ГОРЮЧИЕ СЛАНЦЫ
OIL SHALE

1986 3/4

https://doi.org/10.3176/oil.1986.4.09 УДК 552.57

С. Н. ЕВСТАФЬЕВ, В. В. ТУТУРИНА

АСФАЛЬТЕНЫ ТЕРМИЧЕСКОГО РАСТВОРЕНИЯ САПРОПЕЛИТОВ

Процесс получения искусственного жидкого топлива из твердых горючих ископаемых методами гидрогенизации и термического растворения проходит через стадию образования высокомолекулярных соединений — асфальтенов [1]. Их высокое содержание в продуктах ожижения, используемых для получения моторного топлива путем гидрогенизации, крайне нежелательно, так как асфальтены снижают активность катализаторов гидрирования [2]. В то же самое время угольным продуктам с высоким содержанием асфальтенов отдается предпочтение при выборе сырья для коксования с получением углеграфитовых материалов [3].

Химический состав нефтяных асфальтенов и возможности их использования в качестве химического сырья изучены лучше [4], чем эти же аспекты в отношении угольных асфальтенов. Судя по результатам немногочисленных исследований состава угольных асфальтенов, полученных гидрогенизацией [5], скоростным пиролизом [6] и экстракцией [7], они представляют собой высокомолекулярные вещества с гетероциклическими молекулами, которые состоят из двух- или трехъядерных ароматических структур, связанных метиленовыми мостиками различной длины, и имеют молекулярную массу в пределах 400—850 ед. Надо отметить, что химический состав асфальтенов, приведенный в литературе, определяется прежде всего составом исходного угля и условиями его переработки (температура, продолжительность, давление и т.д.).

Цель нашей работы — исследование химического состава асфальтенов, выделенных из жидких продуктов термического растворения сапропелитов Будаговского месторождения, и динамики их выхода в интервале температур 330—420 °С.

Термическому растворению подвергали две пробы сапропелита, различающиеся содержанием гумусовых примесей (табл. 1). Эксперимент проводили во вращающемся автоклаве, в который загружали сапропелит и тетралин в соотношении 1:3. Изотермическая выдержка при температуре опыта составляла 30 мин. Асфальтены осаждали петролейным эфиром из бензольного раствора высокомолекулярных продуктов термического растворения с температурой кипения выше 230 °С. Для более полного отделения низкомолекулярных продуктов асфальтены исчерпывающе экстрагировали гексаном по Грефе. После этого их обрабатывали ацетоном с разделением на две фракции — растворимую в ацетоне (асфальтены-1) и нерастворимую (асфальтены-2), различающиеся молекулярной массой, содержанием кислорода и соотношением Н/С (табл. 1).

При нагревании сапропелитов до температуры разложения их органической массы (370—380 °С) выход асфальтенов с повышением степени превращения увеличивается (рис. 1). При температурах 330 и 350 °С он составляет 30—35 % от выхода газообразных и жидких продуктов. При этом асфальтены собственно сапропелита на 65—80 % представлены веществами, нерастворимыми в ацетоне и

Таблица 1

Характеристика сапропелитов и асфальтенов

Показатель, % на *daf*	Собственно сапропелит			Гелито-сапропелит		
	Сапропелит	Асфальтены-1	Асфальтены-2	Сапропелит	Асфальтены-1	Асфальтены-2
Влага	3,98	—	—	6,21	—	—
Зольность	13,04	—	—	45,61	—	—
Содержание:						
углерода	80,62	87,20	87,10	66,68	87,68	86,99
водорода	10,68	9,20	10,41	7,95	8,76	9,76
кислорода (по разности)	8,70	3,60	2,49	25,37	3,56	3,25
H/C	1,59	1,27	1,43	1,43	1,20	1,34
Функциональный состав:						
O_{COOH}	0,41	—	—	0,86	—	—
O_{OH}	3,17	0,64	0,83	4,67	0,77	0,88
$O_{акт}$	5,02	1,68	0,83	7,88	1,79	0,88
O_{CO}	1,44	1,04	—	2,35	1,02	—
$O_{неакт}$	3,68	1,92	1,66	17,49	1,77	2,37
Молекулярная масса*	—	540	840	—	490	520

Примечание. Приведены характеристики асфальтенов, полученных при термическом растворении (350 °с).

* определена эбулиоскопическим методом в бензоле.

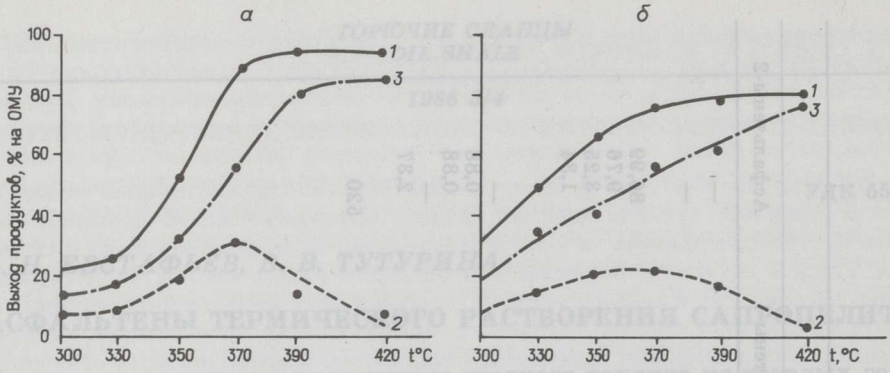

Рис. 1
Характеристика выхода продуктов термического растворения собственно сапропелита (*а*) и гелито-сапропелита (*б*) в динамике: *1* — степень превращения сапропелита; *2* — выход асфальтенов; *3* — суммарный выход газа, бензиновой фракции и веществ, растворимых в петролейном эфире

имеющими относительно высокую молекулярную массу. Для асфальтенов-1 как собственно сапропелита, так и гелито-сапропелита характерны меньшая молекулярная масса и большее содержание кислорода, хотя последнее все же значительно меньше, чем в исходных сапропелитах.

Асфальтены, выделенные из продуктов ожижения сапропелитов, имеют молекулярную массу в пределах 500—850 ед., что примерно в 2—3 раза меньше молекулярной массы нефтяных асфальтенов [2].

С повышением температуры термического растворения выход асфальтенов уменьшается, прежде всего за счет снижения выхода асфальтенов-2, а выход газов, бензиновой фракции и мальтенов — веществ, растворимых в петролейном эфире, увеличивается. Аналогичная динамика выхода продуктов ожижения наблюдается при гидрогенизации углей [8]. Авторы предполагают, что при достаточно мягких условиях гидрогенизации в качестве первичных продуктов образуются асфальтены, строение молекул которых сохраняет основные черты структурных единиц исходного вещества угля. С повышением температуры они подвергаются воздействию реакций крекинга с образованием бензина и газа.

Основная доля кислорода асфальтенов-2 находится в неактивной форме. Это прежде всего кислород гетероциклов, так как наличие кислорода эфирных связей не подтверждено соответствующими полосами поглощения на ИК-спектрах асфальтенов (рис. 2). Для асфальтенов-1 характерны примерно равные количества кислорода в неактивной и активной формах. Последняя представлена кислородом гидроксильных и карбонильных групп. В асфальтенах-2 карбонильные группы содержатся в следовых количествах. Карбоксильные группы в асфальтенах отсутствуют.

Обращает на себя внимание большое сходство ИК-спектров исходных сапропелитов и асфальтенов. ИК-спектры снимали на регистрирующем спектрофотометре UR-20 в области частот 4000—700 см$^{-1}$. Образцы готовили по методике совместного прессования с бромистым калием, концентрация образца 0,5 % по массе. Наибольшую интенсивность имеют характеризующие присутствие алифатических структур полосы поглощения при 2920, 2860, 1460 и 1380 см$^{-1}$. Полосы поглощения при 3040, 1600 см$^{-1}$ и в области 910—650 см$^{-1}$, интенсивность которых в асфальтенах выше, чем в исходных сапропелитах, можно соотнести с присутствием ароматических и алифатических сопряженных систем.

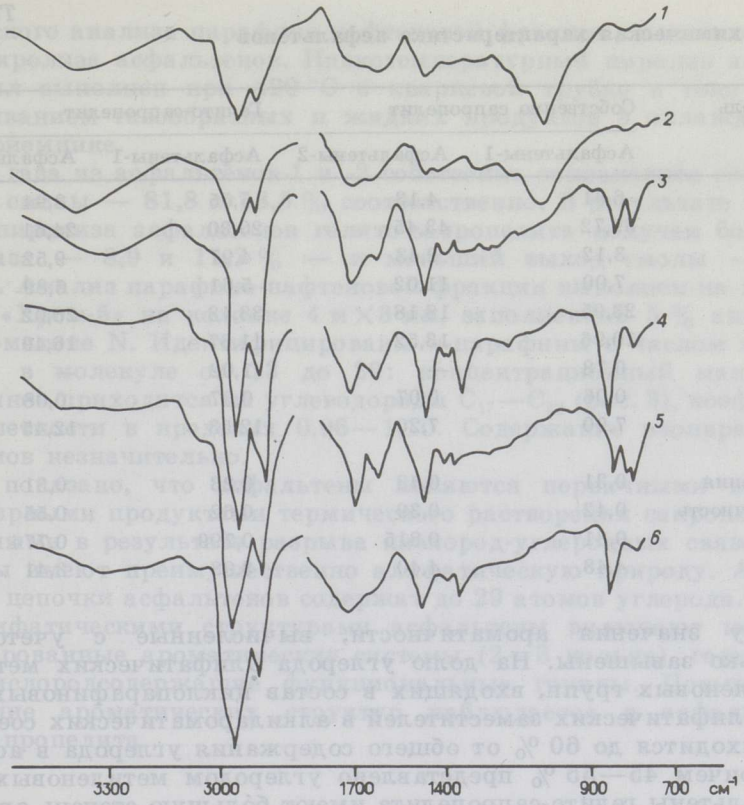

Рис. 2
Инфракрасные спектры собственно сапропелита (*1*), гелито-сапропелита (*2*), асфальтенов-1 (*3*) и -2 (*4*) собственно сапропелита и асфальтенов-1 (*5*) и -2 (*6*) гелито-сапропелита

Различия в ИК-спектрах наблюдаются для полос поглощения кислородсодержащих групп. В спектрах сапропелитов в области 1300—1100 см$^{-1}$ имеются полосы эфирных связей. В спектрах асфальтенов они отсутствуют, зато присутствуют полосы поглощения спиртовых гидроксилов при 1050—1030 см$^{-1}$.

Низкое содержание в асфальтенах кислорода в неактивной форме, определенное по результатам элементного и функционального анализов, отсутствие полос поглощения эфирных связей на их ИК-спектрах согласуются с представлением о разрыве мостичных кислородуглеродных связей в мягких условиях процессов ожижения с образованием соединений, входящих в состав асфальтенов [8]. По результатам элементного и функционального анализов, ИК- и ^{1}H ЯМР-спектроскопии был выполнен структурно-групповой анализ асфальтенов по методике, приведенной в работах [9, 10]. ^{1}H ЯМР-спектры снимали на приборе «Вариан-60» в дейтерированном бензоле, концентрация образца 15 % по массе.

Асфальтены собственно сапропелита имеют преимущественно алифатическую природу. Степень их ароматичности равна 0,42 и 0,39 соответственно для асфальтенов-1 и асфальтенов-2 (табл. 2). Их ароматический углерод представлен углеродом ароматических СН-групп, углеродом, связанным с алифатическими заместителями ($C_{зам}$), и углеродом, находящимся в конденсированном положении ($C_{ост}$). В состав последнего входит также алифатический четвертичный углерод, который используемыми методами анализа определить невозможно.

Таблица 2

Спектрохимическая характеристика асфальтенов

Показатель	Собственно сапропелит		Гелито-сапропелит	
	Асфальтены-1	Асфальтены-2	Асфальтены-1	Асфальтены-2
C_{CH_3}	6,61	4,13	5,65	3,94
C_{CH_2}	39,72	43,45	20,30	24,61
$C_{\alpha CH_3}$	3,12	2,43	4,97	9,52
$C_{\alpha CH_2}$	7,00	11,02	5,61	6,89
$C_{CH_{ар}}$	23,95	18,18	38,18	26,02
$C_{зам}$	10,96	13,52	11,67	16,49
$C_{C=O}$	0,78	—	1,02	—
C_{C-OH}	0,06	0,07	0,07	0,08
$C_{ост}$	7,90	7,20	12,53	12,45
Степень замещения	0,31	0,43	0,23	0,51
Ароматичность	0,42	0,39	0,62	0,55
$H_{ар}/C_{ар}$	0,817	0,815	0,799	0,774
Тип (ар)	4,48	4,40	3,98	3,41

Поэтому значения ароматичности, вычисленные с учетом $C_{ост}$, несколько завышены. На долю углерода алифатических метильных и метиленовых групп, входящих в состав циклопарафиновых структур и алифатических заместителей в алкилароматических соединениях, приходится до 60 % от общего содержания углерода в асфальтенах, причем 45—55 % представлено углеродом метиленовых групп.

Асфальтены гелито-сапропелита имеют бóльшую степень ароматичности и меньшее содержание алифатических структур. Значения $H_{ар}/C_{ар}$ и Тип(ар), вычисленные по результатам распределения углерода [9], указывают на возможность присутствия в асфальтенах собственно сапропелита бициклических, а в асфальтенах гелито-сапропелита и трициклических ароматических соединений.

Высокое содержание метиленовых групп, а также интенсивное поглощение при 720 см$^{-1}$ на ИК-спектрах предполагают наличие длинных метиленовых цепей в составе асфальтенов. Это предположение было подтверждено результатами газожидкостного-хромато-

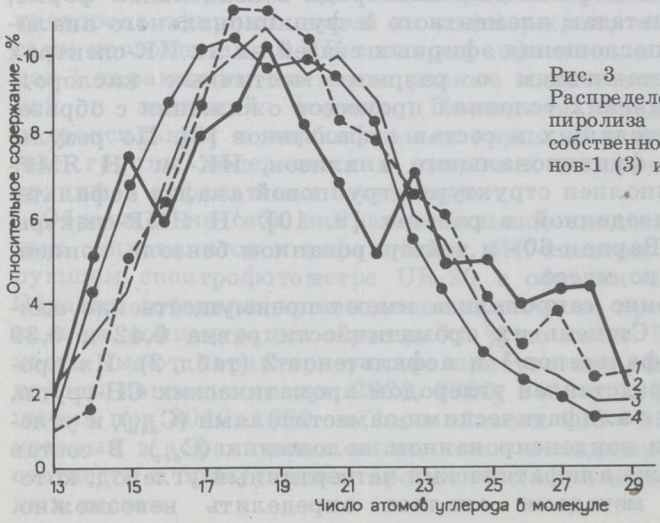

Рис. 3
Распределение *н*-парафинов в смолах пиролиза асфальтенов-1 (*1*) и -2 (*2*) собственно сапропелита, асфальтенов-1 (*3*) и -2 (*4*) гелито-сапропелита

графического анализа парафино-нафтеновой фракции, выделенной из смолы пиролиза асфальтенов. Низкотемпературный пиролиз асфальтенов был выполнен при 420 °С в кварцевой трубке в токе гелия с улавливанием газообразных и жидких продуктов в охлаждаемом льдом приемнике.

Выход газа из асфальтенов-1 и -2 собственно сапропелита составил 2 и 5 %, смолы — 81,8 и 73,5 % соответственно. В результате термического пиролиза асфальтенов гелито-сапропелита получен большой выход газа — 8,9 и 11,7 % — и меньший выход смолы — 71,8 и 63,3 %. Анализ парафино-нафтеновой фракции выполнен на хроматографе «Хром-5» на колонке 4 м×3 мм, заполненной 5 % апиезона L на хроматоне N. Идентифицированы *н*-парафины с числом атомов углерода в молекуле от 13 до 29: концентрационный максимум *н*-парафинов приходится на углеводороды C_{17}—C_{22} (рис. 3), коэффициенты нечетности в пределах 0,96—1,10. Содержание изопарафинов и олефинов незначительно.

Итак, показано, что асфальтены являются первичными высокомолекулярными продуктами термического растворения сапропелитов, полученными в результате разрыва кислород-углеродных связей. Их молекулы имеют преимущественно алифатическую природу. Алифатические цепочки асфальтенов содержат до 29 атомов углерода. Наряду с алифатическими структурами асфальтены включают моно- и конденсированные ароматические системы (2—3 кольца), гетероциклы и кислородсодержащие функциональные группы. Повышенное содержание ароматических структур наблюдается в асфальтенах гелито-сапропелита.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Кричко А. А.* Гидрогенизация твердого топлива. — Химия тв. топлива, 1971, № 2, с. 31—39.
2. *Поконова Ю. В.* Химия высокомолекулярных соединений нефти. — Л., 1980.
3. *Красюков А. Ф.* Нефтяной кокс. — М., 1966.
4. *Посадов И. А., Поконова Ю. В.* Структура нефтяных асфальтенов. — Л., 1977.
5. *Касаточкин В. И., Ларина Н. К.* Строение и свойства природных углей. — М., 1975.
6. *Koplick A. I., Wailes P. C., Salivin I., Neil M.* Fuel, 1984, № 11, p. 1570—1578.
7. *Пайс Р., Клесмент И., Побуль Л.* Углеводороды и кислородные соединения в битумоиде сланца-кукерсита. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1979, **28**, № 3, с. 182—189.
8. *Нефедова Л. Н., Ларина Н. К., Смуткина З. С. и др.* Исследование фракций вакуумной дистилляции гидрогенизата каменного угля. — Химия тв. топлива, 1971, № 1, с. 80—87.
9. *Oelert H.* Kernresonanzspektrometriche Gruppenanalyse am Beispiel der Steinkohleninhaltsstofe. — Z. Anal. Chem., 1965, **231**, p. 105—121.
10. *Миесерова О. К., Ларина Н. К., Скрипченко Г. Б.* Структурно-химические преобразования бурого угля при трехстадийном скоростном нагреве. — Химия тв. топлива, 1979, № 2, с. 3—12.

Представил К. Э. Уров

Поступила в редакцию 4.04.1986

Иркутский политехнический институт

S. N. YEVSTAFIEV, V. V. TUTURINA

ASPHALTENES OF THE THERMAL DISSOLVENT OF SAPROPELIC COAL

The results of chemical composition studies of asphaltenes by physicochemical methods are presented. Asphaltenes were selected from high-molecular products of the thermal dissolvent of Budagovo sapropelic coal.

It was established that asphaltenes, having mainly an aliphatic nature, consist of mono- and condensed aromatic systems with 2—3 rings, heterocycles and an oxygen functional group.

In the oil *n*-paraffins C_{13}—C_{29} were identified at lower pyrolysis temperatures.

Irkutsk Polytechnical Institute