

<https://doi.org/10.3176/oil.1991.1.03>

Ю. ТЕДЕР, Н. ВИНК, Л. НАППА

ОБРАБОТКА ЛИПТОБИОЛИТА ЛИПОВЕЦКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ АММИАКОМ

J. TEDER, N. VINK, L. NAPPA

TREATMENT OF LIPOVETSK LIPTOBIOLITH WITH AMMONIA

Известно, что многочасовая выдержка сланца-кукерсита в плотной среде аммиака (80 % от критической плотности) при повышенных температурах (320—350 °С) сопровождается аммонолизом его органического вещества (ОВ) [1]. Установлено также, что продукт, полученный в результате автоклавной выдержки, — продукт аммонолиза (ПА) содержит азота в 20 раз больше, чем исходный кероген. Экстрагируя ПА при комнатной температуре различными растворителями, удалось выделить из него соединения, богатые азотом. По их составу и строению можно предположительно судить о механизме их образования.

В отличие от распространенных методов термической деструкции горючих сланцев (ГС), имеющих целью получение жидких продуктов, при аммонолизе в интервале вышеуказанных температур это недостижимо. В то же время при экстракции ПА кукерсита бензолом количество получаемого бензолрастворимого продукта вдвое больше, чем суммарный выход летучих продуктов при термическом разложении кукерсита, осуществляемом при температурах 320—350 °С. Такое различие в выходах свидетельствует о том, что аммонолиз есть такой способ деструкции ОВ сланца, механизм которого отличается от механизма термической деструкции.

В публикуемой статье описан аммонолиз липтобиолита Липовецкого месторождения, который был проведен с целью определить возможности использования данного метода для геохимической характеристики и исследования структуры ОВ этого ископаемого. Количественное и качественное изучение азотсодержащих соединений, а также определение динамики содержания азота в ПА дают возможность охарактеризовать строение молекулы геополимера. Липовецкий липтобиолит является подходящим объектом для исследования, поскольку, аналогично кукерситу, содержит азот в незначительном количестве.

Экспериментальная часть

В автоклаве вместимостью 450 см³ подвергли аммонолизу 50 г измельченного липтобиолита со следующими показателями, %: W^a 1,9; A^d 21,5; элементный состав на daf : С 78,0; Н 6,2; N 1,0; O + S (по разности) 14,8. Количество реагента — жидкого аммиака, введенного в охлажденный автоклав (70 г), создавало в условиях опыта плотность среды 0,175 г/см³. После достижения заданной температуры — 350 °С — процесс длился 5 ч. Порошкообразный продукт аммонолиза последовательно промывали при комнатной температуре *n*-гексаном,

бензолом, хлороформом (хлороформенный(1) экстракт), этиловым спиртом и водой, а также одним хлороформом (хлороформенный(2) экстракт). Полученные экстракты методом препаративной тонкослойной хроматографии разделяли на незакрепленном слое сорбента (силикагель с размерами зерен 40—100 мкм) на групповые компоненты. Методика разделения экстрактов и последующего газожидкостного хроматографического анализа их групповых компонентов приведена в [2]. ИК-спектры снимали на спектрометре «Спекорд ИР-75». Элементный анализ проводили на анализаторе «Хьюллет Паккард 185 CHN».

Обсуждение результатов

При аммонолизе липтобиолита, так же, как и при аммонолизе кукуерсита, получают твердый продукт (выход 98 %) с повышенным содержанием азота. Характеристика ПА, %: W^a 3,6; A^d 24,0; элементный состав на *daf*: С 84,3; Н 6,2; N 5,5; O + S (по разности) 4,0. Содержание азота в ПА в 5 раз больше, чем в исходном каустобиолите. ПА — уже настолько «переработанный» материал, что из него при комнатной температуре при помощи растворителей различной полярности можно получать высоковязкие экстракты с высокой молекулярной массой. Выход хлороформенного экстракта из ПА выше, чем из исходного липтобиолита (битумоид А) и липтобиолита, выдержанного в условиях аммонолиза, но не в среде плотного аммиака, соответственно в 30 и 2,5 раза (табл. 1).

Таблица 1. Характеристика экстрактов, %

Table 1. Yield of extracts (% on organic matter in the ammonolysis product) and their ultimate analysis (% on dry-ash-free basis)

Показатель	Растворитель					Хлороформ(2)
	Последовательная экстракция					
	<i>n</i> -Гексан	Бензол	Хлороформ(1)	Этанол	Вода	
Выход экстрактов на органическую массу ПА	11,0	10,0	7,6	1,7	0	33,0
Элементный состав:						
С	87,0	84,9	84,2	—	—	84,9
Н	11,3	8,3	6,9	—	—	8,3
N	1,6	4,4	4,6	—	—	4,1
O + S (по разности)	0,1	2,4	4,3	—	—	2,7

Из табл. 1 видно, что сумма выходов экстрактов, полученных при последовательной экстракции ПА растворителями от *n*-гексана до воды, вплотную приближается к выходу, полученному при экстракции ПА одним хлороформом (хлороформенный(2) экстракт). Судя по элементному составу экстрактов (табл. 1), азотсодержащие соединения хорошо извлекаются бензолом и хлороформом и плохо — *n*-гексаном. Воздействуя только хлороформом, получают настолько значительное количество экстракта, что оно сравнимо с выходами смолы, получаемыми при других методах ожижения ОВ липтобиолита (полуккование 27 и термическое растворение 28 % на ОВ).

Таблица 2. Групповой состав экстрактов и смолы полукоксования, %
Table 2. Group composition of extracts of ammonolysis product and semicoking oil, %

Групповой компонент	Экстракт ПА				Смола полукоксования	Экстракт ожигения
	<i>n</i> -гексановый	бензолъ-ный	хлороформенный (1)	хлороформенный (2)		
УВ:						
неароматические	24,3	5,0	10,5	18,3	17,0	16,0
ароматические:						
моноциклические	21,0	9,0	7,1	3,8	4,0	1,0
полициклические	29,5	6,1	12,9	16,0	23,0	19,0
Кислородсодержащие соединения	4,0	8,0	3,4	14,7	11,0	11,0
Высокополярные соединения	21,7	66,1	66,0	47,2	45,0	53,0

Для подробного исследования экстракты аммонолиза разделяли на групповые компоненты (табл. 2). Для сравнения был рассмотрен групповой состав смолы полукоксования и экстракта ожигения бинарным растворителем бензол—вода (1 : 1). По групповому составу экстракты и смолу полукоксования можно разделить на две части: первая — *n*-гексановый, бензолъный и хлороформенный(1) экстракты ПА, вторая — смола полукоксования, экстракт ожигения и хлороформенный(2) экстракт ПА. Три последних жидких продукта имеют сходный выход групповых компонентов: 40—45 % от массы их экстракта составляют углеводороды (УВ). В *n*-гексановом экстракте УВ, составляют уже около 3/4 от его массы. Для этого экстракта характерно высокое содержание и неароматических УВ. Высокое содержание неароматических УВ в двух экстрактах ПА (*n*-гексановом и хлороформенном(2)) дает основание использовать их в качестве представительного источника для получения методом газожидкостной хроматографии геохимической информации об объекте исследования в виде так наз. геохимических показателей. Эти показатели,

Таблица 3. Значения некоторых геохимических показателей

Table 3. Geochemical characteristics in accordance with the thermal degradation process to obtain liquid products

Способ деструкции ОВ липтобиолита	<i>k</i>	<i>k'</i>	<i>k</i> ₁	<i>k</i> _н	<i>I</i>
Полукоксование	3,0	0,9	0,2	1,2	5,5
Ожигение в среде бензол—вода 1 : 1	5,6	0,5	0,3	1,2	9,5
Аммонолиз с последующим экстрагированием:					
<i>n</i> -гексаном	4,3	0,7	0,4	1,2	7,7
хлороформом(2)	4,7	0,8	0,4	1,1	8,8

Примечание.

k — отношение пристан/фитан (*i*-C₁₉/*i*-C₂₀);

k' — отношение (*i*-C₁₄—*i*-C₁₈)/(*i*-C₁₉ + *i*-C₂₀);

*k*₁ — изопреноидный коэффициент (*i*-C₁₉ + *i*-C₂₀)/(*n*-C₁₇ + *n*-C₁₈);

*k*_н — коэффициент «нечетности»;

I — содержание изопреноидных УВ во фракции неароматических УВ, %.

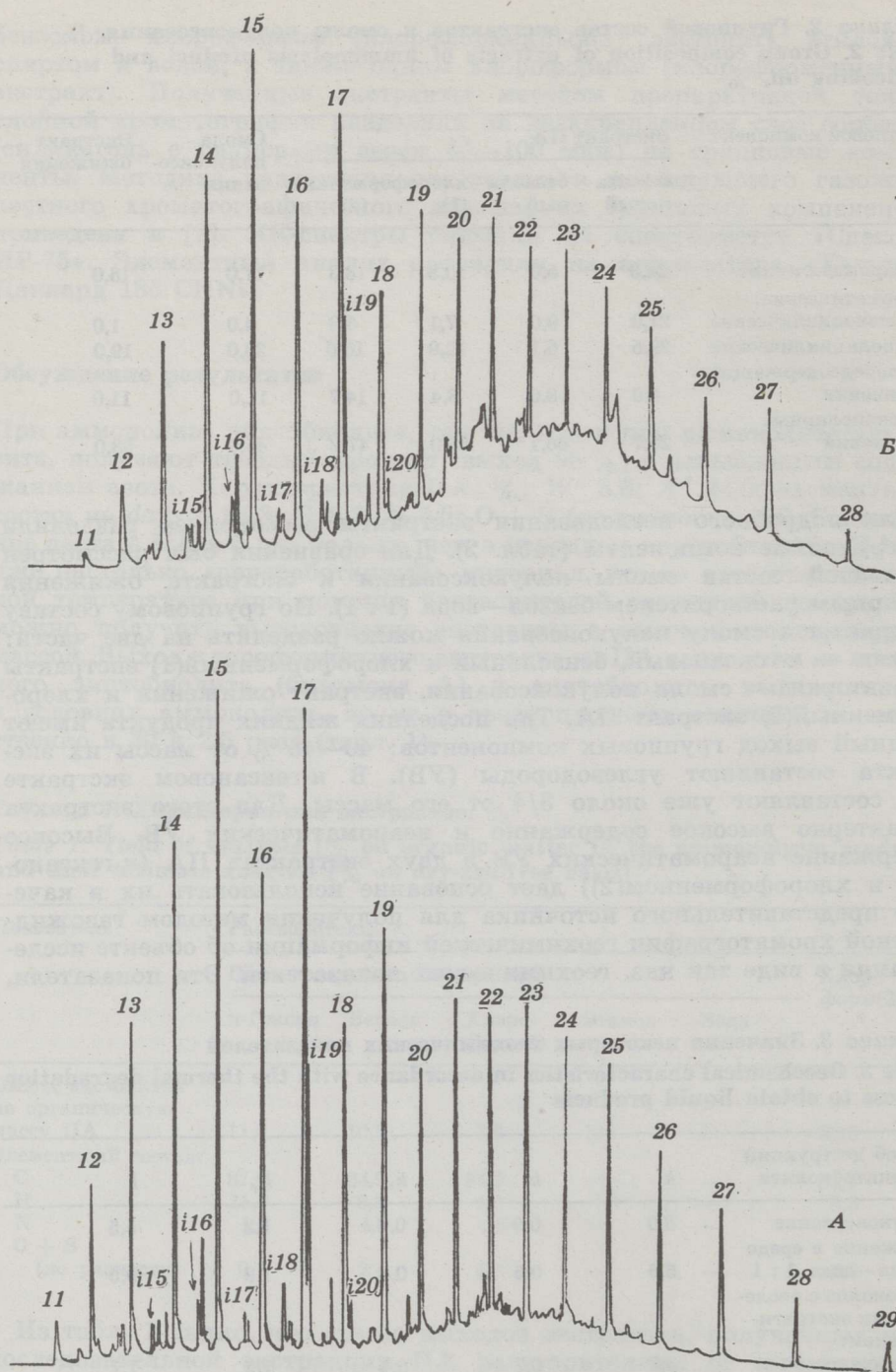


Рис. 1. Капиллярные хроматограммы группы неароматических УВ *n*-гексанового (А) и хлороформного(2) (В) экстракта. Цифры у пиков соответствуют числу атомов углерода в молекуле *n*-алкана; изопреноидные УВ обозначены буквой *i*. Колонка капиллярная металлическая, Ø 1 мм, длина 25 м, жидкая фаза OV-101

Fig. 1. Capillary gas chromatograms of the hexane (A) and chloroform(2) extracts (B)

рассчитанные по хроматограммам неароматических УВ (рис. 1), приведены в табл. 3. Там же представлены результаты расчета геохимических показателей по результатам хроматографического анализа неароматических УВ смолы полукоксования и экстракта ожигения в среде бензол—вода.

Из данных табл. 3 видно, что в пределах точности, принятых в настоящей работе, геохимические показатели, источником получения которых были экстракты ПА с высоким содержанием неароматических УВ, различаются мало. Однако заметно и то, что все представленные в табл. 3 показатели (они связаны с содержанием изопреноидных УВ), кроме коэффициента «нечетности», зависят от способа получения жидкого продукта. Такое явление установлено только для липтобиолита Липовецкого месторождения, и отсюда никак не следует, что это могло бы быть общей закономерностью. Уменьшение значений k , k_1 и I , а также увеличение значения k' , связанные только с процессом полукоксования, свидетельствуют о том, что более высокая температура полукоксования, по всей вероятности, определяет и уменьшение содержания в смоле изопреноидных УВ.

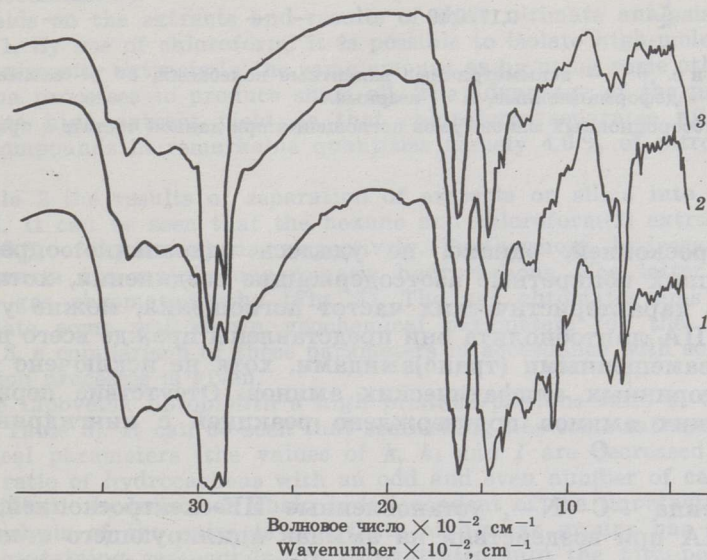


Рис. 2. ИК-спектры высокополярных соединений экстрактов ПА: 1 — бензольного, 2 — хлороформенного(2), 3 — *n*-гексанового
Fig. 2. I.r. spectra of high-polar groups separated from the benzene (1), chloroform(2) (2) and hexane (3) extracts

ИК-спектроскопическими исследованиями в экстрактах и их групповых компонентах тоже установлены азотсодержащие соединения. Они обнаруживаются даже в самой неполярной части ПА — *n*-гексановом экстракте — в виде малоинтенсивных полос поглощения асимметричных и симметричных валентных колебаний связей N—N при 3400 и 3450 cm^{-1} (рис. 2). Азотсодержащие соединения концентрируются в группе высокополярных соединений. Об этом свидетельствует увеличение относительной оптической плотности характеристических частот поглощения для азотсодержащих соединений в группе высокополярных соединений (табл. 4).

Таблица 4. Относительные оптические плотности* характеристических частот для азотсодержащих соединений в ИК-спектрах (в числителе — для экстракта, в знаменателе — для группы содержащихся в экстракте высокополярных соединений)

Table 4. Relative absorbances of nitrogen-containing molecular fragments in extracts (numerator) and high-polar groups from extracts (denominator)

Частота поглощения, волновые числа, см ⁻¹	Тип колебания	Экстракт ПА		
		n-гексановый	бензольный	хлороформенный(2)
3450	v ^a NH ₂	0,11/0,18	0,17/0,39	0,21/0,22
3400	v ^c NH ₂	0,11/0,28	0,40/0,52	0,38/0,33
3220	v NH	— /0,13	0,10/0,10	0,12/0,10
2760	v CNH ₂	0,04/0,05	0,07/0,13	0,09/0,08
1630	v C=O	0,38/1,10	1,00/1,13	0,97/1,08
	δ NH ₂			
1260	v ^a CNH	— /0,14	0,30/0,42	0,21/0,10
780		— —	0,47/0,71	— —
760	ω ^c { NH	— —	— —	0,62/1,70
730		0,17/0,19	— —	— —

Примечание. v^a — асимметричные валентные колебания, v^c — симметричные валентные, δ — деформационные, ω — веерные.

* Отношение абсорбционных максимумов поглощения при данной частоте и при частоте 1465 см⁻¹.

ИК-спектроскопией, однако, не удалось однозначно определить в этих группах конкретные азотсодержащие соединения, хотя, судя по полосам характеристических частот поглощения, можно утверждать, что в ПА липтобиолита они представлены прежде всего первичными и N-замещенными (транс)амидами, хотя не исключено и присутствие вторичных алифатических аминов. Отсутствие первичных алифатических аминов подтверждено реакцией с нингидрином.

O

||

Группы типа —C—N—, установленные ИК-спектроскопией, образуются в ПА при воздействии на аммиак ацилирующего агента [3]. По данным анализа экстрактов ПА можно лишь косвенно судить о природе этого агента, присутствующего в структуре липтобиолита. Судя по содержанию азота в исходном липтобиолите, ПА и его экстрактах, а также по характеристическим частотам в ИК-спектрах азотсодержащих соединений можно предположить, что основным ацилирующим агентом может быть группа типа —COOR.

Выводы

1. Группа неароматических углеводов, выделенных из n-гексанового и хлороформенного экстрактов ПА липтобиолита Липовецкого месторождения, является достоверным источником геохимической информации об этом объекте исследования.
2. При аммонолизе рассматриваемого липтобиолита основным ацилирующим агентом и, соответственно, одним из его структурных фрагментов является сложноэфирная группа.

SUMMARY

Earlier it has been established that the treatment of kukersite oil shale with dense ammonia results in the ammonolysis of its organic matter, yielding high-nitrogen solid residue. The conditions used for ammonolysis of the Lipovetsk liptobiolith were the same as for kukersite: the reagent for ammonolysis was the dense gaseous ammonia (up to 80 % of critical density), temperature 350 °C, time 5 h. The ammonolysis product yield was 98 % of liptobiolith. Its moisture and ash content were 3.6 and 24.0 wt %, but hydrogen, carbon, nitrogen, oxygen and sulfur (by difference) to the dry-ash-free basis were 6.2, 84.3, 5.5, and 4.0 wt %, respectively.

To obtain information about the structure of liptobiolith, the solid ammonolysis product was extracted by hexane, benzene, chloroform, ethanol and water. Chloroform was used in two different ways: 1) after extraction of the ammonolysis product with hexane and benzene (chloroform(1) extract), 2) with that only solvent (chloroform(2) extract). Four extracts from ammonolysis and the oils from semicoking and gas extraction with a benzene-water mixture (1 : 1) were separated on silica into groups with different polarity. Low-polar groups (nonaromatic hydrocarbons) were analysed by capillary gas chromatography. Highpolar groups and extracts were studied by i.r. spectroscopy ("Specord IR-75" spectrometer).

The yields on the extracts and results of their ultimate analysis are given in Table 1. By use of chloroform, it is possible to isolate high-molecular mass and high-viscosity extracts in the same amount as by using some other thermal destruction processes to produce shale oil. The advantage of the procedure in addition to high extract yield, is that chloroform separates nitrogen containing compounds in remarkable quantities namely 4.6 % of nitrogen in the extract.

In Table 2 the results of separation of extracts on silica into groups are presented. It can be seen that the hexane and chloroform(2) extracts contain 75 and 40 % of hydrocarbons, respectively. Furthermore, hydrocarbons from these extracts are mainly nonaromatic hydrocarbons. The latter were analysed by gas chromatography (Fig. 1). The gas chromatograms were used to calculate some well-known geochemical parameters for the liptobiolith. In Table 3, a comparison of these parameters in accordance with some thermal degradation processes is given.

For the Lipovetsk liptobiolith a high pristane/phytane ratio is very typical (see k in Table 3). It can be seen that semicoking has some influence on these geochemical parameters (the values of k , k_1 and I are decreased). However, only the ratio of hydrocarbons with an odd and even number of carbon atoms in the aliphatic hydrocarbon chain is independent of the liquefaction process.

I. r. analysis of the extracts and their high-polar groups has shown that nitrogen-containing compounds are concentrated into the high-polar groups. Their i. r. spectra are shown in Fig. 2. Table 4 presents the distribution of relative absorbances at certain wavelengths belonging to the molecular fragments with nitrogen between the extracts and their high-polar groups. From the i. r. spectra it becomes evident that nitrogen-containing groups are amides or secondary aliphatic amines. The absence of primary aliphatic amines was proved by the ninhydrin reaction. It has been concluded that the carboxyl group in the liptobiolith macromolecule serves as a main source of amides during its ammonolysis.

ЛИТЕРАТУРА

1. Тедер Ю. Т., Кадарник В. Р., Оя Х. П. Обработка керогена кукерсита водным и безводным аммиаком при 320 и 350 °С // Горючие сланцы. 1990. Т. 7, № 1. С. 66—75.
2. Бондарь Е. В., Салусте С. Я., Витюков М. П. Применение методики исследования органического вещества горючих сланцев для анализа нефтей // Там же. 1989. Т. 6, № 4. С. 362—374.
3. Органическая химия. Т. 4. — М., 1983.

Институт химии
Академии наук Эстонии
г. Таллинн
Estonian Academy of Sciences,
Institute of Chemistry
Tallinn

Поступила в редакцию
3.05.90

Received 3.05.90