

УДК 665.775

Линда ПОБУЛЬ, И. КЛЕСМЕНТ

НЕФТЕБИТУМИНОЗНЫЕ ПЕСКИ МЕСТОРОЖДЕНИЯ МУНАЙЛЫ-МОЛА КАЗАХСКОЙ ССР

4. ОКИСЛЕНИЕ ПЕРМАНГАНАТОМ КАЛИЯ

В настоящей работе мы приводим результаты дальнейшего исследования битума, выделенного из нефтебитуминозных пород Западного Казахстана. Ранее битум подвергался интегральному структурному анализу [1, 2], а затем и термической деструкции [3, 4], поскольку это вещество обладает малой летучестью (в высоком вакууме его перегоняется не более 25% [2]). При пиролизе и деструктивной гидрогенизации из битума образуется 68—84% низкомолекулярного нефтеподобного вещества. Анализы показали, что молекулы битума содержат мало *n*-алкановых цепей, в них преобладают изо- и циклогексановые структуры, в том числе конденсированные структуры типа стеранов и тритерпанов. Присутствуют также конденсированные нафтено-ароматические структуры, но их конфигурация неизвестна. Надежным методом исследования ароматических структур в высокомолекулярных веществах является окисление перманганатом калия в щелочной среде. Ароматические циклы в этом процессе относительно стабильны, но связанные с ними алифатические структуры разрушаются, в составе карбоксильных групп сохраняются только соединенные с ароматическим ядром углеродные атомы.

Битумсодержащий песок был предоставлен нам для исследования Институтом химии нефти и природных солей АН Казахской ССР. Породы месторождения Мунайлы-Мола имеют непостоянный состав, полученная проба богата битумом, выход которого при экстракции хлороформом в аппарате Сокслета составил 32%. Гетерогенное окисление битума перманганатом калия проводили в 1%-ном растворе КОН при температуре 95°C. Несмотря на относительно высокую температуру окисления, битум сохранял высокую вязкость, в водном растворе не растворялся и трудно эмульгировался, отчего при проведении реакции возникали определенные трудности. Для опыта брали 3,4 г битума, к эмульсии небольшими порциями прибавляли перманганат калия. Всего в течение 32 ч прореагировало 22 г перманганата, 79% битума превратилось в щелочерастворимые продукты. Расход перманганата составил 8,15 г на 1 г окисленного битума.

Образовавшиеся органические кислоты экстрагировали из подкисленной среды *n*-гексаном и диэтиловым эфиром. Оставшийся раствор упаривали досуха, остаток экстрагировали в аппарате Сокслета ацетоном. Выход экстрактов, в расчете на окисленный битум, составил: *n*-гексан — 2,4%, эфир — 29,0%, ацетон — 22,0%, всего — 53,4%.

Органические кислоты или их метиловые эфиры анализировали газохроматографически на аппарате «Хром-4» с программированием температуры 4—5°/мин на двух колонках из нержавеющей стали.

Первую колонку использовали для анализа гексанового экстракта (свободные кислоты), вторую — для эфирных и ацетоновых экстрактов (в виде метиловых эфиров). При этерификации кислот диазометаном выпадал белый нерастворимый в эфире осадок; в ранее проведенных реакциях этерификации подобное явление не наблюдалось. Элементный анализ вещества показал, что оно состоит исключительно из углерода и водорода (атомное отношение Н/С — 1,9—2,0) и является, по всей вероятности, продуктом превращения (полимеризации) диазометана.

При хроматографическом анализе гексанового экстракта дешифруемых продуктов не образовалось (см. рисунок), хотя на хроматограммах имеется такой же «горб», как и при анализе летучих углеводородов битума [4]. По-видимому, соединения этой группы представлены нафтеновыми кислотами. Основное количество нафтеновых структур разрушилось при окислении в выбранных жестких условиях. Битум содержит мало алифатических структур, поэтому соответствующих моно- и дикарбоновых кислот не образовалось.

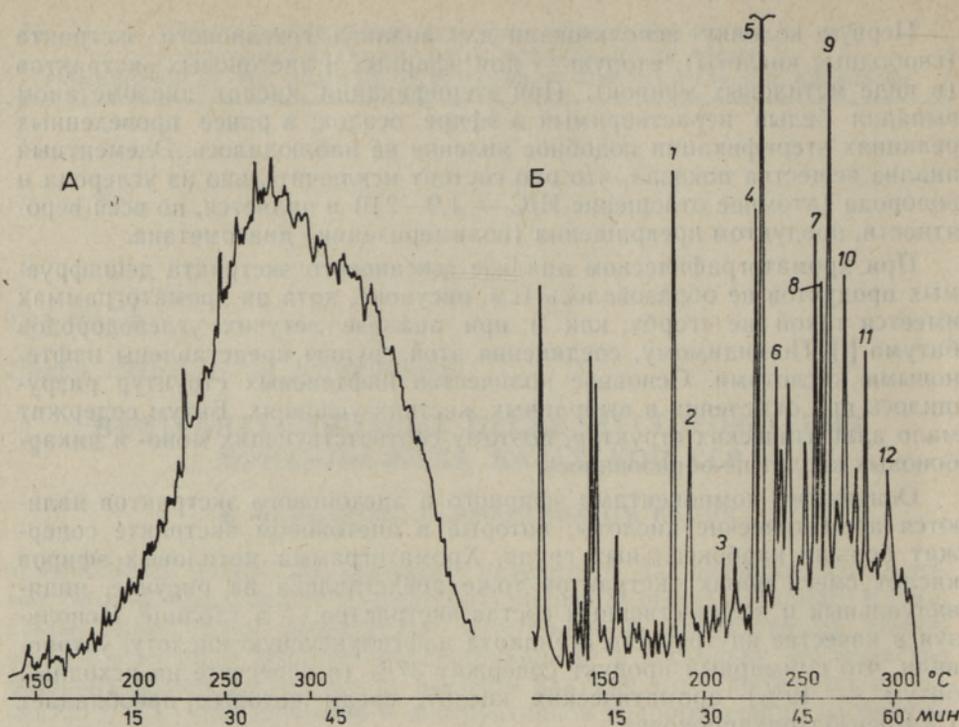
Основными компонентами эфирного и ацетонового экстрактов являются ароматические кислоты, которые в ацетоновом экстракте содержат больше карбоксильных групп. Хроматограмма метиловых эфиров кислот смеси обоих экстрактов тоже представлена на рисунке, индивидуальный и количественный состав экстрактов — в таблице. Используя в качестве внутреннего стандарта нафтилуксусную кислоту, установили, что суммарный продукт содержит 37% (в пересчете на исходный битум — 19%) ароматических кислот, среди которых преобладает 1,2,4-бензолтрикарбоновая.

При окислении топлив сапропелитового типа 1,2,4-бензолтрикарбоновой кислоты тоже образуется много, но все же меньше, чем 1,2-бензолдикарбоновой, которая главенствует среди ароматических кислот из сапропелитов, а в настоящем случае имеет подчиненное значение. Можно думать, что образование 1,2,4-замещенных циклических структур происходит при конденсации полиненасыщенных жирных кислот исходного биологического вещества по механизму реакции Дильса—Альдера [5]. Но трудно поверить, что первичные структуры керогена могли так хорошо сохраниться в битуме — продукте многократных превращений. Наверное, есть и другие источники 1,2,4-замещенных циклических структур. Основное количество остальных ароматических кислот — продуктов окисления битума — представлено полизамещенными (3—6 заместителей). Их концентрация в смеси кислот близка (8—13%). Следовательно, ароматические циклы являются структурными фрагментами сильно конденсированных нафтено-ароматических структур.

Кроме бензолкарбоновых, идентифицировано также небольшое количество нафталинкарбоновых кислот, некоторые неидентифицированные компоненты могут принадлежать тоже к этой группе. Наличие подобных кислот установлено также в продуктах окисления каменного угля [6].

В литературе мало данных по окислению производных нафталина, в процессе которого может разрушаться также ароматическое кольцо. Для исследования того, насколько достоверные данные о структуре битумоида могут дать нафтойные кислоты — продукты окисления битума, проводили окисление 1-метил-, 2,3-, 1,7-, 1,4- и 2,7-диметилнафталинов в вышеописанных условиях. Оказалось, что расход окислителя был значительно больше требуемого для окисления метильных групп, следовательно, разрушались также ароматические структуры. При метилировании кислот наблюдалось выпадение белого осадка, как и при этерификации кислот. Из всех метилнафталинов образовался целый ряд соединений, некоторые из которых идентифицировать не удалось.

В наибольшем количестве получили, как и ожидали, нафтилдикарбоновую кислоту — из 2,7-диметилнафталина, в котором замещены оба



А — хроматограмма кислот из гексанового экстракта (1-я колонка); Б — хроматограмма метиловых эфиров кислот из смеси эфирного и ацетонового экстрактов (2-я колонка). Цифры у пиков соответствуют нумерации кислот в таблице.

Условия хроматографирования: 1-я колонка — $0,3 \times 100$ см, хезасорб АW крупностью $0,100-0,125$ мм, пропитанный 1,6% LAC 2-R-446; 2-я колонка — $0,3 \times 100$ см, инертон АW-HMDS, $0,125-0,160$ мм, 1,2% алиэзона L+0,3% дистеарата полиэтиленгликоля.

Состав ароматических кислот, экстрагированных эфиром и ацетоном из продуктов окисления

Номер	Кислота	Экстракт		
		эфирный	ацетоновый	эфирный+ацетоновый
1	1,2-Бензолдикарбоновая	11,0	0,7	6,1
2	1,4-Бензолдикарбоновая	3,8	0,6	2,5
3	Нафталин-1-карбоновая	5,1	0,4	0,7
4	1,2,3-Бензолтрикарбоновая	7,3	10,9	9,2
5	1,2,4-Бензолтрикарбоновая	24,8	5,4	21,3
6	Нафталиндикарбоновая	11,9	8,9	5,8
7	1,2,3,4-Бензолтетракарбоновая	4,8	11,7	9,1
8	1,2,4,5-Бензолтетракарбоновая	7,4	6,9	7,5
9	1,2,3,5-Бензолтетракарбоновая	11,2	11,3	13,0
10	Нафталинтрикарбоновая	6,5	11,0	6,2
11	Бензолпентакарбоновая	4,5	16,6	9,0
12	Бензолгексакарбоновая	1,7	15,6	9,6
	Всего:	100,0	100,0	100,0

кольца. Из 2,3- и 1,4-диметилнафталинов, в которых одно кольцо не замещено, образовалось менее 10% соответствующей дикарбоновой кислоты, а больше всего — бензолтетракарбоновой кислоты. Это показывает, что замещенные ароматические циклы при окислении более стабильны, чем незамещенные. В битуме присутствуют ароматические циклы в составе гибридных нафтенно-ароматических структур, а окисление α -метильных групп происходит легче, чем α -метильных, поэтому выход ароматических кислот из ароматических структур битума больше, чем из эталонных метилнафталинов. Опыты с эталонами показывают, что окисление не годится в качестве количественного метода определения полициклических ароматических структур в битуме.

ЛИТЕРАТУРА

1. Розенталь Д. 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, 1982, 94—98.
2. Кивиряхк С., Клесмент И. Нефтебитуминозные пески месторождения Мунайлы-Мола Казахской ССР. 1. Исследование состава битума. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1986, 35, № 2, 90—99.
3. Наппа Л., Клесмент И., Винк Н., Луйк Х. Нефтебитуминозные пески месторождения Мунайлы-Мола Казахской ССР. 2. Деструкция битума в автоклаве. — Горючие сланцы, в печати.
4. Салусти С., Клесмент И., Луйк Х. Нефтебитуминозные пески месторождения Мунайлы-Мола Казахской ССР. 3. Состав дистиллята и продуктов термической деструкции. — Горючие сланцы, в печати.
5. Клесмент И. Р., Риккен Ю. Т., Уров К. Э. Характеристика оленекского богхеда по данным термической деструкции. — Хим. тв. топл., 1977, № 2, 126—132.
6. Hayatsu, R., Winans, R., Scott, R. Investigation of aqueous sodium dichromate oxidation for coal structure studies. — Fuel, 1981, 60, N 1, 77—82.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
12/XI 1985

Linda POBUL, I. KLESMENT

KASAHHI NSV MUNAILÖ-MOLA LEIUKONA NAFTALIIVAD

4. Kaaliumpermanganaadiga oksüdeerimine

Bituumen oksüdeeriti 90 °C juures kaaliumpermanganaadi vesilahusega, reageeris 79% bituumenist. Heksaanis lahustuvaid happeid on vähe, need on keeruka koostisega. *n*-alkaanhappeid ei ole. Aromaatseid happeid on 19% bituumenist, enamik benseenkarboksüülhappeid sisaldab 3—6 happerühma. 1,2,4-trikarboksüülhapet on 27%, ülejäänud happed on lähedase kontsentratsiooniga. Bituumen sisaldab ka kondenseerunud nafteenaromaatseid struktuure.

Linda POBUL, I. KLESMENT

TAR SANDS OF MUNAILY-MOLA DEPOSITS OF THE KAZAKH SSR

4. Oxidation with potassium permanganate

Bitumen was subjected to oxidation at 95 °C with aqueous potassium permanganate solution, at which process 79% of bitumen reacted. The acids content soluble in hexane is low, those acids being of a complex composition. *n*-alcanoic acids are not present. Bitumen yields 19% aromatic acids. Most of benzene carboxylic acids contain 3—6 carboxylic groups. 1,2,4-tricarboxylic acid is present in a 21% concentration, the rest having a close concentration. The bitumen also contains condensed naphthene-aromatic structures.