

Ю. Т. ТЕДЕР, В. Р. КАДАРПИК, Х. П. ОЯ

## ОБРАБОТКА КЕРОГЕНА КУКЕРСИТА ВОДНЫМ И БЕЗВОДНЫМ АММИАКОМ ПРИ 320 И 350 °С

Одним из современных путей исследования структуры органического вещества (ОВ) каустобиолитов является воздействие на них окислительными или восстановительными реагентами, которые находятся в сверх(супер)критических условиях [1]. В свете этого представляет интерес обработка каустобиолитов, в частности горючих сланцев, в сверхплотной среде таких веществ, как  $\text{NH}_3$  и  $\text{NH}_3\text{—H}_2\text{O}$ .

У аммиака критическая температура (111 °С) меньше температуры активного разрыва межатомных связей в керогене кукерсита, и поэтому при воздействии на него флюидным аммиаком, имеющим критическую температуру, нельзя ожидать глубокой деструкции макромолекулы ОВ. Вследствие этого ОВ сланца не ожигается, что противоречит часто предъявляемому к процессу флюидной экстракции (ФЭ) практическому требованию обеспечить как можно более полное извлечение экстракта. Однако не исключена реакция между химически активным флюидом (вещество, находящееся в суперкритических условиях) и определенными функциональными группами в ОВ сланца, в результате чего выход целевого жидкого продукта может в итоге увеличиться. Такие реакции интересны и тем, что, с одной стороны, если будет установлен механизм их протекания, это, возможно, будет способствовать выяснению структуры керогена сланца, а с другой — полученные и выделенные соединения могут быть использованы как сырье для химического синтеза.

В научной литературе сведения об экстракции каустобиолитов чистым аммиаком или его водным раствором в суб- и сверхкритических условиях немногочисленны. В работе [2], например, установлено, что в результате воздействия на бурый уголь низшим алифатическим амином (аналог аммиака) при 300 °С, которое вызывает разрыв эфирных связей в макромолекуле ОВ угля, можно получить до 90 % (в пересчете на ОВ) жидкого экстракта. По патенту США [3], флюидный водный или безводный аммиак используют для получения азотсодержащих соединений из твердых и жидких продуктов деполимеризации торфа, буроуго, битуминозного и суббитуминозного угля.

Обобщающий литературный материал по газофазному аммонолизу органических соединений представлен в [4, 5]. Флюидная экстракция аммиаком в сущности тоже может представлять собой газофазный аммонолиз, который по условиям проведения отличается от распространенных процессов прежде всего большей сверхкритической плотностью реагента.

Кероген сланца-кукерсита — гетерогенное высокомолекулярное углеводородное вещество со значительным содержанием кислорода при сравнительно малом — азота (0,3 %, по данным [6]) — весьма инте-

ресен как объект аммонолиза. Предполагая протекание реакции между ОВ сланца и азотсодержащим реагентом — аммиаком, аммонолиз можно рассматривать как новую возможность для изучения структуры ОВ горючих сланцев. Однако сначала необходимо апробировать методику на изученном керогене и установить общие закономерности процесса, что и стало предметом настоящего исследования.

### Экспериментальная часть

Использовали порошкообразный 93 %-ный концентрат керогена кукуерсита (элементный и фракционный состав порошка приведены в [7]) и водный аммиак — 29 %-ный водный раствор (ч.д.а., ГОСТ 3760-79) — или чистый ожиженный аммиак (ГОСТ 6221-62).

Реакцию с водным аммиаком проводили в автоклаве вместимостью 22 см<sup>3</sup>, с чистым аммиаком — в автоклаве вместимостью 450 см<sup>3</sup>, чтобы обеспечить значительные количества продуктов, достаточные для проведения подробного анализа.

Опыты с водным аммиаком проводили при 320 и 350 °С, с чистым аммиаком — при 320 °С. Во всех случаях процесс длился 5 ч. В опытах с водным аммиаком брали 2,0 г концентрата (1,9 г ОВ сланца) и 6,0 или 11,0 г реагента, в опытах с чистым аммиаком — 50 г концентрата (47,0 г ОВ) и 76,0 г аммиака. После опытов с водным аммиаком твердый остаток — порошкообразный продукт аммонолиза (ПА) и водный раствор аммиака разделяли фильтрованием. В ходе реакции раствор становился светло-коричневым, — видимо, часть ОВ сланца стала водорастворимой. ПА кукуерсита промывали при комнатной температуре поочередно *n*-гексаном и бензолом, а светло-коричневый водный раствор экстрагировали этиловым эфиром и упаривали до сухого остатка. Затем определяли количество полученных экстрак-

Таблица 1

**Выход экстрактов, % на ОВ, из ПА кукуерсита водным аммиаком и содержание в них азота, % (через косую черту), при различных условиях аммонолиза**

Условия аммонолиза, <i>T</i> , °С/ количество NH <sub>3</sub> в автоклаве, г	Экстракт ПА		Остаток экстракции	Эфирный экстракт вод- ного раство- ра NH <sub>3</sub>	Сухой остаток после упари- вания водного аммиака
	<i>n</i> -гексановый	бензолый			
320/1,7	2,4/3,3	15,5/5,0	76,7/4,3	0,4/12,0	5,0/18,5
320/3,2	1,7/3,8	24,0/5,1	65,0/4,3	1,5/14,5	7,8/16,7
350/3,2	6,7/3,2	41,0/5,3	46,0/4,7	0,8/7,5	5,5/17,7
350/1,7	2,9/3,0	66,1/4,0	25,7/3,3	0,5/4,8	4,0/16,8
320/3,2	7,4/3,3	9,4/5,3	78,0/4,5	0/0	5,2/6,5

Таблица 2

**Выход экстрактов, % на ОВ, из ПА (содержащего 4,5 % азота) кукуерсита чистым аммиаком (условия: температура 320 °С, плотность NH<sub>3</sub> 0,19 г/см<sup>3</sup>) и содержание в них азота, % (через косую черту)**

Экстракция	Экстракт ПА					Остаток после экстрак- ции
	<i>n</i> -гекса- новый	бензолый	спирто- вый	водный	N,N- ДМФА	
Раздельная	21,0/—	44,3/—	53,5/—	2,5/—	68,1/—	32,0/—
Последовательная	21,0/5,0	22,0/6,7	5,0/5,1	1,0/1,3	20,3/7,2	31,0/5,6



тов, сухого остатка упаривания и порошка концентрата керогена кукуерсита, оставшегося после обработки аммиаком, а также содержание во всех этих продуктах азота (таблицы 1 и 2), для чего был использован прибор для элементного анализа «Хьюлетт Паккард CHN». По этим данным рассчитывали количество азота, перешедшего из аммиака в кероген (рис. 1).

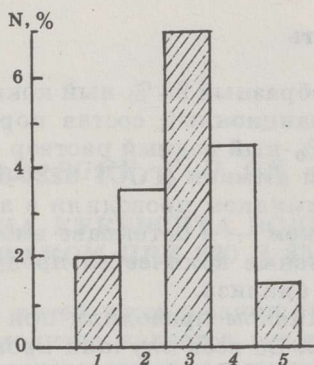


Рис. 1

Переход азота из аммиака (В — водный, Ч — чистый) в кероген кукуерсита при различных условиях аммонолиза:

$T, ^\circ\text{C}$	Количество $\text{NH}_3$ в автоклаве, г
1 320	1,7 (В)
2 320	3,2 (В)
3 350	3,2 (В)
4 { 320	{ 76,0 (Ч)
350	
5 320	3,2 (В)

5 — повторный аммонолиз продукта аммонолиза, содержащего 4% N

В опытах с чистым аммиаком для промывания ПА были использованы растворители различной полярности: *n*-гексан, бензол, этиловый спирт, вода и N,N-диметилформамид (ДМФА). ПА промывали при комнатной температуре двумя способами: 1) отдельный: каждым растворителем промывали отдельную порцию ПА; 2) последовательный: одну и ту же порцию промывали растворителями в порядке приведенного выше перечисления. Содержание азота определяли в экстрактах, полученных последовательным способом.

### Обсуждение результатов

Переход азота из аммиака в ПА кукуерсита определяют следующие факторы: 1) температура аммонолиза (рис. 1, 1 и 4 — водный аммиак); 2) содержание аммиака в плотной газовой среде (рис. 1, 1, 2 и 4 — чистый аммиак); 3) присутствие в ПА азотсодержащих структур, которые были введены туда предварительно (рис. 1, 5). Переход азота в кероген сланца при одной и той же температуре ( $320^\circ\text{C}$ ) и почти одинаковых плотностях  $\text{NH}_3$  в автоклаве в случае чистого аммиака ( $0,19 \text{ г/см}^3$ ) больше, чем в случае водного ( $0,17 \text{ г/см}^3$ ) — (рис. 1, 2 и 4 — чистый аммиак). Посредством чистого аммиака при температуре  $320^\circ\text{C}$  удалось ввести в кероген ровно столько же азота, сколько водным при температуре  $350^\circ\text{C}$  (рис. 1, 4).

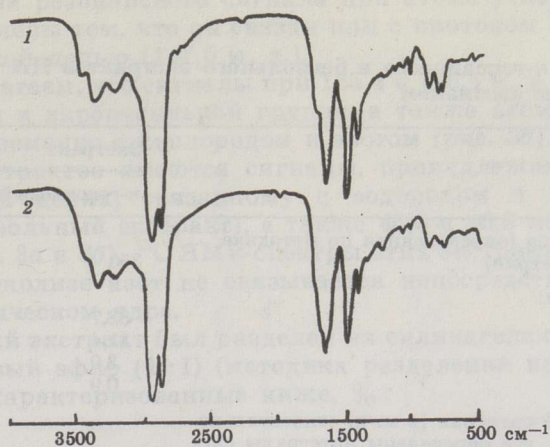


Рис. 2  
ИК-спектры *n*-гексанового (1) и бензольного (2) экстракта продукта аммонолиза кукуерсита чистым  $\text{NH}_3$

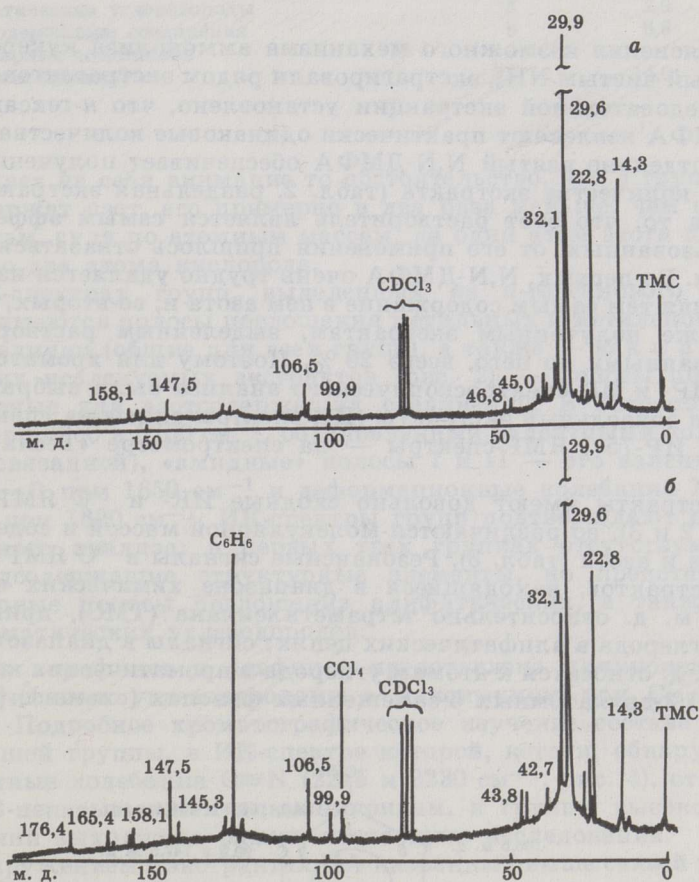


Рис. 3  
 $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектры *n*-гексанового (а) и бензольного (б) экстракта продукта аммонолиза кукуерсита чистым  $\text{NH}_3$ . Условия снятия спектра: 1200 накоплений 45-градусных импульсов, длительность импульса 9 мкс



### Характеристика *n*-гексанового и бензольного экстрактов ПА кукурсита чистым аммиаком

Показатель	Экстракт	
	<i>n</i> -гексановый	бензольный
Молекулярная масса (определенная по методике парофазной осмометрии)	350	690
Элементный состав:		
С	82,7	80,4
Н	11,4	9,4
N	3,0	6,8
O (по разности)	0,9	3,4
Участки в $^{13}\text{C}$ ЯМР-спектрах (в м. д. относительно тетраметилсилана), где определены интегралы сигналов, % от общего интеграла:		
9,0—60,0	77,4	72,8
100,0—130,0	13,3	14,3
130,1—150,0	7,3	9,4
150,1—170,0	2,0	3,1
176,4	0	0,3

Для выяснения возможного механизма аммонолиза кукурсита ПА, полученный чистым  $\text{NH}_3$ , экстрагировали рядом экстрагентов (табл. 2). При последовательной экстракции установлено, что *n*-гексан, бензол и *N,N*-ДМФА извлекают практически одинаковые количества экстракта, хотя отдельно взятый *N,N*-ДМФА обеспечивает получение максимального количества экстракта (табл. 2, раздельная экстракция). Несмотря на то, что этот растворитель является самым эффективным из использованных, от его применения пришлось отказаться по двум причинам. Во-первых, *N,N*-ДМФА очень трудно удаляется из экстракта, повышая тем самым содержание в нем азота и, во-вторых, он добавляет к уже полученным экстрактам, выделенным растворителями, использованными до него, всего 20 %. Поэтому для хроматографического, ЯМР- и ИК-спектроскопического анализа были выбраны *n*-гексановый и бензольный экстракты (ИК-спектры сняты на спектрометре «Спекорд ИР-75», ЯМР-спектры — на спектрометре «Тесла ВС-567», 100 МГц).

Эти экстракты имеют довольно сходные ИК- и  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектры (рисунки 2 и 3), но различаются молекулярной массой и содержанием кислорода и азота (табл. 3). Резонансные сигналы в  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектрах обоих экстрактов, находящиеся в диапазоне химических сдвигов  $\delta$  0,9—60,0 м. д. относительно тетраметилсилана (ТМС), принадлежат атомам углерода в алифатических цепях; сигналы в диапазоне 100,0—160,0 м. д. относятся к атомам углерода в ароматических кольцах — точнее в 1,3-двухатомных 5-замещенных фенолах (схема I) [8, 9].

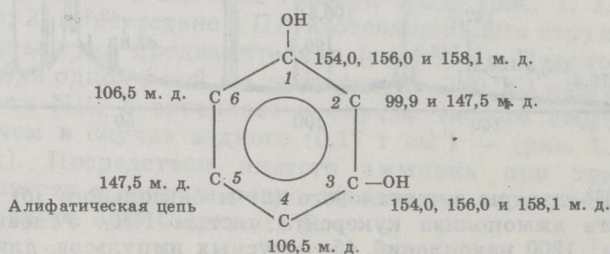


Схема I

Два значения резонансного сигнала при атоме углерода в положении 2 обусловлены тем, что он связан или с протоном (99,9 м. д.), или с алифатической цепью (147,5 м. д.).

Мы предполагаем, что сигналы при 165,4 и 176,4 м. д. характеризуют атом углерода в карбоксильной группе, а также атом углерода, связанный одновременно с кислородом и азотом (рис. 3б). В то же время для обоих экстрактов имеются сигналы, принадлежащие углероду в алифатических цепях, связанному с водородом и азотом: 42,7 и 43,8 м. д. (бензольный экстракт), а также 45,0 и 46,8 м. д. (гексановый экстракт) (рис. 3а и 3б).  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектры этих экстрактов доказывают, что при аммонолизе азот не связывается непосредственно с углеродом в ароматическом ядре.

*n*-Гексановый экстракт был разделен на силикагеле со смесью *n*-гексан—диэтиловый эфир (1 : 1) (методика разделения приведена в [10]) на группы, охарактеризованные ниже, %:

Группа	Выход на экстракт	Содержание	
		O	N
Парафины и олефины	11	0	0
Моноароматические углеводороды	4	0	0
Полиароматические углеводороды	3	2,9	Следы
Кислородсодержащие соединения	9	6,8	3,6
Высокополярные соединения («стартовая линия»)	73	14,0	7,0

Обращает на себя внимание то обстоятельство, что в группах, которые содержат азот, его примерно в два раза меньше, чем кислорода, то есть там, судя по атомным массам, на один атом азота приходится примерно два атома кислорода.

В ИК-спектрах групп, выделенных из *n*-гексанового экстракта (рис. 4), имеются полосы поглощения метильных и метиленовых структурных единиц (общие для всех групп), а также — как и в ИК-спектрах обоих исследуемых экстрактов (рис. 2) — полосы поглощения, характерные для азотсодержащих соединений. В основном имеется дублет при 3350 и 3200  $\text{см}^{-1}$ , обусловленный валентными колебаниями N—H (связанной), «амидные» полосы I и II — это валентные колебания C—O при 1650  $\text{см}^{-1}$  и деформационные колебания N—H (связанной) при 1620  $\text{см}^{-1}$ . ИК-спектры групп подтверждают результаты элементного анализа; в первых трех группах отсутствуют азот- и кислородсодержащие структурные элементы, но представлены все характерные полосы поглощения алифатических, а также моно- и полиароматических углеводородов.

Группа парафинов и олефинов представлена длинноцепочечными алифатическими углеводородами с максимумом при C<sub>15</sub>, C<sub>16</sub> и C<sub>17</sub> (рис. 5). Подробное хроматографическое изучение состава кислородсодержащей группы, в ИК-спектре которой, кстати, обнаруживаются и валентные колебания C≡N (2215 и 2230  $\text{см}^{-1}$ , рис. 4), относящиеся к  $\alpha$ - и  $\beta$ -ненасыщенным алкилнитрилам, и группы высокополярных соединений выходит за рамки, настоящего исследования.

С обнаружением в экстрактах ПА названных выше связей при характерных волновых числах и резонансных сигналах возникает вопрос о возможных путях их образования. Поскольку в ИК-спектрах наряду с полосами, отвечающими N—H-связям, имеются и полосы, отвечающие C=O связям, можно предположить, что в *n*-гексановом и бензольном экстрактах азотсодержащие соединения представлены в виде ами-



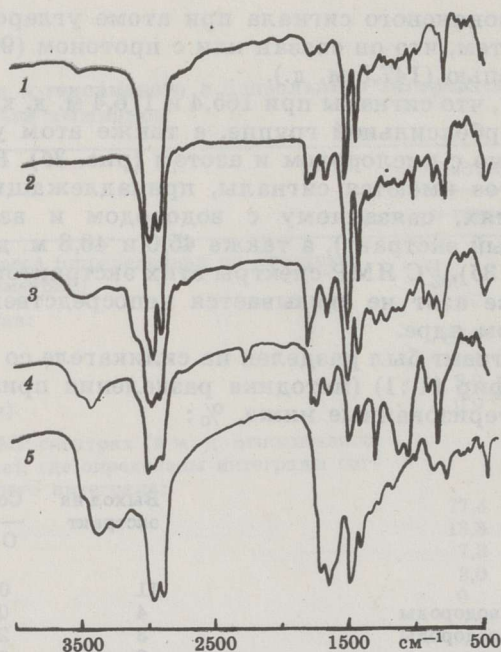


Рис. 4

ИК-спектры групповых компонентов *n*-гексанового экстракта продукта аммонолиза кукурсита чистым  $\text{NH}_3$ : 1 — парафины и олефины, 2 — моноароматические углеводороды, 3 — полиароматические углеводороды, 4 — кислородсодержащие соединения, 5 — «стартовая линия»

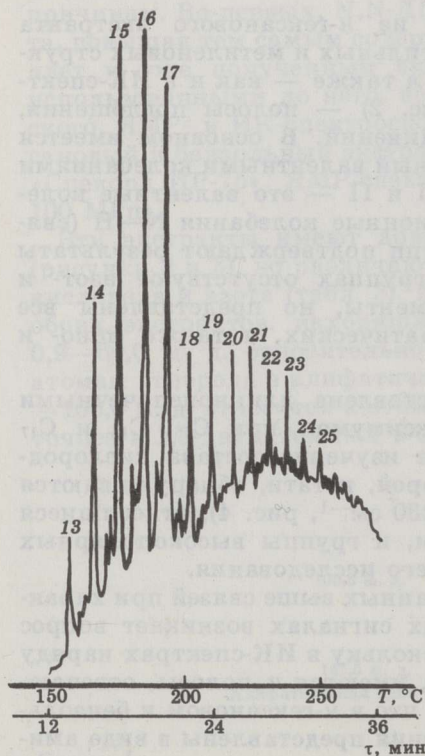


Рис. 5

Хроматограмма парафинов и олефинов из *n*-гексанового экстракта. Цифры указывают на число атомов углерода в углеводороде. Условия хроматографирования: колонка 3,8 м  $\varnothing$  3 мм, 4% Е-301 на хроматоне N-AV-HMDS, газ-носитель гелий, скорость подъема температуры 5 °C/мин, начальная температура 90 °C

дов. Однако ИК-спектроскопия не дает однозначного ответа на вопрос, имеются ли в экстрактах ПА только амиды?

Известно, что образование амида протекает путем нуклеофильной атаки аммиака ацилирующим агентом, при котором группа  $-\text{NH}_2$  замещает атом кислорода в карбоксильной или сложноэфирной группах, согласно реакции типа (1) [11]:

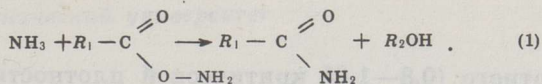


Схема II

Нуклеофильной атаке аммиака может подвергаться и атом углерода карбонильной группы кетонов [11]:

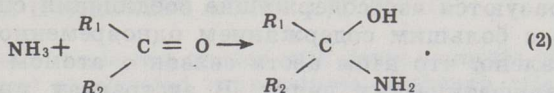


Схема III

Теоретически возможно, что параллельно с реакцией (2), имеет место и ацилирование аммиака кетонами по реакции (1). Для кукурсита, по всей вероятности, такое непосредственное ацилирование кетонами незначительно, поскольку оно предполагает наличие сильного электроотрицательного элемента по соседству с атомом углерода карбонильной группы. В керогене кукурсита имеется такой элемент — хлор, однако его там не более 0,5% [5] и нет доказательств о его положении относительно карбонильной группы.

Следует, однако, обратить внимание на высокое расходование аммиака в ходе аммонолиза. На 47 г ОВ кукурсита расходуется (судя по данным табл. 2) 4,5% (0,18 моль, или 3,1 г  $\text{NH}_3$ ) азота, введенного с аммиаком. При потреблении 0,18 моля  $\text{NH}_3$ , в соответствии с реакциями (1) и (2), должно участвовать 3,0 г кислорода керогена. Такое количество кислорода складывается следующим образом: во-первых, 3,1 грамм  $\text{NH}_3$  соответствует 3,0 г группы  $-\text{NH}_2$ , а во-вторых, атом кислорода содействует связыванию только одной группы  $-\text{NH}_2$ . 3,0 г кислорода составляет ~59% от общего его содержания в керогене (в керогене кукурсита содержится 11,4% кислорода [6], то есть в 47 граммах 5,1 г). Однако доля кислорода, находящегося в карбонильных, карбоксильных и сложноэфирных группах и обуславливающего реакции, приведенные выше, согласно [12], составляет около 30%. Отсюда следует, что только около половины аммиака может расходоваться в ходе аммонолиза по принципиальным реакциям (1) и (2). Встает вопрос о путях потребления остального аммиака. Поскольку в ИК-спектрах экстрактов ПА обнаружались полосы поглощения, отвечающие связям  $\text{N}-\text{H}$  и  $\text{C}=\text{O}$ , то возможно, что аммиак действует на двойную связь между углеродными атомами, соседствующими с группой, которая имеет электрооакцепторные свойства. При этом аммиак присоединяется по реакции Михаэля, приводящей к образованию основания Манниха [13]:

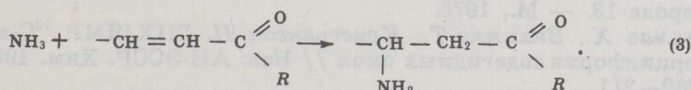


Схема IV

Судя по приведенной в [13] очередности реакционной способности заместителей по отношению к  $\beta$ -углеродному атому в алкенах, вполне



вероятно предположение, что дополнительными потребителями аммиака могут в подходящих условиях (температура, плотная среда реагента) оказаться и сами амиды, которые образуются в ходе аммонолиза. Исходя из изложенного выше, мы предполагаем, что аммиак в процессе аммонолиза кукерсита расходуется по реакциям типа (1), (2) и (3).

## Выводы

1. В среде плотного (0,8—1,05 критической плотности) аммиака при температурах 320—350 °С происходит аммонолиз керогена кукерсита с одновременным введением (интенсивность которого зависит от условий процесса) в кероген азота (максимально до 7 %).
2. Анализ экстрактов продукта аммонолиза показывает, что в ходе аммонолиза образуются азотсодержащие соединения сложного состава, прежде всего с большим содержанием одновременно азота и кислорода. Установлено, что атом азота связан с атомом углерода, находящимся в алифатических цепях. В экстрактах продукта аммонолиза обнаружены соединения типа 1,3-двухатомных 5-алкилзамещенных фенолов.
3. Образование ацилпроизводных аммиака путем атаки карбоксильной и сложноэфирной групп в керогене кукерсита не является единственной возможностью его потребления в ходе аммонолиза. Дополнительное потребление аммиака может протекать по реакции присоединения по Михаэлю.

Авторы выражают благодарность Л. А. Лахе за снятие ИК-спектров.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *McHugh M., Krukonis V.* Supercritical Fluid Extraction — Principles and Practice. — New York, 1986.
2. *Kershaw J. R., Bagnell L. J.* Extraction of brown coals with supercritical fluid mixtures: Implications for coal structure // *Fuel*. 1987. V. 66, N 12. P. 1739—1741.
3. Пат. США № 4539094. МКИ С 10 G 1/00, С 10 G 1/06 Extraction of depolymerized carbonaceous material using supercritical ammonia.
4. *Букейханов Н. Р., Лу Л. В., Суворов В. В. и др.* Газофазный каталитический аммонолиз — метод синтеза полупродуктов для полимерных материалов и их модификаторов // *Тр. Ин-та хим. наук АН КазССР*. 1986. Т. 66. С. 3—16.
5. *Клюев Н. В., Хидекель М. Л.* Каталитическое аминирование спиртов, альдегидов и кетонов // *Успехи химии*. 1980. Т. 39. Вып. 1. С. 28—53.
6. *Фомина А. С., Дегтерева З. А., Побуль Л. Я.* Природа керогена прибалтийского горючего сланца кукерсита и его химические сырьевые качества. — Таллинн, 1965.
7. *Тедер Ю. Т., Клесмент И. Р., Измestьев Ю. В., Якимова Е. Е.* Ожижение концентрата кукерсита растворителями в сверхкритических условиях // *Горючие сланцы*. 1985. Т. 2, № 1. С. 96—105.
8. *Леви Г., Нельсон Г.* Руководство по ядерному магнитному резонансу углерода-13. — М., 1975.
9. *Липпмаа Х., Вялимяэ Т., Кристьянсон П.* ГПХ/ЯМР <sup>13</sup>С-анализ фенол-резорцинформальдегидных смол // *Изв. АН ЭССР. Хим.* 1984. Т. 33, № 4. С. 262—271.
10. *Klesment I.* Application of chromatographic methods in biogeochemical investigations // *J. Chromatogr.* 1974. V. 91, N 3. P. 705—713.
11. *Общая органическая химия. Т. 4. Карбоновые кислоты и их производные.* — М., 1983.

12. Аарна А. Я., Липпмаа Э. Т. О структуре керогена прибалтийского горючего сланца // Тр. Таллинн. политех. ин-та. Сер. А. 1955. № 63. С. 3—50.
13. Общая органическая химия. Т. 3. Азотсодержащие соединения. — М., 1982.

Представил А. Я. Аарна  
Поступила в редакцию  
19.01.89

Институт химии  
Академии наук Эстонии  
г. Таллинн  
Таллиннский технический университет

J. T. TEDER, V. R. KADARPIK, H. P. OJA

### TREATMENT OF KUKERSITE OIL SHALE WITH AMMONIA AND AMMONIUM HYDROXIDE AT 320 AND 350 °C

Estonian kukersite oil shale was treated with dense ammonia and water-ammonia (29 % ammonia) at elevated temperatures. Although after treatment no liquid product from kukersite kerogen was obtained, nevertheless, ammonolysis of oil shale organic matter takes place. That was concluded from easy extractability of the solid residue with nonpolar and polar solvents, viz. hexane, benzene, ethanol, water and N,N-dimethylformamide. The amount of nitrogen (up to 7 %) incorporated from ammonia into the solid residue (ammonolysis product) depends on such factors as temperature, density of the ammonia atmosphere inside the autoclave and the initial nitrogen content of oil shale that allows contact with high-density ammonia.

In order to establish possible structural elements in kerogen capable of reacting with ammonia, comparative  $^{13}\text{C}$  n. m. r. and i. r. spectroscopic and chromatographic analyses were carried out for the hexane and benzene extracts.

Group analysis of the hexane extract showed that high-polar molecules with a high oxygen content make about 73 % of the extract mass. With the help of spectroscopic techniques it was established that both the extracts contain the same functional groups (C=O, —OH, =N—H), differing only in molecular mass and oxygen content.

The formation of amides during ammonolysis occurs via a nucleophilic attack of ammonia to the carboxylic and ester groups in kerogen. But the ammonia consumption by kerogen is too high: 70 mg per g kerogen. So, there must exist another parallel mechanism of nitrogen containing components formation. The formation of aliphatic amines by the mechanism of a nucleophilic attack of ammonia to alkyl halides is negligible due to a very low chlorine content (0.5 %) of kerogen. It was concluded that the possible pathway of ammonia consumption should be realized by the Michael addition reaction.

Estonian Academy of Sciences,  
Institute of Chemistry  
Tallinn  
Tallinn Technical University