

С. Н. ЕВСТАФЬЕВ, В. В. ТУТУРИНА

## ИССЛЕДОВАНИЕ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА САПРОПЕЛИТОВ БУДАГОВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ МЕТОДОМ ТЕРМИЧЕСКОГО РАСТВОРЕНИЯ

Будаговские сапропелиты содержат много водорода в органическом веществе и дают значительный выход летучих веществ, что делает их весьма подходящим сырьем для получения искусственного жидкого топлива. Однако использование сапропелитов и продуктов их переработки невозможно без решения целого ряда научных проблем. Одна из них — всестороннее исследование органического вещества сапропелита и продуктов его ожижения.

В данной работе состав органического вещества будаговского сапропелита изучали методом термического растворения.

В опытах использовали измельченные собственно сапропелит, % на *daf*: W 3,98, A 13,04, C 80,62, H 10,68, O 8,70, и гелито-сапропелит: W 6,21, A 45,61, C 66,68, H 7,87, O 25,45. Термическое растворение проводили во вращающемся автоклаве объемом 2 л в среде тетралина (соотношение уголь—тетралин 1 : 3), однократное при температурах 330, 350, 370, 390 и 420°C, ступенчатое — при 350°C. Время изотермической выдержки во всех опытах составляло 30 мин. Жидкие продукты отделяли от твердого остатка фильтрованием и разделяли перегонкой на фракции: низкокипящую (200°C) бензиновую фракцию, регенерированный растворитель (200—230°C) и остаток — высокомолекулярные продукты (ВМП). Из последних выделяли кислые продукты, вещества нерастворимые в бензоле — карбены, нерастворимые в гексане — асфальтены и растворимые в гексане — мальтены. Последние разделяли на групповые компоненты методом тонкослойной хроматографии на силикагеле L, элюент — гексан.

Будаговские сапропелиты поддаются термическому растворению относительно легко (табл. 1). Уже при 350°C органическая масса собственно сапропелита растворяется на 50%, а гелито-сапропелита — на 64% при незначительном газо- и бензинообразовании. В составе газа преобладает диоксид углерода, а содержание углеводородных газов и водорода составляет сотые доли процента. Для группового состава ВМП, полученных при температурах до 350°C, характерно высокое содержание асфальтенов (табл. 2). Повышение температуры процесса сопровождается увеличением степени превращения сапропелитов, выходов газа и бензиновой фракции. В составе газа возрастает доля углеводородных газов.

Анализ состава регенерированного растворителя методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ) [1] показал, что термическое растворение сапропелитов сопровождается потреблением водорода от растворителя, о чем свидетельствует накопление в составе продуктов ожижения нафталина. Степень превращения сапропелитов увеличивается с возрастанием количества переданного водорода и достигает максимум 94% для собственно сапропелита и 80% для гелито-сапропелита при расходе водорода 2% на ОМУ.

Таблица 1

## Выход продуктов термического растворения сапропелитов, % на ОМУ

Показатель	Гелито-сапропелит					Собственно сапропелит				
	Температура процесса, °С									
	330	350	370	390	420	330	350	370	390	420
Газообразные продукты:										
Диоксид углерода	5,43	7,12	7,81	8,09	7,96	2,46	3,24	3,66	4,72	6,03
Оксид углерода	0,21	0,67	1,64	2,63	2,91	—	0,04	0,46	1,87	2,02
Сероводород	0,09	0,12	0,53	0,76	0,79	0,15	0,26	0,41	0,45	0,69
Водород	0,02	0,05	0,18	0,73	1,05	0,01	0,03	0,10	0,24	0,88
Метан	0,08	0,16	0,59	1,41	2,54	0,09	0,17	0,78	1,70	3,20
Этан	—	0,13	0,20	0,54	0,98	—	0,08	0,16	0,55	1,31
Пропан	—	—	—	0,17	0,61	—	—	—	0,16	0,35
Всего	5,83	8,25	10,95	14,33	16,84	2,71	3,82	5,57	9,69	16,46
Бензиновая фракция	14,88	20,43	23,87	28,05	35,36	9,10	13,85	19,70	24,43	30,47
Вода пирогенетическая	0,51	0,73	1,16	2,34	2,85	0,18	0,25	0,61	1,14	1,98
Высокомолекулярные продукты	26,81	35,40	39,70	32,08	25,14	14,46	32,58	62,31	58,58	44,87
Степень превращения	48,03	64,81	75,68	76,80	80,19	26,45	51,50	88,19	93,84	93,78

Таблица 2

## Характеристика высокомолекулярных продуктов термического растворения сапропелитов

Показатель	Собственно сапропелит					Гелито-сапропелит				
	Температура процесса, °С									
	330	350	370	390	420	330	350	370	390	420
Элементный состав, % на <i>daf</i> :										
Углерод	83,57	83,70	83,21	83,91	83,69	82,47	82,84	82,73	82,63	82,91
Водород	9,26	9,59	9,83	9,23	8,85	9,11	9,03	8,98	8,69	8,71
Кислород	7,17	6,80	6,96	6,86	7,46	8,42	8,13	8,29	8,68	8,38
Групповой состав, %:										
Карбены и карбониды	1,85	2,34	2,10	1,70	1,48	4,94	3,12	0,82	1,23	—
Фенолы	4,63	3,61	2,21	4,06	2,84	2,80	5,17	4,59	5,10	3,16
Карбоновые кислоты	0,90	0,31	0,34	0,48	0,35	0,52	0,41	0,60	0,32	0,24
Асфальтены	63,54	54,12	49,70	18,72	22,67	42,67	52,39	42,02	21,16	—
Углеводороды:										
парафино-нафтеновые	7,50	10,92	10,35	13,76	13,94	9,77	7,03	9,19	12,55	15,27
моноароматические	6,83	10,69	11,43	18,48	19,39	13,08	10,77	19,98	31,63	35,24
полиароматические	8,63	9,89	10,85	16,22	12,30	7,47	7,98	13,96	14,38	21,44
Гетероатомные соединения	6,12	8,13	13,02	26,58	27,03	18,75	13,13	12,84	13,63	24,65

В составе бензиновой фракции, по результатам исследования ее методом масс-спектрометрии [2], более 50% приходится на нормальные парафиновые и олефиновые углеводороды (табл. 3). Бензиновые фракции, полученные из собственно сапропелита, характеризуются более высоким содержанием *n*-парафинов, но меньшим — алкилбензолов и изопарафинов по сравнению с бензиновыми фракциями гелито-сапропелита. *n*-Парафины представлены углеводородами с числом атомов углерода в молекуле от 6 до 11. Во фракциях, полученных

до 350°C, преобладают *n*-парафины C<sub>8</sub>—C<sub>11</sub>, а при 420°C — содержание низкомолекулярных парафинов достигает 80%.

Парафино-нафтеновые углеводороды, выделенные из высокомолекулярных продуктов (табл. 2), исследовали методами масс-спектрометрии и ГЖХ. Масс-спектры сняты на приборе МХ-1303. Условия съемки: ионизирующее напряжение 50 эВ, ускоряющее напряжение 2 кВ, температура обогрева камеры анализатора 250°C. Газохроматографический анализ был выполнен на приборе ЛХМ-72 с пламенно-ионизационным детектором, на колонке 4 м×4 мм, заполненной 10% полиэтиленгликоля на хроматоне N; газ-носитель — гелий.

Таблица 3

**Групповой состав бензиновой фракции,  
% на фракцию**

Группы соединений	Собственно сапропелит	Гелито-сапропелит
<i>n</i> -Парафины	35,09	24,75
Изопарафины	3,05	4,39
Циклопарафины	12,93	19,84
Моноолефины	25,54	21,60
Алкилбензолы	6,18	15,42
Диеновые соединения и циклоолефины	17,21	14,00

Парафино-нафтенная фракция собственно сапропелита, по данным масс-спектрометрии, на 60% представлена парафинами, остальное — нафтены различной степени цикличности и незначительная примесь алкилбензолов (табл. 4). Среди нафтенных углеводородов преобладают би- и пентациклические. На хроматограммах четко прослеживается гомологический ряд *n*-парафинов с числом атомов углерода в молекуле от 13 до 32 (рис. 1). Распределение *n*-парафинов, полученных при 350°C, имеет вид двугорбовой кривой с резким понижением концентрации углеводородов C<sub>20</sub>—C<sub>25</sub>. В мягких условиях термического растворения до 350°C среди *n*-парафинов преобладают углеводороды, содержащие более 22 атомов углерода в молекуле. С повышением температуры распределение *n*-парафинов меняется. При 420°C идентифицированы *n*-парафины до C<sub>26</sub> при преобладании C<sub>13</sub>—C<sub>22</sub>. Коэффициент нечетности *n*-парафинов, выделенных в интервале температур 330—420°C, несмотря на воздействие высоких температур, практически не изменяется и имеет значение выше единицы (табл. 5). Это свидетельствует о том, что при формировании органиче-

Таблица 4

**Групповой состав парафино-нафтенных углеводородов,  
% на массу**

Группы соединений	Собственно сапропелит	Гелито-сапропелит
<i>n</i> -Парафины	60,25	30,65
Изопарафины	0,38	0,42
Нафтенные углеводороды:	39,37	68,93
моноциклические	6,20	10,29
бициклические	10,22	18,88
трициклические	4,81	11,77
тетрациклические	4,15	12,22
пентациклические	8,28	10,24
гексациклические	2,37	3,04
Алкилбензолы	3,34	2,49

## Характеристика парафиновых углеводородов

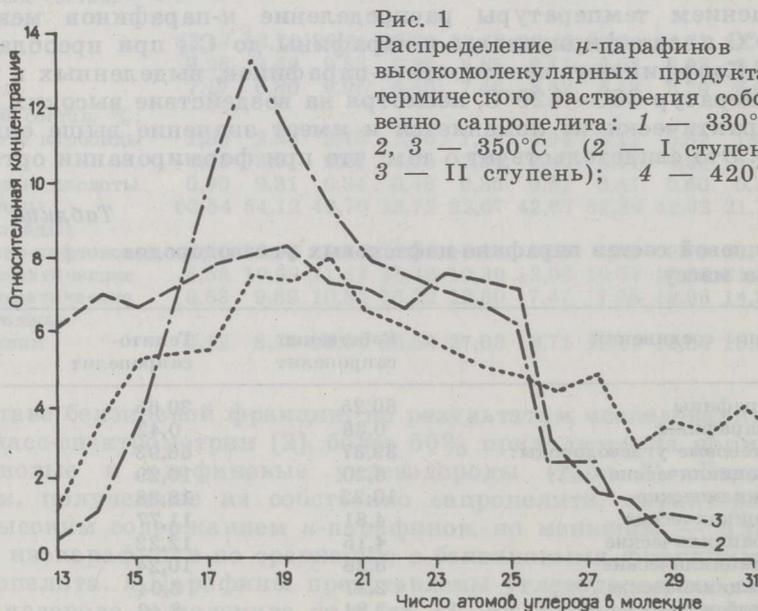
Температура процесса, °C*	Коэффициент нечетности			$iC_{18}$	$iC_{19}+iC_{20}$
	$C_{13}-C_{22}$	$C_{23}-C_{32}$	$C_{13}-C_{32}$	$iC_{20}$	изопарафины
Собственно сапропелит					
330	1,12	1,08	1,09	—	—
350-I	1,02	1,01	1,01	0,60	0,65
350-II	1,09	1,21	1,14	0,75	0,31
420	1,07	1,14	1,08	—	—
Гелито-сапропелит					
330	0,99	1,30	—	—	—
350-I	0,97	1,29	1,29	1,15	0,26
350-II	1,01	1,48	1,48	1,13	0,10
350-III	0,96	1,49	1,49	1,08	0,05

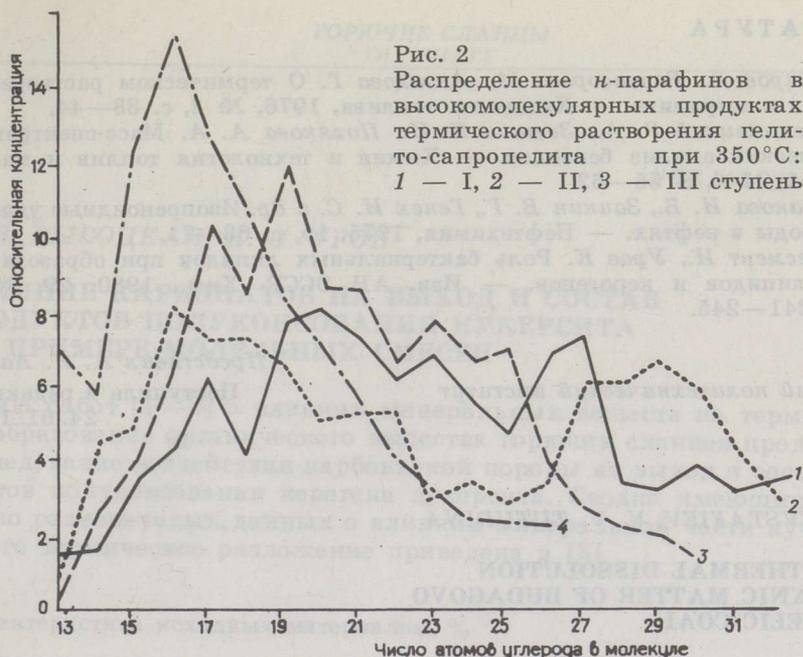
\* I, II, III — ступени термического растворения парафинов при 350°C.

ского вещества сапропелита глубоких процессов превращения исходного материала не происходило, и при терморазложении в указанном интервале температур не было вторичных реакций. Вследствие этого сохранились исходные структуры биологического вещества.

В отличие от собственно сапропелита в парафино-нафтеновой фракции гелито-сапропелита преобладают нафтеновые углеводороды. Распределение *n*-парафинов по числу атомов углерода в молекуле равномерное при некотором преобладании алканов  $C_{18}-C_{20}$  (рис. 2). Относительное содержание *n*-парафинов  $C_{23}-C_{32}$  меньше, чем во фракции собственно сапропелита. Высокий коэффициент нечетности этих парафинов указывает на происхождение их из восков наземных растений.

Анализ состава парафино-нафтеновой фракции собственно и гелито-сапропелитов, полученной при ступенчатом терморазложении, показал, что на первой стадии отщепляются преимущественно длинные цепи. На последующих стадиях выход *n*-парафинов уменьшается, а изопарафинов возрастает. Содержание изопарафиновых углеводоро-





дов составляет менее одного процента от суммы всех парафинов собственно сапропелита, причем более половины от их содержания приходится на изопреноидные углеводороды пристан и фитан. Доля изопреноидов во фракции, выделенной из собственно сапропелита на второй ступени терморазложения, уменьшается при наблюдаемом возрастании концентрации изопарафинов. Преобладание фитана сохраняется, что указывает на восстановительные условия формирования органического вещества собственно сапропелита [3].

Доля фитана и пристана в изопарафиновых углеводородах гелито-сапропелита незначительна. Наблюдается преобладание пристана, характерное для бурых и каменных углей, образованных в окислительных условиях [4].

## Выводы

1. Методом термического растворения удалось перевести в газообразные и жидкие продукты 94% органической массы собственно сапропелита и 80% — гелито-сапропелита.
2. Физико-химическими методами исследованы продукты ожижения сапропелитов, и получены данные о структуре основных соединений, входящих в их состав.
3. Легкие фракции продуктов ожижения сапропелитов характеризуются высоким содержанием *n*-парафинов и олефинов, меньшим — алкилбензолов и изопарафинов.
4. В высокомолекулярных продуктах термического растворения обнаружены длинноцепочечные *n*-парафины от  $C_{13}$  до  $C_{32}$ .
5. Различное соотношение изопреноидных углеводородов указывает на то, что органическое вещество собственно сапропелита формировалось в восстановительных, а гелито-сапропелита — в окислительных условиях.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Лазаров Л., Развигорова М., Ангелова Г. О термическом растворении угля в тетралине. — Химия тв. топлива, 1976, № 2, с. 38—44.
2. Хмельницкий Р. А., Зимица К. И., Полякова А. А. Масс-спектрометрический анализ бензинов. — Химия и технология топлив и масел, 1961, № 6, с. 55—62.
3. Ушакова И. Б., Заикин В. Г., Генех И. С. и др. Изопrenoидные углеводороды в нефтях. — Нефтехимия, 1975, 15, с. 63—71.
4. Клесмент И., Уров К. Роль бактериальных липидов при образовании геоллипидов и керогенов. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1980, 29, № 4, с. 241—245.

Представил А. Я. Аарна

Поступила в редакцию  
24. 01. 1986

Иркутский политехнический институт

S. N. YEVSTAFIEV, V. V. TUTURINA

### LIQUID THERMAL DISSOLUTION OF ORGANIC MATTER OF BUDAGOVO SAPROPELIC COAL

Sapropelic coal from the Budagovo deposit was subjected to liquid thermal dissolution in tetraline. The liquid products obtained were separated into benzene fraction, recycle dissolvent and high molecular product, and investigated by gas-liquid chromatography, elemental analysis and mass spectrometry. *n*-Paraffins C<sub>6</sub>—C<sub>32</sub>, isoprenoid hydrocarbons and naphthenic compounds with a different degree of cyclicity were identified. Data on the dynamics of gaseous and liquid products yield at 300—420°C are presented. The individual composition of gaseous thermal dissolution products was investigated.

Irkutsk Polytechnical Institute