

Р. ВЕСКИ, М. КОЭЛЬ, Евгения БОНДАРЬ

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ СТУПЕНЧАТОГО АЗОТНОКИСЛОТНОГО ОКИСЛЕНИЯ КЕРОГЕНА КУКЕРСИТА

2. Природа экстрактов по данным элементного анализа и ПМР

Представлена О. Эйзенем

Нерастворимые в органических сольвентах и щелочи продукты окислительной деструкции, как указывалось в предыдущем сообщении [1], имеют сравнительно постоянный элементный состав и отношение Н/С. Это говорит о том, что при ступенчатой деструкции удаления из керогена значительно отличающихся по насыщенности структур не наблюдается.

Эфирные экстракты нерастворимых и растворимых в азотной кислоте продуктов, а также ацетоновые и щелочные экстракты нерастворимых в азотной кислоте продуктов являются носителями информации о структурах, отщепляемых от керогена на различных этапах окислительной деструкции, и о распределении различных структурных элементов по фракциям (экстрактам), если последнее имеет место. С этой точки зрения было проведено настоящее исследование.

Экспериментальная часть

Условия окисления отдельных ступеней приводятся на рис. 1 и в [1]. К растворимым продуктам окисления добавляли едкий натр до рН 3—4, раствор упаривали в вакууме и высушивали. Затем растворимые, а также нерастворимые продукты экстрагировали в аппарате Сокслета последовательно эфиром и ацетоном. Щелочерастворимые продукты удаляли из нерастворимых продуктов окисления после экстрагирования ацетоном.

Элементный анализ экстрактов проводился на автоматическом анализаторе 185 CNH фирмы Hewlett-Packard (США) в секторе инструмен-

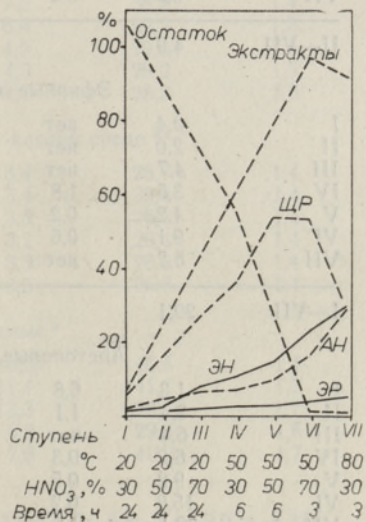


Рис. 1. Выход остатка экстрагирования и экстрактов ступенчатого окисления керогена кукерсита. ЩР — щелочерастворимые продукты, ЭН — эфирные экстракты нерастворимых продуктов, ЭР — эфирные экстракты растворимых продуктов, АН — ацетоновые экстракты нерастворимых продуктов.

гального анализа Института химии АН Эстонской ССР. Спектры ПМР были сняты на спектрометре BS 487С фирмы TESLA (Чехословакия) с рабочей частотой 80 мгц. Использовали 10—15%-ные растворы в ацетоне-d₆ для эфирных и ацетоновых экстрактов и в окиси дейтерия для натриевых солей щелочных экстрактов [2]. Для пересчета сигналов протонов щелочных экстрактов относительно ТМС был применен диоксан (сигнал 3,56 м. д.), растворимый как в воде, так и в ацетоне.

Результаты и их обсуждение

Растворимые в азотной кислоте продукты окислительной деструкции и эфирные экстракты нерастворимых в азотной кислоте продуктов удалялись после каждой ступени (табл. 1). (На рис. 1 их выход дается в виде суммы выходов предыдущих ступеней.) Выход ацетоно- и щелочерастворимых веществ представлен на рис. 1 и в табл. 1 и 2 как величина, характеризующая конкретную ступень. Их суммарный выход (рис. 1) указывает на максимальное количество экстрактов, получаемых в каждой ступени с учетом уже отмеченного суммарного количества эфирных экстрактов предыдущих ступеней.

Из данных рис. 1 следует, что доля щелочерастворимых веществ среди остальных экстрактов самая большая. Она пополняется за счет

Таблица 1

Выход беззольного экстракта (на кероген) и его элементный состав

Ступень	Выход, %	Зола, %	Элементный состав, %				Н/С
			С	Н	N	О	
Эфирные экстракты растворимых продуктов							
II	0,1	6,0	47,1	6,7	2,5	43,7	1,7
III	1,7	7,9	55,0	7,4	1,8	35,8	1,6
IV	0,5	0,1	50,1	6,8	1,9	41,2	1,6
V	сл.	нет	59,1	8,3	не опр.	не опр.	1,7
VI	1,7	0,1	52,9	7,5	2,2	37,4	1,7
VII	0,9	0,2	52,9	7,0	2,4	37,7	1,6
II—VII	4,9		53,2	7,3	2,1	37,4	1,6
Эфирные экстракты нерастворимых продуктов							
I	0,4	нет	63,4	8,6	5,3	22,7	1,6
II	2,0	нет	63,2	8,2	4,8	24,8	1,6
III	4,7	нет	57,7	7,5	4,7	30,1	1,6
IV	3,5	1,8	56,3	7,2	4,6	31,9	1,5
V	4,2	0,2	58,2	7,5	4,6	29,7	1,5
VI	9,1	0,6	56,4	7,2	4,0	32,4	1,5
VII	5,2	нет	56,3	7,1	4,0	32,6	1,5
I—VII	29,1		56,7	7,4	4,3	31,6	1,6
Ацетоновые экстракты нерастворимых продуктов							
I	1,3	6,8	56,9	7,1	7,3	28,7	1,5
II	3,4	1,1	58,3	7,0	5,8	28,9	1,4
III	6,4	нет	55,1	6,8	5,3	32,8	1,5
IV	6,2	0,3	57,4	7,0	4,8	30,8	1,5
V	9,2	0,5	59,0	6,9	4,7	29,4	1,4
VI	15,9	0,2	57,4	6,8	4,2	31,6	1,4
VII	29,1	1,5	59,7	7,0	4,0	29,3	1,4

щелоченерастворимых веществ (рис. 1, «остаток»), оставшихся от предыдущей ступени, — до полного исчерпания этого резерва. Затем выход щелочерастворимых веществ падает, снижаются также общий выход экстрактов и их молекулярная масса.

Нами отмечено, что в одной и той же ступени количество органических веществ, перешедших в слабый раствор щелочи, не совпадало с количеством экстракта, выделившегося при подкислении щелочной вытяжки. Это означает, что часть веществ, перешедших в щелочной раствор, как и фульвокислоты (при выделении гуминовых кислот), растворима в кислой среде.

В табл. 2 приводятся данные прямого определения выхода и состава щелочерастворимых веществ, не растворявшихся в кислой среде, а также расчетные данные для щелочерастворимых (из разницы ацетонорастворимых и щелоченерастворимых, по данным табл. 1 [1]) и для щелоче- и кислоторастворимых веществ (из разницы щелочерастворимых веществ и веществ, высаженных при подкислении). Выход последних достигает в отдельных случаях почти половины выхода всех щелочерастворимых продуктов.

Отношение Н/С для всех исследуемых экстрактов (табл. 1 и 2) колеблется в сравнительно узком диапазоне 1,4—1,7. Это свидетельствует о том, что при окислении и разделении, по всей вероятности, не происходит фракционирования значительно отличающихся по насыщенности структур.

Данные элементного анализа показывают, что эфирные экстракты по сравнению с другими содержат значительно меньше азота и больше

Таблица 2

Выход беззольных щелочерастворимых веществ и их составляющих (нерастворимых и растворимых в кислой среде) от керогена и их характеристика

Ступень	Выход, %	Элементный состав, %				Н/С
		С	Н	N	О	
Щелочерастворимые *						
III	26,3	48,3	5,7	7,2	38,8	1,4
IV	35,3	54,6	6,8	6,4	32,2	1,5
V	53,3	59,0	7,1	4,9	29,0	1,4
VI	53,4	59,1	7,4	4,3	29,2	1,5
VII	29,3	60,2	7,4	4,1	28,3	1,5
Щелочерастворимые, нерастворимые в кислой среде **						
II	1,3	60,7	7,2	3,4	28,7	1,4
III	12,7	59,2	7,0	3,4	30,4	1,4
IV	21,8	62,6	7,4	3,3	26,7	1,4
V	44,3	60,6	7,1	3,2	29,1	1,4
VI	27,0	60,9	7,2	3,3	28,6	1,4
VII	24,2	63,3	7,6	3,3	25,8	1,4
Щелоче- и кислоторастворимые *						
III	13,6	38,4	4,5	10,6	46,5	1,4
IV	13,5	41,6	5,8	11,4	41,2	1,7
V	9,0	50,8	7,2	13,3	28,7	1,7
VI	26,4	57,2	7,6	5,3	29,8	1,6
VII	5,1	45,5	6,5	7,8	40,2	1,7

* Расчетные данные.

** Выход золы в II—VII ступенях, соответственно, 3,2; 10,8; 8,8; 1,4; 2,0 и 6,3%.

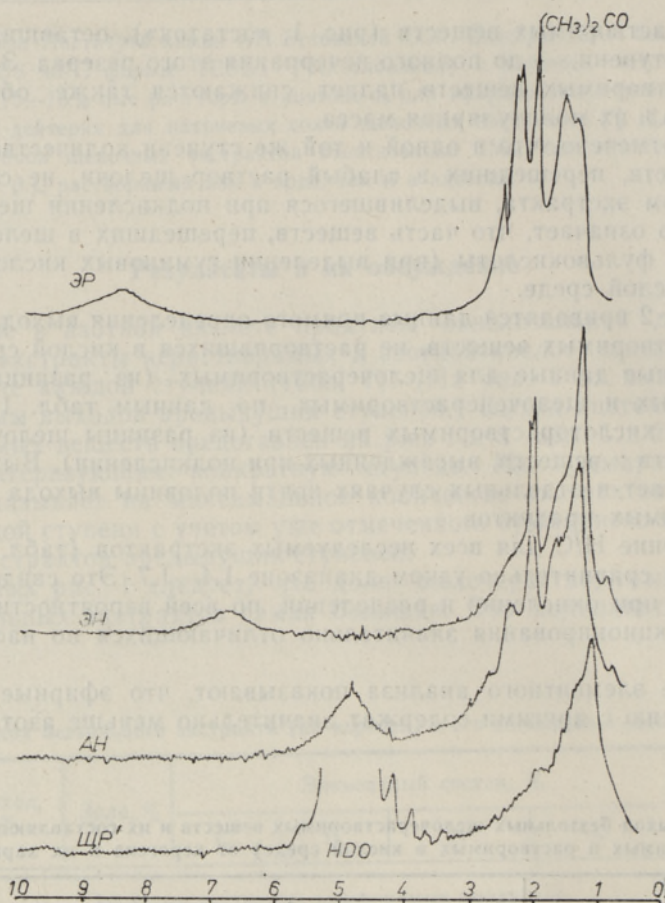


Рис. 2. Спектры ПМР экстрактов VI степени окисления, снятые в ацетоне- d_6 (ЭР, ЭН, АН) и D_2O (ЩР'; щелочерастворимые продукты, нерастворимые в кислой среде).

кислорода, а щелоче- и кислоторастворимые компоненты содержат азот в значительных количествах (но не для всех ступеней). Разбросанность данных по содержанию гетероатомов в щелоче- и кислоторастворимых веществах (табл. 2), видимо, объясняется чувствительностью этих продуктов к условиям щелочной экстракции.

При изучении структуры растворимых в сольвентах и щелочи продуктов окислительной деструкции перспективным оказался метод спектроскопии ПМР [2-4]. На рис. 2 в качестве примера представлены спектры экстрактов VI степени окисления. Для эфирных и ацетоновых экстрактов характерна зависимость сигналов протонов карбоксильных групп от концентрации пробы. В сомнительных случаях принадлежности сигналов карбоксильным или ароматическим протонам (интервал $\approx 6,3-8,5$ м. д.) спектры снимались из метилированных диазометаном проб [2]. Так было выявлено практическое отсутствие ароматических протонов во всех исследуемых эфирных и ацетоновых экстрактах. Сигналы ароматических протонов отсутствуют и в щелочных экстрактах. Однако на спектрах метилированных экстрактов наряду с интенсивными сигналами от алифатических карбметоксильных групп наблюдаются

Таблица 3

Отнесение областей протонного поглощения продуктов окислительной деструкции керогена кукурсита к его молекулярной структуре

Радикал	Интервал *	Центр сигнала	Структура
CH ₃	0,70—1,05 0,62—0,95	0,90	Насыщенные соединения
CH ₂	1,05—1,48	1,25	Ациклические соединения
(CH ₂) ^β **	1,48—2,00	1,65	Ациклические кислоты
	1,35—1,80		Ациклические кетоны
(CH ₂) ^α **	2,00—2,50(3,0)	2,25	Ациклические кислоты
	1,80—2,25		Кетоны
			Ацетон (растворитель)
			Метинный протон

* Верхний предел для кислот, нижний — для солей кислот (растворимых в D₂O).

** Относительно карбоксильной и карбонильной групп.

менее интенсивные сигналы, принадлежащие, очевидно, ароматическим карбметоксильным группам. При дешифровке структур продуктов термической деструкции углей и сланцев [5, 6], нефтей [7] и битумоидов [8], в том числе кислородсодержащих продуктов [5, 8], а также продуктов окислительной деструкции сланца [3], явно содержащих карбоксильные группы, сигналы протонов α- и β-метиленовых групп рассматриваются как принадлежащие преимущественно соседним к ароматическим ядрам группам; эта возможность обсуждается и в случае, если ароматические протоны в исследуемом веществе отсутствуют [3].

Полученные в настоящем исследовании результаты и ранее установленные данные о практическом отсутствии бензолкарбоновых кислот в продуктах глубокой окислительной деструкции керогена кукурсита [9] дают возможность отнести сигналы протонов α- и β-метиленовых групп к карбоксильным группам.

Диапазоны сигналов алифатических протонов кислородсодержащих продуктов представлены в табл. 3. Приведенные области сигналов были взяты за основу при представлении данных по распределению протонов по отдельным экстрактам (табл. 4).

Отметим, что суммарное количество водорода в продуктах окисления VI ступени с учетом водорода эфирных экстрактов предыдущих ступеней составляет 73% от водорода керогена. В анализируемых экстрактах оно было несколько меньше, поскольку анализу не были подвергнуты щелоче- и кислоторастворимые продукты.

Метиленовые протоны с центром сигнала 1,25 м. д. относятся к неразветвленным, а остальные алифатические протоны к циклическим структурным единицам [3]. Из данных табл. 4 следует, что количество протонов в неразветвленных структурах самое низкое для эфирных экстрактов растворимых (17%) и самое высокое для нерастворимых продуктов (38%). Согласно расчету по формулам, приведенным в [3], содержание углерода в неразветвленных структурных элементах от общего углерода для эфирных экстрактов — 11 и 26% соответственно, для ацетонового — 18% и для щелочного экстракта нерастворимых продуктов VI ступени окисления — 19% (для высокомолекулярных кислот грин-риверского сланца, например, 20—40% [3]).

При сопоставлении расчетного количества (по углероду) неразветвленных структур растворимых продуктов с количеством неразветвлен-

Таблица 4

Распределение протонов экстрактов по спектрам ПМР, %

Степень	CH ₃	CH ₂	(CH ₂) ^β	(CH ₂) ^α
Эфирные экстракты растворимых продуктов				
II	сл.	15	31	54
III	"	15	32	53
IV	"	13	30	57
V	"	12	31	57
VI	"	21	30	43
II—VI		17	31	52
Эфирные экстракты нерастворимых продуктов				
I	13	45	26	16
II	12	41	26	21
III	7	41	25	27
IV	10	31	33	26
V	11	40	29	20
VI	9	36	32	23
I—VI	9	38	29	24
Ацетоновые экстракты нерастворимых продуктов				
II	10	30	30	30
III	8	34	26	32
IV	7	27	35	31
V	7	30	30	33
VI	9	23	36	32
VII	8	30	32	30
Щелочерастворимые, нерастворимые в кислой среде продукты				
II	17	31	22	30
III	15	32	25	28
IV	17	28	25	30
V	18	29	22	31
VI	19	35	20	26
VII	19	31	22	28

соединение кислорода к керогену при окислении более свойственно кукурситу, чем, например, грин-риверскому сланцу, так как и в продуктах перманганатного окисления керогена кукурсита много кислорода.

ных структурных единиц, рассчитанным на основе идентифицированных газожидкостной хроматографией прямоцепочечных алифатических ди- и монокарбоновых кислот, заметно существенно заниженное содержание неразветвленных структур, определенных на основе данных ПМР, для соединений с большим содержанием кислорода.

В некоторой степени такой результат можно было предвидеть, так как в примененной методике [3] не учитываются α- и β-метиленовые протоны в прямоцепочечных карбоновых кислотах и кетонах. Поскольку не все карбоксильные группы относятся к неразветвленным структурным единицам (например, карбоксильная группа в алифатических трикарбоновых кислотах [9]), трудно ввести соответствующие поправки. Истинная доля неразветвленных цепей в продуктах деструкции керогена кукурсита поэтому несколько больше полученной по данным спектроскопии ПМР в настоящем исследовании. С целью дальнейшего улучшения методики исследования структуры керогена сланца на основе продуктов его окислительной деструкции следует стремиться к уменьшению содержания в них кислорода, хотя, по данным [10], выходит, что обильное при-

ЛИТЕРАТУРА

1. Вески Р., Таал Х., Лахе Л., Бондарь Е., Фомина А. Исследование продуктов ступенчатого азотнокислотного окисления керогена кукурсита. 1. Нерастворимые в азотной кислоте продукты. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1979, т. 28, № 4, с. 235—240.
2. Вески Р., Коэль М. Спектры ПМР в исследованиях продуктов окислительной деструкции сапропелитов. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1979, т. 28, № 4, с. 284—286.
3. Young, D. K., Yen, T. F. The nature of straight-chain aliphatic structures in Green River kerogen. — Geochim. Cosmochim. Acta, 1977, v. 41, N 10, p. 1411—1417.

4. Вески Р., Филимонова Н., Бондарь Е., Лумисте Т., Фомина А. Исследование органического вещества диктанонового сланца окислением азотной кислотой. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1979, т. 28, № 1, с. 32—39.
5. Brown, J. K., Ladner, W. R., Sheppard, N. A study of the hydrogen distribution in coal-like materials by high-resolution nuclear magnetic resonance spectroscopy. I. The measurement and interpretation of the spectra. — Fuel, 1960, v. 39, N 1, p. 79—86.
6. Solash, J., Hazlett, R. N., Hall, J. M., Nowack, C. J. Relation between fuel properties and chemical composition. I. Jet fuels from coal, oil shale and tar sands. — Fuel, 1978, v. 57, N 9, p. 521—528.
7. Clutter, D. R., Petrakis, L., Stenger, R. L., Jensen, R. K. Nuclear magnetic resonance spectrometry of petroleum fractions. — Analyt. Chem., 1972, v. 44, N 8, p. 1395—1405.
8. Speight, J. G. A structural investigation of the constituents of Athabasca bitumen by proton magnetic resonance spectroscopy. — Fuel, 1970, v. 49, N 1, p. 76—90.
9. Фомина А. С., Побуль Л. Я., Мянник А. О., Вески Р. Э. Окисление как метод изучения структуры органического вещества горючих сланцев. — В кн.: Тезисы I Республиканского совещания «Горючие сланцы (геохимия и литология)». Таллин, 1975, с. 36—41.
10. Фомина А. С., Побуль Л. Я., Дегтерева З. А. Природа керогена прибалтийского горючего сланца-кукерсита и его химические сырьевые качества. Таллин, 1965.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
16/II 1979

R. VESKI, M. KOEL, Jevgenia BONDAR

KUKERSIIDI KEROGEEINI ASTMELISE LÄMMASTIKHAPPELISE OKSÜDEERIVA LÕHUSTAMISE PRODUKTID

2. Ekstraktide struktuur elemendianalüüsi ja ^1H TMR-spektroskoopia andmeil

Artiklis esitatud andmetest selgub, et uuritud ekstraktid praktiliselt ei sisalda aroomaatsete ühendite prootoneid, ekstraktide H/C suhe on suhteliselt kõrge — 1,4—1,7.

R. VESKI, M. KOEL, Eugenia BONDAR

INVESTIGATION OF THE PRODUCTS OF A STEPWISE NITRIC ACID OXIDATION OF KEROGEN OF KUKERSITE

2. The nature of extracts on the basis of elemental analysis and ^1H NMR

Organic solvents and alkali soluble products of oxidative destruction of kerogen of kukersite have similar ratios of H:C in the range 1.4—1.7, which, according to data of previous report, indicates that by destruction as well as by fractionation of the resulting products by the extraction the breaking or fractionation of the structural elements with a similar ratio of H:C takes place at each step. According to the elemental composition and ^1H NMR spectra, the extracts under study differ from each other: the differences between the individual types of extracts are smaller.

It has been elucidated that in the extracts investigated aromatic protons are not present. This fact and a high oxygen content in extracts served as a basis of attributing α - and β -methylene protons to the groups adjacent to carboxyl and carbonyl ones. Gas chromatographically it was shown that the overwhelming part of those protons is present in the unbranched structural elements for soluble oxidation products which, to some extent, may be extended to the more high-molecular products of oxidative destruction.