

УДК 552.578.3+665.6.033.28+547.7

СОСТАВ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ГЕТЕРОАТОМНЫХ КОМПОНЕНТОВ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ГОРЮЧЕГО СЛАНЦА

© 2020 г. Е. Ю. Коваленко^{1, *}, А. В. Петров¹, И. С. Король²,
Т. А. Сагаченко¹, Р. С. Мин¹, Ю. Ф. Патраков³

¹Институт химии нефти СО РАН, Томск, 634055 Россия

²Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН, Томский филиал, Томск, 634055 Россия

³Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН, Институт угля, Кемерово, 650065 Россия

*E-mail: kovalenko@ipc.tsc.ru

Поступила в редакцию 14.10.2019 г.

После доработки 07.05.2020 г.

Принята к публикации 12.05.2020 г.

Методом селективной химической деструкции изучен состав серосвязанных соединений асфальто-смолистых веществ битумоида образца горючего сланца Дмитриевского месторождения (Кузбасс). Показано, что в структуре асфальтенов и смол присутствуют фрагменты, представленные алканами, фенилалканами, фенантренами, флуорантенами, пиренами и метиловыми эфирами алифатических кислот, которые связаны между собой или с поликонденсированным ядром их молекул через алкилсульфидные мостики. Отличительной особенностью молекул асфальтенов является наличие в их составе S-связанных фенил- и нафтенозамещенных ароматических углеводородов (УВ) и ароматических кислородсодержащих соединений.

Ключевые слова: горючие сланцы, органическое вещество, смолы, асфальтены, S-связанные соединения, состав серосвязанных соединений

DOI: 10.31857/S0028242120050147

Среди известных видов твердого топлива горючие сланцы (ГС) занимают особое место, поскольку представляют собой сложный органоминеральный комплекс [1], содержащий условно от 20 до 50% органического вещества (ОВ) преимущественно сапропелевой природы. По запасам ГС Россия занимает одно из первых мест в мире и имеет опыт в области технологии их переработки и применения. Несмотря на значительные для переработки потенциальные запасы и благоприятные условия добычи, месторождения ГС страны в настоящее время не разрабатываются и не находят промышленного использования. Одним из сдерживающих факторов является недостаток информации о составе ОВ. В литературе последних лет основное внимание уделяется химическим и геохимическим характеристикам резервуаров исходных пород с акцентом на состав органических соединений масел [2, 3]. В то же время, для определения энергетического и химического потенциала образцов ГС необходим комплекс исследований, включающий изучение химической природы всей гаммы компонентов, составляющих исходную органическую массу сланцевого материала.

Данная работа является продолжением исследований ОВ образца ГС Дмитриевского месторождения, расположенного на территории Кемеровской области, общие геологические запасы которого оцениваются от 0.3 до 3.0 млрд т при мощности пласта от 20 до 50 м [4, 5]. Ранее [5] нами получены данные об индивидуальном составе насыщенных, ароматических и гетероорганических соединений (ГОС) его масляных компонентов. В настоящем сообщении приведены результаты изучения состава смолисто-асфальтеновых компонентов ОВ. Для характеристики строения их молекул использован метод мягкой селективной химической деструкции, позволяющий, в частности, получать данные о составе фрагментов, содержащих алифатические C–C-, C–S- и C–O-связи [6].

Известно, что эфиры- и серосвязанные соединения присутствуют в составе смол и асфальтенов нефтей и природных битумов [7, 8]. Такой тип связи между структурными фрагментами может быть характерен и для смолисто-асфальтеновых компонентов органического вещества ГС. Согласно литературным данным [9–11], в структуре керогенов присутствуют циклические и ациклические сульфидные фрагменты, которые связывают

Таблица 1. Характеристика образца горючего сланца Дмитриевского месторождения Кузбасса

Технический анализ*, %			Элементный состав, % на daf				
W^a	A^d	V^{daf}	C	H	S	N	O
1.2	72.9	81.0	77.5	10.0	0.2	1.0	11.3

* W^a – влага аналитическая, A^d – зольность на сухое состояние топлива, V^{daf} – выход летучих веществ на сухое беззольное состояние топлива.

УВ и сераорганические соединения друг с другом и/или с ядром макромолекул. В настоящее время одним из основных методов, доказывающим наличие органически связанной серы, является процесс неселективного разрушения макромолекулярной матрицы керогена – пиролиз [11]. Однако, протекающая при этом радикально-цепная деструкция осложняет однозначную диагностику структур, являющихся основой для образования фрагментов керогена. Избежать этого возможно с помощью методов, направленных на селективную химическую деструкцию макромолекул керогена, в частности, избирательно и в мягких условиях разрушающих связи углерод–сера в сульфидах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Характеристика используемого в работе образца ГС приведена в табл. 1 [4].

Растворимое ОВ (битумоид) ГС экстрагировали этанол-хлороформной смесью по методике [12].

Битумоид деасфальтенизировали 40-кратным избытком петролейного эфира, мальтены хроматографически разделяли на силикагеле АСК на масла и смолы.

Деструкцию С–S-связи в молекулах смол и асфальтенов осуществляли с помощью бориды никеля [7]. Навеску асфальтенов или смол (0.20 г), хлорид никеля (3 г), тетрагидрофуран (50 мл) и метиловый спирт (50 мл) перемешивали в токе аргона на ледяной бане в течение 10 мин. В полученную смесь небольшими порциями в течение 16 ч при кипячении ($T_{кип} \sim 60^\circ\text{C}$) добавляли тетрагидроборид натрия (3 г). После охлаждения реакционную смесь разделяли центрифугированием. Органический слой отделяли. Остаток экстрагировали смесью хлороформ: *n*-гексан (2 : 1) до исчезновения окраски растворителя. Экстракт и органический слой объединяли, отмывали насыщенным водным раствором хлорида натрия, сушили над безводным сульфатом натрия, растворитель отгоняли на роторном испарителе. В условиях проведения реакции, сера, находящаяся в алифатических или насыщенных циклических фрагментах молекул смолисто-асфальтеновых веществ, удаляется в виде сероводорода, который

связывается, образуя сульфид никеля. Жидкий продукт деструкции сульфидных связей разделяли на силикагеле АСК (100/160) на фракции относительно неполярных и полярных соединений, используя для десорбции, соответственно, смеси *n*-гексана и бензола (7 : 3) и этанола и хлороформа (1 : 1).

Для характеристики неполярных и полярных фракций продуктов десульфуризации асфальтенов и смол использовали ИК-спектроскопию и хромато-масс-спектрометрию (ГХ–МС). Условия проведения анализов с указанием приборной базы приведены в [5].

Идентификацию соединений проводили путем реконструкции структур по молекулярному и характеристическим фрагментным ионам, а также компьютерным поиском в библиотеке NIST 02.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследуемый образец ГС Дмитриевского месторождения содержит 6.3 мас. % растворимого ОВ с содержанием серы 0.64 мас. %. На долю смол и асфальтенов в составе битумоида приходится соответственно 39.6 и 31.9 мас. %. Высокое значение величины отношения суммарного содержания смол и асфальтенов к сере (112) может свидетельствовать о слабой связи накопления смолисто-асфальтеновых компонентов битумоида с процессами осернения [13].

Анализ результатов селективной химической деструкции смол и асфальтенов показал, что основную массу продуктов десульфуризации в обоих случаях составляют полярные компоненты. При этом относительное содержание полярных соединений в продуктах деструкции молекул смол несколько выше (68%), чем в продуктах деструкции молекул асфальтенов (62%).

ИК-спектры фракций неполярных и полярных соединений, полученных из продуктов десульфуризации смолисто-асфальтеновых компонентов, в целом, достаточно близки. Для них характерно наличие полос поглощения ароматических структур, различающихся степенью нафтенового и алкильного замещения ароматического ядра (3030, 1610, 868–746 cm^{-1}), алифатических фрагментов (2921, 2851, 1460, 1375, 720 cm^{-1}) и фрагментов, содержащих функциональные группы O–H, N–H, C=O, S=O (3470–3430, 1730–1700, 1170, 1026 cm^{-1}). ИК-спектры фракций полярных соединений отличаются повышенной интенсивностью полос поглощения ароматических и гетероароматических фрагментов.

По данным ГХ–МС анализа фракций неполярных соединений продуктов деструкции алкилсульфидных связей в молекулах асфальтенов и смол ОВ исследуемого образца ГС в “серосвя-

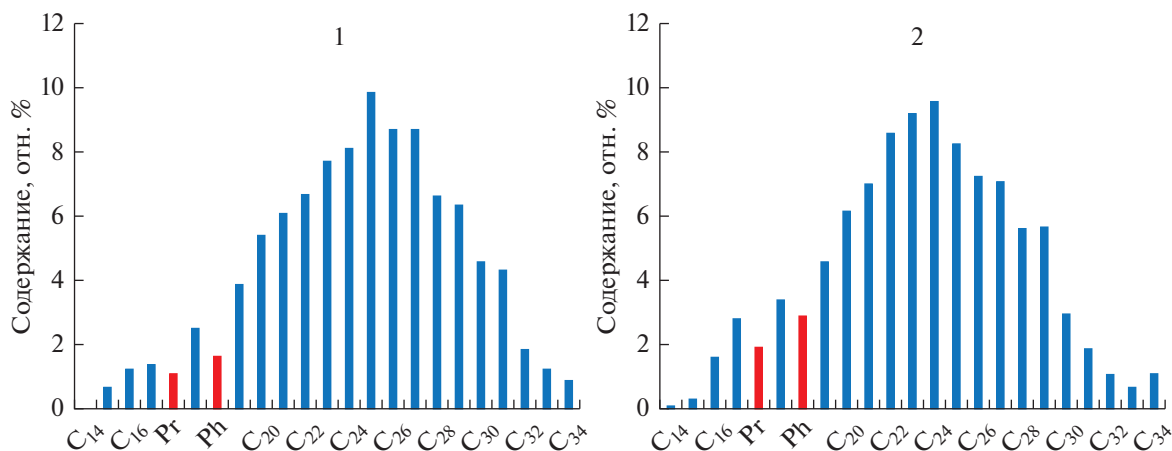


Рис. 1. Молекулярно-массовое распределение *n*-алканов в неполярных фракциях продуктов разрушения алкилсульфидных связей в молекулах асфальтенов (1) и смол (2) битумоида образца Дмитриевского ГС.

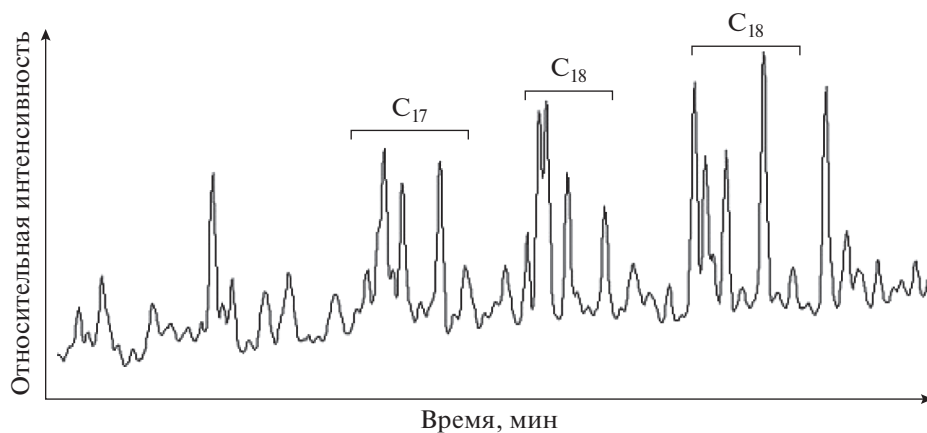


Рис. 2. Масс-хроматограмма по m/z 91 (фенилалканы) неполярной фракции продуктов разрушения алкилсульфидных связей в молекулах асфальтенов битумоида образца Дмитриевского ГС.

занном” виде находятся ациклические и ароматические углеводороды и ГОС.

Среди насыщенных УВ были идентифицированы алканы нормального и разветвленного строения. Серосвязанные *n*-алканы в молекулах смол и асфальтенов характеризуются сходным молекулярно-массовым распределением (ММР) (рис. 1). В случае асфальтенов они представлены гомологическим рядом состава C_{15} – C_{34} с максимумом на C_{25} , в случае смол – гомологическим рядом состава C_{14} – C_{34} с максимумом на C_{24} . Алканы разветвленного строения в продуктах десульфуризации обоих образцов представлены пристаном и фитаном. Структурное сходство идентифицированных ациклических УВ может свидетельствовать о едином биологическом предшественнике асфальтенов и смол Дмитриевского ГС.

Серосвязанные ароматические углеводороды (АУ) в структуре и асфальтенов и смол представ-

лены моно-, три- и тетрациклическими соединениями (табл. 2). В составе АУ идентифицированы фенилалканы C_{17} , C_{18} , C_{19} с максимальным содержанием гомологов C_{18} , фенантрен и его C_1 – C_3 -алкилпроизводные, флуорантен и пирен и их C_1 -гомологи. В качестве примера на рис. 2–4 приведено распределение идентифицированных АУ в неполярной фракции продуктов разрушения алкилсульфидных связей в молекулах асфальтенов исследуемого битумоида.

Особенностью строения молекул асфальтенов является наличие более широкого спектра АУ, связанных через алкилсульфидные мостики. Так среди серосвязанных АУ в их молекулах дополнительно установлено присутствие ретена, трифенилена, хризена, бензоантрацена, нафтацена, бензофенантрена, перилена, бензо[а]пирена и их C_1 -гомологов, фенил- и нафтензамещенных АУ. Фенилпроизводные АУ представлены диметилзамещенными

Таблица 2. Состав ароматических углеводородов в маслах битумоида и в продуктах деструкции алкилсульфидных связей в молекулах смол и асфальтенов битумоида образца Дмитриевского ГС

Общая формула, m/z	Соединение	Состав ароматических углеводородов		
		в продуктах деструкции S–C-связи в молекулах		в маслах [5]
		смол	асфальтенов	
Моноциклические АУ				
C_nH_{2n-6} 91	Алкилбензолы	Не опр.	Не опр.	$C_{14}-C_{24}$
	Фенилалканы	$C_{17}-C_{19}$	$C_{17}-C_{19}$	Не опр.
C_nH_{2n-6} 105	Алкилтолуолы	Не опр.	Не опр.	$C_{14}-C_{20}$
Бициклические АУ				
C_nH_{2n-12} 128 + 14n	Нафталины	Не опр.	Не опр.	C_0-C_4
C_nH_{2n-14} 154 + 14n	Дифенилы	Не опр.	Не опр.	C_0-C_4
Трициклические АУ				
C_nH_{2n-18} 178 + 14n	Фенантрены	C_0-C_3	C_0-C_3 , в том числе ретен	C_0-C_4
C_nH_{2n-20} 204 + 14n	Фенилнафталины	Не опр.	C_2	C_0-C_2
C_nH_{2n-16} 166 + 14	Флуорены	Не опр.	Не опр.	C_0-C_1
Тетрациклические АУ				
C_nH_{2n-22} 202 + 14	Флуорантены	C_0-C_1	C_0-C_1	Не опр.
	Пирены	C_0-C_1	C_0-C_1	C_0-C_1
C_nH_{2n-22} 216	Бензофлуорены	Не опр.	C_0	C_0
C_nH_{2n-22} 230 + 14	Дигидробензоантрацены	Не опр.	C_0	C_0-C_1
	Дигидронафтацены	Не опр.	C_0	C_0-C_1
	Дигидрохризены	Не опр.	C_0	C_0-C_1
C_nH_{2n-24} 228 + 14n	Хризены	Не опр.	C_0-C_1	C_0-C_2
	Трифенилены	Не опр.	C_0-C_1	C_0-C_2
	Бензоантрацены	Не опр.	C_0-C_1	C_0-C_1
	Нафтацены	Не опр.	C_0-C_1	C_0-C_1
	Бензофенантрены	Не опр.	C_0-C_1	C_0-C_1
C_nH_{2n-26} 254 + 14n	Фенилфенантрены	Не опр.	Не опр.	C_0-C_2

Таблица 2. Окончание

Общая формула, m/z	Соединение	Состав ароматических углеводородов		
		в продуктах деструкции S–C-связи в молекулах		в маслах [5]
		смола	асфальтенов	
Пентациклические АУ				
C_nH_{2n-28} 252 + 14	Бензо[а]пирены	Не опр.	C_0-C_1	C_0-C_1
	Перилены	Не опр.	C_0-C_1	C_0-C_1
C_nH_{2n-28} 266	Дибензофлуорен	Не опр.	Не опр.	C_0
Гексациклические АУ				
C_nH_{2n-32} 276	Дибензохризен	Не опр.	Не опр.	C_0
	Бензоперилен	Не опр.	Не опр.	C_0
	Бензотрифенилен	Не опр.	Не опр.	C_0
	Бензхризен	Не опр.	Не опр.	C_0

фенилнафталинами, нафтеноароматические УВ – бензофлуоренами, дигидробензоантраценом, дигидронафтаценом и дигидрохризеном.

Обращает на себя внимание сходство в распределении S-связанных тетра- и пентациклических АУ в молекулах асфальтенов исследуемого битумоида и одноименных структур в его маслах (табл. 2). Основываясь на полученных результатах, можно высказать предположение, что идентифицированные в составе масел полициклические АУ являются продуктом деструкции алкилсульфидных связей, находящихся на периферии молекул асфаль-

теновых фрагментов керогена. Согласно [14, 15], периферийные алифатические C–S связи легче других должны разрываться в условиях позднего протокатагенеза или начала раннего катагенеза.

В составе ГОС неполярных фракций продуктов десульфуризации молекул асфальтенов и смол идентифицированы метиловые эфиры алифатических кислот состава $C_{14}-C_{25}$ с максимальным содержанием гомологов C_{17} и C_{19} (рис. 5). Доминирование метиловых эфиров пальмитиновой и стеариновой кислот указывает на значительный вклад жиров морских или озерных организмов

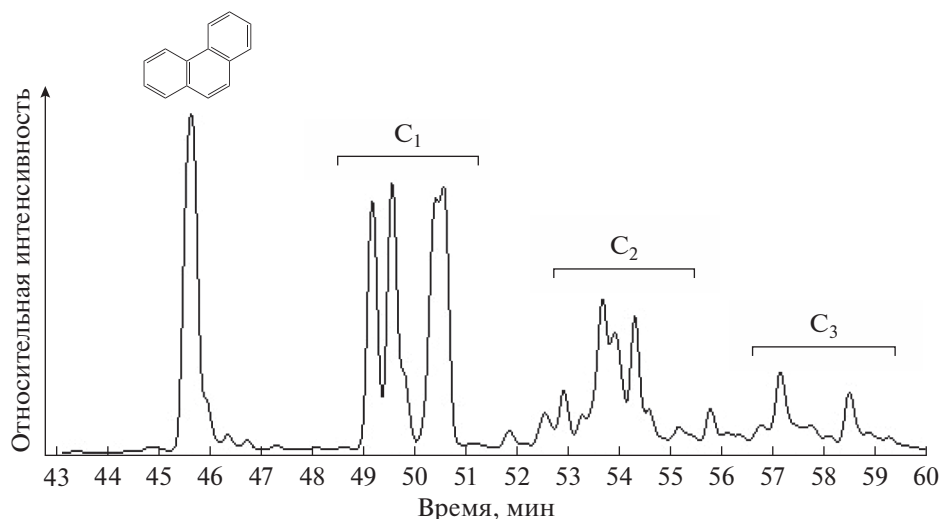


Рис. 3. Масс-хроматограмма по m/z 178, 192, 206, 220 (фенантрены) неполярной фракции продуктов разрушения алкилсульфидных связей в молекулах асфальтенов битумоида образца Дмитриевского ГС.

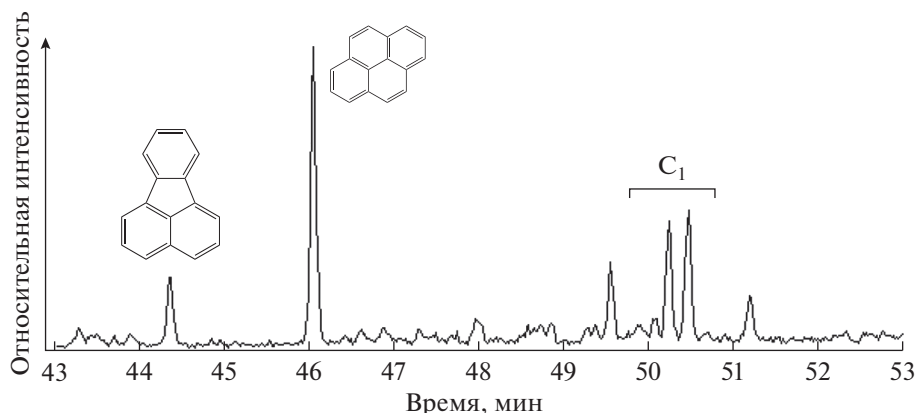


Рис. 4. Масс-хроматограмма по m/z 202, 216 (тетрациклические АУ) неполярной фракции продуктов разрушения алкилсульфидных связей в молекулах асфальтенов битумоида образца Дмитриевского ГС.

(планктон или водоросли) в формировании ОВ Дмитриевского ГС [16, 17].

Среди серосвязанных ГОС в молекулах асфальтенов дополнительно установлено присутствие бензо[*b*]нафто[1,2-*d*]-, бензо[*b*]нафто[2,1-*d*]-, бензо[*b*]нафто[2,3-*d*]фуранов и их метилпроизводных (рис. 6) и фенилдибензофурана. Эти представители ароматических кислородсодержащих соединений, как и дибензофураны, дианафтофураны, флуорен-9-оны, бензофлуорен-9-оны, гидроксипроизводные фенантрена, фенантридина и флуоренона, бензобисбензофуран и 4-метил-1-нафталальдегид были ранее обнаружены в составе масляных компонентов ОВ Дмитриевского ГС [5]. Наличие установленных кислородсодержащих соединений отмечено также в составе растворимого ОВ куонамских ГС [18, 19]. Принимая во внимание результаты работы [20], в которой установлена отрицательная корреляция содержания кислородных соединений в нефтях с величиной отношения Pg/Ph , можно предположить, что ароматические кислородсодержащие структуры ОВ ГС унаследованы от исходных биопродуктов, а не привнесены извне в результате

окисления биомассы на стадиях седименто- и диagenеза.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, на основе проведенного исследования, впервые получены данные о составе высокомолекулярных гетероорганических соединений органического вещества образца горючего сланца Дмитриевского месторождения. Установлено, что в их структуре присутствуют фрагменты, связанные между собой или с ядром их молекул через сульфидные мостики. Серосвязанные соединения в молекулах и асфальтенов, и смол представлены алканами, фенилалканами, фенантренами, флуорантенами, пиренами и алифатическими кислотами. Кроме единых с молекулами смол структурных фрагментов, в молекулах асфальтенов через серу связаны ретен, трифенилен, хризен, бензоантрацена, нафтацена, бензофенантрена, перилен, бензо[*a*]пирен и их метилпроизводные, диметилфенилнафталины, бензофлуорены, дигидробензоантрацен, дигидронафтацен и дигидрохризен, бензо[*b*]нафто[1,2-*d*]-, бензо[*b*]нафто[2,3-*d*]-, бензо[*b*]нафто[2,1-*d*]фураны и их метилпроизводные и фенилдибензофуран.

Выявленные различия в составе и характере распределения полициклических АУ и ГОС в продуктах десульфуризации смол и асфальтенов могут быть связаны с особенностями структурной организации их молекул, которая в определенной степени зависит от местонахождения функциональных групп и/или двойных связей в молекулах биогенных предшественников.

Полученная информация о соединениях, связанных через сульфидные мостики в составе смолисто-асфальтеновых компонентов битумоида Дмитриевского ГС расширяет представления о строении ГОС исходной органической массы сланцевого материала [2, 3, 5, 10, 11, 14, 18, 19, 21–23], и имеет важное значение для выбора направлений

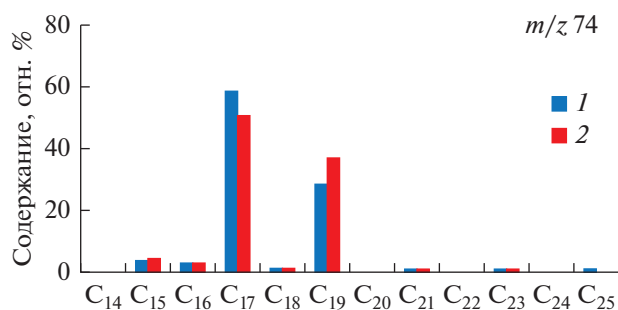


Рис. 5. Молекулярно-массовое распределение метиловых эфиров алифатических кислот в неполярных фракциях продуктов разрушения алкилсульфидных связей в молекулах асфальтенов (1) и смол (2) битумоида образца Дмитриевского ГС

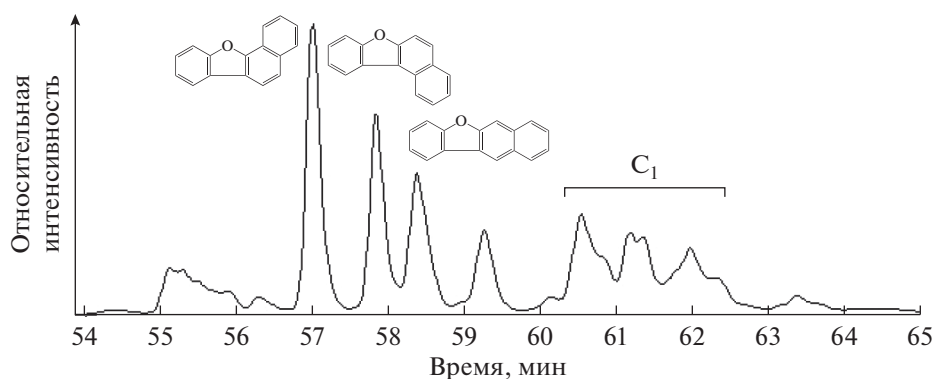


Рис. 6. Масс-хроматограмма по m/z 218, 232 (бензофлуорантены) неполярной фракции продуктов разрушения алкилсульфидных связей в молекулах асфальтенов битумоида образца Дмитриевского ГС

рационального использования ГС и предопределяет необходимость опережающего учета возможных экологических последствий.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН (проект V.46.2.2), финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Коваленко Елена Юрьевна, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9224-1482>

Петров Андрей Викторович, аспирант, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9880-5020>

Король Ирина Степановна, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8022-9678>

Сагаченко Татьяна Анатольевна, д.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1221-8456>

Мин Раиса Сергеевна, д.х.н., профессор, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1019-3622>

Патраков Юрий Федорович, д.х.н., профессор, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8087-7563>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Demirbas A. // *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*. 2016. V. 38. № 18. P. 2698.
- Бушнев Д.А., Бурдельная Н.С., Лыжов С.В., Бурцев И.Н. // *Известия Коми научного центра УрО РАН*. 2016. Т. 26. № 26. С. 53.
- Парфенова Т.М. // *Георесурсы*. 2017. Т. 19. № 1. С. 45.
- Семенова С.А., Патраков Ю.Ф. // *Химия твердого топлива*. 2009. № 5. С. 3.
- Коваленко Е.Ю., Король И.С., Сагаченко Т.А., Мин Р.С. // *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*. 2017. Т. 328. № 12. С. 94.
- Snowdon L.R., Volkman J.K., Zhang Z., Tao G., Liu P. // *Organic Geochemistry*. 2016. V. 91. № 1. P. 3.
- Peng P., Morales-Izquierdo A., Hogg A., Strausz O.P. // *Energy Fuels*. 1997. V. 11. № 5. P. 1171.
- Cheshkova T.V., Sergun V.P., Kovalenko E.Yu., Gerasimova N.N., Sagachenko T.A., Min R.S. // *Energy Fuels*. 2019. V. 33. № 9. P. 7971.
- Kohnen M.E.L., Sinninghe Damsté J.S., Kock-van Dalen A.C., Jan W.D.L. // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1991. V. 55. № 5. P. 1375.
- Бушнев Д.А., Бурдельная Н.С. // *Геохимия*. 2008. № 10. С. 1037.
- Бушнев Д.А., Бурдельная Н.С. // *Геология и геофизика*. 2009. Т. 50. № 7. С. 822.
- Li M.W., Yao H.X., Stasiuk L.D., Fowler M.G., Larter S.R. // *Organic Geochemistry*. 1997. V. 26. № 11–12. P. 731.
- Каюкова Г.П., Романов Г.В., Лукьянова Р.Г., Шарипова Н.С. *Органическая геохимия осадочной толщи и фундамента территории Татарстана*. М.: ГЕОС, 2009. 487 с.
- Бушнев Д.А., Бурдельная Н.С., Шанина С.Н., Макарова Е.С. // *Нефтехимия*. 2004. Т. 44. № 6. С. 449.
- Савельев В.В., Камьянов В.Ф., Головкин А.К. // *Геология и геофизика*. 2015. Т. 56. № 7. С. 1347.
- Рокосова Н.Н., Рокосов Ю.В. // *Химия твердого топлива*. 2012. № 4. С. 15.
- Серебряникова О.В., Русских И.В., Гулая Е.В., Стрельникова Е.Б., Кадычагов П.Б. // *Известия Томского политехнического университета*. 2013. Т. 322. № 1. С. 130.
- Каширцев В.А., Коваленко Е.Ю., Мин Р.С., Сагаченко Т.А. // *Химия твердого топлива*. 2009. № 4. С. 3.
- Мин Р.С., Сагаченко Т.А., Каширцев В.А., Чалая О.Н., Кучкина А.Ю. // *Нефтехимия*. 2009. Т. 49. № 6. С. 469.
- Стрельникова Е.Б., Гончаров И.В., Серебряникова О.В. // *Нефтехимия*. 2012. Т. 52. № 4. С. 310.
- Коваленко Е.Ю., Мельников Я.Ю., Мин Р.С., Сагаченко Т.А., Патраков Ю.Ф. // *Химия твердого топлива*. 2017. № 4. С. 32.
- Рокосова Н.Н., Рокосова В.Ю., Рокосов Ю.В. // *Химия и технология топлив и масел*. 2016. № 4. С. 31.
- Федяева О.Н., Антипенко В.Р., Востриков А.А. // *Сверхкритические флюиды: Теория и практика*. 2017. Т. 12. № 1. С. 80.