

УДК 552.578.3+665.6.033.28+547.728+ 547-31/-39

НИЗКО- И ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ГОРЮЧЕГО СЛАНЦА ДМИТРИЕВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ (КУЗБАСС)

© 2023 г. Е. Ю. Коваленко^{1,*}, Т. А. Сагаченко^{1,**}, Р. С. Мин^{1,***}, Ю. Ф. Патраков^{2,****}

¹ ФГБУН Институт химии нефти СО РАН (ИХН СО РАН), 634055 Томск, Россия

² ФИЦ угля и углехимии СО РАН, Институт угля, 650000 Кемерово, Россия

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

**e-mail: dissovet@ipc.tsc.ru

***e-mail: rsm@ipc.tsc.ru

****e-mail: yupat52@gmail.com

Поступила в редакцию 13.05.2022 г.

После доработки 13.05.2022 г.

Принята к публикации 03.08.2022 г.

Получены данные о составе и строении алифатических и ароматических фрагментов, связанных через кислород в молекулах смолисто-асфальтеновых и масляных компонентов битумоида образца дмитриевского горючего сланца.

Ключевые слова: *растворимое органическое вещество, масла, смолы, асфальтены, кислородсодержащие соединения, структурные фрагменты*

DOI: 10.31857/S0023117723010036, EDN: IOTORT

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы в мире четко определилась тенденция снижения запасов кондиционных нефтей, так называемых легких и средних. Вклад в покрытие растущего спроса на жидкие углеводороды вносят нетрадиционные источники энергии, в частности горючие сланцы (ГС). Российская Федерация располагает существенными запасами данной сырьевой базы [1]. Хотя в фонде недр России числятся крупные месторождения ГС, их промышленное освоение идет медленными темпами или находится на стадии исследования. К таким месторождениям относится крупное месторождение ГС на территории Западной Сибири в Кемеровской области вблизи пос. Дмитровского Барзасского района, общие геологические запасы которого оцениваются от 0.3 до 3.0 млрд т при мощности пластов от 20 до 50 м [2]. Однако эффективное использование дмитриевских ГС в качестве источника получения жидкого топлива сдерживается недостатком информации о химической природе его органического вещества (ОВ), в частности о составе соединений, содержащих атомы серы, азота и кислорода, присутствие которых осложняет процессы каталитической переработки сланцевых масел, ухудшает качество и стабильность топливных материалов, негативно влияет на окружающую среду [3, 4].

Функции отдельных гетероатомов в ГС достаточно разнообразны. Атомы серы и кислорода могут находиться в составе геомакромолекул ОВ в качестве структурных элементов, содержащих ядро тиофена и фурана, в периферийных заместителях в виде функциональных групп (тиольных, сульфидных, сульфоксидных, гидроксильных, карбоксильных, карбонильных, эфирных и сложнэфирных) и в виде соединительных мостиков. Атомы азота, главным образом, концентрируются в ароматических блоках геомакромолекул, часть которых может быть связана между собой и с другими структурными фрагментами по бифенильному типу, метиленовым мостиком или короткими (2–5 атомов углерода) полиметиленовыми звеньями [5–7].

Ранее было показано, что в молекулах смолисто-асфальтеновых компонентов ОВ дмитриевского ГС присутствуют кислородсодержащие структурные фрагменты, связанные с ядром их молекул или между собой алкилсульфидными мостиками [8]. И в асфальтенах, и в смолах они представлены близкими по составу алифатическими монокарбоновыми кислотами состава $C_{13}-C_{24}$ с максимальным содержанием гомологов C_{16} и C_{18} . В структуре макромолекул асфальтенов дополнительно идентифицированы серосвязанные C_0-C_1 бензо[*b*]нафтофураны и фенилдибен-

зофураны. Наличие кислородорганических соединений установлено также в маслах исследуемого битумоида, в которых они присутствуют в свободном виде [9]. Возможно также их присутствие и в серосвязанной форме в составе компонентов так называемой неразделяемой сложной смеси [10]. В молекулярной форме находятся алифатические монокарбоновые кислоты состава $C_{10}-C_{16}$, C_0-C_3 дибензофураны, возможные три изомера бензо[*b*]нафтофурана и их метилпроизводные, динафто[1,2-*b*:1',2'-*d*]-, динафто[2,1-*b*:1',2'-*d*]фураны, фенилдибензофураны, C_0-C_1 флуорен-9-оны, бензо[*b*]-, бензо[*c*] и бензо[*a*]флуорен-9-оны и гидроксифенантрены с различным положением функциональной группы. Кроме того, в составе масел в свободном виде присутствуют соединения с двумя атомами кислорода в молекуле – бензобисбензофураны, C_0-C_3 гидроксифлуореноны, а также гибридные структуры, представленные 6-гидроксифенантридином, C_0-C_1 акридинонами и бензоакридином [9]. Часть этих соединений – $C_{14}-C_{18}$ алифатические монокарбоновые кислоты, C_0-C_2 дибензофураны, C_0-C_1 бензо[*b*]нафтофураны, фенилдибензофураны, бензофлуореноны и бензобисбензофураны – связана в молекулах компонентов масел сульфидными мостиками.

Настоящая работа является продолжением исследований, направленных на характеристику химической природы компонентов растворимого ОВ дмитриевского ГС. В ней обсуждаются результаты изучения состава и строения фрагментов, связанных в молекулах асфальтенов, смол и компонентов масел битумоида через кислород.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования являлись смолисто-асфальтеновые и масляные компоненты битумоида образца дмитриевского горючего сланца. Битумоид извлекали из измельченного механическим путем до частиц размером 0.2–0.5 мм образца ГС, помещенного в аппарат Соклета, смесью хлороформа и этилового спирта (93:7 по объему). Мальтеновую часть битумоида, после осаждения асфальтенов 40-кратным избытком *n*-гексана, хроматографически разделяли на силикагеле АСК, используя для десорбции смеси *n*-гексана и бензола (7:3 по объему) и бензола и этилового спирта (1:1 по объему) для получения масел и смол соответственно.

Для разрыва простых и сложноэфирных связей к навеске асфальтенов, смол или масел (~0.01 г), предварительно растворенной в минимальном объеме хлороформа, добавляли 40 мл 1.6 М раствора $BVBr_3$ в хлороформе. Смесь кипятили с обратным холодильником при перемешивании на магнитной мешалке в течение 48 ч. После охла-

ждения смеси добавляли 80 мл диэтилового эфира, а затем 40 мл дистиллированной воды. Органический слой отделяли. Остаток экстрагировали хлороформом. Экстракт и органический слой объединяли, отмывали насыщенным водным раствором NaCl, сушили над Na_2SO_4 , растворитель отгоняли. Образовавшиеся алкилбромиды восстанавливали с помощью $LiAlH_4$. Для этого к его раствору в тетрагидрофуране (50 мл) в течение 30 мин из капельной воронки добавляли образовавшиеся алкилбромиды. Реакцию проводили при постоянном перемешивании и температуре 66°C в течение 5 ч. По окончании реакции непрореагировавший $LiAlH_4$ разлагали путем добавления абсолютного спирта, затем смеси абсолютного спирта и воды (1 : 1 по объему) и в конце – концентрированной HCl. Продукты восстановления растворяли в бензоле, отмывали дистиллированной водой от HCl до нейтральной среды, сушили над Na_2SO_4 , растворитель отгоняли.

Жидкие продукты деструкции эфирных связей анализировали методом хромато-масс-спектрометрии (ГХ–МС) с использованием прибора DFS фирмы “Thermo Scientific”. Подробное описание условий получения спектров, их обработки и подходов к идентификации соединений приведено в [5].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Использование селективной реакции с бромидом бора позволило установить, что в молекулах компонентов масел и макромолекулах смолисто-асфальтеновых веществ ОВ дмитриевского ГС присутствуют фрагменты, связанные через эфирные мостики. По данным ГХ–МС-анализа продуктов деструкции мостиковых связей, эфиросвязанные соединения всех исследованных образцов представлены насыщенными и ароматическими углеводородами (АУ) и кислородсодержащими веществами (табл. 1).

Среди насыщенных УВ, связанных через кислород, идентифицированы близкие по составу *n*-алканы и пентациклические терпаны (гопаны).

Эфиросвязанные АУ представлены моно-, би-, три-, тетра- и пентациклическими структурами, по набору которых исследуемые компоненты битумоида дмитриевского ГС различаются. Моноциклические арены установлены в составе молекул высокомолекулярных соединений (смол и асфальтенов). В смолах они представлены *n*-алкил-, *n*-алкилметил-, *n*-алкилдиметил- и *n*-алкилтриметилзамещенными бензолами, в асфальтенах – фенилалканами состава $C_{16}-C_{19}$. Бициклические АУ присутствуют, главным образом, в маслах. Среди них идентифицированы C_3-C_4 нафталины и C_2-C_4 дифенилы. В смолах О-связанные бициклические арены не установлены, а в асфальте-

Таблица 1. Состав “эфиросвязанных” углеводородов и кислородсодержащих соединений в структуре смолисто-асфальтеновых и масляных компонентов ОВ дмитриевского ГС

Общая формула, m/z	Соединения	Асфальтены	Смолы	Масла
Насыщенные углеводороды				
C_nH_{2n+2} , 71	<i>n</i> -Алканы	$C_{15}-C_{33}$	$C_{16}-C_{30}$	$C_{16}-C_{33}$
C_nH_{2n-8} , 191	Терпаны	$C_{27}-C_{35}$	$C_{27}, C_{29}-C_{35}$	$C_{27}-C_{33}$
Моноциклические ароматические углеводороды				
C_nH_{2n-6} , 91	<i>n</i> -Алкилбензолы	Не установлены	$C_{18}-C_{28}$	Не установлены
	Фенилалканы	$C_{16}-C_{19}$	Не установлены	”
C_nH_{2n-6} , 105	<i>n</i> -Алкилметилбензолы	Не установлены	$C_{18}-C_{28}$	”
C_nH_{2n-6} , 119	<i>n</i> -Алкилдиметилбензолы	”	$C_{19}-C_{31}$	”
C_nH_{2n-6} , 133	<i>n</i> -Алкилтриметилбензолы	”	$C_{20}-C_{23}$	”
Бициклические ароматические углеводороды				
C_nH_{2n-12} , $128+14n$	Нафталины	Не установлены	Не установлены	C_3-C_4
C_nH_{2n-14} , $154+14n$	Дифенилы	C_0	”	C_2-C_4
Трициклические ароматические углеводороды				
C_nH_{2n-16} , $166+14n$	Флуорены	Не установлены	Не установлены	C_2-C_3
C_nH_{2n-18} , $178+14n$	Фенанрены	C_0-C_4	C_0-C_4	C_0-C_4
C_nH_{2n-20} , $204+14n$	Фенилнафталины	C_0-C_1	Не установлены	C_0-C_3
Тетрациклические ароматические углеводороды				
C_nH_{2n-22} , $202+14n$	Флуорантены	C_0-C_2	C_0-C_2	C_0-C_2
	Пирены	C_0-C_2	C_0-C_2	C_0-C_2
C_nH_{2n-22} , 216	Бензофлуорены	C_0	Не установлены	Не установлены
C_nH_{2n-24} , $228+14n$	Хризены	C_0-C_2	”	C_0-C_2
Пентациклические ароматические углеводороды				
C_nH_{2n-28} , $252+14n$	Перилены	C_0-C_1	Не установлены	C_0-C_1
	Бензо[<i>a</i>]пирены	C_0-C_1	”	C_0-C_1
Кислородсодержащие соединения				
$C_nH_{2n+1}COOH$, 60	Алифатические монокарбоновые кислоты	C_6-C_{18}	C_8-C_{18}	$C_{10}-C_{16}$
$C_{12}H_8O$, 168	Дибензофуран	C_0	C_0	C_0
$C_{16}H_{10}O$, 218	Бензо[<i>b</i>]нафтофураны	C_0	C_0	C_0-C_1
$C_{18}H_{12}O$, 244	Фенилдибензофураны	C_0	C_0	Не установлены
$C_{17}H_{10}O$, 230	Бензо[<i>a</i>]флуорен-9-он	C_0	C_0	C_0
$C_{14}H_9OH$, 194	Гидроксифенантрены	C_0	C_0	Не установлены
$C_{18}H_{10}O_2$, 258	Бензобисбензофураны	C_0	C_0	C_0

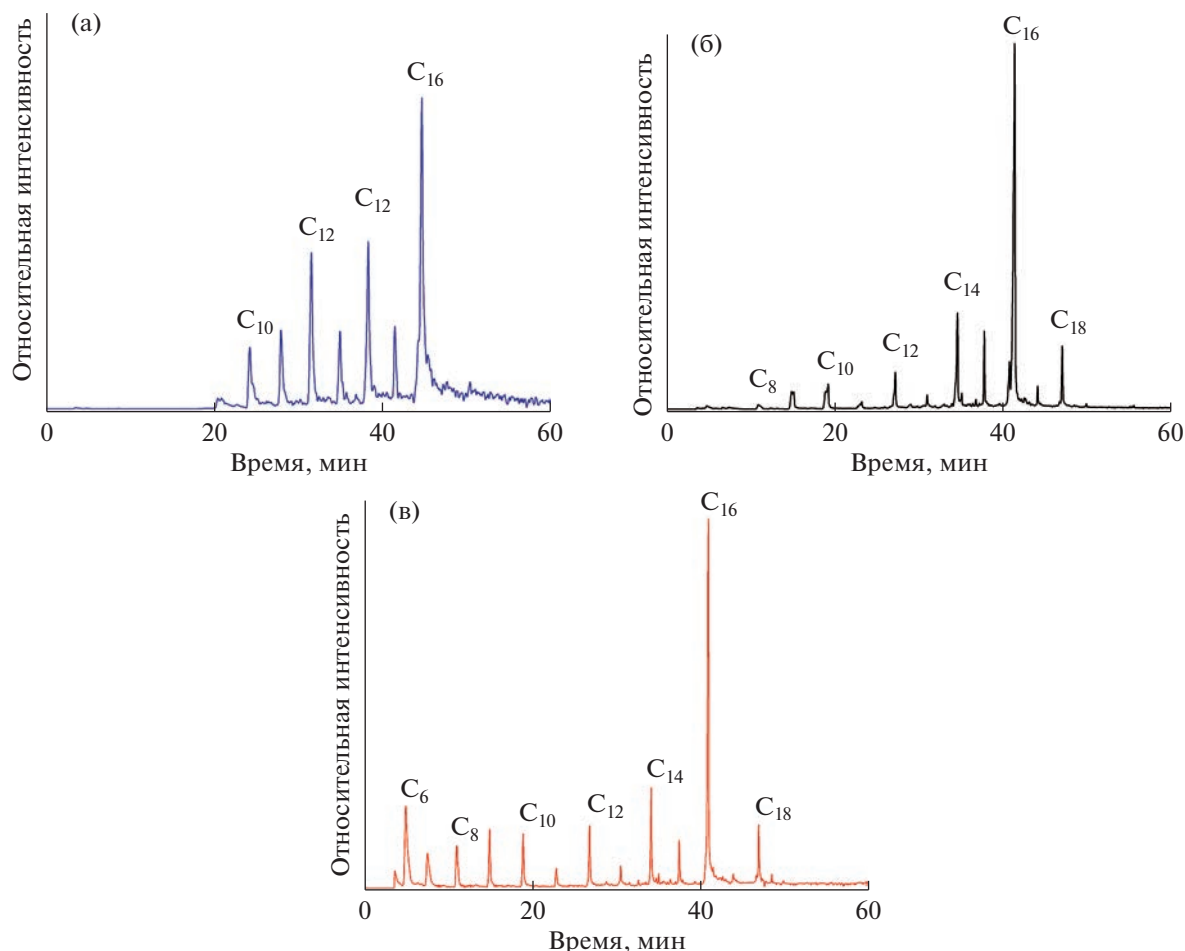


Рис. 1. Распределение алифатических монокарбоновых кислот в продуктах деструкции эфирных мостиков в компонентах масел (а), в макромолекулах смол (б) и асфальтенов (в) ОВ дмитриевского ГС.

нах они представлены только незамещенным дифенилом. Среди трициклических АУ продуктов деструкции эфирных мостиков смолисто-асфальтеновых и масляных компонентов идентифицированы сходные по молекулярно-массовому распределению (ММР) фенантрены. В составе трициклических ароматических структур, связанных через кислород в молекулах компонентов масел, дополнительно установлены C_2 – C_3 флуорены и C_0 – C_3 фенилнафталины. Фенилзамещенные нафталины характерны и для эфиросвязанных фрагментов макромолекул асфальтенов. О-связанные тетрациклические АУ всех компонентов ОВ дмитриевского ГС представлены флуорантенами и пиренами состава C_0 – C_2 . В структуре асфальтенов также присутствуют в связанном виде незамещенный бензофлуорен и C_0 – C_2 хризены, а в компонентах масел – C_0 – C_2 хризены. Пентациклические АУ установлены только в продуктах деструкции эфирных связей в молеку-

лах асфальтенов и в компонентах масел. В обоих случаях они представлены периленами и бензо[а]пиренами состава C_0 – C_1 .

Выявленные различия в составе и характере распределения АУ в продуктах разрушения эфирных мостиков в макромолекулах высокомолекулярных компонентов растворимого ОВ дмитриевского ГС 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. Структурное сходство идентифицированных эфиросвязанных насыщенных углеводородов (*n*-алканов и терпанов) в структуре макромолекул смол и асфальтенов может свидетельствовать о едином биологическом предшественнике смолисто-асфальтеновых компонентов ОВ дмитриевского ГС. Сходство в распределении О-связанных насыщенных и полициклических ароматических углево-

дорогов в макромолекулах асфальтенов и компонентах масел говорит о том, что эфиросвязанные углеводороды масел являются продуктами термической деструкции асфальтенов.

О-связанные кислородсодержащие соединения являются структурными фрагментами всех компонентов битумоида дмитриевского ГС. Во всех случаях в их составе установлены алифатические монокарбоновые кислоты (табл. 1). В молекулах компонентов масел они представлены соединениями состава $C_{10}-C_{16}$, в макромолекулах смол и асфальтенов — соединениями состава C_8-C_{18} и C_6-C_{18} соответственно. Максимум ММР всех идентифицированных *n*-алкановых кислот приходится на гомолог C_{16} (рис. 1). В отличие от S-связанных алифатических монокарбоновых кислот, в ММР *n*-алкановых кислот, связанных через кислород, наблюдается сдвиг в низкомолекулярную область.

Ароматические кислородсодержащие соединения, связанные в составе макромолекул смол и асфальтенов через кислород, представлены дибензофураном, бензо[*b*]нафто[1,2-*d*]-, бензо[*b*]нафто[2,3-*d*]- и бензо[*b*]нафто[2,1-*d*]фуранами, фенилдибензофуранами, бензо[*a*]флуорен-9-оном, гидроксифенантроном и бензобисбензофураном. В компонентах масел в эфиросвязанном виде присутствуют дибензофуран, бензо[*b*]нафтофураны и их монометилпроизводные, бензо[*a*]флуорен-9-он и бензобисбензофуран.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обобщая полученные данные и результаты ранее проведенных исследований, можно сделать следующее заключение.

Кислородорганические соединения находятся в структуре высокомолекулярных компонентов (смол и асфальтенов) растворимого ОВ дмитриевского ГС в составе фрагментов, связанных с ядром их молекул или между собой через сульфидные и эфирные или сложноэфирные мостики. Они представлены алифатическими монокарбоновыми кислотами, дибензофураном, бензо[*b*]нафтофуранами, фенилдибензофуранами, бензо[*a*]флуорен-9-оном, гидроксифенантроном и бензобисбензофураном. Ароматические кислородсодержащие структуры в молекулах и асфальтенов и смол связаны, главным образом, через эфирные мостики. В структуре асфальтенов присутствуют также бензонафтофураны и фенилбензофураны, связанные с ядром их молекул или между собой через серу. Помимо кислородорганических соединений в макромолекулах асфальтенов и смол битумоида дмитриевского ГС в О-связанной форме присутствуют *n*-алканы, терпаны, моно-, би-, три-, тетра- и пентациклические

АУ. Более широким набором эфиросвязанных три-, тетра- и пентациклических АУ характеризуются асфальтены.

Низкомолекулярные кислородорганические соединения растворимого ОВ дмитриевского ГС представлены алифатическими и ароматическими структурами. Среди алифатических соединений установлен гомологический ряд монокарбоновых кислот, среди ароматических соединений идентифицированы флуорен-9-он и дибензофуран и их метил- и бензопроизводные, а также ди-нафтофураны, фенилдибензофураны, гидроксифенантроны, соединения с двумя атомами кислорода в молекуле — бензобисбензофураны и гидроксифлуореноны и гибридные структуры — 6-гидроксифенантридин, акридины и бензоакридины. Часть ароматических кислородсодержащих соединений (дибензофураны, бензо[*b*]нафтофураны, фенилдибензофураны, бензо[*a*]флуорен-9-оны и бензобисбензофураны) присутствует в составе компонентов масел ОВ в эфиросвязанной и серосвязанной формах. В составе масляных компонентов ОВ дмитриевского ГС также присутствуют связанные через кислород насыщенные и полициклические АУ, сходные по составу с одноименными эфиросвязанными соединениями в структуре макромолекул асфальтенов.

Получение, накопление и обобщение информации о составе и строении кислородсодержащих соединений смолисто-асфальтеновых и масляных компонентов органического вещества ГС имеет существенное значение для решения проблем их добычи, переработки и рационального использования получаемых продуктов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность к.х.н., н.с. лаборатории природных превращений нефти ИХН СО РАН Кадычагову Петру Борисовичу за регистрацию хромато-масс-спектров.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (НИОКТР 1210312000185-6).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гудзенко В.Т., Вареничев А.А. // Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений. 2014. № 9. С. 45.
2. Семёнова С.А., Патраков Ю.Ф. // ХТГ. 2009. № 5. С. 3. [Solid Fuel Chemistry, 2009, vol. 43, no. 5, p. 267. <https://doi.org/10.3103/S0361521909050012>]

3. Williams P.T., Chishti H.M. // *Fuel*, 2001, vol. 80, no. 7, p. 957.
[https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(00\)00189-7](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(00)00189-7)
4. Baird Z.S., Rang H., Oja V. // *Oil shale*, 2021, vol. 38, no. 2, p. 137.
<https://doi.org/10.3176/oil.2021.2.03>
5. Cheshkova T.V., Sergun V.P., Kovalenko E.Y., Gerasimova N.N., Sagachenko T.A., Min R.S. // *Energy Fuels*, 2019, vol. 33, no. 9, p. 7971.
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b00285>
6. Антипенко В.Р., Гринько А.А., Меленевский В.Н. // *Нефтехимия*. 2014. Т. 54. № 3. С. 176. [*Petroleum Chemistry*, 2014, vol. 54, no. 3, p. 178.
<https://doi.org/10.1134/S0965544114030037>
<https://doi.org/10.7868/S0028242114030034>
7. Zuo P., Qu S., Shen W. // *J. Energy Chem*, 2019, vol. 34, p. 186.
<https://doi.org/10.1016/j.jechem.2018.10.004>
8. Коваленко Е.Ю., Петров А.В., Король И.С., Сагаченко Т.А., Мин Р.С., Патраков Ю.Ф. // *Нефтехимия*. 2020. Т. 60. № 5. С. 600. [*Petroleum Chemistry*, 2020, vol. 60, no. 9, p. 991.
<https://doi.org/10.1134/S0965544120090145>
<https://doi.org/10.31857/S0028242120050147>
9. Коваленко Е.Ю., Король И.С., Сагаченко Т.А., Мин Р.С. // *Изв. Томск. политехн. ун-та. Инжиниринг георесурсов*. 2017. Т. 328. № 12. С. 94.
10. Van Dongen B.E., Schouten S., Sinnighe Damste' J.S. // *Energy Fuels*, 2003, vol. 17, no. 4, p. 1109.
<https://doi.org/10.1021/ef0202283>