

УДК 547.7+552.578

Состав серо- и азоторганических соединений горючего сланца Якутии

В. А. КАШИРЦЕВ¹, Е. Ю. КОВАЛЕНКО², Р. С. МИН², Т. А. САГАЧЕНКО²

¹Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А. А. Трофимука Сибирского отделения РАН, проспект Академика Коптюга, 3, Новосибирск 630090 (Россия)

E-mail: KashircevVA@ipgg.nsc.ru

²Институт химии нефти Сибирского отделения РАН, проспект Академический, 4, Томск 634021 (Россия)

E-mail: azot@ipc.tsc.ru

(Поступила 25.03.10; после доработки 13.05.10)

Аннотация

Изучен состав сернистых и азотистых соединений битумоида, выделенного из пород кембрийской горючсланцевой формации. Показано, что в составе сернистых соединений присутствуют бензо-, дибензо-, нафтобензотиофены и сульфоксиды дибензотиофена. Азотистые соединения представлены слабыми основаниями и нейтральными компонентами. В составе слабых оснований преобладают алкилгомологи дибензохинолонов, дибензотиахинолонов, дибензохинолинкарбоновых кислот. Максимум в распределении нейтральных азотсодержащих компонентов приходится на алкилпроизводные бензокарбазола, бензотиофенокарбазола и мононафтенпроизводные карбазолокарбоновых кислот.

Ключевые слова: горючие сланцы, битумоид, сернистые соединения, азотистые соединения, состав, структура

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время нефть и природный газ рассматриваются в качестве основных источников сырья для энергетической и химической промышленности. Вместе с тем в целях устойчивого развития страны сырьевая база должна использовать различные взаимозаменяемые виды органического сырья. С этой точки зрения большое практическое значение имеют горючие сланцы, при переработке которых могут быть получены жидкие топлива и ценные продукты народно-хозяйственного значения [1].

В России разведанные запасы сланцев исчисляются десятками миллиардов тонн, значительная часть которых сосредоточена в отложениях Куонамского комплекса Восточной Сибири [1, 2]. Результаты исследования углеводородного состава куонамских сланцев [3, 4] свидетельствуют о возможности их использования в качестве потенциального источни-

ка топливно-энергетических ресурсов. Однако для широкого использования и переработки горючих сланцев Восточной Сибири необходима информация о химической природе их гетероатомных компонентов, в частности серо- и азоторганических соединений, присутствие которых осложняет процессы каталитической переработки сланцевых масел [5, 6], ухудшает качество и стабильность топливных материалов, негативно влияет на окружающую среду [1]. Одновременно на основе этих гетероатомных соединений можно получать продукты, широко используемые в медицине, ветеринарии, различных отраслях промышленности и сельского хозяйства (ихтиол и его гомологи, тиофен и его производные) [7].

В данной работе охарактеризованы сернистые и азотистые компоненты органического вещества куонамского сланца из отложений кембрийского возраста (Якутия).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Органическое вещество выделяли из сланца по методике, описанной в работе [8]. Породу измельчали механическим путем до размера частиц 0.2–0.5 мм, взвешивали, помещали в гильзы из фильтровальной бумаги и экстрагировали 7.0 % (по объему) раствором этанола в хлороформе при помощи системы Tecator Soxhtec НТ в течение 2 ч. Доэкстракцию проводили, помещая гильзы в колбу с тем же растворителем. Растворы объединяли, растворитель испаряли, остаток доводили до постоянной массы под вакуумом.

Для получения информации о сероорганических соединениях битумоид деасфальтенизировали избытком петролейного эфира. Из мальтеновой части хроматографическим разделением на силикагеле марки АСК выделяли масляную фракцию, которую затем исследовали методом хромато-масс-спектрометрии (ХМС).

Концентрирование азотистых соединений (АС) осуществляли методом экстракции [9] и гель-хроматографии [10]. В качестве экстрагента использовали раствор серной кислоты в уксусной кислоте при массовом соотношении минеральной кислоты, органической кислоты и воды, равном 25 : 60 : 15 соответственно. Применение указанного экстрагента позволяет количественно извлекать из органических смесей низкомолекулярные азотистые компоненты основного и слабоосновного характера [9]. Неэкстрагируемые АС битумоида подвергали гель-хроматографическому разделению на шитом полистирольном геле марки СДВ-п · 10³. Элюирование осуществляли бензолом со скоростью 1 см³/мин. Отбирали фракции объемом 5 см³.

ИК-спектры регистрировали на FTIR-спектрометре Nicolet 5700 в области 4000–400 см⁻¹.

Масс-спектры получали с использованием прибора МХ-1320 с прямым вводом образца в ионный источник при энергии электронов 70 эВ. Оптимальную температуру испарения образца (скорость нагрева 7 °С/мин) определяли по величине силы полного ионного тока, при максимальном значении которого регистрировали масс-спектры [11]. Для расчета структурно-группового состава образцов использовали соотношение интенсивности пиков молекулярных и псевдомолекулярных ионов в моноизотопных масс-спектрах [12].

Хромато-масс-спектрометрическое исследование выполняли на приборе Shimadzu QP 5050А. Для масляной фракции битумоида ГЖХ-анализ осуществлялся в режиме программированного подъема температуры от 35 до 310 °С со скоростью 2 °С/мин, затем в течение 70 мин – при конечной температуре; для концентрата низкомолекулярных АС – в режиме программированного подъема температуры от 80 до 290 °С со скоростью 2 °С/мин и далее в течение 25 мин при конечной температуре. В обоих случаях разделение проводили на кварцевой капиллярной колонке DB-5-MS+D6 длиной 30 м и внутренним диаметром 0.25 мм, с диметилполисилоксановой фазой толщиной 0.25 мкм. Газ-носитель – гелий.

Идентификацию сернистых и азотистых соединений, входящих в состав анализируемых образцов, осуществляли по времени удерживания и путем сопоставления полученных масс-фрагментограмм со спектрограммами, заимствованными из базы данных библиотек Nist 157 и Wiley 229 и опубликованными в научной литературе. Количественную оценку проводили по площадям пиков. Относительную распространенность каждого типа соединений рассчитывали как отношение его суммарной интенсивности к сумме площадей всех исследуемых соединений.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Как следует из данных ХМС-анализа масляной фракции, серосодержащие компоненты исследуемого битумоида представлены широким набором соединений бензо-, дибензо- и нафтобензотиофенового рядов (табл. 1).

Большую часть идентифицированных соединений (81.3 отн. %) составляют дибензотиофены (ДБТ). В их составе установлен первый член ряда, алкил- и нафтензамещенные структуры. Преобладают алкилдибензотиофены (68.1 отн. %), среди которых присутствуют производные от С₁ до С₅ с максимальным содержанием гомологов С₁ и С₂ (см. табл. 1). Для С₁-ДБТ установлены 1-, 2-, 3- и 4-метилдибензотиофены (МДБТ).

В составе нафтенпроизводных ДБТ идентифицированы 8,9,10,11-тетрагидронафто[1,2-b]-или 8,9,10,11-тетрагидронафто[2,1-b]-

ТАБЛИЦА 1

Результаты анализа тиофеновых соединений масляной фракции хлороформного битумоида куонамского сланца

<i>m/z</i>	Соединение	Эмпирическая формула	Содержание*, отн. %
176		<i>Бензотиофены (БТ)</i>	
	C ₃ -БТ	C ₁₁ H ₁₂ S	0.4
		<i>Дибензотиофены (ДБТ)</i>	
184	C ₀ -ДБТ	C ₁₂ H ₈ S	11.9
198	C ₁ -ДБТ	C ₁₃ H ₁₀ S	25.8
212	C ₂ -ДБТ	C ₁₄ H ₁₂ S	23.1
226	C ₃ -ДБТ	C ₁₅ H ₁₄ S	13.5
240	C ₄ -ДБТ	C ₁₆ H ₁₆ S	4.3
254	C ₅ -ДБТ	C ₁₇ H ₁₈ S	1.4
<i>Итого</i>			80.0
		<i>Тетрагидронафтбензотиофены (ТГНБТ)</i>	
238	8,9,10,11-ТГНБТ	C ₁₆ H ₁₄ S	0.5
252	C ₁ -ТГНБТ	C ₁₇ H ₁₈ S	0.8
<i>Итого</i>			1.3
		<i>Нафтбензотиофены (НБТ)</i>	
234	C ₀ -НБТ	C ₁₆ H ₁₀ S	4.7
248	C ₁ -НБТ	C ₁₇ H ₁₂ S	7.5
262	C ₂ -НБТ	C ₁₈ H ₁₄ S	3.7
276	C ₃ -НБТ	C ₁₉ H ₁₆ S	2.2
290	C ₄ -НБТ	C ₂₀ H ₁₈ S	0.2
<i>Итого</i>			18.3

*Сумма концентраций тиофеновых соединений принята за 100 %.

и 7,8,9,10-тетрагидронафто[2,3-*b*]бензотиофены, C₁- и C₂-нафтено-ДБТ.

Доля нафтбензотиофенов (НБТ) составляет 18.3 отн. %. В их ряду определен первый член ряда и его алкилгомологи от C₁ до C₄. Преобладают метил-НБТ (см. табл. 1). Голоядерный НБТ может иметь структуру нафто-[1,2-*b*]-, нафто-[2,1-*b*]- и нафто-[2,3-*b*]бензотиофена.

Среди бензотиофенов (БТ) установлены только C₃-БТ, содержание которых незначительно (0.4 отн. %).

Как следует из данных табл. 2, с экстрагируемыми соединениями связано лишь 18.6 отн. % азота исследуемого битумоида. По совокупности данных элементного [13] и функционального [14] анализа АС экстракта практически полностью представлены слабыми основаниями, в структуру которых помимо атома азота может входить атом серы или карбоксильная группа. В ИК-спектре таких оснований проявляются полосы поглощения, соответствующие карбонильной группе

ТАБЛИЦА 2

Характеристика азотистых соединений (АС) битумоида куонамского сланца

Продукт	Выход, мас. %	Массовая доля в образце, %					
		S _{общ}	N _{общ}	N _{осн}	N _{сл/осн}	N _{нейтр}	COOH ⁻
Битумоид	0.37	1.06	0.59	Отс.	0.17	0.42	3.00
Концентрат АС	2.62	2.67	4.20	Отс.	4.10	Отс.	4.00
Остаток после экстракции	88.80	Не опр.	0.48	Отс.	0.07	0.41	Не опр.

Примечание. Не опр. – не определялось; Отс. – отсутствует.

ТАБЛИЦА 3

Структурно-групповой состав слабоосновных азотистых соединений битумоида куонамского сланца

Тип соединения	Z	Молекулярная масса первого члена ряда	Содержание относительно суммы идентифицированных соединений, %
$C_nH_{2n-z}NO$			
Хинолоны	15	225	1.2
Бензохинолоны	17	195	1.7
	19	235	9.8
	21	275	5.2
<i>Итого</i>			16.7
Дибензохинолоны	23	245	12.4
	25	285	8.8
	27	325	5.1
<i>Итого</i>			26.3
Трибензохинолоны	29	295	4.3
Лактамы	17	237	0.2
	19	277	0.1
<i>Итого</i>			0.3
Всего			48.8
$C_nH_{2n-z}NO_2$ (кислоты)			
Хинолинкарбоновые кислоты	15	213	1.3
	17	253	0.5
<i>Итого</i>			1.8
Бензохинолинкарбоновые кислоты	19	223	0.7
	21	263	6.3
	23	303	4.6
<i>Итого</i>			11.6
Дибензохинолинкарбоновые кислоты	25	273	8.9
	27	313	5.1
	29	353	3.4
<i>Итого</i>			17.4
Всего			30.8
$C_nH_{2n-z}NS$			
Тиахинолоны	15	241	0.8
Бензотиахинолоны	17	211	1.3
	19	251	0.5
	21	291	5.8
<i>Итого</i>			7.6
Дибензотиахинолоны	23	261	6.4
	25	301	5.5
<i>Итого</i>			11.9
Всего			20.3

амидов ($1700-1600\text{ см}^{-1}$) и азотсодержащих кислот (1710 см^{-1}), а также колебаниям связи $C=S$ (1120 см^{-1}) в соединениях тиахинолонового ряда.

Основная часть азота исследуемого битумоида (72.2 отн. %) входит в состав неэкстрагируемых АС, которые, по данным элементного анализа и потенциметрического титро-

вания, представляют собой слабоосновные и нейтральные вещества (см. табл. 2). При этом последние доминируют. В процессе гель-хроматографического разделения компоненты смеси распределяются по 17 фракциям. Согласно данным [10], в первые четыре фракции входят соединения, молекулярная масса которых превышает предел фракционирования используемого сорбента. В связи с этим данные фракции не исследовали. Анализ ИК-спектров последующих фракций показал, что по набору характеристических полос ИК-спектры фракций № 5–11 и № 12–17 практически не различаются, поэтому они были объединены с получением продуктов А и Б соответственно. Особенность ИК-спектра фракции А заключается в высокой интенсивности полос поглощения, характерных для слабых оснований. В ИК-спектре фракции Б проявляются полосы поглощения как слабых оснований, так и соединений карбазольного ряда (3460 см^{-1}), которые относятся к нейтральным азотсодержащим компонентам [15].

По данным масс-спектрометрического исследования концентрата АС и фракций А и Б, слабые основания исследуемого сланца представлены ароматическими гетероциклическими амидами типа хинолонов и их гидрированными аналогами – лактамами ($C_nH_{2n-z}NO$), тиахинонами ($C_nH_{2n-z}NS$), хинолинкарбоновыми кислотами ($C_nH_{2n-z}NO_2$) и их алкил- и нафтенозамещенными структурами (табл. 3). Преобладают соединения с общей формулой $C_nH_{2n-z}NO$ (48.8 отн. %). Большую часть гетероциклических амидов составляют мононафтенобензохинолоны (9.8 отн. %) и алкилдибен-

зохинолоны (12.4 отн. %). Концентрации хинолонов (1,2) и трибензохинолонов (4,3) существенно ниже, а концентрации лактамов незначительны (0.3 отн. %). Карбоновые кислоты, проявляющие слабоосновные свойства (30.4 отн. %), представлены соединениями, содержащими в структуре хинолиновое, бензо- и дибензохинолиновое ядро. Максимум в их распределении приходится на алкилзамещенные дибензохинолинкарбоновые кислоты (8.9 отн. %). В составе соединений с общей формулой $C_nH_{2n-z}NS$ (20.3 отн. %) присутствуют тиахинолоны, бензо- и дибензотиахинолоны. Максимальным содержанием характеризуются алкилдибензотиахинолоны (6.4 отн. %).

Таким образом, среди всех типов слабых оснований преобладают алкилдибензопроизводные. Максимум в их распределении приходится, как правило, на соединения, в алифатических цепях которых содержится восемь атомов углерода.

Исследование концентрата АС методом ХМС позволило получить информацию об индивидуальном составе слабых оснований. Анализировали соединения, которые элюируются хлороформом в процессе разделения концентрата АС на оксиде алюминия, деактивированном 3.75 % воды. Установлено, что среди низкомолекулярных слабых оснований изучаемого сланца присутствуют бензохинолоны (БХ) и дибензохинолоны (ДБХ). В составе БХ идентифицирован первый член ряда ($C_{13}H_9NO$, m/z 195) и его C_1 - ($C_{14}H_{11}NO$, m/z 209) и C_2 - ($C_{15}H_{13}NO$, m/z 223) гомологи (рис. 1). Дибензохинолоны представлены голоядерной ($C_{17}H_{11}NO$, m/z 245) и метилзамещенными структурами ($C_{18}H_{14}NO$, m/z 259)

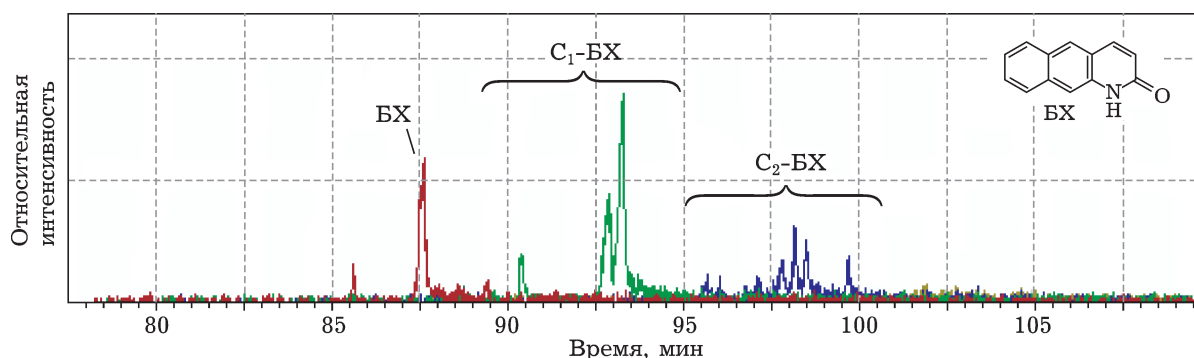


Рис. 1. Масс-фрагментограммы бензохинолона (БХ, m/z 195) и его C_1 - C_2 -алкилгомологов (m/z 209, 223).

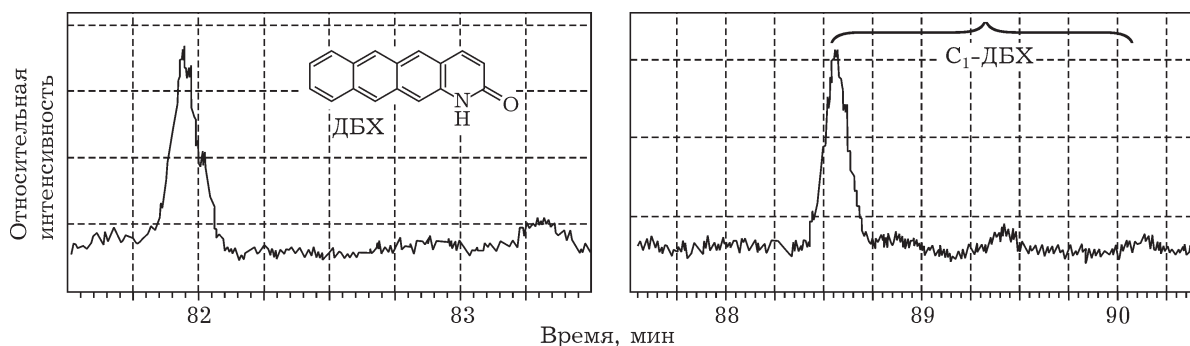


Рис. 2. Масс-фрагментогаммы дибензохинолона (ДБХ, m/z 245) и метилдибензохинолонов (C_1 -ДБХ, m/z 259).

(рис. 2). Ограниченный набор идентифицированных структур слабых азотистых оснований, вероятнее всего, связан с недостатком информации о масс-спектрах этих оснований, как в литературе, так и в электронных библиотеках.

В составе изученной фракции установлены также голаядерный сульфоксид дибензотиофена и его метилгомологи (рис. 3). Одновременное присутствие в концентрате АС производных сульфоксидов и хинолонов, по-видимому, обусловлено тем, что данные соединения серы и азота проявляют близкую химическую активность в процессе их выделения и концентрирования.

На основании результатов масс-спектрального анализа фракции Б нейтральные компоненты исследуемого битумоида отнесены к изобарно-гомологическим сериям производных карбазола (38.1 отн. %), тиофенокарбазола (27.0 отн. %) и карбазолокарбоновых кислот (35.0 отн. %) (табл. 4). Среди первого типа соединений установлены алкил- и нафтенопроизводные бензо- (22.1 отн. %) и дибензо-

карбазола (16.0 отн. %), с максимальным содержанием алкилдибензокарбазолов ($z = 27$). Структуры, содержащие атом азота и серы, представлены бензо- (19.6 отн. %) и нафтотиофенокарбазолами (7.4 отн. %). Преобладают алкилбензотиофенокарбазолы ($z = 25$). Среди соединений с общей формулой $C_nH_{2n-z}NO_2$ идентифицированы карбазоло- (22.1 отн. %) и бензокарбазолокарбоновые кислоты (12.9 отн. %), с максимальным содержанием моноафтенокарбазолокарбоновых кислот ($z = 19$). Максимум в распределении преобладающих типов нейтральных соединений приходится на структуры, в алифатической цепи которых содержится от 4 до 8 атомов углерода.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, серо- и азоторганические компоненты куонамского сланца представлены сложной смесью ароматических гетероциклических соединений. Среди сернистых соеди-

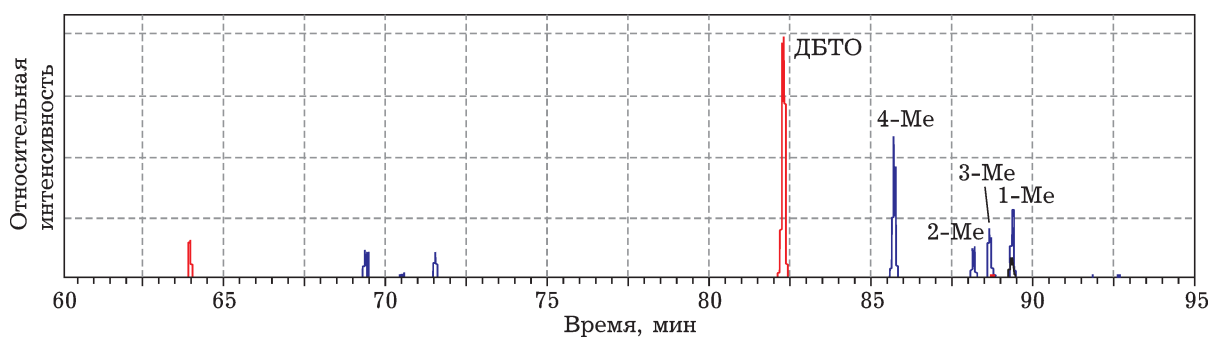


Рис. 3. Масс-фрагментогаммы сульфоксида дибензотиофена (ДБТО, m/z 200) и его метилзамещенных (Me) (m/z 214) соединений.

ТАБЛИЦА 4

Структурно-групповой состав нейтральных азотистых соединений битумоида куонамского сланца

Тип соединения	Z	Молекулярная масса первого члена ряда	Содержание относительно суммы идентифицированных соединений, %
C₂H_{2n-z}N			
Бензокарбазолы	23	257	13.5
	25	297	8.6
<i>Итого</i>			22.1
Дибензокарбазолы	27	267	16.0
Всего			38.1
C_nH_{2n-z}NS			
Бензотиофенокарбазолы	25	273	10.4
	27	313	4.3
	29	353	4.9
<i>Итого</i>			19.6
Нафтотиофенокарбазолы	31	323	7.4
Всего			27.0
C_nH_{2n-z}NO₂			
Карбазолокарбоновые кислоты	19	251	12.9
	21	291	9.2
<i>Итого</i>			22.1
Бензокарбазолокарбоновые кислоты	23	261	12.9
Всего			35.0

нений обнаружены бензо-, дибензо-, нафтобензотиофены и сульфоксиды дибензотиофена. Азотистые соединения представлены слабыми основаниями и нейтральными компонентами. В составе слабых оснований преобладают алкилгомологи дибензохинолонов, дибензотиохинолонов, дибензохинолинкарбоновых кислот. Большую часть нейтральных азотсодержащих компонентов составляют алкилпроизводные бензокарбазола, бензотиофенокарбазола и мононафтенопроизводные карбазолокарбоновых кислот.

Полученные данные имеют важное значение для создания единой базы по составу и физико-химическим свойствам горючих сланцев Восточной Сибири как нетрадиционных источников углеводородного сырья. Результаты исследования могут быть использованы при решении вопросов, связанных с разработкой новых и совершенствованием существующих технологий переработки горючих сланцев, расширением ассортимента ценных химических продуктов.

Работа выполнена в рамках междисциплинарного интеграционного проекта СО РАН № 36 “Фундаментальные геолого-геохимические, биохимические и химико-каталитические основания теории образования нефти и газа в осадочной оболочке Земли”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Лapidус А. Л., Стрижакова Ю. А. // Вестн. РАН. 2004. Т. 74, № 9. С. 823.
- 2 Сафронов А. Ф. // Наука в Сибири. 2006. № 1–2. С. 9.
- 3 Конторович А. Э., Евтушенко В. М., Ивлев Н. Ф., Ларичев А. И. Литология и геохимия нефтегазоносных толщ Сибирской платформы. М.: Наука, 1981.
- 4 Парфенова Т. М., Бахтуров С. Ф., Шабанов Ю. Я. // Геология и геофизика. 2004. Т. 45, № 7. С. 911.
- 5 Shue Feng-Fang, Yen Teh Fu. // Analyt. Chem. 1981. Vol. 53, No. 13. P. 2081.
- 6 Gallegos E. J. // Analyt. Chem. 1984. Vol. 56, No. 4. P. 701.
- 7 Блохин А. И., Зарецкий М. И., Стельмах Г. П. Новые технологии переработки высокосернистых сланцев. М.: Наука, 2001.
- 8 Maowen Li, Huanxin Yao, Stasiuk L. D., Fowler M. G., Larter S. R. // Organ. Geochem. 1997. Vol. 26, No. 11–12. P. 731.
- 9 Герасимова Н. Н., Сагаченко Т. А., Бейко О. А., Огородников В. Д. // Нефтехимия. 1987. Т. 27, № 1. С. 32.

- 10 Антипенко В. Р., Ершова О. А., Лукьянов В. И., Герасимова Н. Н. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2004. № 6. С. 27.
- 11 Полякова А. А. Молекулярный масс-спектральный анализ органических соединений. М.: Химия, 1983.
- 12 Туров Ю. П., Сагаченко Т. А., Унгер Ф. Г. // ЖАХ. 1988. Т. 43, № 8. С. 1406.
- 13 Чумаченко М. Н., Хандрик Т. А., Соснина Н. П., Воротникова В. А. // Химия и технология топлив и масел. 1983. № 5. С. 39.
- 14 Безингер Н. Н., Гальперн Г. Д. Методы анализа органических соединений нефти, их смесей и производных. М.: Изд-во АН СССР, 1960. С. 141.
- 15 Бейко О. А., Головки А. К., Горбунова Л. В., Камьянов В. Ф., Лебедев А. К., Плюснин А. Н., Савиных Ю. В., Сивирилов П. П., Филимонова Т. А. Химический состав нефтей Западной Сибири. Новосибирск: Наука, 1988.