
ВЕРХНЕТУТОНЧАНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

2. СОСТАВ СМОЛЫ ПОЛУКОКСОВАНИЯ

Горючие сланцы Верхнетутончанского месторождения, расположенного в Красноярском крае, отличаются высоким содержанием органического вещества (ОВ) и специфическим составом. Суммарные запасы этих сланцев, залегающих среди отложений верхней перми, и перекрывающих их гумусовых углей составляют, по предварительной оценке, 300—400 млн. т [1]. По данным петрографических и химических исследований, исходным материалом ОВ рассматриваемых горючих сланцев служили главным образом простейшие планктонные и высокоорганизованные донные водоросли, которые представляли растительный бентос [1]. Общая характеристика сланцев и состав их битумоида представлены в сообщении [2].

В настоящей работе изучен состав смолы, полученной методом низкотемпературной термической деструкции (полукоксования). Состав смолы полукоксования достаточно адекватно характеризует структуру исходного ОВ сланца — керогена, так как фрагменты исходного ОВ сохраняются в смоле, полученной при низкой температуре. Схема анализа, который проводился хроматографическими и спектральными методами, представлена в работе [3]. Географически Верхнетутончанское месторождение расположено в достаточной близости от р. Оленек, в бассейне которой находится месторождение богхедов мелового возраста. Оба топлива имеют водорослевое происхождение и содержат много ОВ. Поэтому интересно сравнить смолу верхнетутончанского сланца с изученными ранее смолами оленекского богхеда [4], а также кукурсита [5].

Смолу полукоксования получали в стандартных условиях (ГОСТ 3168-66) в лабораторной алюминиевой реторте. Фенолы выделяли из смолы обработкой 10 %-ным водным раствором гидроксида натрия. Методом препаративной тонкослойной хроматографии (ТСХ) смолу разделяли на пять групп соединений [6]: алифатические углеводороды — алканы и алкены, моноциклические и полициклические ароматические углеводороды, слабополярные и сильнополярные соединения. Пластика 24×24 см; толщина незакрепленного слоя силикагеля Л 40—100 мкм (Чехословакия) 2 мм, количество пробы 500 мг, элюент *n*-гексан. Индивидуальный состав групп соединений определяли газохроматографически на «Хром-41» в условиях программирования температуры, используя колонки с различными фазами.

Характеристика исходного дебитуминизированного сланца, %:

Характеристика и групповой состав смолы полукоксования горючих сланцев

Показатель	Верхнетунчанский сланец	Оленекский богхед (данные [4])	Кукерсит (данные [5])
Характеристика смолы			
Выход, %:			
На сухой сланец	25,7	76,0	25,4
На ОВ	31,6	78,5	65,8
Плотность d_{20}^{20}	0,913	0,873	0,949
Показатель преломления n_D^{20}	1,516	1,497	1,531
Молекулярная масса	312	290	270
Фракция, выкипающая до 400 °С, %	66	Не опр.	70
Элементный состав, %:			
С	84,8	83,7	84,4
Н	10,8	11,4	10,6
N	1,1	0,8	
O	2,1	4,1	5,0
S	1,2		
Атомное отношение Н/С	1,53	1,62	1,45
Групповой состав смолы, %			
Углеводороды:			
Алифатические:			
Алканы	34,5	13	9
Алкены	22,8	11	11
Ароматические:			
Моноциклические	4,1	11	5
Полициклические	11,8	21	18
Нейтральные гетероатомные соединения:			
Слабополярные (кетоны)	7,1	} 37	} 36
Сильнополярные	16,7		
Фенолы	3,0	3,5	21

W^a 1,8, A^d 20,4, $(CO_2)_M^d$ отсутствует, S_i^d 1,3; элементный состав ОВ: С 71,9, Н 8,3, N 1,9, S 1,2, O 16,7. Выход смолы полукоксования из верхнетунчанского горючего сланца составил 31,6% от ОВ, то есть оказался в два раза меньше, чем выход смолы из богхеда и кукерсита (табл. 1). Причина — низкое содержание водорода и высокое — гетероэлементов в его исходном ОВ. Кислород сланца при деструкции переходит в основном в пирогенную воду. Состав газа полукоксования, объемная доля, %: H_2 2,0, CH_4 47,0, C_2H_4 3,8, C_2H_6 17,1, C_3H_6 6,5, C_3H_8 4,8, *изо*- C_4H_{10} 0,4, C_4H_8 1,3, C_4H_{10} 2,1, *транс*- C_4H_8 0,4, *цис*- C_4H_8 0,2, CO 7,7, CO_2 6,7. Газ чрезвычайно богат углеводородами, содержит мало водорода и умеренное количество окисей углерода. Судя по составу газа, при полукоксовании процессы дегидрирования с образованием ароматических соединений и тиофенов не протекают, кислород в ОВ находится в основном в гидроксильных группах. Высокое содержание углеводородов типично для газов, образующихся из топлив сапропелитового происхождения.

Более чем наполовину смола состоит из алифатических углеводородов. При комнатной температуре она представляет собой подвижную жидкость, так как углеродная цепь алканов относительно коротка. Плотность больше, чем у смолы из оленекского богхеда, хотя в последнем алифатических углеводородов меньше. Это явление, предположительно, связано с низким содержанием в исследуемой смоле алкилбензолов и *n*-алкилкетонов. По элементному составу (табл. 2) исследуемая смола близка смолам как оленекского богхеда, так и кукерсита, но по физико-химическим показателям и групповому составу они существенно различаются.

Элементный состав групп соединений смолы полукоксования
верхнетунчанского горючего сланца, %

Группы соединений	C	H	N	O+S	Атомное отноше- ние H/C
Углеводороды					
Алифатические	85,4	14,1	—	0,5	1,97
Ароматические:					
Моноциклические	84,0	9,7	—	6,3	1,38
Полициклические	85,5	8,5	0,7	5,3	1,19
Нейтральные гетероатомные соединения:					
Слабополярные (кетоны)	79,2	9,4	1,6	9,8	1,41
Сильнополярные	81,5	8,7	2,3	7,5	1,27
Фенолы	75,8	7,2	0,6	16,4	1,13

В суммарной смоле самую высокую концентрацию имеют алканы C_8 и C_9 , так же, как в смолах кукурсита и многих других сланцев. На хроматограмме алифатических углеводородов (рис. 1) видны пики, соответствующие n -алканам и $n-1$ -алкенам. По мере удлинения углеводородной цепи концентрация n -углеводородов монотонно уменьшается. Отсутствуют $n-2$ -алкены, которых довольно много в смоле кукурсита. Алкенов относительно мало, что согласуется с низким выходом смолы и содержанием водорода в газе полукоксования. В следовых количествах отмечены также изопреновые углеводороды $C_{14}-C_{20}$,

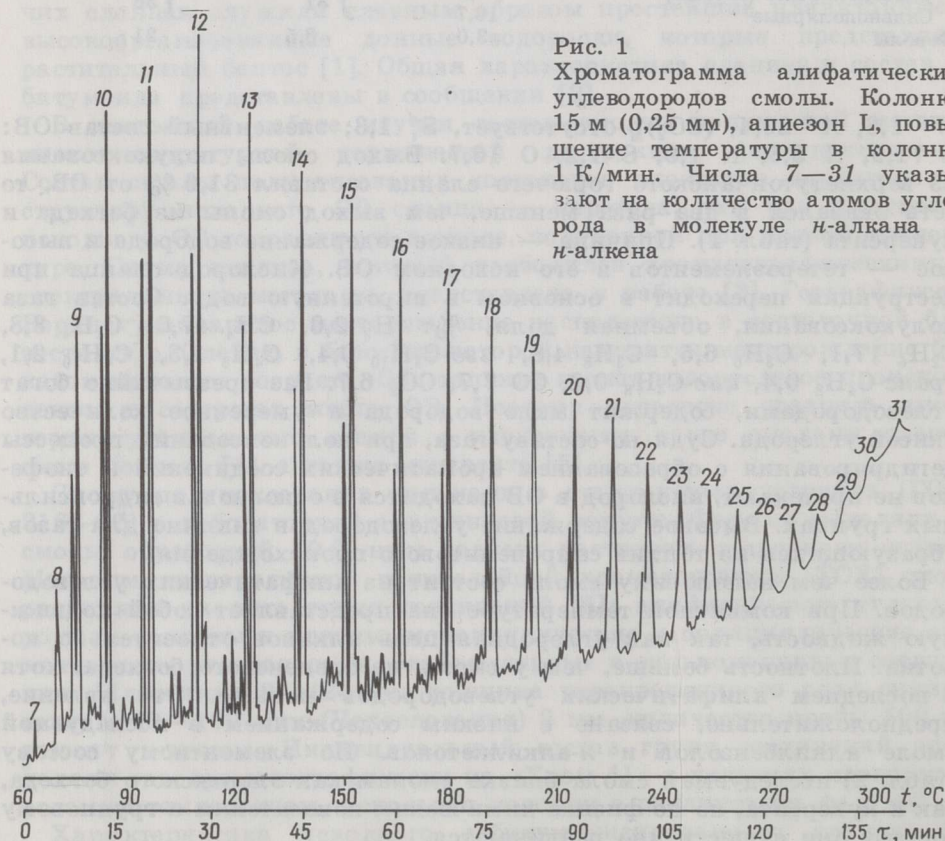


Рис. 1
Хроматограмма алифатических углеводородов смолы. Колонка 15 м (0,25 мм), апиезон L, повышение температуры в колонке 1 К/мин. Числа 7—31 указывают на количество атомов углерода в молекуле n -алкана и n -алкена

доля которых в битумоиде значительна. Нами установлено, что *n*-углеводородов много и в смолах полукоксования болгарских сланцев [7, 8], а также сланцев Болтышского месторождения УССР [9]. В образовании указанных сланцев участвовали и наземные растения. В верхнетутончанском сланце характерных для наземных растений длинных цепей C_{25} — C_{31} мало, не наблюдается и характерная для них «нечетность» (у алканов битумоида она наблюдается). Создается впечатление, что исходный для образования ОВ сланцев планктонный материал был глубоко переработан бактериями, и в ходе этого процесса произошло выравнивание цепей исходных жирных кислот по длине.

Ароматических углеводородов в смоле относительно мало. Среди алкилбензолов преобладают соединения, имеющие в боковых цепях до 19 атомов углерода. По хроматограмме группы полициклических ароматических углеводородов (рис. 2) идентифицировано пять главных соединений.

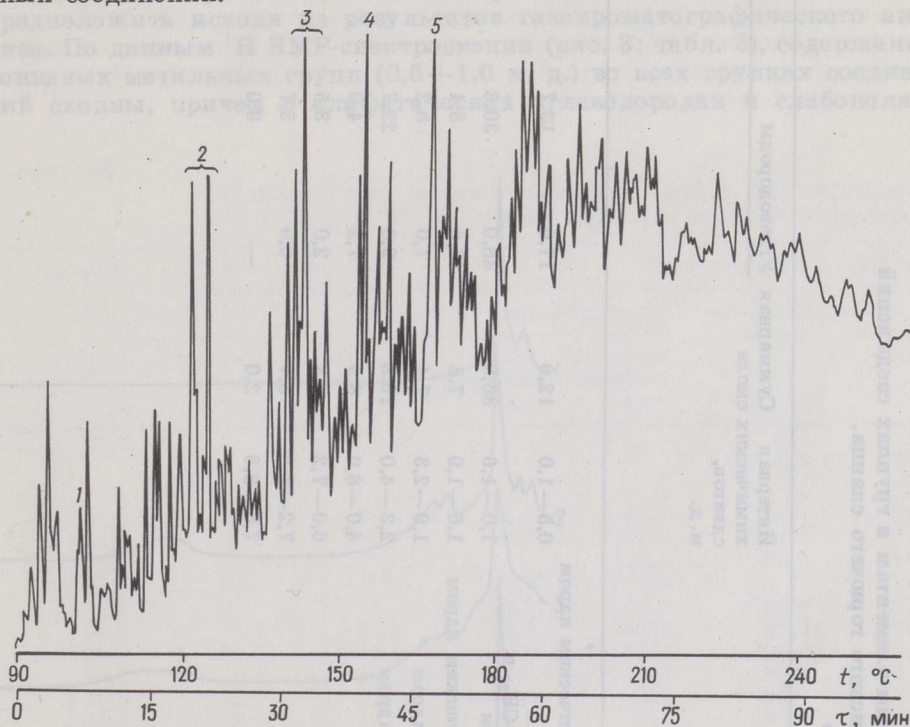


Рис. 2

Хроматограмма полициклических ароматических углеводородов смолы: 1 — нафталин, 2 — метилнафталин, 3 — диметилнафталины, 4 — аценафтен, 5 — флуорен. Условия хроматографирования приведены в подписи к рис. 1

Содержание гетероэлементов в смоле полукоксования верхнетутончанского горючего сланца небольшое, соответственно и гетероатомных соединений в ней меньше, чем в других сланцевых смолах (см. табл. 1). Поскольку средняя молекулярная масса смолы относительно высока — 312, можно предположить, что и гетероатомные соединения имеют бóльшую молекулярную массу, чем у углеводородов. В этой группе установлены *n*-алкилкетоны C_{10} — C_{26} , имеющие карбонильную группу в 2-положении в середине цепи, причем преобладает последний гомологический ряд. Доля *n*-алкилкетонов в верхнетутончанской смоле меньше, чем в других смолах, полученных при термической деструкции известных нам сапропелитов.

Распределение протонов по структурным элементам в группах соединений смолы по луковканию верхнетунчанского горючего сланца, определенное по ^1H ЯМР-спектрам, %

Положение протона	Интервал химических сдвигов, м. Д.	Суммарная Углеводороды химических смола	Нейтральные гетероатомные соединения				
			Слабо-полярные	Сильно-полярные			
γ в концевых CH_3 -группах рядом с ароматическим ядром и в алифатической цепи	0,5—1,0	12,0	17,0	13,7	16,2	18,0	12,9
β в CH_2 -группах алифатической цепи, β в CH_2 - и CH_3 -группах рядом с ароматическим ядром	1,0—1,6	36,0	48,0	30,8	29,6	39,0	30,4
β в нафтеновых группах рядом с ароматическим ядром	1,6—1,9	7,8	8,6	8,4	8,5	10,1	8,8
α в CH_3 -группах рядом с ароматическим ядром	1,9—2,3	7,4	7,0	8,2	7,9	7,3	9,3
α в CH_2 -группах рядом с ароматическим ядром	2,3—4,0	16,8	9,3	22,7	19,9	16,1	21,7
В алкеновых группах	4,0—6,0	8,9	7,2	4,0	5,8	2,4	2,3
В одноядерных соединениях	6,0—7,2	5,4	2,0	3,5	4,4	2,4	5,4
В двухъядерных соединениях	7,2—7,8	3,7	0,9	5,7	4,5	2,7	6,2
В трехъядерных соединениях	7,8—8,3	2,0	—	3,0	3,2	2,0	3,0

Смола содержит 3 % фенолов — это среднее содержание для смол по лужкованию большинства сапропелитов. Идентифицированы низкокипящие монофенолы: оксибензол, метил- и диметилфенолы. Нафтолы и двухатомные фенолы отсутствуют. Количественное соотношение отдельных фенолов такое же, как и в других сланцевых смолах.

^1H ЯМР- и ИК-спектры получали при помощи аппаратов «Tesla BS 478 M» и «Specord 75 IR». При количественной дешифровке ^1H ЯМР-спектров для характеристики распределения протонов по структурным элементам учитывали результаты работ [10, 11]. Для дешифровки ИК-спектров использовали внутренний стандарт: вычисляли «приведенные» значения оптических плотностей полос поглощения, то есть определяли отношение высоты каждой полосы к высоте полосы при 1460 см^{-1} [12]. Метод основан на том, что родственные вещества имеют при этой частоте близкие значения поглощения.

Судя по спектрам, состав смолы гораздо сложнее, чем можно было предположить исходя из результатов газохроматографического анализа. По данным ^1H ЯМР-спектроскопии (рис. 3; табл. 3), содержания концевых метильных групп (0,5—1,0 м. д.) во всех группах соединений сходны, причем в алифатических углеводородах и слабополяр-

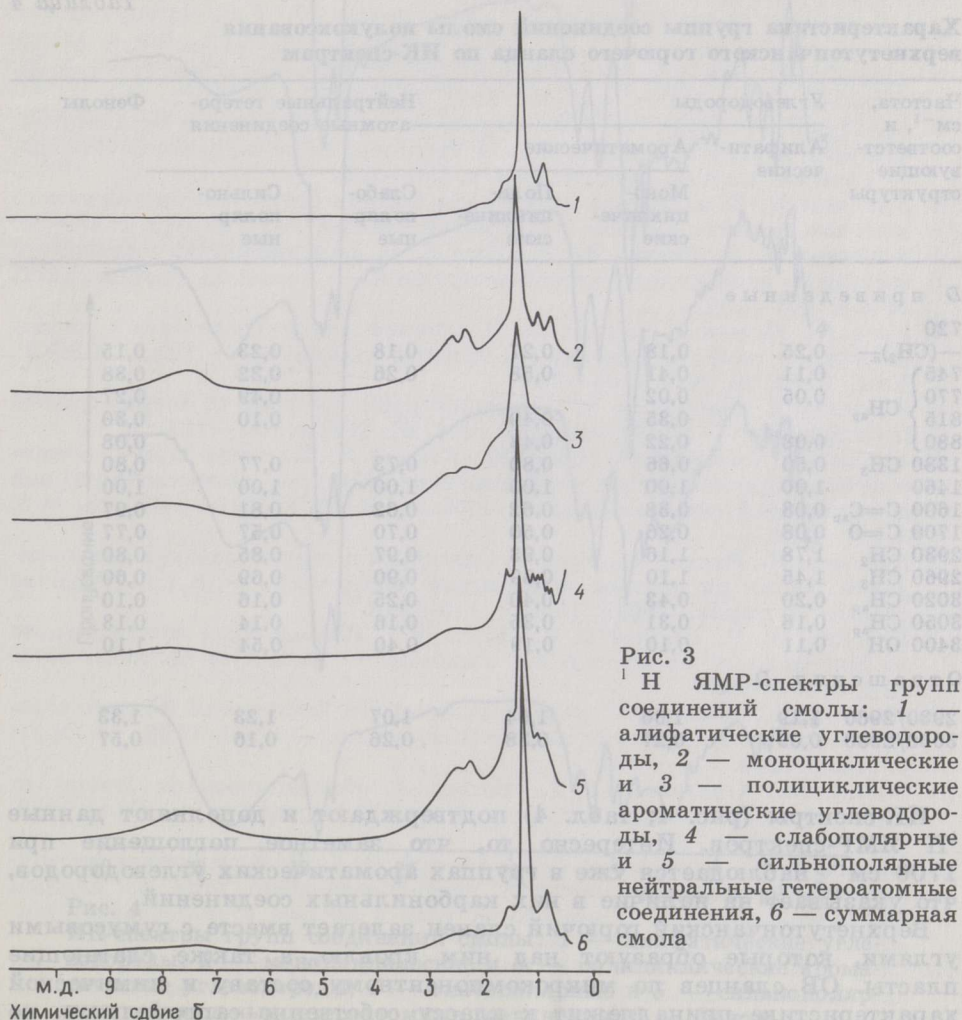


Рис. 3
 ^1H ЯМР-спектры групп соединений смолы: 1 — алифатические углеводороды, 2 — моноциклические и 3 — полициклические ароматические углеводороды, 4 — слабополярные и 5 — сильнополярные нейтральные гетероатомные соединения, 6 — суммарная смола

ных гетеросоединениях этих групп немного больше. Как и следовало ожидать, соединений с длинными углеродными цепями (1,0—1,6 м. д.) много среди алифатических углеводородов, равно как и среди малополярных соединений (присутствуют *n*-алкилкетоны). β -Метиленовых (1,6—1,9 м. д.) и α -метильных (1,9—2,3 м. д.) групп в ароматических структурах всех групп соединений приблизительно поровну, и в общей сложности на них приходится 7—10 % суммарного водорода. Метиленового водорода в ароматических углеводородах (2,3—4,0 м. д.) довольно много: в ароматических и гетеросоединениях на эту структуру приходится 17—22 % водорода, что свидетельствует о значительной доле нафтоароматических структур. Алкенового водорода (4,0—6,0 м. д.) в алифатических углеводородах меньше, чем по данным газохроматографического анализа. Вероятно, в этой группе присутствуют также нафтены и алканы с разветвленной структурой, которые при газохроматографическом анализе не разделились. Против ожиданий, группы моно- и полициклических углеводородов имеют сходные содержания ароматических циклов, равно как и других типов протонов. В полярных гетероатомных соединениях ароматического водорода в два раза больше, чем в слабополярных. Это основное различие названных групп.

Таблица 4

Характеристика группы соединений смолы полукоксования верхнетунчанского горячего сланца по ИК-спектрам

Частота, см ⁻¹ , и соответствующие структуры	Углеводороды		Нейтральные гетероатомные соединения		Фенолы	
	Алифатические	Ароматические		Слабополярные		Сильнополярные
		Моноциклические	Полициклические			
<i>D</i> приведенные						
720						
—(CH ₂) _n	0,25	0,18	0,27	0,18	0,23	0,15
745	0,11	0,41	0,58	0,26	0,32	0,38
770	CH _{ар}	0,05	0,02		0,49	0,27
815		0,35	0,49		0,10	0,30
880	0,08	0,22	0,43			0,08
1380 CH ₃	0,50	0,66	0,80	0,73	0,77	0,80
1460	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
1600 C=C _{ар}	0,08	0,38	0,62	0,62	0,81	0,97
1700 C=O	0,08	0,26	0,50	0,70	0,57	0,77
2930 CH ₂	1,78	1,16	0,93	0,97	0,85	0,80
2960 CH ₃	1,45	1,10	0,89	0,90	0,69	0,60
3020 CH _{ар}	0,20	0,43	0,40	0,25	0,16	0,10
3050 CH _{ар}	0,16	0,31	0,35	0,16	0,14	0,13
3400 OH	0,11	0,10	0,19	0,40	0,54	1,10
Отношения <i>D</i>						
2930/2960	1,19	1,06	1,04	1,07	1,23	1,33
3050/2930	0,09	0,27	0,38	0,26	0,16	0,57

ИК-спектры (рис. 4; табл. 4) подтверждают и дополняют данные ¹H ЯМР-спектров. Интересно то, что заметное поглощение при 1700 см⁻¹ наблюдается уже в группах ароматических углеводородов, что указывает на наличие в них карбонильных соединений.

Верхнетунчанский горючий сланец залегает вместе с гумусовыми углями, которые образуют над ним кровлю, а также слагающие пласты. ОВ сланцев по микрокомпонентному составу и химической характеристике принадлежит к классу собственно сапропелитов, но

имеет сложный талломоальгинито-гумо-сапро-сорбимикстинитовый состав [1]. ОВ сланца является относительно зрелым, так как достигло уже стадии, соответствующей газовой стадии преобразования углей.

Выход смолы полукоксования низкий — 32 % от ОВ. 25—35 %-ные выходы смолы характерны и для высокосернистых сланцев [13], в которых довольно много кислорода и азота. Но главные компоненты смол из высокосернистых сланцев — это разнообразные гетеросоединения, а в исследуемой смоле — алифатические углеводороды.

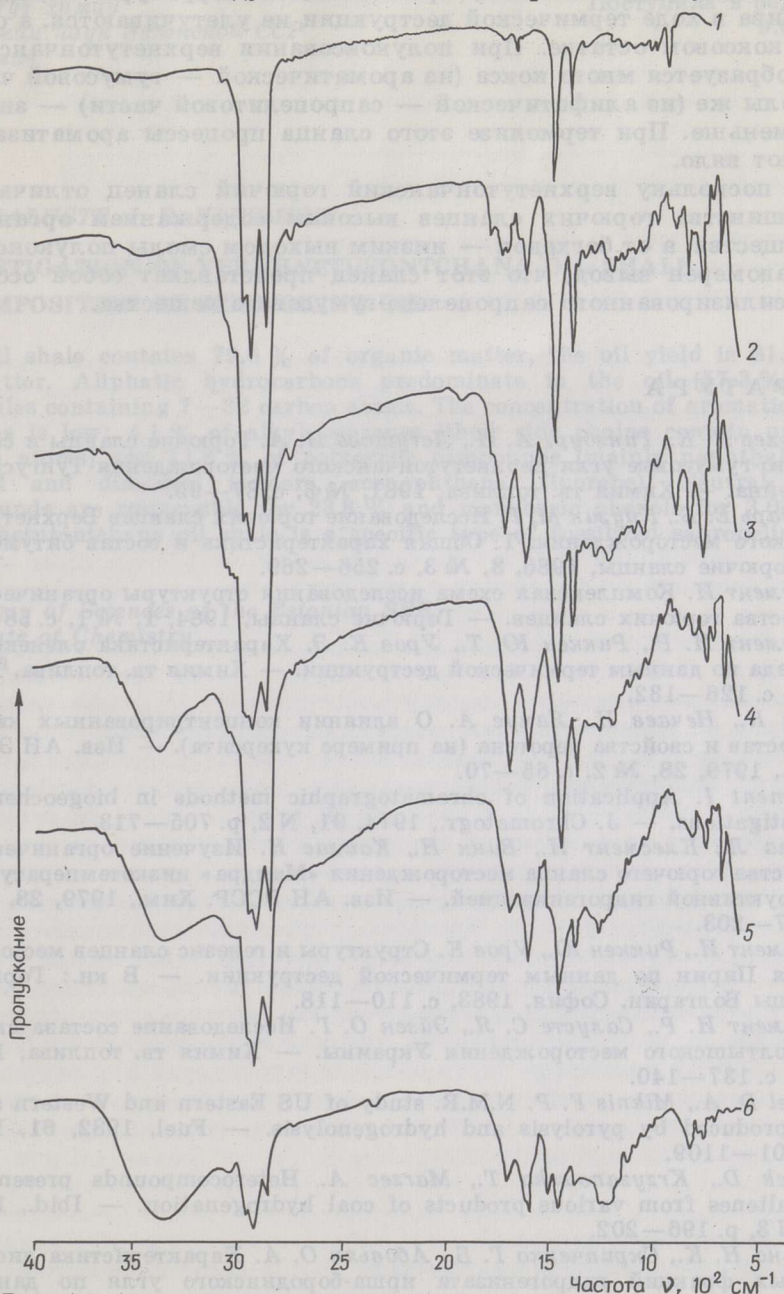


Рис. 4

ИК-спектры групп соединений смолы: 1 — алифатические углеводороды; 2 — моноциклические и 3 — полициклические ароматические углеводороды, 4 — слабополярные и 5 — сильнополярные нейтральные гетероатомные соединения, 6 — фенолы

На Новодмитровском месторождении УССР бурый уголь и горючий сланец залегают вместе [14]. Их генетическая связь выявляется в первую очередь в том, что газы полукоксования обоих топлив очень богаты двуокисью углерода и сероводородом. Верхнетунчанский сланец образует газ, который наполовину состоит из метана, углекислого газа же в нем всего 7,6 %. Судя по этим признакам, ОВ сланца имеет смешанное сапропелито-гумусовое происхождение [15]. По современным представлениям, ароматические структуры исходного ОВ топлива в ходе термической деструкции не улетучиваются, а остаются в коксовом остатке. При полукоксовании верхнетунчанского сланца образуется много кокса (из ароматической — гумусовой части ОВ), смолы же (из алифатической — сапропелитовой части) — значительно меньше. При термолизе этого сланца процессы ароматизации протекают вяло.

Итак, поскольку верхнетунчанский горючий сланец отличается от большинства горючих сланцев высоким содержанием органического вещества, а от богхедов — низким выходом смолы полукоксования, правомерен вывод, что этот сланец представляет собой особый тип фоссилизированного сапропелито-гумусового вещества.

ЛИТЕРАТУРА

1. Яковлев И. К., Гинзбург А. И., Летушова И. А. Горючие сланцы и сапропелито-гумусовые угли Верхнетунчанского месторождения Тунгусского бассейна. — Химия тв. топлива, 1981, № 3, с. 87—95.
2. Бондарь Е. Б., Куузык М. Г. Исследование горючих сланцев Верхнетунчанского месторождения. 1. Общая характеристика и состав битумоида. — Горючие сланцы, 1986, 3, № 3, с. 256—269.
3. Клесмент И. Комплексная схема исследования структуры органического вещества горючих сланцев. — Горючие сланцы, 1984, 1, № 1, с. 58—68.
4. Клесмент И. Р., Риккен Ю. Т., Уров К. Э. Характеристика оленекского богхеда по данным термической деструкции. — Химия тв. топлива, 1977, № 2, с. 126—132.
5. Уров К., Нечаев И., Янус А. О влиянии концентрированных кислот на состав и свойства керогена (на примере кукурсита). — Изв. АН ЭССР. Хим., 1979, 28, № 2, с. 65—70.
6. Klesment I. Application of chromatographic methods in biogeochemical investigations. — J. Chromatogr., 1974, 91, N 2, p. 705—713.
7. Наппа Л., Клесмент И., Винк Н., Кайлас К. Изучение органического вещества горючего сланца месторождения «Мандра» низкотемпературной деструктивной гидрогенизацией. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1979, 28, № 3, с. 197—203.
8. Клесмент И., Риккен Ю., Уров К. Структуры и генезис сланцев месторождения Пирин по данным термической деструкции. — В кн.: Горючие сланцы Болгарии. София, 1983, с. 110—118.
9. Клесмент И. Р., Салусти С. Я., Эйзен О. Г. Исследование состава смолы из Болышского месторождения Украины. — Химия тв. топлива, 1971, № 4, с. 137—140.
10. Netzel D. A., Miknis F. P. N.M.R. study of US Eastern and Western shale oils produced by pyrolysis and hydrogenolysis. — Fuel, 1982, 61, N 11, p. 1101—1109.
11. Bodzek D., Krzyzanowska T., Marzec A. Heterocompounds present in asphaltenes from various products of coal hydrogenation. — Ibid., 1979, 58, N 3, p. 196—202.
12. Ларина Н. К., Скрипченко Г. Б., Абовьян О. А. Характеристика дистиллятных фракций гидрогенизата ирша-бородинского угля по данным ИК-спектроскопии. — Переработка угля в жидкое и газообразное топливо: Сб. науч. тр. / ИГИ. М., 1982, с. 23—31.
13. Салусти С. Я., Клесмент И. Р. Анализ смолы лабораторного полукоксования горючего сланца Чаганского месторождения. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1981, 30, № 4, с. 240—257.

14. Уров К. Э., Листрем А. И. Сравнительная характеристика органического вещества горючего сланца и бурого угля Новодмитровского месторождения УССР. — Химия тв. топлива, 1980, № 1, с. 94—100.
15. Уров К. Состав газообразных продуктов термоллиза как диагностический признак генетического типа каустобиолита. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1980, 29, № 4, с. 246—250.

Представил А. Я. Аарна

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР
г. Таллин

Поступила в редакцию
9.01.1986

S. I. SALUSTE, I. R. KLESMENT

INVESTIGATION OF VERKHNETUTONTCHANA OIL SHALE

2. COMPOSITION OF SEMICOKING OIL

The oil shale contains 79.6 % of organic matter, the oil yield is 31.6 % on the latter. Aliphatic hydrocarbons predominate in the oil (57.3 %), their molecules containing 7—32 carbon atoms. The concentration of aromatic hydrocarbons is low: 4.1 % of alkyl benzenes (their side chains contain up to 19 carbon atoms) and 11.8 % of polycyclic compounds (mainly naphthalene, its methyl and dimethyl isomers, acenaphthene, fluorene). Neutral hetero-compounds are responsible for 23.8 % and monobasic phenols for 3.0 %. The Verkhnetutontchana oil shale is a specific type of fossilized sapropelic humic matter.

Academy of Sciences of the Estonian SSR,
Institute of Chemistry
Tallinn