

Евгения БОНДАРЬ, Р. ВЕСКИ

## СОСТАВ ЛЕТУЧИХ ПРОДУКТОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ОКИСЛЕНИИ КЕРОГЕНА КУКЕРСИТА

(Представил О. Эйзен)

При получении на опытной установке алифатических дикарбоновых кислот (ДКК) и сланцевого ростового вещества окислением концентрата керогена кукерсита 30%-ной азотной кислотой и кислородом воздуха под давлением 5 ати и при температуре 140°C [1] продуваемый через реакторы с целью перемешивания реакционной смеси и перевода NO в NO<sub>2</sub> воздух уносит вместе с парами воды и азотной кислоты органические продукты окисления керогена кукерсита, которые собираются в узле окисления в виде маслянистого слоя на поверхности конденсата.

Хотя выход этого маслянистого слоя не превышает десятой доли процента на кероген, он представляет собой интерес, во-первых, как побочный продукт, который требует или утилизации, или обезвреживания, и, во-вторых, как источник информации о структуре керогена кукерсита, так как содержит фрагменты, которые образуются при окислительной деструкции керогена и относительно быстро удаляются из реакционной смеси.

Ранее в составе органических кислот конденсатов процесса получения ДКК методом ГЖХ были идентифицированы монокарбоновые кислоты (МКК) C<sub>2</sub>—C<sub>10</sub>, а в маслянистом слое на поверхности конденсатов узла окисления — C<sub>9</sub>—C<sub>15</sub> [2]. Для более подробного изучения состава маслянистого слоя в данной работе он был предварительно разделен на фракции, которые анализировали методами ГЖХ и хромато-масс-спектрометрии (ГЖХ-МС).

### Методика анализа

Исходной для анализа служила основная проба маслянистого слоя (97,5 г), отфильтрованная от твердой фазы (непрореагировавшего керогена), отмытая дистиллированной водой от азотной кислоты и высушенная безводным сульфатом натрия. 15,9 г этой пробы разделяли на фракции: летучие с водяным паром (I и II фракции), гексановый, эфирный и ацетоновый экстракты остатка перегонки с водяным паром (табл. 1). Эфирный экстракт (ЭЭI) из твердой фазы, содержащейся в маслянистом слое (10,5 г), анализировали без предварительного разделения.

Количественный анализ кислот и их метиловых эфиров (МЭ) методом ГЖХ проводили на хроматографе ЛХМ8МД, модель 5 по методике [3], МЭ кислот — методом ГЖХ-МС в системе «Hewlett Packard» (хроматограф 5840 А, масс-спектрометр 5985 А, компьютер HP 1000) в условиях, аналогичных [4]. Энергия ионизирующих электронов 70 эВ.

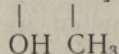


## Результаты ГЖХ и ГЖХ-МС

В маслянистом слое идентифицированы соединения, принадлежащие к восьми гомологическим рядам, в том числе кислоты — представители пяти гомологических рядов (табл. 2).

**МКК нормального строения** (*n*-МКК), идентифицированные в интервале  $C_2—C_{28}$ , преобладают по содержанию (72,2% от исходной смеси) и сконцентрированы в I фракции летучих с водяным паром ( $C_2—C_{18}$ ). Гомологи выше  $C_{18}$  содержатся в эфирном экстракте твердой фазы и в гексановом экстракте остатка перегонки. В составе кислот преобладает пеларгоновая ( $C_9$ , рис. 1).

**$\alpha$ -Метил-МКК** представлены гомологами  $C_8—C_{20}$ , их выход составляет 0,6% от маслянистого слоя. Всего их образуется около 0,8% от МКК нормального строения. Характерной особенностью масс-спектров МЭ этих кислот (рис. 2) является максимальный по интенсивности пик перегруппировочного иона с  $m/z$  88 [5]  $[CH_3—O—C=CH]^+$ , который



образуется при разрыве молекулы  $\alpha$ -метил-МКК у третичного атома углерода и переносе  $\gamma$ -атома водорода (перегруппировка Мак-Лафферти). Характеристическим для МЭ  $\alpha$ -метил-МКК является и ион с  $m/z$  101, образующийся при простом разрыве  $\beta$ -связи относительно третичного атома углерода. В области тяжелых масс присутствуют пики ионов  $[M-59]^+$ ,  $[M-57]^+$  и  $[M-43]^+$ .

**$\alpha,\omega$ -ДКК**  $C_5—C_{15}$ , идентифицированные в эфирном и ацетоновом экстрактах остатка после отгонки летучих с водяным паром, составляют 0,5% от маслянистого слоя.

Таблица 1

Материальный баланс разделения  
маслянистого слоя

Продукты	Выход, отн. %
Исходные	
эфирный экстракт (ЭЭ1)	9,7
основная проба	90,3
Всего:	100,0
Полученные	
летучие с водяным паром, в том числе:	
I фракция *	84,4
II фракция	81,4
эфирный экстракт из воды	1,9
остаток перегонки с водяным паром, в том числе экстракты:	1,1
гексановый	12,6
эфирный	4,6
ацетоновый	4,1
остаток экстрагирования	1,4
потери (суммарные)	2,5
	3,0
Всего:	100,0

Таблица 2

Состав маслянистого слоя  
и относительное распределение кислот

Компоненты	Со- дер- жа- ние, %	Относи- тельное распре- деление кислот, %
<i>n</i> -МКК $C_2—C_{28}$	72,2	97,6
$\alpha$ -Метил-МКК $C_8—C_{20}$	0,6	0,8
$\alpha,\omega$ -ДКК $C_5—C_{15}$	0,5	0,7
ТКК $C_8—C_{19}$	0,3	0,4
орто-Фталевая кислота	0,4	0,5
<i>n</i> -Алканоны-7 $C_{12}—C_{18}$	6,6	—
<i>n</i> -Алканы $C_{15}—C_{32}$	0,5	—
Метилалкенилцикло- гексаны $C_nH_{2n-2}$ ( $n=10-17$ )	0,7	—
Нехроматографируемые соединения	3,6	—
Остаток после перегонки и экстракции	2,5	—
Потери	2,8	—
Неидентифицированные соединения	9,3	—
Всего:	100,0	100,0

\* Сюда же включен выход ЭЭ1, так как, по данным ГЖХ, компонентные составы I фракции и ЭЭ1 идентичны.



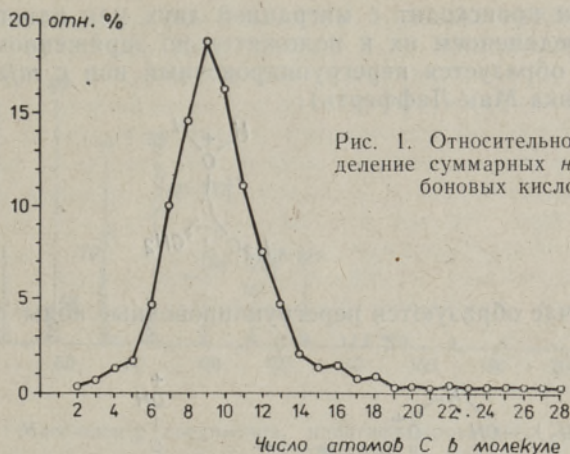


Рис. 1. Относительное распределение суммарных *n*-монокарбоновых кислот.

**Трикарбоновые кислоты (ТКК)**  $C_8$ — $C_{19}$ , идентифицированные в эфирном экстракте остатка после отгонки летучих с водяным паром, составляют 0,3% от исходной смеси. Масс-спектры триметилвых эфиров ТКК, образующихся при азотнокислотном окислении керогена кукурузы, изучены нами ранее [6].

**орто-Фталевая кислота** идентифицирована в эфирном и ацетоновом экстрактах остатка после перегонки с водяным паром (соответственно 10,9 и 58,0%). Ее суммарный выход — 0,4% от исходного маслянистого слоя.

**Алифатические кетоны**  $C_{12}$ — $C_{18}$  обнаружены среди кислот I фракции летучих с водяным паром. Их выход — 6,6% от маслянистого слоя — достаточно высок. По данным ГЖХ-МС, это *n*-алканоны-7 с преобладанием гомолога  $C_{16}$ . Масс-спектр хроматографического пика (рис. 3), идентифицированного как *n*-гексадеканон-7, обладает особенностями фрагментации, присущими длинноцепочечным алканонам. В области тяжелых масс это достаточно интенсивный пик молекулярного иона с  $m/z$  240 (16,7%) и пик иона  $[M+1]^+$  с  $m/z$  241, образующегося в результате ионно-молекулярных процессов.

Для алканонов характерен преимущественный распад под действием электронов по  $\alpha$ -связи относительно карбонильной группы [7]. При этом образуются ионы  $[CH_3-(CH_2)_n-C\equiv O]^+$  и  $[CH_3-(CH_2)_n]^+$ . Для *n*-гексадеканола-7 (рис. 3) это ионы с  $m/z$  113, 155 и 85, 127.

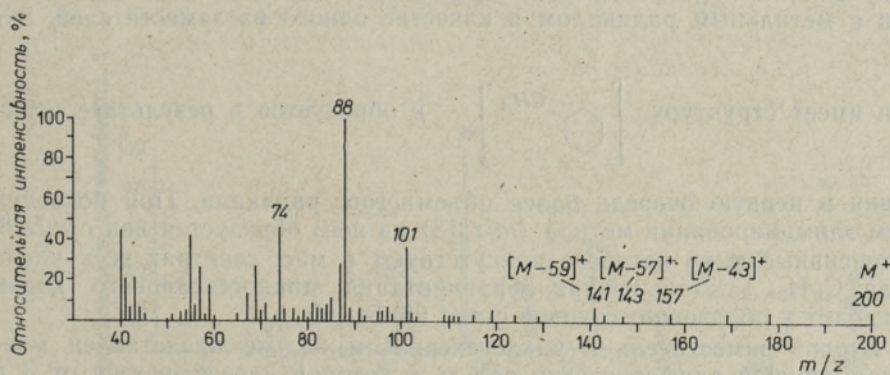
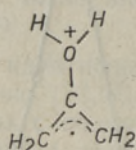


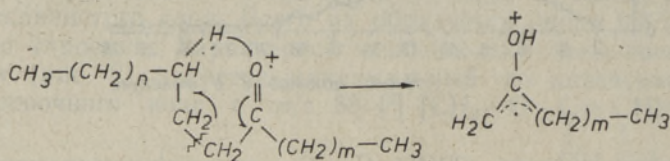
Рис. 2. Масс-спектр соединения, идентифицированного как метиловый эфир  $\alpha$ -метилдекановой кислоты,  $M=200$ .



Разрыв по  $\beta$ -связи происходит с миграцией двух или одного  $\gamma$ -атомов водорода и присоединением их к положительно заряженному осколку. В первом случае образуется перегруппировочный ион с  $m/z$  58 (двойная перегруппировка Мак-Лафферти):



Во втором случае образуются перегруппировочные ионы:



Для гексадеканола-7 при  $m=8$  и  $n=2$   $m/z$  170, при  $m=5$  и  $n=5$  —  $m/z$  128. При элиминировании этих перегруппировочных ионов из молекулярного образуются ионы  $[M-170]^+$ ,  $m/z$  70 и  $[M-128]^+$ ,  $m/z$  112, диагностические при определении положения карбонильной группы в алифатической цепи (рис. 3).

Для алканолов более вероятен простой  $\gamma$ -разрыв, чем  $\beta$ - и  $\delta$ -разрывы. В случае гексадеканола-7 при  $\gamma$ -разрыве образуются ионы с  $m/z$  57 (базовый), 183, 99 и 141. Для общей картины масс-спектров алканолов характерно то, что базовый пик незначительно превышает другие интенсивные пики (рис. 3).

***n*-Алканы**  $C_{15}$ — $C_{32}$  с максимумом для  $C_{23}$  идентифицированы ГЖХ-МС во II фракции летучих с водяным паром кислот. Они составляют 42,2% от этой фракции, или 0,5% от маслянистого слоя. *n*-Алканы  $C_{12}$ — $C_{31}$  были также выделены препаративной тонкослойной хроматографией на незакрепленном слое сорбента из исходного маслянистого слоя. В них преобладали гомологи  $C_{17}$  и  $C_{19}$ .

**Производные циклогексана.** В эфирном экстракте из твердой фазы и в I фракции летучих с водяным паром идентифицирован гомологический ряд  $C_nH_{2n-2}$  в интервале  $C_{10}H_{18}$ — $C_{17}H_{32}$ . В масс-спектрах всех членов этого ряда максимальный по интенсивности пик соответствует иону с  $m/z$  97 (рис. 4), характерному для дизамещенных циклогексанов с метильным радикалом в качестве одного из заместителей. Этот

ион имеет структуру  $\left[ \text{Cyclohexyl-CH}_3 \right]^+$  и образуется в результате отщеп-

ления в первую очередь более объемистого радикала. При последующем элиминировании метила ( $m/z$  15) из него образуется ион с  $m/z$  82, интенсивные пики которого присутствуют в масс-спектрах всех членов ряда  $C_nH_{2n-2}$ . Дальнейшая фрагментация циклогексанового кольца приводит к образованию ионов с  $m/z$  68, 54, 40.

Второй заместитель в циклогексановом кольце представлен ненасыщенной алифатической цепью, в которой насчитывается от 3 до 10 атомов углерода. Определить из масс-спектров положение двойной связи в этой цепи довольно трудно, но вполне вероятно, что у высших



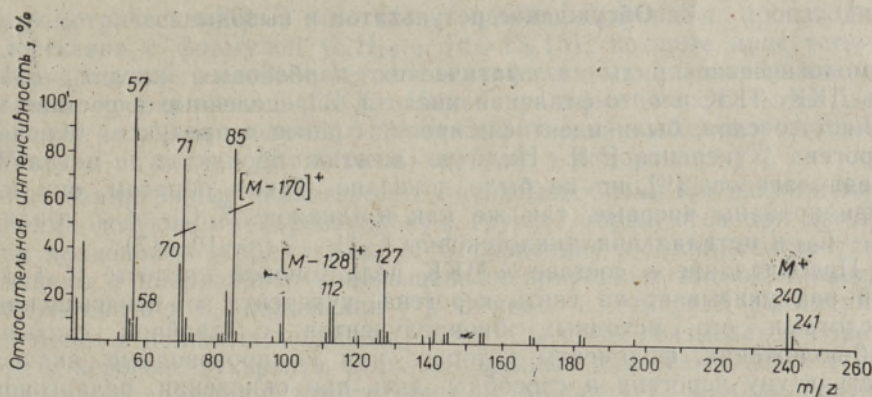


Рис. 3. Масс-спектр соединения, идентифицированного как *n*-гексадеканон-7,  $M=240$ .

гомологов она находится в  $\gamma$ -положении по отношению к циклогексановому кольцу. В этом случае характерный для мононенасыщенных углеводородов  $\beta$ -разрыв углерод-углеродной связи (относительно двойной связи) приводил бы к образованию ионов с  $m/z$  97 и  $M-97$ . Диссоциативная ионизация моноолефинов часто сопровождается миграцией атома водорода, с чем, возможно, связано образование ионов  $[M-28]^+$  с выбросом молекулы этилена. При перемещении двойной связи в глубь молекулы возрастает вероятность ее разрыва под действием электронов. При ее разрыве со стороны циклогексанового кольца образовался бы ион с  $m/z$  124, дающий интенсивный пик в изученных масс-спектрах членов ряда  $C_nH_{2n-2}$ . Достаточно интенсивны в масс-спектрах пики ионов  $[C_nH_{2n-1}]^+$ , ионов «парафинового типа»  $[C_nH_{2n+1}]^+$  и перегруппировочных ионов  $[C_nH_{2n}]^+$ , которые характерны для моноолефинов.

Пик иона с  $m/z$  97 преобладает по интенсивности в случае 1-метил,1-алкил- и 1-метил,3-алкилзамещенных циклогексанов [8]. Однако в случае 1,1-положения заместителей пик молекулярного иона малоинтенсивен. Например, в масс-спектре 1-метил,1-этилциклогексана он составляет 0,3% от базового [8]. Интенсивность пиков молекулярных ионов для членов ряда  $C_nH_{2n-2}$  составляет 5—17%. Поэтому для них наиболее вероятной представляется следующая структура:

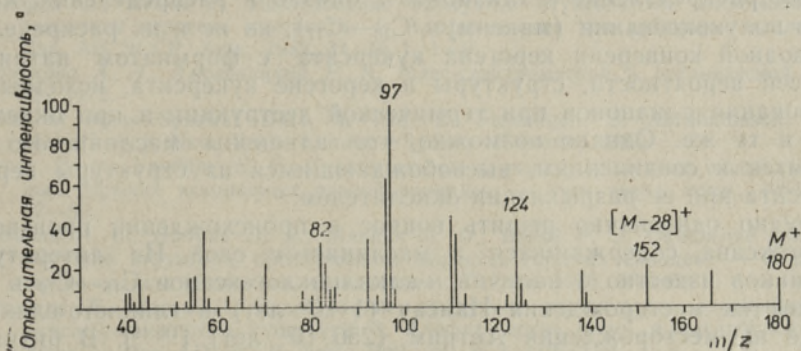
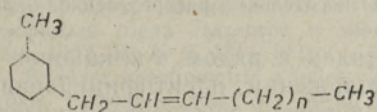


Рис. 4. Масс-спектр члена гомологического ряда  $C_nH_{2n-2}$ ,  $n=13$ ,  $M=180$ .



## Обсуждение результатов и выводы

Гомологические ряды алифатических карбоновых кислот *n*-МКК,  $\alpha,\omega$ -ДКК, ТКК и *орто*-фталевая кислота, определенные в составе маслянистого слоя, были идентифицированы ранее в продуктах окисления керогена кукурсита [1, 9]. Наличие в этих продуктах  $\alpha$ -метил-МКК предполагалось [10], но не было доказано. Таким образом, они идентифицированы впервые, так же как *n*-алканоны-7  $C_{12}$ — $C_{18}$ , *n*-алканы  $C_{15}$ — $C_{32}$  и метилалкилциклогексаны  $C_nH_{2n-2}$  ( $n=10$ —17).

Преобладание в составе *n*-МКК пеларгоновой кислоты ( $C_9$ ) лишний раз указывает на связь керогена кукурсита с ненасыщенными кислотами его исходных биопродуцентов с двойной связью в 9,10-положении, фрагменты которых или их производные включены в структуру керогена и способны дать при окислении пеларгоновую кислоту. Низкое содержание длинноцепочечных *n*-МКК по сравнению с содержанием их в продуктах мягкого окисления керогена кукурсита [11] можно объяснить их малой летучестью. ДКК, ТКК и *орто*-фталевая кислота перешли в маслянистый слой из конденсатов, в которые они попадают в результате капельного уноса реакционной смеси воздухом из реакторов.

*n*-Алканы и *n*-алканоны — это традиционные продукты термической деструкции керогена кукурсита, они хорошо изучены, так же как и пути их образования [12]. По длине цепи и относительному распределению *n*-алканы маслянистого слоя сходны с таковыми битумоида кукурсита [13, 14]. Ряд алканонов-7  $C_{12}$ — $C_{18}$  маслянистого слоя (рис. 5)

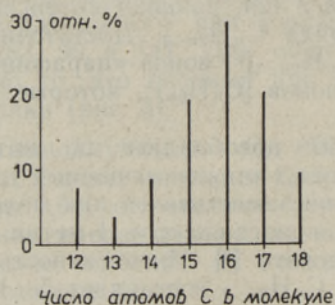


Рис. 5. Относительное распределение *n*-алканонов-7.

может быть отождествлен с рядом *n*-алканонов с карбонильной группой в центральном положении, идентифицированных в продуктах термической деструкции керогена кукурсита в интервале  $C_6$ — $C_{23}$ . Относительное распределение *n*-алканонов-7 близко к распределению *n*-алканонов полукоксования (максимум  $C_{13}$ — $C_{17}$ ), но не к их распределению при водной конверсии керогена кукурсита с формиатом натрия [12]. По всей вероятности, структуры в керогене кукурсита, исходные для образования алканонов при термической деструкции и при окислении, одни и те же. Однако возможно, что алканоны маслянистого слоя относятся к соединениям, высвобождающимся из структуры керогена кукурсита при ее разрыхлении окислителем.

Трудно однозначно решить вопрос о происхождении производных циклогексана, содержащихся в маслянистом слое. Из литературных источников известно о наличии *n*-алкилциклогексанов  $C_{15}$ — $C_{19}$  в древних нефтях месторождения Нансач ( $1 \cdot 10^9$  лет) и глинисто-сланцевой породе из месторождения Антрим ( $256 \cdot 10^6$  лет) [15, 16]. В битумоиде сланца Грин-Ривер найдено более 20 моноциклических углеводородов ( $C_{13}$ — $C_{24}$ , кроме  $C_{17}$ ), структура которых установлена масс-



спектрометрически [17]. В том числе идентифицированы производные циклогексана с формулой  $C_nH_{2n-2}$  ( $n=13, 15$ ), которые присутствуют в виде примесей в составе тетраметилзамещенных циклогексанов, выделенных препаративной ГЖХ. Индивидуальные масс-спектры этих примесей не были получены. Моноциклический углеводород  $C_{20}H_{40}$  (структура точно не установлена) найден в водорослях [18].

Многозамещенные циклогексены с ненасыщенными боковыми цепями и цепями, имеющими карбоксильную группу, образуются при димеризации полиеновых жирных кислот. Образование *n*-алкилциклогексанов связывают с циклизацией ненасыщенных природных кислот, имеющих двойную связь в 6,7-положении [16]. С моно- и димерной полимеризацией моно- и полиненасыщенных кислот  $C_{16}$  и  $C_{18}$  связывается образование в керогене кукурсита алкилзамещенных циклогексановых структур с *орто*-положением заместителей в кольце [19]. Диалкилбензолы смолы полукоксования кукурсита также содержат заместители в *орто*-положении [12]. Поэтому вызывает сомнение их генетическая связь с производными циклогексана, идентифицированными в данной работе, для которых предполагается *мета*-положение заместителей.

Таким образом, установлено, что органические продукты, уносимые воздухом из реакционной смеси, образующейся при окислении керогена кукурсита азотной кислотой, на 72,2% состоят из монокарбоновых кислот нормального строения, которые и определяют сырьевые качества исследованного продукта. Три гомологических ряда соединений, содержащихся в маслянистом слое в малых количествах, в продуктах окисления керогена кукурсита идентифицированы впервые.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Фомина А. С., Вески Р. Э., Мянник А. О. Химическая переработка сланца-кукурсита на диметилловые эфиры дикарбоновых кислот и сланцевое расточное вещество. Таллин, 1984 (в печати).
2. Бондарь Е., Вески Р., Фомина А. Состав монокарбоновых кислот, сопутствующих производству дикарбоновых кислот из керогена кукурсита. — Изв. АН ЭССР. Хим. Геол., 1972, 21, № 2, 129—132.
3. Бондарь Е. Количественный анализ многокомпонентных смесей органических кислот. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1979, 28, № 4, 241—245.
4. Бондарь Е., Палу В., Вески Р. Об изменении состава органических кислот битумоидов А и С сапропеля озера Лахепера в зависимости от глубины. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1982, 31, № 3, 181—192.
5. Ryhage, R., Stenhagen, E. Mass spectrometric studies. IV. Esters of monomethyl-substituted long chain carboxylic acids. — Arkiv kemi, 1960, Häfte 4, 15, N 26, 291—315.
6. Бондарь Е., Вески Р. Исследование продуктов ступенчатого азотнокислотного окисления керогена кукурсита. 4. Алифатические трикарбоновые кислоты. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1982, 31, № 1, 1—9.
7. Полякова А. А., Хмельницкий Р. А. Масс-спектрометрия в органической химии. М., 1972.
8. Atlas of Mass Spectral Data, 3. (Ed. E. Stenhagen, S. Abrahamsson, F. W. McLafferty.) New York—London—Sydney—Toronto, 1969.
9. Вески Р. Э., Бондарь Е. Б. Сравнительное изучение продуктов окисления твердых горючих ископаемых разной природы. — Хим. тверд. топл., 1981, № 4, 47—56.
10. Фомина А. С., Побуль Л. Я., Мянник А. О., Вески Р. Э. Окисление как метод изучения структуры органического вещества горючих сланцев. — В кн.: Горючие сланцы (Геохимия и литология). Таллин, 1975, 36—41.
11. Бондарь Е., Вески Р. Исследование продуктов ступенчатого азотнокислотного окисления керогена кукурсита. 3. Алифатические моно- и дикарбоновые кислоты. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1981, 30, № 3, 172—179.
12. Klesment, I., Nappa, L. Investigation of the structure of Estonian oil shale kukersite by conversion in aqueous suspension. — Fuel, 1980, 59, N 2, 117—122.



13. Уров К. Э. Сравнительная характеристика спиртобензольного и эфирного экстрактов керогена кукуерсита. — Хим. тверд. топл., 1975, № 5, 66—67.
14. Пайс Р., Клесмент И., Побуль Л. Углеводороды и кислородные соединения в битумоиде сланца-кукуерсита. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1979, 28, № 2, 182—190.
15. Джонс Р. Б. Химическое доказательство докембрийской жизни на Австралийском материке. — В кн.: Органическая геохимия, вып. 2. М., 1970, 105—118.
16. Johns, R. B., Belsky, T., McCarthy, E. D., Burlingame, A. L., Haug, P., Schnoes, H. K., Richter, W., Calvin, M. The organic geochemistry of ancient sediments. — Geochim. et Cosmochim. Acta, 1966, 30, N 12, 1191—1222.
17. Anders, D. E., Robinson, W. E. Cycloalkane constituents of the bitumen from Green River shale. — Geochim. et Cosmochim. Acta, 1971, 35, N 7, 661—678.
18. Cadroso, J., Brooks, P. W., Eglinton, G., Goodfellow, R., Maxwell, J. R. Lipids of recently-deposited algal mats at Laguna Mormona, Baja California. — In: Environmental Biogeochemistry, I. Ann Arbor, 1976, 149—174.
19. Клесмент И. Р. Об образовании парафинов и олефинов при низкотемпературном разложении эстонского горючего сланца-кукуерсита. — Хим. тверд. топл., 1973, № 3, 112—118.

Институт химии  
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию  
21/III 1983

Jevgenia BONDAR, R. VESKI

# KUKERSIIDI KEROGREENI OKSÜDEERIMISEL TEKKIVATE LENDUVATE ORGAANILISTE PRODUKTIDE KOOSTIS

Artiklis on esitatud dikarboksüülhapete saamise katseseadme oksüdatsioonireaktorite kaskaadist läbi puhutatud õhuga kaasa kandunud ja vastuvõtjas õhukese õlikihi kondenseerunud orgaaniliste produktide analüüsi tulemused. Gaasi-vedelikukromatograafia ja kromatomassispektromeetria abil määrati sirge ahelaga küllastunud monokarboksüül- ( $C_2$ — $C_{28}$ ) ja  $\alpha$ -metüülmonokarboksüülhapped ( $C_8$ — $C_{20}$ ), alkanoonid-7 ( $C_{12}$ — $C_{18}$ ),  $n$ -alkaanid ( $C_{15}$ — $C_{32}$ ), tsüklilistest ühenditest metüülalkenüültsükloheksaanid  $C_nH_{2n-2}$  ( $n=10$ — $17$ ) jt. ühendid.

Eugenia BONDAR, R. VESKI

## THE COMPOSITION OF VOLATILE OXIDATIVE PRODUCTS OF KUKERSITE KEROGEN

By the use of gas-liquid chromatography and computerized gas chromatography-mass spectrometry the saturated normal ( $C_2$ — $C_{28}$ , max.  $C_9$ ) and  $\alpha$ -methylmonocarboxylic acids ( $C_8$ — $C_{20}$ ), alkanones-7 ( $C_{12}$ — $C_{18}$ ),  $n$ -alkanes ( $C_{15}$ — $C_{32}$ ), methylalkenylcyclohexanes  $C_nH_{2n-2}$  ( $n=10$ — $17$ ) and other products were determined, with  $n$ -monocarboxylic acids as a major product (72.2% of the oily layer on condensate), in addition to the pilot production of dicarboxylic acids and plant growth activators from kukersite shale kerogen by the nitric acid-air oxydation process (30%  $HNO_3$ , 5 atm, 140°C, air blowing). The above components, except  $n$ -monocarboxylic acids, were identified in the oxidative destruction products of kukersite kerogen for the very first time.