

В. И. ЛЕВАНОВСКИЙ, О. Г. ПОПОВ, Т. В. ЯКОВЛЕВА,
В. Ф. ТИМОФЕЕВ, В. А. ПРОСКУРЯКОВ

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ СЛАНЦЕВОГО ТЕРМОПЛАСТИФИКАТА

Одним из путей эффективного использования керогена сланца является его битуминизация в целях получения термопластификата — сырья для пенопластов, пленкообразующих веществ, ионообменных материалов и др. [1, 2]. Однако сущность процессов образования термопластификата в значительной степени не выяснена из-за сложности состава и строения этого продукта.

Исследования термопластификата химическими средствами не дали удовлетворительных результатов. Между тем для изучения молекулярного строения подобных веществ — нефтяных битумов — разработан метод интегрального структурного анализа (ИСА), базирующийся на комплексном использовании физико-химических средств анализа [3, 4].

Данная работа — первая попытка использования этого метода для анализа термопластификата, полученного из керогена-70 — концентрата сланца Ленинградского месторождения.

Экспериментальная часть

Битуминизацию «керогена-70» проводили на лабораторной установке при температуре 390°C в течение 1 ч. Для предотвращения окисления горячего продукта на воздухе образовавшийся термопластификат (выход примерно 60%) сливали в приемник с водой.

Исходный термопластификат разделяли на жидкие и твердые продукты многократной экстракцией *n*-гексаном в аппарате Сокслета. Из твердых экстракцией четыреххлористым углеродом выделяли асфальтены (А), из жидких экстрагировали фракцию, растворимую в толуоле (А₁). Жидкие продукты разделяли методом адсорбционной хроматографии на силикагеле АСК на 5 фракций [5]: парафино-нафтеновые соединения (ПНС), моноциклоароматические соединения (МЦАС), би(поли)циклоароматические соединения (БЦАС), толуольные соединения (ТС) и спиртолуольные смолы (СТС).

Элементный состав фракций определяли на анализаторе «Perkin-Elmer-240», молекулярную массу — криоскопически в нафталине. ИК-спектры в области 650—4000 см⁻¹ снимали на спектрофотометре UR-20 с растворов фракций в хлороформе с концентрациями 0,01—0,02 г/см³. Оценивали процентное содержание ароматического углерода (полоса 1600 см⁻¹, по методике [6]) и относительное содержание метиленовых и метильных групп (полосы 2926 и 2958 см⁻¹). ПМР-спектры получены на радиоспектрометре «Tesla BS-487С» при рабочей частоте 100 МГц. Использовали 10%-ные растворы фракций в четыреххлористом углероде, внутренний стандарт — гексаметилдихлоридоксид. Отнесение полос поглощения проводили по Спайту [7].

Обсуждение результатов

Полученный образец термопластификата имел следующие показатели: температура размягчения (ГОСТ 11506-73) 112°C, зольность A^a (ГОСТ 11022-75) 29,1%, содержание влаги W^a (ГОСТ 11014-70) 1,6%. Элементный состав, % на горючую массу: С 81,5, Н 8,2, N 0, S 2,5, O (по разности) 7,8. Суммарное содержание в термопластификате предварительно определенных по методике [8] органических оснований, кислот и фенолов не превышало 0,2%, в связи с чем термопластикат разделяли на фракции без предварительного выделения этих соединений.

Около 85% органической массы термопластификата составляют смолисто-асфальтеновые компоненты, основная часть которых (около 70%) — спиртотолуольные смолы и фракция асфальтенов, растворимая в толуоле (табл. 1).

Таблица 1

Компонентный состав термопластификата, %

Фракция	Выход	
	на исходный термопластикат	на горючую массу
Жидкие продукты:	21,9	31,7
Парафино-нафтеносоединения (ПНС)	1,2	1,8
Моноциклоароматические соединения (МЦАС)	1,4	2,0
Би(поли)циклоароматические соединения (БЦАС)	2,5	3,6
Толуольные смолы (ТС)	3,2	4,6
Спиртотолуольные смолы (СТС)	13,6	19,7
Твердые продукты:	47,4	68,3
Асфальтены (А)	43,0	62,0
Асфальтены, растворимые в толуоле (A_1)	34,7	50,1
Карбены, карбониды	4,4	6,3

Наиболее высокомолекулярные продукты содержит фракция асфальтенов A_1 , которая характеризуется и наименьшим атомным отношением Н/С. Молекулярная масса других фракций не превышает 500 у. е. (табл. 2). Смолисто-асфальтеновые фракции содержат основную часть гетероатомных кислород- и серосодержащих соединений.

Таблица 2

Физико-химическая характеристика фракций

Фракция	Элементный состав, %				(Н/С) _{ат}	Молекулярная масса, у. е.
	С	Н	S	O		
ПНС	86,8	10,7		2,5	1,47	265
МЦАС	86,4	9,9		2,7	1,37	305
БЦАС	87,2	9,1	2,0	1,7	1,24	340
ТС	85,5	8,4	1,3	4,8	1,17	475
СТС	81,9	8,7	1,0	8,4	1,27	500
A_1	81,3	7,4	1,0	10,3	1,08	1065

Структурные параметры фракций термопластификата

Фракция	Распределение по структурным группам					
	водорода (ПМР), %			углерода (ИКС)		
	Группы			Аромати- ческие структуры H _A	Аромати- ческие структуры C _A , %	CH ₂ /CH ₃
метильные H _m *	метиле- новые H _{tu} *	в α-поло- жении H _B				
ПНС	25	61	9	5	5,0	2,2
МЦАС	15	56	21	8	35,0	2,0
ВЦАС	9	48	30	13	41,0	1,8
ТС	6	52	31	12	53,0	2,0
СТС	21	54	16	9	55,0	2,0
A ₁	19	36	28	27	57,5	2,0

Структурные параметры, определенные спектральными методами, приведены в табл. 3.

Из данных спектрального анализа следует, что фракция ПНС, помимо насыщенных углеводородов, в незначительных количествах содержит соединения, включающие олефиновые структуры (ПМР, 4—5 м. д.) и алкилзамещенные фенолы с длинными алкильными заместителями. Для остальных фракций характерно также наличие фенольных структур, однако водород в олефиновых структурах практически отсутствует. Это не исключает, однако, присутствия замещенных олефиновых структур, содержание которых, по данным [10], может достигать 10—20%.

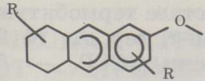
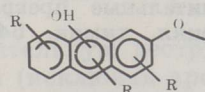
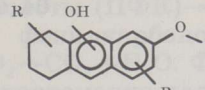
ИК-спектры всех выделенных фракций имеют резко выраженную полосу 1700 см⁻¹, что свидетельствует о присутствии соединений, содержащих карбонильную группу. При этом частота поглощения группы C=O понижается при переходе от масляных фракций к смолисто-асфальтовым компонентам, что связано с сопряжением карбонильных групп с арильными циклами и наличием сильных водородных связей в этих соединениях.

В основе строения молекул смолисто-асфальтовых компонентов термобитума лежит полициклическая нафтено-ароматическая система (далее — фрагмент) (табл. 4). Общее число колец во фрагменте не превышает трех-четырёх, из них два-три — ароматические. Эти данные согласуются с результатами исследования продуктов гидрогенизации асфальтенов термопластификата в мягких условиях [8]. Степень замещения полициклических структур практически одинакова для всех фракций и составляет 35—40% при среднем количестве углеродных атомов в цепи алифатических заместителей не более трех.

Определяющее различие между фракциями смол и асфальтенов — это число фрагментов в молекуле, которое увеличивается от 1,5 у смол до 4,0 у асфальтенов. Фрагменты соединены, предположительно, кислородными мостиками, наличие которых в керогене и термопластификате отмечено рядом исследователей [9, 10].

Выявленные закономерности химического строения смолисто-асфальтовых компонентов термопластификата, по-видимому, отражают основные черты средней структурной единицы исходного керогена, если считать, что термодеструкция макромолекул керогена происходит по связи C—O с образованием молекул асфальтенов и далее — смол. Дальнейшая деструкция, очевидно, связана с разрушением полициклических структур и требует значительных затрат энергии. Эта схема хорошо согласуется со схемой термопревращений керогена, предложенной А. Я. Аарна [11].

Структурные параметры смолисто-асфальтеновых компонентов термопластификата

Фракция	Структурная формула фрагмента	Число фрагментов в молекуле	Число циклов во фрагменте		Степень замещения	Средняя длина алифатической цепи	Число атомов кислорода во фрагменте
			общее	ароматических			
ТС		1,5	3,0	1,8	0,35	3,0	0,7
СТС		1,5	2,6	2,5	0,40	3,0	1,7
A ₁		4,0	3,3	2,0	0,37	3,0	1,7

Возникающие в процессе термопластификации керогена небольшие по размерам фрагменты смол и асфальтенов, богатые кислородсодержащими функциональными группами, активно участвуют в реакциях уплотнения, приводящих к образованию кокса, а при охлаждении проявляют склонность к ассоциации и образованию жестких линейных структур. В этом и заключается их отличие от смол и асфальтенов нефтяных битумов, состоящих из более крупных фрагментов, способных образовывать слоисто-блочные формирования, обуславливающие агрегативную устойчивость битумов, а следовательно и долговечность материала [12]. Поэтому естественно, что термопластификат керогена сланцев резко отличается по свойствам от нефтяных битумов, даже самых глубокоокисленных.

Полученная информация, с одной стороны, указывает на малую вероятность получения высококачественных битумов из термопластификата керогена, а с другой — открывает возможность направленного поиска новых путей его использования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Яковлев В. И., Проскураков В. А. Структура, свойства и применение малозольных концентратов горючих сланцев. — Л., 1977.
2. Барщевский М. М., Безмозгин Э. С., Шапиро Р. Н. Справочник по переработке горючих сланцев. — Л., 1963, с. 63—65.
3. Розенгаль Д. А., Посадов И. А., Попов О. Г., Пауку А. Н. Методы определения и расчета структурных параметров фракций тяжелых нефтяных остатков. — Л., 1981.
4. Hirsch F., Altgelt K. H. Integrated structural analysis. A method for determination of average structural parameters of petroleum. — Heavy Ends., Anal. Chem., 1970, 42, N 12, p. 1330—1339.
5. Корчагина В. М., Рутман Л. М., Шполь Ф. М. Оценка методов определения группового состава битумов. — Нефтеперераб. и нефтехимия, 1964, № 2, с. 18—21.

6. Байбазаров А. А., Кузьмина З. Ф., Слуцкая С. М., Краснова Л. В., Татарин В. Я., Иванова И. А. Спектрофотометрическая методика структурно-группового состава нефтяных остатков. — Химия и технол. топлив и масел, 1978, № 6, с. 58—60.
7. Speight J. G. A structural investigation of the constituents of Athabasca bitumen by proton magnetic resonance spectroscopy. — Fuel, 1970, 49, N 1, p. 76—90.
8. Шульман А. И. Исследование процесса битуминизации обогащенного сланца. Дис. ... канд. техн. наук. [Рукопись]. — Л., 1968, с. 74—76, 179.
9. Зеленин Н. И., Озеров И. М. Справочник по горючим сланцам. — Л., 1983.
10. Каск К. А., Михельсон В. Я. О химическом составе термобитума сланца-кукерсита. — Труды / Таллин. политехн. ин-т, сер. А, № 9, 1958.
11. Аарна А. Я. Успехи сланцевой промышленности ЭССР. — Таллин, 1979.
12. Розенталь Д. А., Лопатнева Е. Н. Термоокислительные превращения гудрона при получении битумов. — Ж. прикл. химии, 54, № 5, с. 1123—1125.

Ленинградский технологический
институт им. Ленсовета

Поступила в редакцию
04. 05. 1984

V. LEVANOVSKY, O. POPOV, T. YAKOVLEVA,
V. TIMOFEEV, V. PROSKURYAKOV

CHEMICAL STUDY OF SHALE THERMOPLASTIFICATE

The results of the investigation of bitumen obtained from shale kerogene are discussed. The initial bitumen was separated into liquid and solid products by normal-hexan extraction. Liquid products were separated into series of fractions by means of adsorption chromatography on silica gel. For all of this isolated components the structure parameters were calculated and average statistic structure formulas of fragments were constructed from the element composition, molecular mass, IR- and ¹H NMR-spectrometry data.

Lensoviet Technology Institute
Leningrad