

Л. Г. ТУРЕНКО, Ф. П. ТУРЕНКО

СТРУКТУРНО-ГРУППОВОЙ СОСТАВ КЕРОГЕНА КУКЕРСИТА

Известно, что кероген сланцев представляет собой высокомолекулярное гетероатомное полифункциональное вещество преимущественно алифатической природы с небольшим содержанием ароматических фрагментов. Однако относительно строения кукурсита мнения различны.

Исходя из данных химического анализа, П. Кюгерман предположил (приводится по [1]), что в керогене кукурсита присутствуют соединения типа ретена (1-метил, 7-изопропилфенантрен) и труксена. По мнению Х. Раудсеппа (приводится по [1]), основным звеном строения керогена является бензольное кольцо, замещенное через эфирные и карбонильные группы боковыми алифатическими радикалами. В схематической структурной модели, предложенной А. Аарна [2], присутствуют нафтеновые и ароматические циклы и неопределенные связи. Гипотетическая формула усредненной структурной единицы керогена И. Клесмента [3] содержит катаконденсированные нафтеновые и ароматические циклы, но не имеет кратных связей в боковых цепях.

Позднее В. А. Проскураков с соавторами установил [4], что в керогене на 100 атомов углерода в боковых алифатических цепях приходится около 7 двойных связей и в ароматических циклах содержится от 9 до 13 % углерода.

В данной работе методом системно-структурного анализа [5] рассчитано количество структурных и функциональных групп, приходящихся на 100 атомов углерода керогена. Характеристика исходного образца, %: С 77,6, Н 9,7, О 10,1, S 1,6, N 0,3, Cl 0,7, гидроксильных групп 4,34, карбонильных 2,93, простых эфирных 2,83; показатель преломления n_d^{20} 1,5970, плотность d_4^{26} 1050 кг/м³.

Анализировали концентрат керогена, полученный центрифугированием из раствора хлористого кальция сланца-кукурсита, предварительно обработанного соляной кислотой. Характеристика концентрата, %: W^a 0,8, A^d 9,65, $(CO_2)_M^d$ 0,94.

Расчет брутто-формулы концентрата

$$H = \frac{12 \% H}{\% C} C = 1,489 C,$$

$$O = \frac{3 \% O}{4 \% C} C = 0,097 C,$$

$$N = \frac{6 \% N}{7 \% C} C = 0,003 C,$$

$$S = \frac{3 \%S}{8 \%C} C = 0,007 C,$$

$$Cl = \frac{3 \%Cl}{35 \%C} C = 0,003 C,$$

то есть округленно $C_{100}H_{150}O_{10}S$.

Расчет структурно-группового состава

1. Содержание углерода в ароматических структурах $\%C_{ар}$. По данным [6], $\%C_{ар} = 13$.

2. Число кратных углерод-углеродных связей в боковых алифатических цепях на 100 атомов углерода $X_{2\text{б.ц.}}^{CC}$. По данным [4], $X_{2\text{б.ц.}}^{CC} = 7$.

3. Число эфирных C_{-O-} , гидроксильных $C_{ОН}$, тиоэфирных C_S и карбонильных групп C_{CO} . По данным [7, 8], $C_{-O-} = 2,7$, (≈ 3), $C_{ОН} = 4,2$ (≈ 4), $C_S = 1$; по данным [2], $C_{CO} = 2,8$ (≈ 3).

4. Число атомов углерода в ароматических структурах $C_{ар}$:

$$C_{ар} = \frac{\%C_{ар} C}{\%C} = 16,75 (\approx 18 \text{ — округление до четного числа}).$$

5. Число кратных углерод-углеродных связей в циклах $X_{2\text{кр.}}^{CC}$:

$$X_{2\text{кр.}}^{CC} = C_{ар} / 2 = 9.$$

6. Показатель ненасыщенности B :

$$B = C - H / 2 + 1 = 26.$$

7. Общее число циклов $K_{общ}$:

$$K_{общ} = B - X_{2\text{кр.}}^{CC} - X_{2\text{б.ц.}}^{CC} - C_{CO} = 7.$$

8. Число атомов углерода в узлах сочленения циклов C_x :

$$C_x = 2C - H - C_{ар} - 2X_{2\text{б.ц.}}^{CC} - 2C_{CO} = 12.$$

9. Число атомов углерода в алифатических структурах $C_{ал}$:

$$C_{ал} = 100 - C_{ар} - C_{CO} - 2X_{2\text{б.ц.}}^{CC} = 65.$$

10. Число ароматических циклов $K_{ар}$:

$$K_{ар} = 0,25(C_{ал} - 2) = 4.$$

11. Общее число кратных углерод-углеродных связей $X_{2\text{общ.}}^{CC}$:

$$X_{2\text{общ.}}^{CC} = X_{2\text{кр.}}^{CC} + X_{2\text{б.ц.}}^{CC} = 16.$$

12. Общее число одинарных углерод-углеродных связей $X_{1\text{общ.}}^{CC}$:

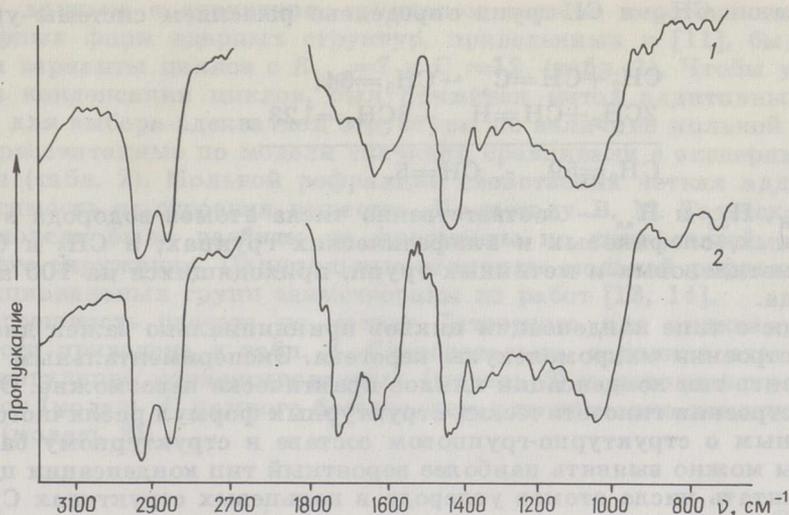
$$X_{1\text{общ.}}^{CC} = (4C - H - 4X_{2\text{общ.}}^{CC} - 2C_{CO} - 2C_{-O-} - C_{ОН} - 2C_S) / 2 = 84.$$

По ИК-спектрам исходного концентрата (спектр 1 — рисунок, 1) и концентрата, окисленного кислородом воздуха (спектр 2 — рисунок, 2), снятым на приборе УР-10 с использованием таблеток бромистого калия, рассчитано содержание в керогене CH_3 - и $CH_{ар}$ -групп. Объем таблетки $76,9 \text{ мм}^3$, толщина $0,68 \text{ мм}$, навеска исследуемого концентрата $2,2 \text{ мг}$ для спектра 1 и $2,0 \text{ мг}$ для спектра 2. Расчет проводили по формулам, предложенным в работе [9].

13. Содержание водорода в метильных группах $\%H_{CH_3}$:

$$\%H_{CH_3} = a_{1380} (4,64 \cdot 10^{-3}),$$

где a_{1380} — оптическая плотность полосы поглощения при 1380 см^{-1} .



Инфракрасные спектры исходного концентрата керогена (1) и концентрата керогена, окисленного кислородом воздуха (2)

14. Содержание водорода в ароматических структурах $\%H_{ар}$:

$$\%H_{ар} = b_{650-910} (1,14 \cdot 10^{-4}),$$

где $b_{650-910}$ — площадь полосы поглощения в области $650-910 \text{ см}^{-1}$.

Оптические плотности полос поглощения при 1380 см^{-1} следующие: для спектра 1 $D_1=0,08$, для спектра 2 $D_2=0,10$. Соответственно площади полос поглощения в области $650-910 \text{ см}^{-1}$ составляют: $S_1=62 \text{ мм}^2$, $S_2=49 \text{ мм}^2$. В результате получено: по спектру 1:

$$\%H_{CH_3} = 0,21,$$

$$CH_3 = 1,08 (\approx 1),$$

$$\%H_{ар} = 0,4,$$

$$CH_{ар} = 6,17 (\approx 6);$$

по спектру 2:

$$\%H_{CH_3} = 0,24,$$

$$CH_3 = 1,23 (\approx 1),$$

$$\%H_{ар} = 0,32,$$

$$CH_{ар} = 4,98 (\approx 5).$$

На ИК-спектрах исследуемых образцов керогена видны очень интенсивные полосы поглощения в области валентных колебаний CH_3 -, CH_2 - и CH -групп с максимумом при 2860 и 2940 см^{-1} . Однако характеристический для CH_3 -групп пик при 2960 см^{-1} отсутствует. В области деформационных колебаний CH_3 -групп на полосу поглощения при 1380 см^{-1} сильное наложение оказывает широкая полоса колебаний связи окиси кремния с максимумом при 1050 см^{-1} . Поэтому определенное число CH_3 -групп могло оказаться заниженным. По данным химического анализа [7], на 100 атомов углерода приходится две CH_3 -группы. Полоса при 1720 см^{-1} , характерная для карбонильных групп, в случае окисленного образца резко возрастает, а полосы поглощения кратных связей при 1625 и 1460 см^{-1} заметно уменьшаются, и появляется полоса поглощения при 1200 см^{-1} , характерная для циклических ангидридов или фенольных гидроксильных групп.

15. При данных $CH_3=1$ и $CH_{ар}=6$ найдено $H_{ал}$:

$$H_{ал} = H - H_{ар} - H_{ОН} - H_{ол} = 126,$$

содержание CH_2 - и CH -групп определено решением системы уравнений:

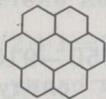
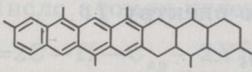
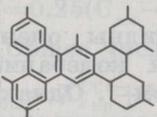
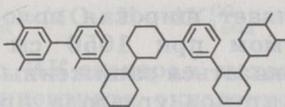
$$\begin{aligned} \text{CH}_2 + \text{CH} &= C_{\text{ал}} - \text{CH}_3 = 64, \\ 2\text{CH}_2 + \text{CH} &= H_{\text{ал}} - 3\text{CH}_3 = 123 \\ \hline \text{CH}_2 &= 59, \quad \text{CH} = 5, \end{aligned}$$

где $H_{\text{ОН}}$, $H_{\text{ол}}$ и $H_{\text{ал}}$ — соответственно числа атомов водорода в гидроксильных, олефиновых и алифатических группах; а CH_2 и CH — числа метиленовых и метинных групп, приходящихся на 100 атомов углерода.

Вопрос о типе конденсации циклов принципиально важен для изучения строения макромолекулы керогена. Экспериментальным путем установить тип конденсации циклов практически невозможно. Однако при построении гипотетических структурных формул различного вида по данным о структурно-групповом составе и структурному балансу системы можно выявить наиболее вероятный тип конденсации циклов и рассчитать число атомов углерода в кольцевых структурах C_k [10].

Таблица 1

Структурный баланс системы керогена кукурсита $C_{100}H_{150}O_{10}S$

Модель	Тип ядерных структур при $K_{\text{общ}}=7$, $C_x=12$, $X_{2\text{кр}}^{\text{CC}}=9$	C_k — CH_2 —	Условное распределение структурных групп в цепи
1		24 58	Нет баланса с данными структурно-группового состава керогена о содержании $\text{CH}_{\text{ар}}$ -, CH - и CH_2 -групп
2	$(-\text{OH}-)_4$ 	30 52 $C_{100}H_{157}O_{10}S$	$\begin{aligned} &-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_{11}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}- \\ &-(\text{CH}=\text{CH})_2-(\text{CH}_2)_9-\text{O}- \\ &-(\text{CH}_2)_{10}-\text{CH}=\text{CH}-\text{S}-(\text{CH}_2)_9- \\ &-\text{CH}=\text{CH}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-(\text{CH}=\text{CH})_2- \\ &-(\text{CH}_2)_{13}-\text{CH}_3 \end{aligned}$
3	$(-\text{OH}-)_4$ 	30 52	То же
4		42 40 $C_{100}H_{148}O_{10}S$	$\begin{aligned} &-\text{CH}=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{K}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}- \\ &=\text{CH}-\text{K}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{K}_4-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}- \\ &=\text{CH}-\text{K}_6-\text{O}-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}- \\ &-\text{K}_6-(\text{CH}_2)_7-\text{K}_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7- \\ &-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{K}_2- \\ &-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}-\text{K}_1-\text{S}-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_3 \end{aligned}$

По данным о структурно-групповом составе керогена из комбинаторных форм ядерных структур, приведенных в [11], были отобраны варианты циклов с $K_{\text{общ}}=7$ и $C_x=12$ (табл. 1). Чтобы уточнить типы конденсации циклов, был применен метод аддитивных функций: для выбора адекватной структуры по величине мольной рефракции рассчитанные по модели значения сравнивали с экспериментальными (табл. 2). Мольной рефракции свойственна четкая аддитивная зависимость от строения вещества. По методу В. М. Татевского [12], все модели были разбиты на фрагменты по типу связей с учетом первого окружения. Парциальные величины мольной рефракции для функциональных групп заимствованы из работ [13, 14].

Погрешность расчета по методу Татевского для индивидуальных веществ приведена в табл. 3. Следовательно, величина экзальтации для ангулярно конденсированных (модель 3) и неконденсированных циклов (модель 4) намного больше, чем для линейно конденсированных (модель 2).

Таблица 2

Полуэмпирический расчет (ПР) мольной рефракции (R) керогена кукерсита по статистическим моделям 2—4, представленным в табл. 1

Характер связи	Вклад $P_i \cdot 10^6$	Модель					
		2		3		4	
		n_i	$n_i \cdot p_i$	n_i	$n_i \cdot p_i$	n_i	$n_i \cdot p_i$
Типа графита (C_{33})	3,772	6	22,632	12	45,264	—	—
Типа бензола (C_{22})	4,364	6	26,184	12	52,368	—	100,37
Типа нафталина (C_{23})	10,305	24	247,320	12	123,660	23	164,88
Метильная (CH_3)	7,991	1	7,991	1	7,991	1	7,991
Метиленовая (CH_2)	4,643	52	241,436	52	241,436	42	195,006
Олефиновая ($C=C$)	4,700	7	32,900	7	32,900	7	32,900
Тиоэфирная ($-S-$)	7,970	1	1,970	1	7,970	1	7,970
Фенольная ($-OH$)	1,525	4	6,100	4	6,100	4	6,100
Эфирная ($-O-$)	1,643	1	1,643	1	1,643	1	1,643
Сложноэфирная ($-O-CO-$)	6,710	2	13,420	2	13,420	2	13,420
Кетонная ($-CO$)	2,211	1	2,211	1	2,211	1	2,211
$R_D^{\text{расч}} \cdot 10^6$, м ³ /моль	—	—	609,807	—	534,963	—	532,491
Экзальтация, $\Delta R \cdot 10^6$	—	—	109,438	—	34,594	—	32,122
ΔR , %	—	—	21,87	—	6,91	—	6,42

Примечание. n_i — число структурных фрагментов, p_i — парциальный вклад.

Таблица 3

Результаты погрешности метода ПР, определенные на индивидуальных веществах

Вещество	$R_D^{\text{расч}} \cdot 10^6$	$R_D^{\text{эсп}} \cdot 10^6$	ΔR	Погрешность метода, %
	м ³ /моль			
Бензол	26,184	26,179	+0,005	0,02
Этилбензол	35,752	35,760	-0,008	0,02
Изопропилбензол	40,480	40,420	+0,060	0,15
1-Метилнафталин	48,939	48,775	+0,164	0,34
Фенантрен	51,067	51,226	-0,159	0,31
1-Метилантрацен	69,326	69,401	-0,075	0,18
Циклогексадиен	26,828	26,749	+0,079	0,29
Инден	38,570	38,114	+0,456	1,18
Циклопентан	22,618	22,346	+0,272	1,20
Циклогексан	27,732	27,675	+0,057	0,26

Таблица 4

Структурно-групповой состав продуктов горючих ископаемых

Структурные элементы	КСК	ПМУ	ТССК	АГН	СФП
C _{ар}	18	28	36	42	94
C _х	12	58	26	38	40
C _{ал}	65	72	47	58	6
CH ₃	1	10	17	2	3
CH ₂	59	16	16	37	0
CH	5	46	14	19	3
CH _{ар}	6	8	5	15	48
C _н	12	52	20	18	3
C _п	53	20	27	40	3
C _{ОН}	4	2	3	0,3	0,1
C	1	0,4	0,7	2	0
C _{СО}	3,0	0,0	3,0	0,0	0,0
C—O—	3	0,0	0,0	0,0	0,0
K _{общ}	7	30	14	20	21
K _{ар}	4	6,5	8,5	10	20
X _{3кp} ^{CC}	9	14	18	21	47
X _{26-н} ^{CC}	7	0,0	7	0,0	0
X _{106н} ^{CC}	84	114	86	96	73
X _{206н} ^{CC}	16	14	25	21	47
K _н	3	23,5	5,5	10	1
C _к	30	80	58	60	97
A	0,180	0,280	0,367	0,420	0,940
Брутто-формула	C ₁₀₀ H ₁₅₀ O ₁₀ S	C ₁₀₀ H ₁₁₄ O ₂ NS _{0,4}	C ₁₀₀ H ₁₁₈ O ₆ N _{0,6} S _{0,7}	C ₁₀₀ H ₁₂₀ O _{0,3} NS ₂	C ₁₀₀ H ₆₆ O _{0,1}

Исходя из структурного баланса системы и сравнительного анализа по величине мольной рефракции можно предположить, что в макромолекуле керогена вероятнее всего присутствие ароматических и нафтеновых циклов в виде ангулярной катаконденсации и частично в неконденсированном состоянии. Модель макромолекулы с периконденсированными циклами не отвечает экспериментальным данным структурно-группового анализа керогена о содержании $\text{C}_{\text{H}_{\text{ар}}}$ -, C_{H} - и C_{H_2} -групп. Зато данные структурно-группового состава хорошо согласуются с моделями с катаконденсированными и неконденсированными циклами.

Остальные параметры структурно-группового состава керогена рассчитаны по формулам:

16. Число атомов углерода в нафтеновых циклах C_{H} :

$$\text{C}_{\text{H}} = \text{C}_{\text{к}} - \text{C}_{\text{ар}}.$$

17. Число атомов углерода в парафиновых цепочках $\text{C}_{\text{п}}$:

$$\text{C}_{\text{п}} = \text{C}_{\text{ал}} - \text{C}_{\text{H}}.$$

18. Число нафтеновых циклов K_{H} :

$$\text{K}_{\text{H}} = \text{K}_{\text{общ}} - \text{K}_{\text{ар}}.$$

19. Степень ароматичности A :

$$A = \text{C}_{\text{ар}} / \text{C}.$$

Результаты структурно-группового анализа керогена сланца-кукерсита (КСК) представлены в табл. 4, в которой для сравнения приводятся соответствующие данные для нефтяных и каменноугольных продуктов: пластической массы из углей Донбасса [5] (ПМУ), тяжелой смолы среднетемпературного коксования черемховских углей [15] (ТССК), асфальтенов из гудрона западно-сибирской нефти [17] (АГН), среднетемпературного каменноугольного пека [16] (СКП).

Видно, что кероген отличается от ПМУ меньшим содержанием углерода в ароматических и метиновых группах, нафтеновых циклах и узлах конденсации циклов, а также меньшим числом колец и большим содержанием C_{H_2} -групп. Вероятно, в структуре керогена значительна доля цепочек линейного типа, так как отношение $\text{C}_{\text{п}}/\text{C}_{\text{к}}$ для керогена составляет 1,76, а для ПМУ — 0,25. Сравнительно мало различимы структурно-групповые составы ТССК и АГН: отношение $\text{C}_{\text{п}}/\text{C}_{\text{к}}$ соответственно 0,46 и 0,66. Однако СКП является ароматическим продуктом ($A=0,940$, $\text{C}_{\text{п}}/\text{C}_{\text{к}}=0,03$) и существенно отличается степенью ароматичности от ПМУ ($A=0,280$). Следовательно, органическая масса кукерсита в отличие от ПМУ имеет менее развитую циклическую структуру с низкой степенью ароматичности и значительным числом кратных связей в боковых алифатических цепях. Кроме того, наблюдаются существенные различия и в содержании кислородных функциональных групп — гидроксильных, карбонильных, эфирных. Такие же отличия структурно-группового состава характерны и для АГН.

1. Фомина А. С., Побуль Л. Я., Дегтярева З. А. Природа керогена прибалтийского сланца-кукерсита и его химические сырьевые качества. — Таллин, 1965.
2. Аарна А. Проблемы слаسخимии в Эстонской ССР. — Таллин, 1965.
3. Клесмент И. Р. Хроматография кислородных соединений : Автореф. дисс. ... докт. хим. наук. — Таллин, 1970.
4. Чешко И. Д., Кутцев Р. Х., Яковлев В. И. и др. О количестве алифатических двойных углерод-углеродных связей в керогене прибалтийского сланца-кукерсита // Химия тв. топлива. 1980. № 5. С. 119—123.
5. Туренко Ф. П. Влияние условий брикетирования углей на химический состав продуктов термодеструкции // Там же. 1984. № 4. С. 93—98.
6. Яковлев В. И., Проскураков В. А. Области применения малозольного флотоконцентрата сланца // Структура, свойства и применение мало-зольного концентрата горючих сланцев. Л., 1977. С. 18—27.
7. Уров К. Э., Литвиновская В. И., Столер Э. И. Определение количества С-метильных групп в органическом веществе горючих сланцев // Тр. / Таллин. политехн. и-т; Сер. А; № 270. — Таллин, 1969. С. 137—142.
8. Аарна А. Я., Уров К. Э. Исследование гидроксильных групп керогена сланца кукерсита // Там же; № 230. — Таллин, 1965. С. 33—41.
9. Туренко Ф. П., Шевченко И. Д., Баранский А. Д. Статистические методы исследования строения угольного вещества. Определение химического состава отечественных электродных пеков спектрально-статистическим методом // Химия тв. топлива. 1979. № 1. С. 119—125.
10. Туренко Ф. П., Уров К. Э., Туренко Л. Г. Опыт конституционного анализа керогена кукерсита // Всесоюзное совещание «Геохимия горючих сланцев» : Тез. докл. — Таллин, 1978. С. 92—93.
11. Туренко Ф. П. Алгоритмы статистического конституционного анализа каменноугольных продуктов / Алтайский политехн. ин-т. — Барнаул, 1977. — 42 с. — Деп. в ВНИИТЭХИМ, № 2241/78.
12. Татевский В. М. Химическое строение углеводородов и закономерности в их физико-химических свойствах. — М., 1953.
13. Иоффе Б. В. Рефрактометрические методы химии. — Л., 1974.
14. Бацанов С. С. Структурная рефрактометрия. — М., 1976.
15. Туренко Ф. П. Направление переработки каменноугольной смолы и фусов полукоксования // Химия тв. топлива. 1975. № 2. С. 92—97.
16. Туренко Ф. П., Бочкарева Н. Н. О моделировании химического состава и структурных превращений в электродных пеках // Там же. 1984. № 5. С. 126—131.
17. Туренко Ф. П., Бочкарева Н. Н., Сысолетина Е. Л. и др. Алгоритм системно-информационного контроля качества углеродистых материалов / Алтайский политехн. ин-т. — Барнаул, 1980. — 21 с. — Деп. в ВНИИТЭХИМ, № 686ХП-Д80.

Представил К. Э. Уров

Поступила в редакцию

Алтайский политехнический институт
им. И. И. Ползунова
г. Барнаул

25.06.1986

STRUCTURAL GROUP COMPOSITION OF KUKERSITE KEROGEN

Results of system structural analysis of kukersite kerogen are discussed. Data on the structural group composition of kukersite kerogen as well as of oil and coal products (plastics from the Donbass coal, heavy medium-temperature coke tar from the Cheremkhovo coal, asphaltenes from the West Siberian oil tar, medium-temperature coal tar pitch) are presented. The differences between kerogens of the above-mentioned products in CH_2 -group content (carbonyl and ester) as well as in the number of aromatic and naphthenic cycles have been established.

The method of semiempirical calculation of the kerogen molar refraction was used to elucidate the type of condensation of cycles.

It is suggested that most likely in the kerogen macromolecules aromatic and naphthenic cycles in the form of angular catacondensation and partly in a noncondensed state are present.

I. I. Polzunov Altai Polytechnical Institute
Barnaul