

*В. В. ПЛАТОНОВ, В. В. МАЗУРОВ, О. А. КЛЯВИНА,
Л. Н. ИВЛЕВА, Н. В. ТАБОЛЕНКО*

АСФАЛЬТЕНЫ СМОЛЫ ПОЛУКОКСОВАНИЯ БУРОГО УГЛЯ КАНСКО-АЧИНСКОГО БАССЕЙНА

2. ДИНАМИКА РАСПРЕДЕЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ. КОМПОНЕНТНЫЙ СОСТАВ СОИЗВЛЕЧЕННЫХ С АСФАЛЬТЕНАМИ УГЛЕВОДОРОДОВ

Предварительное изучение асфальтенов смолы полукоксования бурого угля Березовского месторождения в Канско-Ачинском бассейне показало следующее: это сложная смесь высокомолекулярных полифункциональных соединений со значительной степенью ароматичности и неопределенности, причем некоторая доля их минеральной части связана в форме органоминеральных комплексов.

С учетом сложности состава и химических особенностей асфальтены были разделены на более однородные по составу узкие элюаты по специально разработанной схеме колоночной жидкостной хроматографии на различных сорбентах [1].

В публикуемом сообщении описывается распределение металлов по отдельным элюатам, а также компонентный состав пентановых элюатов. Содержание металлов и их состав определяли методами эмиссионного спектрального анализа (спектрограф ИСП-30) и атомной адсорбции (установка «Сатурн»).

Селективность разработанной схемы разделения асфальтенов доказывается неравномерностью распределения металлов по элюатам (рис. 1). Так, в хлороформных элюатах выше концентрация Cu, Mg, Co и Ni, в метанольных — V, Fe, Zr, Ti и Zn, в метанольно-уксуснокислотных и уксуснокислотных — Ge, Fe, Ga и Mo.

Несомненно, не имея представления о структуре соединений, трудно сделать однозначные выводы о природе связей металлов в структуре асфальтенов. Тем не менее динамика распределения металлов по элюатам, которые в значительной мере различаются ароматичностью, конденсированностью, молекулярной массой и функциональным составом, дает основание для вывода о том, что отдельные металлы связаны со строго определенными структурными фрагментами асфальтенов, образуя сложные органоминеральные комплексы.

С целью поиска таких закономерностей содержание различных металлов сопоставляли с содержанием характеристических фрагментов структуры ряда элюатов, в частности функциональных групп. При этом выявлен ряд корреляций, представленных графически на рис. 2. Установлено, что Cu, Ni и V линейно коррелируют с интегральной интенсивностью в ИК-спектрах полос поглощения пиррольных циклов (рис. 2б), а Ti — с интенсивностью полос поглощения пиридиновых циклов (рис. 2в, 2).

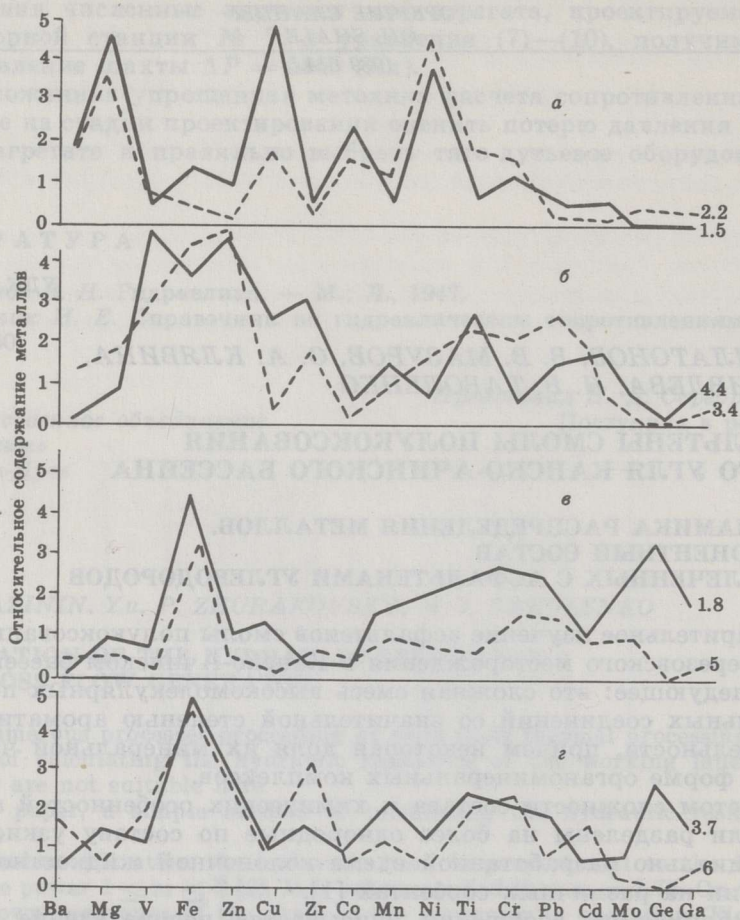


Рис. 1

Гистограмма распределения металлов в хлороформном (а), метанольном (б), метанольно-уксуснокислотном (в) и уксуснокислотном (г) элюатах первичных буроугольных асфальтенов. Нумерация графиков соответствует нумерации элюатов асфальтенов на схеме их разделения, приведенной в [1, рис. 1]

Наличие в УФ-спектрах элюатов 1.5, 2.2 и 3.6 [1] полосы $S_{орб}$ (405—410 нм) в сочетании с характеристическими полосами в ИК-спектрах, а именно: 3305 (δ_{NH}), 1110, 770, 690, 620, 876—853 (δ_{C-H}), 852—834 cm^{-1} ($\delta_{C=O}^{метано}$), типичными для порфириновых и аналогичных им комплексов, вместе с приведенными выше данными о распределении металлов наводит на мысль о существовании подобных комплексов Cu, Ni и V в структуре первичных буроугольных асфальтенов.

Содержание Fe закономерно связано с концентрацией хиноидных групп (рис. 2а, 2), однако более четкая линейная корреляция наблюдается между содержанием железа и инденовыми структурами (рис. 2в, 1).

Распределение Mg взаимосвязано с фенольными гидроксилами. Zn и Mo удовлетворительно коррелируют с серой, содержащейся в тиофеновых гетероциклах (рис. 2в, 3). Ge, который избирательно концентрируется в элюатах 1.8, 2.7 и 3.7 [1], имеет линейную корреляцию с суммарным содержанием в этих элюатах фенольных и хиноидных групп

(рис. 2а, 3). Это дает основание предположить существование комплексов с лигандами, содержащими фенольные и хиноидные группы, координированные вокруг Ge.

Практическая ценность полученных данных, которые предполагается детализировать в ходе препаративного выделения органоминеральных комплексов асфальтенов, заключается в возможности прогнозировать природу элюента для селективного выделения редких металлов, например Ge.

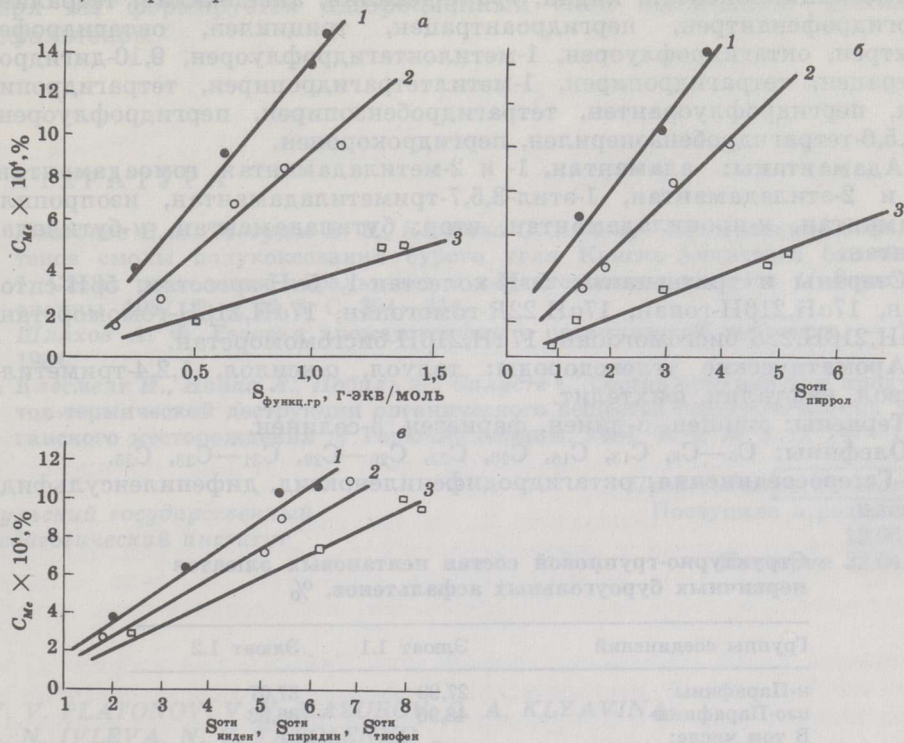


Рис. 2

Корреляционные графики взаимосвязи между содержанием металлов C_{Me} и характеристических фрагментов структуры для элюатов первичных буроугольных асфальтенов: а — металл—функциональные группы: 1 — Mg—фенольные группы, 2 — Fe—хиноидные группы, 3 — Ge—фенольные + хиноидные группы; б — металл (1 — Cu, 2 — Ni, 3 — Va)—относительная интегральная интенсивность пиррольной полосы в ИК-спектре S ; в — металл—относительная интегральная интенсивность полосы в ИК-спектре S : 1 — Fe—инден, 2 — Ti—пиридин, 3 — (Zn + Mo)—тиофен

Выявленное сродство тиофеновой серы к Zn и Mo, вероятно, полезно учитывать при научно обоснованном подборе катализаторов процесса обессеривания.

Исходные асфальтены практически не содержали механических минеральных примесей (они нацело растворялись в бензоле и не оставляли осадка при фильтровании бензольного раствора через пористый стеклянный фильтр). Однако с ними соосаждались углеводороды, о чем свидетельствует спектроскопическое исследование пентановых элюатов 1.1 и 1.2 [1]. Состав этих элюатов исследовали капиллярной газовой хроматографией на хроматографе «Хьюлетт-Паккард-5840А» (США) (кварцевая капиллярная колонка с OV-101 50 м \times 0,25 мм, режим программирования температуры от 100 до 300 °C со скоростью 6 °C/мин). С использованием стандартных смесей, индексов Ковача

и литературных данных в составе указанных элюатов идентифицированы следующие компоненты:

1. *n*-Парафины: C₅—C₃₆, C₃₈, C₄₀—C₄₃, C₄₅, C₄₇, C₅₀—C₅₃.
2. *изо*-Парафины: C₆—C₉, C₁₃, C₁₅, C₁₈, C₂₀, C₂₁, C₂₄, C₂₆—C₃₂, C₃₄, C₃₅, C₃₇, C₃₉, C₄₇—C₅₀, C₅₂.
3. Изопrenoиды: C₁₁—C₂₃, C₂₅—C₂₇, C₃₁—C₃₃, C₃₅, C₃₇—C₄₁, C₄₃, C₄₄.
4. Циклоалканы: циклопентан, циклогексан, метилциклогексан, 1,2,3-триметилциклопентан, индан, *транс*-декалин, *цис*-декалин, тетралин, пергидрофенантрен, пергидроантрацен, трициклен, октагидрофенантрен, октагидрофлуорен, 1-метилоктагидрофлуорен, 9,10-дигидроантрацен, тетрагидропирен, 1-метилтетрагидропирен, тетрагидропицен, пергидрофлуорантен, тетрагидробензопирен, пергидрофлуорен, 1,2,5,6-тетрагидробензоперилен, пергидрокоронен.
5. Адамантаны: адамантан, 1- и 2-метиладамантан, гомоадамантан, 1- и 2-этиладамантан, 1-этил-3,5,7-триметиладамантан, изопропиладамантан, *n*-пропиладамантан, втор. бутиладамантан, *n*-бутиладамантан.
6. Стераны и тритерпаны: 5 α H-холестан-1, 5 α H-эргостан, 5 β H-ситостан, 17 α H,21 β H-гопан, 17 α H,22*R*-гомогопан, 17 α H,21 β H-гомоморетан, 17 α H,21 β H,22*S*-бисгомогопан, 17 α H,21 β H-бисгомоморетан.
7. Ароматические углеводороды: толуол, *о*-ксилол, 1,2,4-триметилбензол, нафталин, фихтелит.
8. Терпены: мирцен, α -пинен, фарнезен, β -селинен.
9. Олефины: C₆—C₈, C₁₃, C₁₈, C₂₀, C₂₃, C₂₆—C₂₉, C₃₁—C₃₃, C₃₅.
10. Гетеросоединения: октагидродифениленоксид, дифениленсульфид, бразан.

Структурно-групповой состав пентановых элюатов первичных бурогольных асфальтенов, %

Группы соединений	Элюат 1.1	Элюат 1.2
<i>n</i> -Парафины	27,98	37,07
<i>изо</i> -Парафины	48,96	36,32
В том числе:		
Изопреноидные алканы	29,04	23,47
Циклоалканы	12,79	18,44
В том числе:		
Адамантаны	1,15	7,79
Стераны + тритерпаны	6,35	5,98
Ароматические углеводороды	0,36	0,33
Терпены	0,62	1,08
Олефины	2,17	6,25
Гетеросоединения + неидентифицированные соединения	6,12	0,51

Структурно-групповой состав рассмотренных элюатов приведен в таблице. В обоих преобладают парафины нормального и изостроения. В элюате 1.1 больше изопарафинов и изопреноидов, стеранов и тритерпанов, гетеросоединений. В элюате 1.2 концентрируются *n*-парафины, олефины и, особенно, адамантаны. Содержание ароматических соединений незначительное.

Таким образом, при осаждении асфальтенов из смолы в ходе группового анализа захватывается более 6,5 % углеводов, которые не удаляются даже при тщательной промывке асфальтенов, что, вероятно, является следствием коллоидных свойств последних. В этом плане знание состава захватываемых асфальтенами углеводов позволит глубже понять надмолекулярную коллоидную структуру асфальтенов.

Как оказалось, с асфальтенами соосажаются главным образом высокомолекулярные *изо*- и *n*-парафины, адамантаны, стераны и тритерпаны, тогда как ароматические углеводороды практически отсутствуют. Можно предположить, что это связано с идентифицированными в структуре асфальтенов длинными алкильными цепями: «закручиваясь» за них с асфальтенами соосажаются парафины, которые составляют около 75 % изученных пентановых элюатов. Благодаря им формируется адсорбционный слой коллоидной частицы асфальтенов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Платонов В. В., Мазуров В. В., Клявина О. А. и др. Исследование асфальтенов смолы полукоксования бурого угля Канско-Ачинского бассейна. 1. Схема разделения асфальтенов и характеристика элюатов // Горючие сланцы. 1987. Т. 4, № 3. С. 304—314.
2. Шляхов А. Ф. Газовая хроматография в органической геохимии. — М., 1984.
3. Клесмент И., Наппа Л., Побуль Л., Салусти С. Состав битумоида и продуктов термической деструкции органического вещества горючего сланца Чаганского месторождения // Горючие сланцы. 1984. Т. 1, № 2. С. 147—153.

Тульский государственный
педагогический институт

Представил А. Я. Аарна

Поступила в редакцию

12.06.86

Повторно 22.04.87

V. V. PLATONOV, V. V. MAZUROV, O. A. KLYAVINA,
L. N. IVLEVA, N. V. TABOLENKO

ASPHALTENES OF THE SEMICOKING OIL OF KANSK-ACHINSK BROWN COAL

2. DISTRIBUTION OF METALS. COMPOSITION OF HYDROCARBONS EXTRACTED WITH ASPHALTENES

In the first communication of a given series of papers [1], primary lignite asphaltenes have been characterized as a complex multicomponent mixture of high molecular polyfunctional compounds. A scheme of adsorption liquid chromatographic separation of initial asphaltenes into eluates containing certain structural types has been presented.

The present communication deals with the distribution of metals according to individual eluates of asphaltenes, as well as with the composition of pentane eluates of the latter. It has been shown that individual metals are related to firmly fixed structural fragments of asphaltenes, forming organomineral complexes. Cu, Ni and V correlate linearly with the pyrrol cycles, Fe with the indene ones, Ti with the pyridine rings, Ge with the phenol and quinoid groups. The affinity of Mo and Zn for thiophene sulfur has been established.

It has been established that the hydrocarbon part coprecipitates together with asphaltenes, remaining even after careful washing in the process of asphaltenes separation. It has been assumed that these hydrocarbons form an adsorption layer of the micelle of asphaltenes. The latter have been shown to coprecipitate mainly together with high molecular *iso*- and *n*-paraffins, adamantanes, steranes and triterpanes, while aromatic hydrocarbons are practically absent.

Tula State Pedagogical Institute