

*В. В. ПЛАТОНОВ, В. В. МАЗУРОВ, О. А. КЛЯВИНА,  
Н. В. ТАБОЛЕНКО, Л. Н. ИВЛЕВА, В. Д. ОКУШКО*

## ИССЛЕДОВАНИЕ АСФАЛЬТЕНОВ СМОЛЫ ПОЛУКОКСОВАНИЯ БУРОГО УГЛЯ КАНСКО-АЧИНСКОГО БАСЕЙНА

### 1. СХЕМА РАЗДЕЛЕНИЯ АСФАЛЬТЕНОВ И ХАРАКТЕРИСТИКА ЭЛЮАТОВ

Современные процессы переработки ископаемых топлив должны разрабатываться на основе фундаментальных знаний о химической структуре их органической массы — в первую очередь о строении фрагментов, существенно влияющих на реакционную способность топлива в целом, и о динамике распределения функциональных групп.

В смолах высокоскоростного пиролиза, деструктивной гидрогенизации и термического растворения бурых углей и сланцев значительно содержание асфальтенов, структурные особенности которых мало изучены. В настоящей работе исследовали асфальтены смолы полукоксования бурого угля Березовского месторождения Канско-Ачинского бассейна. Полукоксование проводили в тонком (10 мм) слое вертикальной реторты между стенками двух цилиндров; в целях предотвращения высокотемпературного пиролиза газовые продукты отводили через перфорированную стенку внутреннего цилиндра в систему конденсации и улавливания [1].

Асфальтены выделяли из смолы методом осаждения *n*-гексаном [2]. Выход их составил 9,8 % в расчете на безводную смолу. Минеральных примесей, нерастворимых в бензоле, асфальтены не содержали. Исходные асфальтены охарактеризованы по обобщенным данным ИК- и УФ-спектроскопии, элементного, функционального и эмиссионного спектрального анализов, а также криоскопии. Молекулярная масса исходных асфальтенов 389, элементный состав, % : С 80,2, Н 7,7, О+N+S 12,1.

Методами ИК- и УФ-спектроскопии идентифицированы следующие структурные фрагменты: ароматические, алициклические соединения и гетероциклы, фенольные и спиртовые гидроксилы, хиноидные, алкоксильные, кетонные, карбоксильные и сложноефирные группы, лактонные циклы, алкильные заместители и двойные олефиновые связи. Эмиссионным спектральным анализом идентифицированы следующие элементы: кремний, магний, алюминий, кальций, натрий, цинк, медь, свинец, железо, марганец, никель, ванадий, молибден, ртуть, серебро, калий, стронций, висмут, германий, галлий, барий, мышьяк, сурьма, цирконий, кадмий, бериллий, хром, титан, кобальт, иридий, бор.

Предварительное исследование показало, что асфальтены канско-ачинского бурого угля являются сложной смесью высокомолекулярных полифункциональных соединений с высокой степенью ароматичности и непредельности, содержащих органо-минеральные комп-



лексы. Поэтому возникла необходимость предварительного разделения первичных асфальтенов на более однородные по составу фракции. Наиболее подходящим для этой цели является метод многоступенчатой жидкостной адсорбционной хроматографии на сорбентах различной природы с элюентами различной полярности, который и был применен в настоящей работе (рис. 1). Полученные элюаты изучали комплексом методов, перечисленных выше.

В результате разделения исходных асфальтенов на колонке с силикагелем АСК получено шесть элюатов.

**1. Бензольный.** Характеризуется высокой степенью ароматичности и существенным содержанием нафтеновых циклов и алкильных цепей. Из функциональных групп доминируют кислородные гетероциклы и кетонные группы, в меньших концентрациях присутствуют азотсодержащие гетероциклы, спиртовые и фенольные группы, карбоксильные, алкоксильные, хиноидные и сложнэфирные группы, лактоны и серосодержащие структуры. Отличительной особенностью бензольного элюата является наличие длинных алкильных цепей нормального и изостроения.

**2. Хлороформный.** По степени ароматичности близок к бензольному, но отличается от него повышенной концентрацией гидроароматических соединений и пониженной — алкильных цепей, особенно длинных. Характерны хиноидные и кетонные группы. Более значительной, нежели в бензольном элюате, является роль сложнэфирных и лактонных групп и азотсодержащих соединений, в том числе аминов. Хлороформный элюат имеет высокую степень неопределенности и ангулярный тип конденсации.

**3. Ацетоновый.** В состав его углеродного скелета входят ароматические и алициклические кольца с невысокой степенью замещенности короткими алкильными цепями. В элюате концентрируются азот- и серосодержащие гетероциклические соединения, кислородсодержащих мало. Тем не менее, ацетоновый элюат обогащен наиболее полярными соединениями с фенольными, спиртовыми и алкоксильными группами, лактонными и хиноидными циклами, кетонными карбонилами и неопределенными двойными связями. Степень неопределенности высокая. Появляются металлы.

**4. Метанольный.** От предыдущих элюатов отличается содержанием мостиковых ароматических соединений, повышенной концентрацией алициклических и гибридных циклов и пониженной — алифатических фрагментов. Характерны высокая неопределенность и полифункциональность: фенольные, кетонные, сложнэфирные группы, лактонные циклы, азот в пиррольной, амидной, аминной, возможно и в лактамной форме, гетероциклические кислород и сера. Идентифицированы спиртовые гидроксилы и металлы.

**5. Метанольно-уксуснокислотный.**

**6. Уксуснокислотный.**

Оба элюата сходны с метанольным, но имеют более высокую степень конденсации. Преимущественные типы конденсации мостиковый и ангулярный. Повышена концентрация фенольных, карбоксильных, спиртовых и эфирных групп, а также пиррольного и аминного азота.

Бензольный элюат (1) дополнительно разделяли на колонке с сорбентом  $Al_2O_3$  (основным) на восемь элюатов.

1.1—2. П е н т а н о в ы е. Углеводородные по составу, в 1.2 в небольших количествах содержатся кетоны и кислородные гетероциклы. Ароматичность низкая. Доминируют длинные алкильные цепи, причем в 1.2 выше содержание *n*-парафинов, а в 1.1 — *изо*-парафинов.

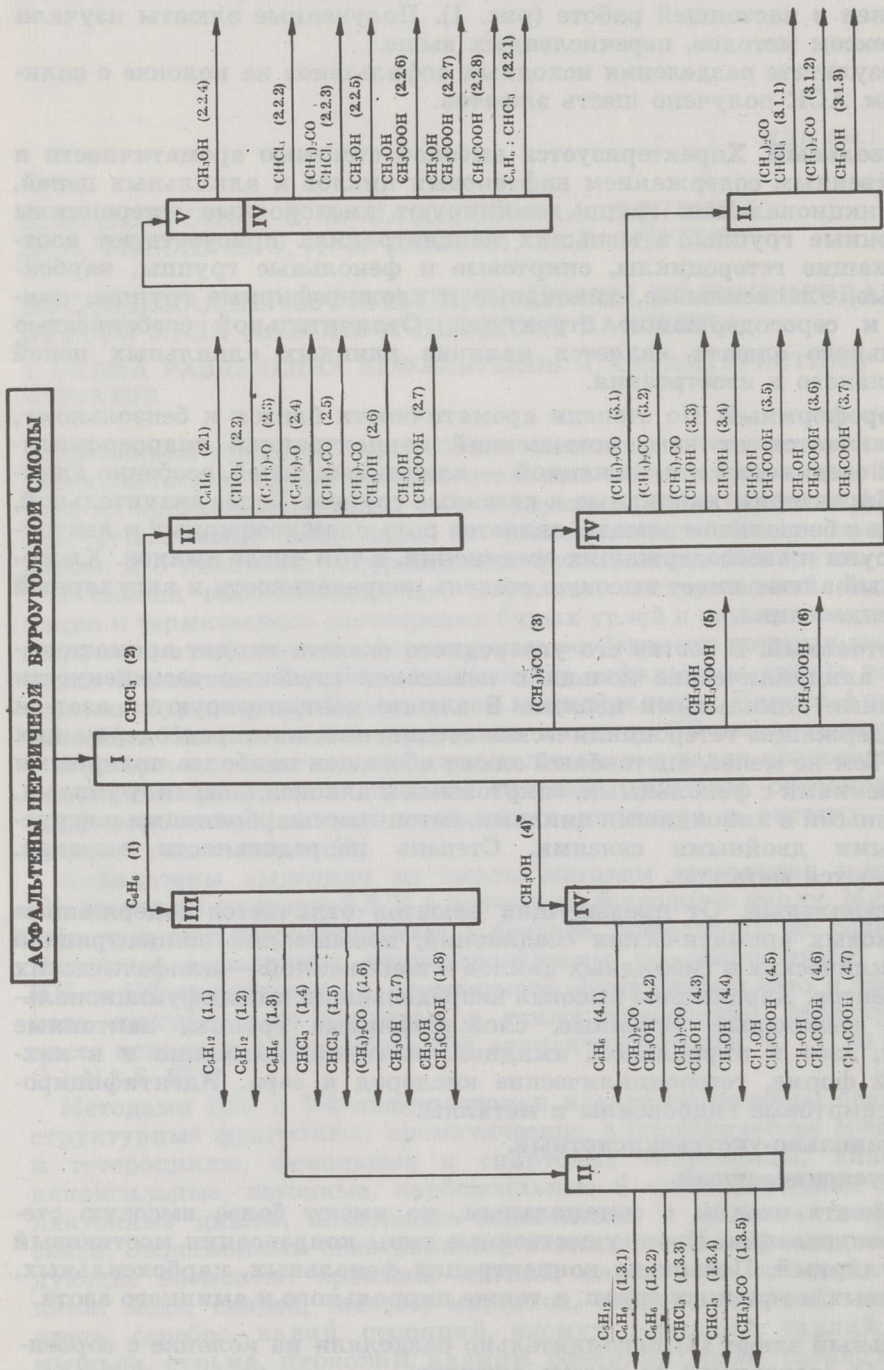


Рис. 1  
 Схема разделения первичных бороугольных асфальтенов. Сорбенты: силикагель АСК (I) и L (II), оксид алюминия  $Al_2O_3$  основной (III) и кислый (IV), целлюлоза DF-0 (V)



**1.3. Бензольный.** Состоит из ароматических колец, замещенных длинными и средними алкильными цепями, в некоторых из них имеются двойные связи. Из функциональных групп преобладают кетонные, гетероциклический кислород и азот.

**1.4—5. Хлороформные.** Содержат гидроароматические и ароматические структуры, замещенные короткими алкильными цепями. В элюатах концентрируются азотсодержащие соединения, идентифицированы фенольные гидроксилы. Преимущественный тип конденсации линейный.

**1.6. Ацетоновый.**

**1.7. Метанольный.**

**1.8. Метанольно-уксуснокислотный.**

Эти элюаты состоят из алициклических и гибридных колец с короткими алкильными заместителями, имеют высокую степень неопределенности, содержат широкую гамму металлов. Обогащены азотсодержащими структурами, гетероциклическим кислородом, 1.6 и 1.7 — серосодержащими структурами. В элюатах 1.6 и 1.8 сконцентрированы фенольные и спиртовые гидроксилы, в 1.7 и 1.8 — карбоксильные, в 1.6 — алкоксильные группы.

**Хлороформный элюат (2)** подвергали более тонкому разделению на колонке с силикагелем L. Получено семь элюатов.

**2.1. Бензольный.** Имеет высокую степень ароматичности, среднюю — неопределенности, высокое содержание хиноидных групп, лактонных и азотсодержащих гетероциклов. Преимущественный тип конденсации ангулярный.

**2.2. Хлороформный.** В нем больше алициклических и гибридных циклов, карбоксильных и сложноэфирных групп, лактонных циклов. Степень неопределенности также более высокая, чем у бензольного элюата. В малых количествах содержатся хиноидные, алкоксильные и кетонные группы, а также гетероциклический кислород. Тип конденсации ангулярный.

**2.3—4. Серноэфирные.** Их структуру характеризуют гидрированные и гибридные циклы, замещенные средними и короткими алкильными заместителями. Степень неопределенности высокая; тип конденсации ангулярный. Доминируют кетонные группы и азотсодержащие соединения. В элюате 2.4 присутствуют амины, кислородных гетероциклов и фенольных групп больше, чем в 2.3, где преобладают алкоксильные группы.

**2.5. Ацетоновый.** Имеет гидроароматический углеродный скелет с короткими алкильными заместителями, доминируют гемдизамещенные  $\text{NH}_3$ -группы. Здесь концентрируются также хиноидные группы.

**2.6. Метанольный.**

**2.7. Метанольно-уксуснокислотный.** Имеют высокоароматичный углеродный скелет с гидрированными циклами и невысокой алкилзамещенностью. Степень конденсации высокая. Характерна повышенная концентрация фенольных и спиртовых гидроксидов. Степень неопределенности также высокая, особенно у 2.7, где концентрируются алкоксильные и карбоксильные группы, хиноидные группы и серосодержащие соединения. В обоих элюатах содержатся металлы.

**Ацетоновый элюат (3)** дополнительно разделяли на семь элюатов на колонке с сорбентом  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (кислым).

**3.1—2. Ацетоновые.** Это замещенные нафтенy со спиртовыми и кетонными группами. Тип конденсации линейный; степень неопределенности невысокая.

**3.3. Ацетоно-метанольный.** В его состав входят низкозаме-



щенные гидроароматические соединения, обогащенные кетонными и фенольными группами и серосодержащими соединениями. Ангулярная конденсация, средняя степень неопределенности.

**3.4. Метанольный.** Состоит из высококонденсированных полиалкилированных ароматических структур, обогащенных фенольными и кетонными группами и гетероциклическим кислородом. Содержатся металлы.

**3.5—6. Метанольно-уксуснокислотные.**

**3.7. Уксуснокислотный.**

Характеризуются высокой степенью ароматичности, конденсированности и неопределенности. Из функциональных групп доминируют фенольные, сложноэфирные, хиноидные (3.7) и карбоксильные (3.6). Азот сосредоточен в элюатах 3.5 и 3.6. Во всех трех элюатах исключительно высока концентрация металлов.

**Метанольный элюат (4)** разделяли в тех же условиях на семь элюатов.

**4.1. Бензольный.** Имеет самую высокую степень неопределенности и ароматичности. Содержит гетероциклический кислород и фенольные группы. Преимущественный тип конденсации ангулярный.

**4.2—3. Ацетоно-метанольные.** По природе углеродного скелета гидроароматические. В элюате 4.3 ароматических соединений меньше, но ему свойственны высокая степень неопределенности и повышенная концентрация спиртовых, сложноэфирных, лактонных и кетонных группировок, а также азотсодержащих соединений, особенно аминов. Элюат 4.2 характеризуется пониженной степенью неопределенности и повышенной концентрацией фенольных и хиноидных групп.

**4.4. Метанольный.**

**4.5—6. Метанольно-уксуснокислотные.**

**4.7. Уксуснокислотный.**

Это высококонденсированные, ароматизированные, высоконепределенные, обогащенные металлами элюаты. Из функциональных групп в 4.6 и 4.7 доминируют фенольные, в 4.7 — хиноидные, в 4.6 и 4.7 — сложноэфирные и в 4.5 — карбоксильные, концентрируются серосодержащие соединения и лактоны.

**Бензольный элюат (1.3)** разделяли на силикагеле L с получением еще пяти элюатов.

**1.3.1. Пентано-бензольный.** Представлен ароматическими соединениями, замещенными длинными алкильными цепями, обогащенными азотсодержащими структурами, с примесью кетонов и кислородсодержащих гетероциклов.

**1.3.2. Бензольный.** Высокоароматизированный, малозамещенный, с высокой степенью неопределенности. Из функциональных групп доминируют кетонные и кислородные циклы.

**1.3.3—4. Хлороформные.** Содержат замещенные би- и трициклические ароматические соединения, причем в 1.3.4 присутствуют и гидрированные циклы. Из функциональных групп здесь концентрируются алкоксильные и кетонные, а также гетероциклический кислород и азотсодержащие структуры, а в 1.3.4, кроме того, фенолы. Степень неопределенности высокая (особенно в 1.3.3). Тип конденсации преимущественно линейный.

**1.3.5. Ацетоновый.** Представлен сильнозамещенными гидроароматическими соединениями, обогащенными неопределенными связями, кетонными и хиноидными группами, нециклическими формами азота. Присутствуют спиртовые и алкоксильные группы, кислородные гетероциклы. Преимущественный тип конденсации ангулярный.



Хлороформный элюат (2.2) также дополнительно разделяли на основной колонке, заполненной целлюлозой DF-0 и  $Al_2O_3$  (кислым). Для распределения на колонке использовали смесь бензол—хлороформ 1 : 1. После разъединения на секции колонку с целлюлозой элюировали метанолом (элюат 2.2.4), а секцию с оксидом алюминия — хлороформом, смесью ацетон—хлороформ 1 : 1, метанолом, смесью метанол—уксусная кислота 10 : 1 и уксусной кислотой. Получили восемь элюатов.

2.2.1. Бензольно-хлороформный.

2.2.2. Хлороформный.

Эти элюаты представлены бициклическими ароматическими соединениями. Для 2.2.1 характерна более высокая неопределенность. Из функциональных групп преобладают кетонные (в 2.2.2 также хиноидные), кислород- и азотсодержащие гетероциклы.

2.2.3. Ацетоно-хлороформный. Представлен гидроароматическими структурами, включающими кислород и азот в форме гетероциклов, и замещенными короткими алкильными цепями, хиноидными, сложнэфирными и кетонными группами.

2.2.4—5. Метанольные. Это гибридные структуры с высокой концентрацией фенольных, карбоксильных, а в 2.2.5 и сложнэфирных групп. Для них характерна высокая степень неопределенности, обогащены металлами.

2.2.6—7. Метанольно-уксуснокислотные.

2.2.8. Уксуснокислотный.

Это конденсированные ароматические и гидроароматические соединения; в 2.2.7 и 2.2.8 высокое содержание гидрированных циклов. Конденсация пери- и ангулярная. Степень неопределенности высокая. Из кислородных функциональных групп доминируют кетонные карбоксильные, сложнэфирные и лактонные. В элюатах 2.2.7 и 2.2.8 идентифицированы серосодержащие структуры. Все три элюата обогащены металлами.

Ацетоновый элюат (3.1) дополнительно разделяли на силикагеле L с десорбированием трех элюатов.

3.1.1. Хлороформно-ацетоновый.

3.1.2. Ацетоновый.

Представлены сильнозамещенными ароматическими соединениями, содержащими и гидрированные кольца, причем в 3.1.1 практически не конденсированными. Из функциональных групп доминируют кетонные, хиноидные и алкоксильные, в 3.1.2 — азотсодержащие структуры, а в 3.1.1 — спиртовые гидроксилы.

3.1.3. Метанольный. Представлен гидроароматическими структурами с высоким содержанием спиртовых и карбонильных групп, а также неопределенных связей. Превалирует линейный тип конденсации.

Выход элюатов варьирует от 0,12 до 37,10 % в расчете на исходные асфальтены, молекулярная масса — от 150 до 1070, степень ароматичности от 0,08 до 0,92 (таблица). Существенны различия между элюатами по функциональному составу. Так, содержание фенольных гидроксидов изменяется от 0 до 1,93 г-экв/моль (элюат 6), причем они присутствуют во многих элюатах; содержание спиртовых гидроксидов в элюате 6 доходит до 1,6 г-экв/моль, и они имеются примерно в половине элюатов. Хиноидные группы концентрируются в элюатах 1.8, 2.7, 2.2.4, 2.2.7, 2.2.8, 5 и 6, содержание их достигает 1,37 г-экв/моль. Алкоксильных групп немного, и они концентрируются наименее селективно. Хотя сложнэфирные и лактонные группы распространены мало, они тем не менее селективно концентрируются в небольшом числе элюатов (4.6, 4.7 и 2.2.5) с максимумом содержания 1,20 г-экв/моль.



### Характеристика элюатов первичных буроугольных асфальтенов

Элюат	Выход элюата, %	Молекулярная масса	Элементный состав, %			O+N+S	Степень ароматичности	Функциональный состав, г-экв/моль										N общ	S общ
			C	H	N			Группы	8	9	10	11	12	13	14	15	16		
								Фенольные	Спир-твые	Хиноидные	Алкалоидные	Сложноэфирные, лактонные	Карбоновые	Кетонные	Кислотные	Иодные	Общие		
1	37,10	302	81,0	8,0	11,0	0,56	0,32	0,13	0,15	0,20	Следы	0,29	0,40	0,36	1,13				
1.1	5,94	350	81,5	9,1	9,4	0,08	—	—	—	—	Следы	—	Следы	Следы	0,10	—	—		
1.2	0,67	364	87,9	9,5	2,6	0,09	—	—	—	—	—	—	0,06	0,40	0,11	—	—		
1.3	11,70	158	79,8	7,6	12,6	0,88	Следы	Следы	Следы	0,04	—	—	0,42	0,61	0,48	Следы	—		
1.4	0,46	198	73,2	7,4	19,4	0,46	0,73	—	—	Следы	—	—	0,61	0,33	Следы	—	—		
1.5	4,12	273	77,1	7,9	15,0	0,74	0,50	—	—	Следы	—	—	1,20	0,30	0,10	—	—		
1.6	3,37	354	63,5	10,8	25,7	0,30	0,77	0,60	—	0,65	—	0,10	0,72	0,31	0,72	0,16	0,07		
1.7	6,77	400	66,8	7,0	26,2	0,51	0,30	0,20	Следы	0,15	0,14	0,52	0,70	0,69	2,13	2,18	0,35		
1.8	4,07	473	57,3	7,2	35,5	0,55	0,71	0,59	1,37	0,19	—	1,41	0,64	0,37	2,69	2,69	—		
1.3.1	1,93	175	82,6	10,6	6,8	0,85	Следы	—	—	—	—	—	0,40	0,53	0,20	—	—		
1.3.2	6,32	150	79,2	7,8	13,0	0,90	—	—	—	—	—	—	0,50	0,75	0,50	—	—		
1.3.3	0,44	186	76,2	8,0	15,8	0,84	0,48	—	—	0,10	—	—	0,61	0,30	0,85	—	—		
1.3.4	2,46	190	72,3	7,8	19,9	0,79	0,48	—	—	0,10	—	—	0,46	0,51	0,50	—	—		
1.3.5	0,55	244	63,4	9,1	27,5	0,64	0,15	0,10	0,35	0,25	—	—	0,73	0,30	1,30	—	—		
2	22,40	196	68,7	6,2	25,1	0,52	0,24	Следы	0,18	0,09	0,11	Следы	0,25	0,09	1,67	Следы	Следы		
2.1	0,23	151	85,4	12,0	2,6	0,58	Следы	—	0,40	0,08	0,20	—	0,20	0,10	0,30	0,21	0,05		
2.2	15,50	195	68,5	6,7	24,8	0,55	0,14	Следы	0,12	0,11	0,17	0,19	0,12	0,08	1,80	Следы	Следы		
2.3	3,62	230	74,0	6,9	19,1	0,61	0,27	Следы	0,10	0,13	—	—	0,79	0,07	1,90	Следы	Следы		
2.4	0,16	298	74,4	6,9	18,7	0,60	0,59	—	—	—	—	—	0,60	0,37	0,95	0,13	—		
2.5	0,56	331	72,4	7,2	20,4	0,53	0,24	0,09	0,37	—	—	—	0,10	—	0,52	—	—		
2.6	0,23	360	67,9	8,0	24,1	0,30	0,81	0,28	0,10	—	—	—	0,23	—	0,58	—	0,16		
2.7	2,10	375	57,9	9,0	33,1	0,65	0,83	0,20	0,85	0,15	—	0,14	Следы	—	0,96	0,20	—		
2.2.1	8,38	170	69,9	6,3	23,8	0,73	—	—	—	—	—	—	0,10	0,08	0,83	Следы	—		
2.2.2	3,33	201	73,4	7,1	19,5	0,70	—	—	—	—	0,15	—	0,21	0,18	0,70	0,05	—		
2.2.3	0,25	195	71,4	7,8	20,8	0,41	—	—	0,25	0,30	0,25	—	0,11	0,07	0,09	0,07	—		
2.2.4	1,12	215	57,3	7,8	34,9	0,50	Следы	—	0,14	0,60	0,90	—	0,10	—	4,90	—	—		
2.2.5	0,48	228	61,5	7,6	0,9	0,70	2,15	—	0,83	0,55	0,25	1,98	0,09	—	4,87	—	—		
2.2.6	1,40	270	60,2	6,7	33,1	0,53	0,50	Следы	—	—	0,31	1,23	0,42	—	5,13	—	—		
2.2.7	0,12	364	50,4	6,4	43,2	0,30	0,31	0,05	0,87	0,53	0,50	1,77	0,50	0,10	4,33	—	0,11		
2.2.8	0,42	390	70,7	7,1	22,2	0,37	0,40	0,14	0,95	0,58	0,53	0,13	0,50	0,32	5,60	—	0,07		

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
3	14,90	289	65,0	8,7	5,3	0,33	0,21	0,32	0,10	0,16	0,04	Следы	0,54	0,05	0,60	0,31	0,10
3.1	8,50	205	70,3	8,9	20,8	0,13	—	0,64	Следы	Следы	—	Следы	0,63	0,05	0,22	Следы	0,08
3.2	1,70	290	67,5	9,6	22,9	0,10	Следы	0,60	—	0,12	—	—	0,65	0,10	0,26	—	0,10
3.3	0,90	364	60,3	9,0	30,7	0,31	0,20	—	—	0,10	—	—	0,42	Следы	0,46	—	0,28
3.4	0,20	398	54,2	8,4	37,4	0,59	0,69	0,10	0,12	0,05	0,42	—	0,90	0,63	0,89	2,64	0,05
3.5	1,30	407	55,8	7,7	36,5	0,88	0,42	—	0,18	0,20	—	—	0,75	—	0,92	1,87	0,31
3.6	1,70	480	56,8	6,7	36,5	0,92	1,12	0,20	0,28	0,21	—	0,28	0,30	Следы	1,85	0,96	—
3.7	0,60	528	65,3	9,2	25,5	0,80	0,66	—	0,67	0,49	0,85	—	0,60	Следы	2,90	—	0,09
3.1.1	8,18	200	68,8	8,5	22,7	0,10	—	0,65	—	—	—	—	0,73	0,05	0,20	—	0,06
3.1.2	0,15	258	65,7	8,2	26,1	0,19	—	—	0,30	0,35	—	0,75	0,73	0,15	0,33	0,34	0,06
3.1.3	0,17	361	51,8	7,3	40,9	0,28	Следы	0,70	—	—	—	—	0,70	—	1,29	—	—
4	12,70	521	59,0	8,3	32,7	0,30	0,32	0,13	Следы	Следы	0,48	Следы	0,26	0,18	1,41	0,67	0,05
4.1	0,74	350	77,4	8,7	13,9	0,70	0,65	—	0,08	Следы	—	—	0,10	0,65	1,61	—	—
4.2	1,73	397	72,8	9,1	27,2	0,53	0,49	—	0,08	Следы	—	—	0,42	Следы	0,37	3,33	—
4.3	4,44	435	55,1	9,5	35,4	0,14	0,18	0,48	—	—	0,62	—	0,42	0,20	1,53	0,63	—
4.4	3,45	499	53,6	7,1	39,3	0,27	0,10	—	—	—	—	—	—	—	1,08	—	Следы
4.5	1,48	615	55,6	7,4	37,0	0,25	0,17	—	—	—	0,70	—	—	—	1,58	—	0,37
4.6	0,52	728	60,2	6,8	33,0	0,40	1,29	—	—	0,15	1,20	1,12	0,20	0,10	1,60	—	0,05
4.7	0,34	870	67,2	6,4	26,4	0,58	1,58	0,12	0,17	0,48	1,00	0,96	0,21	0,13	2,10	—	Следы
5	12,30	995	47,1	7,0	45,9	0,47	1,79	1,32	0,80	0,55	0,49	1,44	0,63	0,28	1,29	—	—
6	0,60	1070	49,9	7,6	42,5	0,55	1,93	1,60	0,99	1,68	0,53	1,40	0,51	0,30	4,51	—	—



Основная доля карбоксильных групп смолы извлекается с кислотами и фенолами при содовой и щелочной экстракции в ходе проведения группового анализа. В составе асфальтенов остается часть соединений с карбоксильными группами — карбоксилы с сильно ослабленными кислыми свойствами, обусловленными высокомолекулярным характером асфальтенов. Существенную роль играют также азотсодержащие фрагменты — благодаря присутствию в составе асфальтенов полифункциональных соединений. Карбоксильные группы распределены по элюатам селективно и концентрируются в элюатах 2.2.5, 2.2.7, 3.1.2, 4.6, 4.7, 5 и 6; содержание их доходит до 1,98 г-экв/моль.

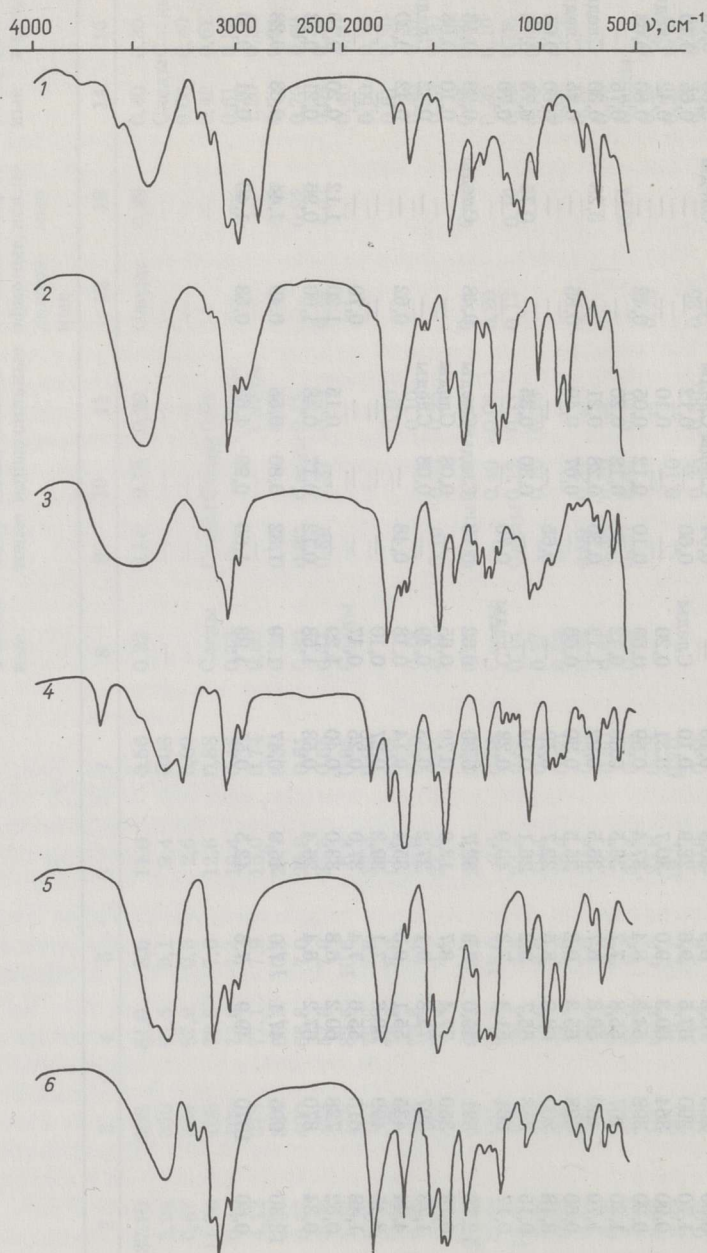


Рис. 2  
ИК-спектры элюатов первичных буроугольных асфальтенов:  
1 — 1.3.1, 2 — 4.3, 3 — 1.3, 4 — 1.8, 5 — 1.6, 6 — 4.1

Более нейтральные кетонные группы присутствуют в подавляющем большинстве элюатов, достигая максимальной концентрации в элюате 1.5 (1,20 г-экв/моль). Содержание кетонных карбонильных групп — важный признак, отличающий каменноугольные первичные асфальтены от буроугольных: для каменноугольных эти группы не характерны. Это же относится к лактонам, сложноэфирным и карбоксильным группам, величине йодного числа. Структуры каменноугольных асфальтенов более насыщены, тогда как у буроугольных содержание кратных связей достигает 5,60 г-экв/моль (элюат 2.2.8).

Гетероциклический кислород, присутствующий во многих соединениях каменноугольных асфальтенов, почти не встречается в буроугольных. Широко варьирует содержание основного азота: от 0,02 до 3,33 г-экв/моль (элюаты 1.7, 1.8, 3.4, 3.6, 4.2, 4.3). Сера в буроугольных асфальтенах содержится преимущественно в форме гетероциклов и концентрируется в элюатах 1.7, 2.6, 2.7, 3.3, 3.5 и 4.5 с максимумом содержания в элюате 4.5 — 0,37 г-экв/моль.

Отметим, что элюаты 1.7 и 3.5 отличаются повышенным содержанием как азота, так и серы, и в их спектрах идентифицированы группы полос, специфических для тиазиновых циклов (ИК-спектры отдельных элюатов асфальтенов приведены на рис. 2).

Разработанная схема ступенчатой жидкостной адсорбционной хроматографии позволяет разделять высокомолекулярные полифункциональные исходные асфальтены на отдельные элюаты, различающиеся молекулярной массой, типом углеродного скелета, элементным и функциональным составом, что значительно упрощает задачу их последующего, более глубокого изучения. Схема может оказаться полезной для разделения и других полифункциональных высокомолекулярных продуктов — смол оживления каменных и бурых углей, сланцев, нефтяных остатков и битумов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Платонов В. В. Исследование термохимических превращений углей Кузнецкого бассейна : Дисс. ... канд. хим. наук. — М., 1972.
2. Камнева А. И., Королев Ю. Г. Лабораторный практикум по химии топлива. — М., 1975.

Представил А. Я. Аарна

Тульский  
государственный  
педагогический институт

Поступила в редакцию

12. 06. 1986

Повторно 22. 04. 1987



## INVESTIGATION OF ASPHALTENES OF SEMICOKING OIL OF LIGNITES FROM THE KANSK-ACHINA BASIN

### 1. SCHEME OF SEPARATION OF ASPHALTENES AND CHARACTERISTICS OF ELUATES

Primary lignite asphaltenes are a complex mixture of high-molecular and polyfunctional, including organic-mineral, compounds. This paper reports the scheme of stepwise separation of asphaltenes worked out by the authors using column liquid adsorption chromatography with different eluents and sorbents. The eluates obtained have been investigated by IR and UV spectroscopy, elemental, functional and emission spectral analysis, as well as cryoscopy. The scheme developed enables separation of narrow fractions from asphaltenes concentrated with structures differing in molecular mass, carbon skeleton structure and functional group composition.

In lignite asphaltenes, aromatic, alicyclic and heterocyclic rings, phenolic and alcohol hydroxyls, alkoxy, ketone, carboxyl and other groups, as well as lactonic rings, alkyl substituents and double olefinic bonds have been identified. In addition to hydrogen, carbon, oxygen, sulfur and nitrogen, asphaltenes contain also silicon, magnesium, aluminium, calcium, sodium, zinc, copper, lead, iron, manganese, nickel, vanadium, molybdenum, mercury, potassium, strontium, bismuth, germanium, arsenic, antimony, zirconium, cadmium, beryllium, chromium, titanium, cobalt, iridium and boron.

*Tula State Pedagogical Institute*