

С. В. ХЛОПОВ, С. Н. ЕВСТАФЬЕВ, В. В. ТУТУРИНА

**ЭКСТРАКЦИЯ САПРОПЕЛИТА
ОРГАНИЧЕСКИМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ**

Согласно современным представлениям, органическая масса углей является смесью трехмерных макромолекул нерегулярного строения, соединенных между собой алифатическими и эфирными мостиками. Наряду с макромолекулами в органическую массу углей включены и полидисперсные по массе мономерные соединения, связанные с жестким скелетом в результате донорно-акцепторного взаимодействия. Поскольку такие связи относительно непрочны, эти соединения могут быть выделены из угля даже при низкотемпературной экстракции органическими растворителями. При этом количественный выход экстрагируемых веществ существенно зависит от химической природы используемого растворителя.

При изучении растворимости углей в различных растворителях были сделаны попытки связать их экстракционную способность с такими их характеристиками, как диэлектрическая проницаемость [4], параметр растворимости [5], донорные и акцепторные числа [1—6]. Однако ни одна из предложенных моделей механизма экстракции углей не смогла в полном объеме объяснить накопленный экспериментальный материал по углям различной природы. Вероятно, для более полного понимания этого механизма необходимо выявить зависимость между химической природой растворителя и составом выделенного им экстракта.

В публикуемой статье описывается соответствующее исследование сапропелита.

В экспериментах использован сапропелит Будаговского месторождения со следующими характеристиками, %: W_a 0,8; A_d 10,50; V_{daf} 67,20; элементный состав, % на daf : С 79,22; Н 9,55; N 1,54; S 0,67; O 9,02. Чтобы исключить влияние температуры кипения растворителей, 5 г сапропелита экстрагировали 100 мл растворителя при 20 °С в течение 300 ч. После отделения фильтрованием нерастворившегося сапропелита и отгона растворителя экстракты сушили в вакууме при 50 °С до постоянной массы. В случае большинства использованных растворителей суммарная масса экстракта и нерастворенного сапропелита превышала массу исходного угля. Поэтому для азот- и серосодержащих растворителей элементный состав и выход экстрактов были пересчитаны по приросту массы этих элементов в продуктах экстракции. Полученные экстракты по растворимости в бензоле и гексане разделяли на преасфальтены, асфальтены и масла, которые исследовали методами элементного анализа, ИК- и ЯМР ¹Н-спектроскопии и газожидкостной хроматографии (ГЖХ).

ЯМР ¹Н-спектры снимали на спектрометре "Bruker WP-200SV", ИК-спектры — на приборе "Spekord-751R" в интервале 4000—400 см⁻¹ в таблетках с КВг. Концентрация веществ в таблетках 0,5 %. Алканы идентифицировали ГЖХ на приборе «Хром-5». Условия анализа:

стеклянная колонка 2,2 м × 4 мм, жидкая фаза OV-101, (10 % на инертоне), программированное повышение температуры от 100 до 300 °С со скоростью 3 °С/мин, расход азота 45 см³/мин.

По данным ИК- и ЯМР ¹Н-спектроскопии и элементного анализа, согласно методике, приведенной в [7], был рассчитан структурно-групповой состав асфальтенов и преасфальтенов из экстрактов.

Оказалось (табл. 1), что для сапропелита характерны низкие выходы экстрактов (от 0,06 до 3,7 % на органическую массу сапропелита (ОМС)). Тем не менее очевидно, что для него относительно более эффективны растворители со значением донорного числа более 20 и с разностью между донорным и акцепторным числами более +10. Растворители с повышенными акцепторными свойствами, такие, как бензол, ацетонитрил и спирты, извлекают не более 0,7 % экстракта.

Таблица 1

Выход экстрактов и характеристики растворителей

Растворитель	% на ОМС	Донорное число DN	Акцепторное число AN	DN/AN
Гексан	0,06	0,0	0,0	0,0
Бензол	0,31	0,1	8,2	-8,1
<i>i</i> -Пропанол	0,33	20,0	33,5	-13,5
CCl ₄	0,40	—	8,6	—
Хлороформ	0,44	—	23,1	—
Метанол	0,51	19,0	41,3	-22,3
Этанол	0,51	20,5	37,1	-16,6
Бутанол	0,59	—	—	—
Тетралин	0,60	—	—	—
Ацетонитрил	0,66	14,1	19,3	-5,2
Диэтиловый эфир	0,71	19,2	3,9	+15,3
Ацетон	0,78	17,0	12,5	+4,5
Диоксан	0,90	14,8	10,8	+4,0
Бутиламин	1,09	—	—	—
Этилацетат	1,13	—	—	—
Метилэтилкетон	1,15	—	—	—
Гексанол	1,40	—	—	—
Спиртобензол	1,70	—	—	—
Уксусная кислота	2,21	—	52,9	—
Диметилсульфоксид	2,22	29,8	19,3	+10,5
Этилендиамин 50%-ный	3,01	55,0	20,9	+34,1
Тетрагидрофуран	3,41	20,0	8,0	+12,0
Диметилформаид	3,61	26,6	16,0	+10,6
Пиридин	3,74	33,1	14,2	+18,9

Поскольку химический состав ОМС неоднороден, можно предположить, что и экстракты, полученные при обработке его различными растворителями, должны существенно различаться по составу. Для подтверждения этого в работе исследованы экстракты растворителей различной эффективности — гексана, ацетона и диметилформаида (ДМФА).

Гексановый экстракт. Высокое значение атомного отношения Н/С и низкое содержание кислорода свидетельствуют о насыщенности водородом и слабой полярности соединений, извлекаемых из сапропелита гексаном (табл. 2). Интенсивные полосы поглощения при 2960, 2920, 2860, 1460, 1380 и 720 см⁻¹ в ИК-спектрах указывают на преобладание насыщенных алифатических структур (рис. 1). Ароматические структуры проявляют себя слабым поглощением при 1600 см⁻¹. По данным ЯМР ¹Н-спектроскопии, на долю ароматического водорода приходится не более 3 % водорода экстракта.

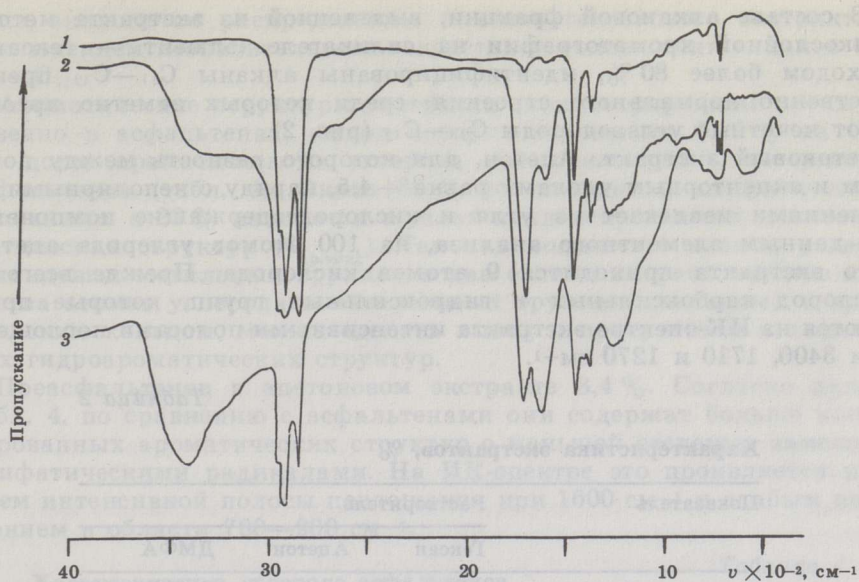


Рис. 1
ИК-спектры гексанового (1), ацетонового (2) и ДМФА- (3) экстрактов

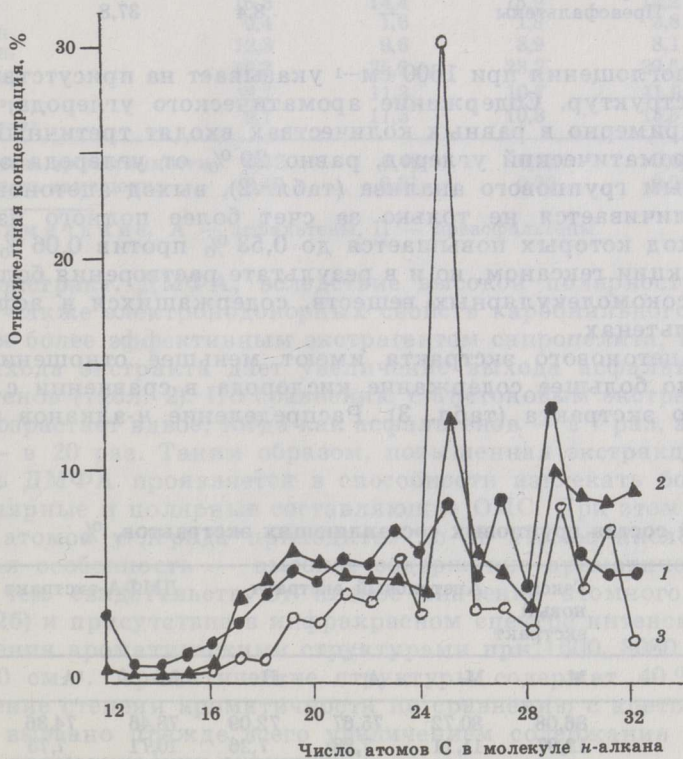


Рис. 2
Распределение по длине цепи *n*-алканов гексанового (1), ацетонового (2) и ДМФА- (3) экстрактов

В составе алкановой фракции, выделенной из экстракта методом тонкослойной хроматографии на силикагеле (элюент — гексан) с выходом более 80 %, идентифицированы алканы C_{11} — C_{32} преимущественно нормального строения, среди которых заметно преобладают нечетные углеводороды C_{23} — C_{32} (рис. 2).

Ацетоновый экстракт. Ацетон, для которого разность между донорным и акцепторным числами равна +4,5, наряду с неполярными соединениями извлекает из угля и кислородсодержащие компоненты. По данным элементного анализа, на 100 атомов углерода ацетонового экстракта приходится 9 атомов кислорода. Прежде всего это кислород карбоксильных и гидроксильных групп, которые проявляются на ИК-спектре экстракта интенсивными полосами поглощения при 3400, 1710 и 1270 cm^{-1} .

Таблица 2

Характеристика экстрактов, %

Показатель	Растворитель		
	Гексан	Ацетон	ДМФА
Элементный состав:			
Углерод	86,08	80,53	75,36
Водород	12,97	9,95	7,93
Кислород	0,95	9,52	15,17
Азот	—	—	1,54
(Н/С) _{ат}	1,81	1,48	1,26
Групповой состав:			
Масла	100	67,4	27,9
Асфальтены	—	24,2	34,3
Преасфальтены	—	8,4	37,8

Полоса поглощения при 1600 cm^{-1} указывает на присутствие ароматических структур. Содержание ароматического углерода, в состав которого примерно в равных количествах входят третичный и замещенный ароматический углерод, равно 29 % от углерода экстракта.

По данным группового анализа (табл. 2), выход ацетонового экстракта увеличивается не только за счет более полного извлечения масел, выход которых повышается до 0,53 % против 0,06 % на ОМС при экстракции гексаном, но и в результате растворения более полярных и высокомолекулярных веществ, содержащихся в асфальтенах и преасфальтенах.

Масла ацетонового экстракта имеют меньшее отношение Н/С и значительно большее содержание кислорода в сравнении с маслами гексанового экстракта (табл. 3). Распределение *n*-алканов по длине

Таблица 3

Элементный состав групповых составляющих экстрактов, %

Показатель	Гексановый экстракт	Ацетоновый экстракт		ДМФА-экстракт			
	М	М	А	П	М	А	П
С	86,08	80,72	75,67	72,09	78,46	74,36	69,48
Н	12,97	11,11	7,88	7,26	10,71	7,75	6,63
O + N + S	0,95	8,17	16,45	20,65	10,83	17,89	23,89
(Н/С) _{ат}	1,81	1,65	1,25	1,21	1,64	1,25	1,15

Примечание. М — масла, А — асфальтены, П — преасфальтены.

цепи аналогично распределению алкенов гексанового экстракта за исключением незначительного возрастания содержания алканов C_{25} и $C_{29}-C_{32}$.

Ароматические структуры экстракта сконцентрированы преимущественно в асфальтенах, выход которых составляет 0,19 % на ОМС. На долю ароматического углерода приходится 42 % от углерода асфальтенов (табл. 4). Около 30 % его связано с алифатическими цепочками, а 23 % находится в узлах конденсированных циклов ароматических структур ($C_{ар.конд}$). Так как количество атомов углерода в концевых метильных группах в два с лишним раза меньше количества атомов углерода в метиленовых группах, связанных с ароматическим кольцом, можно сделать вывод о присутствии в асфальтенах гидроароматических структур.

Преасфальтенов в ацетоновом экстракте 8,4 %. Согласно данным табл. 4, по сравнению с асфальтенами они содержат больше конденсированных ароматических структур с меньшей степенью замещения алифатическими радикалами. На ИК-спектре это проявляется наличием интенсивной полосы поглощения при 1600 см^{-1} и слабым поглощением в области $700-900\text{ см}^{-1}$.

Таблица 4

Характеристика углерода асфальтенов и преасфальтенов экстрактов, %

Показатель	Ацетоновый экстракт		ДМФА-экстракт	
	А	П	А	П
C_{CH_3}	5,2	4,7	5,3	3,1
C_{CH_2}	24,1	21,3	23,4	17,9
C_{CH}	16,3	14,4	15,9	12,2
$C_{\alpha}CH_3$	0,4	1,6	1,8	3,8
$C_{\alpha}CH_2$	12,3	9,6	8,9	8,1
$C_{Nар}$	19,3	25,6	23,2	29,5
$C_{ар.зам}$	12,7	11,3	10,7	11,9
$C_{ар.конд}$	9,7	11,5	10,8	13,5
Степень ароматичности	0,42	0,48	0,45	0,55
Степень замещения	0,40	0,31	0,32	0,29

Примечание. А — асфальтены, П — преасфальтены.

ДМФА-экстракт. ДМФА, вследствие высокой полярности его молекулы, а также электронодонорных свойств карбонильного кислорода, является более эффективным экстрагентом сапропелита, причем прирост выхода экстракта дает увеличение выхода асфальтенов и преасфальтенов (табл. 2). По сравнению с ацетоновым экстрактом выход масел возрастает вдвое, тогда как асфальтенов — в 7 раз, а преасфальтенов — в 20 раз. Таким образом, повышенная экстракционная способность ДМФА проявляется в способности извлекать более высокомолекулярные и полярные составляющие ОМС. При этом в экстракте на 100 атомов углерода приходится до 15 атомов кислорода.

Другая особенность — высокое содержание ароматических структур, о чем свидетельствуют низкое значение атомного отношения H/C (1,26) и присутствие в инфракрасном спектре интенсивных полос поглощения ароматическими структурами при 1600, 3080 и в области $700-900\text{ см}^{-1}$. Ароматические структуры содержат 40 % углерода. Повышение степени ароматичности по сравнению с ацетоновым экстрактом вызвано прежде всего увеличением содержания конденсированных ароматических структур.

Масла и асфальтены практически не отличаются по составу от аналогичных групповых составляющих ацетонового экстракта (таблицы 3 и 4). Алкановые углеводороды представлены n -алканами состава

C₁₂—C₃₂, из них 85 % алканов C₂₂—C₃₂. По сравнению с предыдущими экстрактами существенно выше концентрация пентакозана.

Преасфальтены ДМФА-экстракта характеризуются высоким содержанием кислорода и низким атомным отношением водорода к углероду. Степень ароматичности преасфальтенов составляет 0,55. Более половины ароматического углерода не связано с алифатическими заместителями, а 25 % его находится в узлах конденсированных циклов.

Отношение $H_{ар}/C_{ар}$ указывает на возможность присутствия в составе асфальтенов и преасфальтенов ароматических фрагментов типа нафтalina и антрацена [8].

Выводы

1. По отношению к будаговскому сапропелиту более эффективны растворители с высокими электронодонорными свойствами.
2. Гексан извлекает из сапропелита в основном низкомолекулярные, неполярные соединения, бóльшая часть которых представлена насыщенными алифатическими углеводородами, связанными с неэкстрагируемой частью ОМС дисперсионными взаимодействиями.
3. С увеличением электронодонорных свойств растворителей выход экстрагируемых веществ возрастает не только за счет более полного извлечения масел, но и в результате растворения высокомолекулярных соединений с высоким содержанием кислорода и ароматических структур.

ЛИТЕРАТУРА

1. Marzec A., Kisielow W. Mechanism of swelling and extraction and coal structure // Fuel. 1983. V. 62. № 8. P. 977—979.
2. Гагарин С. Г., Кричко А. А. Концепция самоассоциированного мультимера в строении угля // Химия тв. топлива. 1984. № 4. С. 3—8.
3. Гагарин С. Г., Скрипченко Г. Б. Современные представления о химической структуре углей // Там же. 1986. № 3. С. 3—14.
4. Kiebler M. W. The action of solvents on coal // Chemistry of coal utilization. New York, 1945.
5. Hombach H. P. General aspects of coal solubility // Fuel. 1980. V. 59, N 7. P. 465—470.
6. Marzec A., Juzwa M., Bettej K. et al. Bituminous coal extractions in terms of electronodonor and -acceptor interactions in the solvent coal system // Fuel process. Technol. 1979. V. 2, N 1. P. 35—44.
7. Ларина Н. К., Миуссорова О. К., Скрипченко Г. Б. Применение ИК-спектроскопии для расчета структурных параметров бурых углей и продуктов их термообработки // Химия тв. топлива. 1978. № 2. С. 42—50.
8. Oelert H. H. Kernresonanzspectrometrische Gruppenanalyse am Beispiel der Steinkohleinhaltsstoffe // Z. Anal. Chem. 1965. V. 231. P. 105—121.

Представил А. Я. Аарна

Иркутский политехнический институт

Поступила в редакцию
14.10.88

EXTRACTION OF SAPROPELIC COAL WITH ORGANIC SOLVENTS

The Budagovo sapropelic coal was extracted with various organic solvents. The influence of the chemical properties of the latter on the extracts was investigated. The solvents with predominantly electron-donor properties are the most effective (pyridine, dimethyldormamide, ethylenediamine, etc.). They extract up to 4% of the extract, while those with mainly electron-acceptor properties extract up to 1% of the extract.

The extracts were investigated by gas-liquid chromatography, NMR ¹H- and IR-spectroscopy and elemental analysis. It was shown that the yield of extractable substances increases on account of extracting higher molecular compounds with a high content of oxygen and aromatic fragments.

Irkutsk Polytechnical Institute