

Л. А. НАППА, И. Р. КЛЕСМЕНТ, Н. П. ВИНК, Х. Э. ЛУЙК

## НЕФТЕБИТУМИНОЗНЫЕ ПЕСКИ МЕСТОРОЖДЕНИЯ МУНАЙЛЫ-МОЛА КАЗАХСКОЙ ССР 2. ДЕСТРУКЦИЯ БИТУМА В АВТОКЛАВЕ

Известно, что мировые запасы битуминозных песков вполне достаточны для того, чтобы рассматривать их в качестве перспективного источника получения искусственного жидкого топлива (ИЖТ) [1]. Так, из битуминозных песков месторождения Атабаска (Канада) уже производят ИЖТ методом замедленного коксования.

Существует несколько способов выделения полезных углеводородов из битуминозных песков [2—4]. Так как битумы Атабаска содержат много серы (около 6%) и асфальтенов (15—20%), в процессе крекинга битума в качестве добавок используют карбонаты или гидроксиды Na или Ca, которые способствуют снижению содержания серы (до 1%) и увеличению выхода низкокипящих жидких продуктов [5] за счет крекинга асфальтенов. Для уменьшения содержания серы и других гетероэлементов применяют также каталитический гидрокрекинг [6—8].

В настоящей работе методами деструктивной гидрогенизации и водной конверсии в автоклаве изучали битумы, экстрагированные из нефтебитуминозных песков месторождения Мунайлы-Мола Гурьевской области. Подробные данные об исходном битуме приведены в [9].

Битум обрабатывали в качающемся автоклаве: рабочий объем 2 л, время обработки 3 ч, температуры 360, 380 и 400°C, соотношение битум—органический растворитель (или вода) — 1 : 10, т. е. на 35 г битума приходилось 350 г органического растворителя (толуола) или воды. При каталитической гидрогенизации применяли алюмокобальт-молибденовый катализатор ( $\text{CoO} + \text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) в расчете 5% по массе битума. Первоначальное давление водорода во всех опытах 5 МПа. Конверсию с водой проводили по ранее описанной методике [10]. Для сравнения была осуществлена и обычная термическая деструкция битума методом полукоксования по ГОСТу 3168-66.

Полученные смолы\* разделяли на группы соединений препаративной тонкослойной хроматографией [11]. Суммарные смолы и их фракции анализировали газохроматографически. Были определены молекулярная масса, плотность, показатель преломления и элементный состав смол, а также сняты их ИК- и  $^1\text{H}$  ЯМР-спектры.

При сравнении показателей выхода смол, полученных термической деструкцией битума, видно, что выход зависит как от способа термической переработки, так и от температуры процесса (табл. 1). Самые большие выходы получаются в процессе гидрогенизации при температуре до 380°C, при повышении же температуры до 400°C выход смолы значительно снижается за счет образования большого количества газа. Особенно это заметно в процессе конверсии, где при всех температурах выходы смолы меньше, чем при гидрогенизации, а при 400°C

\* В настоящей работе нефтеподобные жидкие продукты деструкции условно названы «смолами».

## Выход и характеристика продуктов термической обработки битума

Показатели	Исход- ный битум, по дан- ным [9]	Полу- коксо- вание	Гидрогенизация*			Конверсия		
			Температура, С					
			360	380	400	360	380	400
Давление, МПа:								
рабочее	—	—	18	19	20	27	29	30
остаточное	—	—	4	4	4	2	2	4
Время обработки, ч	—	—	3	3	3	3	3	3
Выход, %:								
Смола	—	71	87	82	64	84	72	54
Кокс	—	10	4	6	8	16	13	14
Газ и потери	—	19	9	12	28	10	15	32
Характеристика смол:								
Показатель преломления $n_{20}^4$	Не опр.	1,517	1,538	1,541	1,569	1,541	1,545	1,558
Плотность $\rho_{20}^{20}$	1,032	0,930	0,973	0,973	0,978	0,974	0,981	0,988
Средняя молекулярная масса	915	377	435	386	298	356	328	314
Элементный состав, %:								
С	82,8	84,7	86,2	86,3	85,3	87,1	87,1	85,4
Н	10,6	11,9	11,3	11,0	11,7	9,6	10,7	11,7
N	0,6	3,4	0,5	0,8	0,8	0,5	0,5	0,5
S	1,3		0,9	0,8	0,8	0,8	0,9	1,0
O <sub>d</sub>	4,7		1,1	1,1	1,4	2,0	0,8	1,6
Групповой состав, %:								
Алифатические углеводороды	29	28	36	35	30	38	33	30
Моноароматические соединения	16	32	8	10	10	9	8	9
Полициклические ароматические соединения		23	31	30	35	32	34	35
Гетероатомные соединения	30	6	10	8	9	10	9	11
Высокополярные соединения	25	11	15	17	16	11	15	15

\* Первоначальное давление водорода 5 МПа.

в газ переходит около одной трети исходного битума. Молекулярная масса смолы, полученной в этих процессах при температуре до 360°C, вдвое ниже, а при 400°C — составляет всего треть от относительно высокой молекулярной массы исходного битума.

Показатели преломления и плотности сходны, нет и значительной разницы в элементном составе продуктов термической деструкции, так, содержание гетероэлементов почти одинаково. Групповой состав смол гидрогенизации и конверсии также мало варьирует, однако в смоле полукоксования больше алкилароматических соединений, из-за чего удельный вес ее понижен.

Хроматограммы суммарных смол свидетельствуют о том, что эти смолы сильно ароматизированы и содержат полициклические соединения (рис. 1). Из алифатических углеводородов идентифицированы *n*-парафины от C<sub>11</sub> до C<sub>23</sub>. При низких температурах образуется много изопреноидов, разрушающихся при более высоких температурах (рис. 2). Ароматические соединения составляют около 40%, доля их увеличивается с повышением температуры обработки, так как при этом снижается содержание алифатических углеводородов. Ароматические соединения представлены в основном соединениями нафтали-

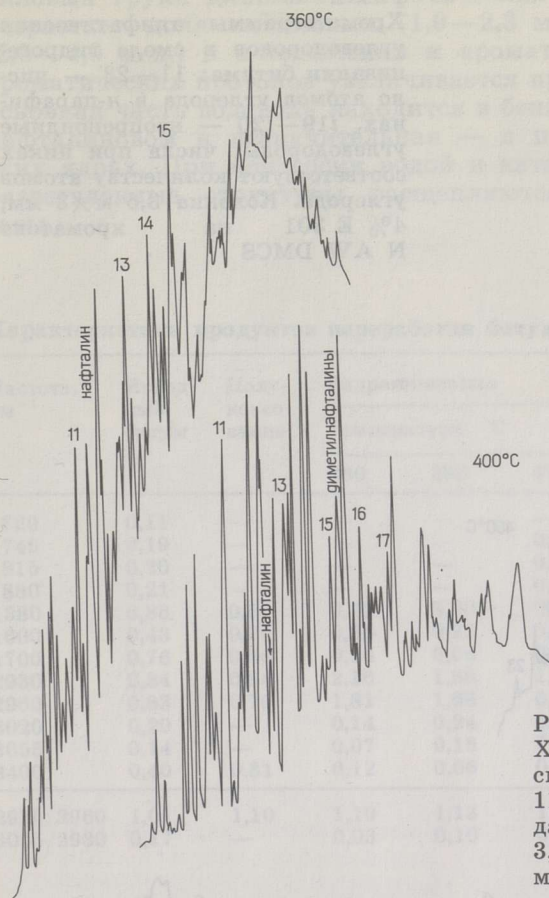


Рис. 1  
Хроматограммы суммарных смол конверсии битума: 11—17 — число атомов углерода в *n*-парафинах. Колонка 3,6 м×3 мм, 4% Е 301 на хроматоне N AW DMCS

нового ряда. Группа гетероатомных соединений составляет около 10%. Однако в ней содержится множество соединений со сложным строением, которые хроматографически не разделяются; *n*-алканы отсутствуют, хотя в исходном битуме, по данным ИК-спектроскопии, довольно много карбонильных групп.

Для математической интерпретации ИК-спектров (рис. 3; табл. 2) пики (адсорбционные максимумы) сравнивали с пиком при  $1460\text{ см}^{-1}$ , имеющим относительно стабильное значение [12]. По спектрам видно, что в смоле полукоксования моноциклических ароматических соединений больше, чем в смолах конверсии и гидрогенизации. С повышением температуры переработки в смолах конверсии и гидрогенизации содержание ароматических соединений увеличивается (поглощение при  $3055$ ,  $3020$ ,  $1600\text{ см}^{-1}$ ), а метиловых ( $1380\text{ см}^{-1}$ ) и карбонильных групп ( $1700\text{ см}^{-1}$ ), а также  $-\text{CH}_2-$  и  $-\text{CH}_3$ -групп в алифатических соединениях становится меньше. Отношение ароматических и алифатических соединений ( $3055/2930\text{ см}^{-1}$ ) в исходном битуме так же, как в гидрогенизатах и смолах конверсии, относительно низкое (около 0,2 и ниже), с повышением температуры оно возрастает.

Чтобы установить строение соединений, присутствующих в смолах термической деструкции битума, были сняты  $^1\text{H}$  ЯМР-спектры (рис. 4), на основе которых по методике [13] подсчитано распределение водорода в этих продуктах (табл. 3). С повышением температуры процесса вследствие крекинга уменьшается содержание концевых ме-

Рис. 2

Хроматограммы алифатических углеводородов в смоле гидрогенизации битума: 11—23 — число атомов углерода в *n*-парафинах, *i*19—*i*20 — изопреноидные углеводороды; числа при пиках соответствуют количеству атомов углерода. Колонка 3,6 м × 3 мм, 4% Е 301 на хроматоне N AW DMCS

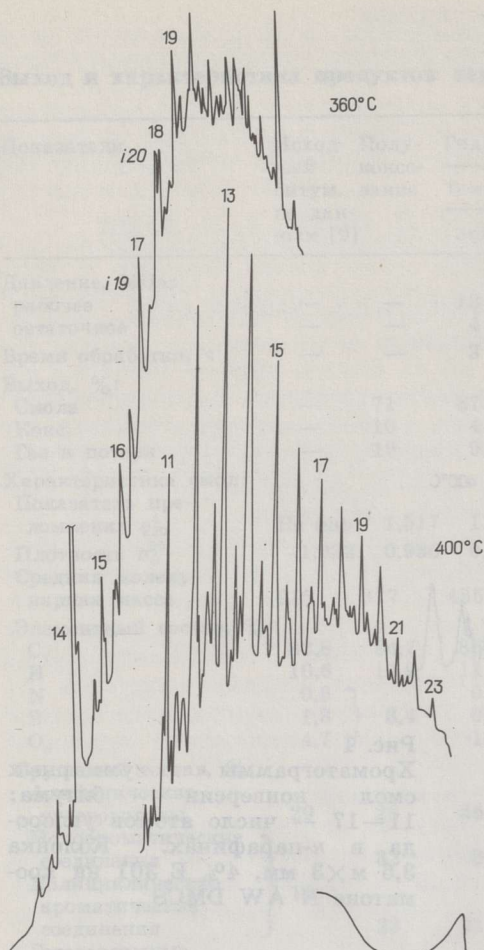
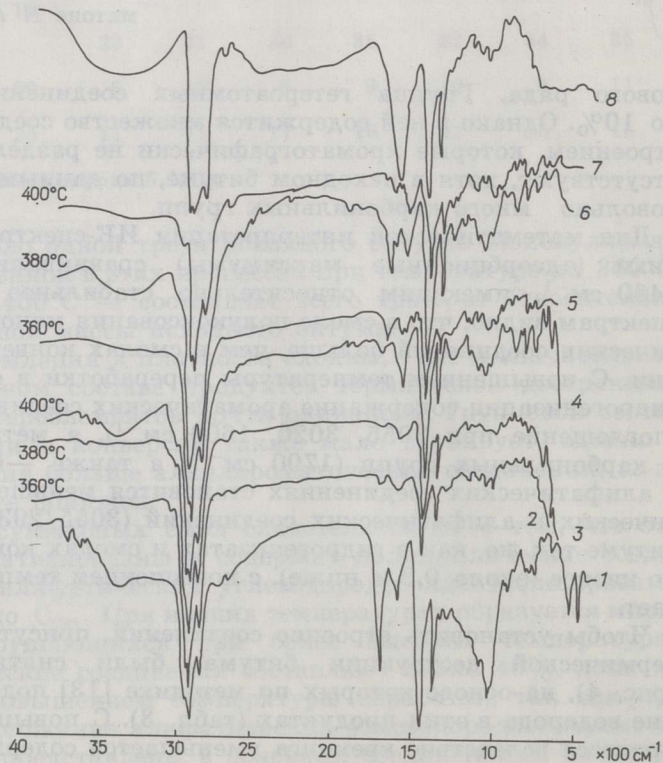


Рис. 3

ИК-спектры смол гидрогенизации и конверсии битума: 1 — исходный битум, 2—4 — гидрогенизация, 5—7 — конверсия, 8 — полуконверсия



тиловых групп длинных алифатических цепей (0,5—1,0 м. д.), зато возрастает доля метиловых (1,9—2,3 м. д.) и метиленовых групп (2,3—4,0 м. д.) в  $\alpha$ -положении к ароматическому ядру. Количество ароматических протонов увеличивается при повышении температуры; основная часть водорода находится в бензольном ядре, меньшая — в нафталиновом и незначительная — в полициклических ароматических ядрах. При конверсии водой и каталитической гидрогенизации разветвленные структуры расщепляются, образуя углеводородные газы.

Таблица 2

## Характеристика продуктов переработки битума по ИК-спектрам

Частота, см <sup>-1</sup>	Исход- ный битум	Полу- коксо- вание	Гидрогенизация			Конверсия		
			Температура, °С					
			360	380	400	360	380	400
720	0,11	—	—	—	—	—	—	—
745	0,19	—	—	—	0,30	—	0,21	0,45
815	0,20	—	—	—	0,31	0,22	0,29	0,41
880	0,21	—	—	—	0,28	—	0,26	0,19
1380	0,86	0,80	0,67	0,60	0,44	0,67	0,63	0,57
1600	0,43	0,70	0,26	0,22	0,30	0,26	0,34	0,38
1700	0,76	0,46	0,14	0,06	0,09	0,33	0,42	0,17
2930	0,84	0,84	2,16	1,88	1,04	1,82	1,24	1,47
2960	0,83	0,76	1,81	1,66	0,98	1,70	1,18	1,35
3020	0,20	—	0,14	0,24	0,40	0,15	0,33	0,34
3055	0,14	—	0,07	0,18	0,23	0,10	0,22	0,31
3400	0,40	0,81	0,12	0,06	0,18	0,15	0,24	0,15
2930/2960	1,01	1,10	1,19	1,13	1,07	1,08	1,05	1,08
3055/2930	0,17	—	0,03	0,10	0,21	0,06	0,18	0,21

Таблица 3

Распределение водорода, %, в продуктах переработки битума по <sup>1</sup>H ЯМР-спектрам

Характер протонов	Химиче- ские сдвиги, м. д.	Полу- коксо- вание	Гидрогенизация			Конверсия		
			Температура, °С					
			360	380	400	360	380	400
Концевые СН <sub>3</sub> -группы —СН <sub>2</sub> —прямолнейных цепей $\beta$ СН <sub>2</sub> и $\beta$ СН <sub>3</sub> к ароматическому ядру	0,5—1,0 1,0—1,6	26,1 34,9	26,4 43,3	22,2 35,5	17,0 29,8	25,5 38,6	21,66 31,8	11,8 21,7
Нафтенный, $\beta$ к ароматическому ядру	1,6—1,9	9,3	9,6	10,1	8,8	10,0	8,5	7,1
Метиловый, $\alpha$ к ароматическому ядру	1,9—2,3	6,5	7,1	7,9	9,1	8,1	9,2	12,1
Метиленовый, $\alpha$ к ароматическому ядру	2,3—4,0	7,8	8,5	13,1	16,7	11,1	15,1	24,0
Олефиновый	4,0—6,0	10,3	—	3,4	2,5	—	3,2	2,4
Бензольный	6,0—7,2	2,7	2,6	4,4	8,1	3,1	5,5	10,6
Нафталиновый	7,2—7,8	1,7	2,2	2,6	5,9	2,3	3,8	7,8
Триароматический	7,8—8,3	0,7	0,1	0,8	2,2	1,3	1,3	2,4

Применение конверсии и гидрогенизации битума на практике требует более мягких условий проведения процесса.

Электронно-микроскопические снимки твердого остатка каталитической гидрогенизации и конверсии при 400°C, снятые на электронном микроскопе Tesla BS300 (ускоряющее напряжение 25 кВ, ток зонда 100 мА), показали, что образуется однородный мелкий кокс без комков (рис. 5). Частицы его хлопьеобразные, при конверсии их величина больше 5  $\mu$ , а при каталитической гидрогенизации — меньше.

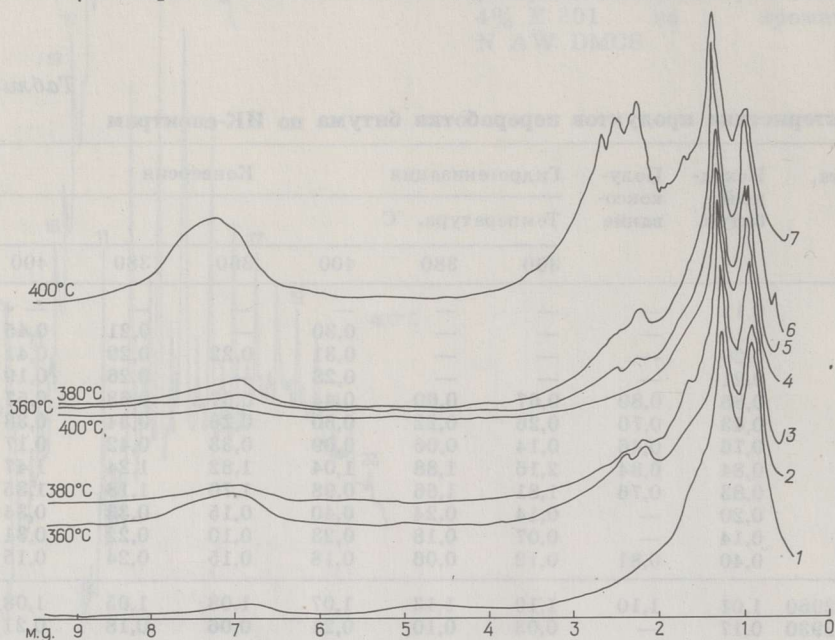


Рис. 4

$^1\text{H}$  ЯМР-спектры смол гидрогенизации и конверсии битума: 1 — полукоксование, 2—4 — гидрогенизация, 5—7 — конверсия

Итак, установлено, что как при каталитической гидрогенизации, так и при водной конверсии происходит большое газо- и коксообразование. В работе [14] при контакте нефти с водой (температура ниже 375°C) наблюдалась незначительная деструкция нефти, а газообразование было даже меньше, чем без воды в тех же условиях. Однако в нашей работе исходный битум содержал 5% кислорода, что значительно больше, чем обычно в подобных продуктах [15]. За счет его отщепления при автоклавной обработке происходило образование низкомолекулярных углеводородов. Плотность парообразного растворителя в автоклаве составляла 0,18 г/см<sup>3</sup>, то есть была вдвое меньше, чем у большинства растворителей в критических условиях (примерно 0,30 г/см<sup>3</sup>). Так как парообразные растворители, имеющие плотность ниже критической, плохо растворяют высокомолекулярные вещества, часть битума находилась в автоклаве в жидком состоянии; повышенная концентрация битума способствовала бимолекулярным реакциям коксообразования.

Отметим, что низкокипящие органические растворители (от пропана до декалина) в суперкритических условиях используют для выделения битума из пород, а также для отделения от битума металлов и тяжелых остатков [16, 17]. Результаты настоящей работы показывают, что в данных условиях протекает и крекинг битума с образованием низкомолекулярных продуктов.

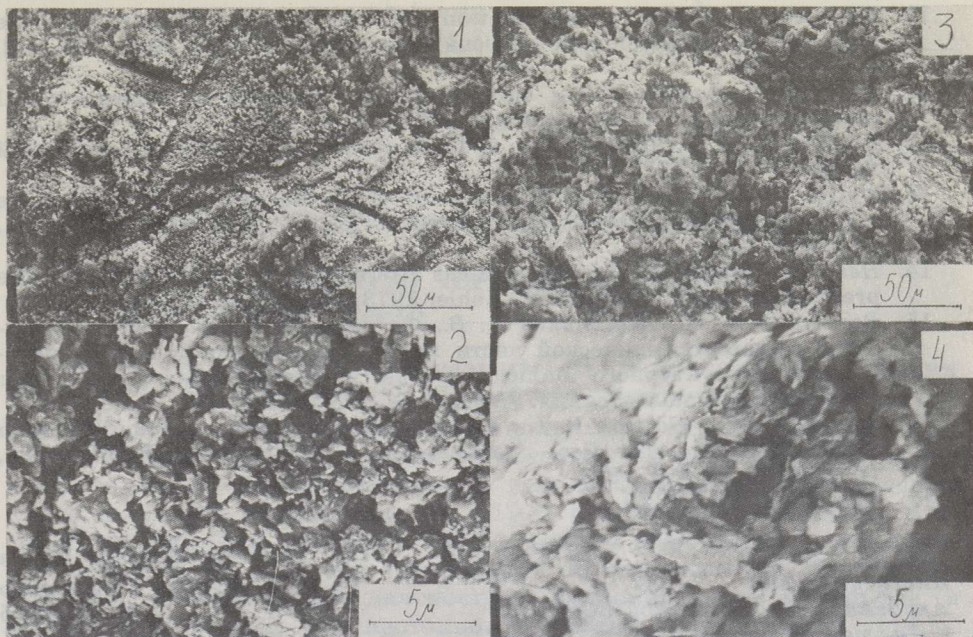


Рис. 5  
Электронно-микроскопические фотоснимки твердого остатка:  
1—2 — гидрогенизация при 400°C, 3—4 — конверсия  
при 400°C

При автоклавной переработке кислород отщепился почти целиком, содержание серы немного понизилось, тогда как соединения азота оказались самыми стабильными. Очевидно, для выделения гетероэлементов требуются другие условия и катализаторы.

Авторы благодарят А. Паюмяз за электронно-микроскопические снимки образцов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Эник И. О перспективах использования горючих сланцев и битуминозных песков. — Горючие сланцы, 1984, 1, № 1, с. 104—106.
2. Stangeby P. S., Sears P. L. Products of rapidly heated oil sands. — Fuel, 1981, 60, N 2, p. 125—130.
3. Babu D. R., Cormack D. E. Coking of Athabasca bitumens, effect of oxidation and sand. — Ibid., 1983, 62, N 3, p. 350—352.
4. Wilson M. F., Kriz J. F. Upgrading of Middle distillate fractions of a syncrude from Athabasca oil sands. — Ibid., 1984, 63, N 2, p. 190—196.
5. Georg M. Z., Schneider L. G., Kessick M. A. Coking of bitumen from Athabasca oil sands. 1. Effect of calcium hydroxide and other reagents. — Ibid., 1982, 61, N 2, p. 169—174.
6. Furimsky E., Ranganathan R., Parsons B. I. Catalytic hydrodenitrogenation of basic and non-basic nitrogen compounds in Athabasca bitumen distillates. — Ibid., 1978, 57, N 7, p. 427—430.
7. Aarts J. B., Ternan M., Parsons B. I. Catalytic desulfurization of Athabasca bitumen using hydrogen donors. — Ibid., N 8, p. 473—478.
8. Nomura M., Terao K., Kikkawa S. Hydrocracking of Athabasca asphaltene over  $ZnCl_2$ -KCl-NaCl melts with or without an additive of some transition metal chlorides. — Ibid., 1981, 60, N 8, p. 699—702.
9. Кивиряхк С., Клесмент И. Нефтебитуминозные пески месторождения Мунайлы-Мола Казахской ССР. 1. Исследование состава битума. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1986, 35, № 2, с. 92—101.

10. *Klesment I., Nappa L.* Investigation of the structure of Estonian oil shale kukersite by conversion in aqueous suspension. — *Fuel*, 1980, **59**, N 2, p. 117—122.
11. *Klesment I.* Application of chromatographic methods in biogeochemical investigations. — *J. Chromatogr.*, 1974, **91**, p. 705—713.
12. *Глебовская Е. А.* Применение инфракрасной спектроскопии в нефтяной химии. — Л., 1971.
13. *Netzel D. A., Miknis F. P.* N.m.r. study of US Eastern and Western shale oils produced by pyrolysis and hydropyrolysis. — *Fuel*, 1982, **61**, N 11, p. 1101—1107.
14. *Hesp W., Rigby D.* The geochemical alternation of hydrocarbons in the presence of water. — *Erdöl u. Kohle*, 1973, **26**, N 2, p. 70—76.
15. *Розенталь А. А., Березников А. В., Федосова В. А.* Изучение химического состава органической части киров с применением метода интегрального структурного анализа. — В кн.: Нефтебитуминозные породы: перспективы использования. Алма-Ата, 1983, с. 94—98.
16. *Eisenbach W., Götsch P. I., Niemann K., Zosel K.* Extraction with supercritical gas. The first twenty years. — *Fluid Phase Equil.*, 1983, **10**, N 2—3, p. 315—318.
17. Пат. 4341619 (США).

*Представил А. Я. Аарна*

*Институт химии  
Академии наук Эстонской ССР  
г. Таллин*

Поступила в редакцию  
29. 10. 1985

*L. A. NAPPA, I. R. KLESMENT, N. P. VINK, H. E. LUIK*

## **TAR SANDS OF MUNAILY-MOLA, KAZAKHSTAN**

### **2. THERMAL DESTRUCTION OF BITUMEN IN AUTOCLAVE**

The bitumen separated from the Munaily-Mola tar sands, Guryev region, Kazakhstan, was subjected to destructive hydrogenation and aqueous conversion. Experiments were performed in a 2 l rocking autoclave at a temperature of 360, 380 and 400°C for 3 h. The yield of thermal destruction products depends on the destruction method used as well as on the process temperature. The highest oil yield was obtained by catalytic hydrogenation (catalyst — alumina+cobalt+molybdenum) at 380°C and an initial hydrogen pressure of 5 MPa. At higher temperatures the yield of gaseous products increases. The chromatograms obtained give evidence of an aromatic nature of oils, the polyaromatic compounds consisting mainly of naphthalenic homologous series. The aliphatic hydrocarbons are represented by *n*-paraffins C<sub>11</sub>—C<sub>23</sub>. At lower temperatures the isoprenoid structures are formed. The infrared spectra of oils are indicative of a difference between semicoking oil and those of hydrogenation and conversion, the content of monocyclic aromatic compounds being higher in the former. The <sup>1</sup>H NMR spectra indicated also an increase in aromatic protons at higher temperatures. The bulk of hydrogen was present in the hydroaromatic structures.

*Academy of Sciences of the Estonian SSR,  
Institute of Chemistry  
Tallinn*