

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИРОДЫ И КИНЕТИКИ ОБРАЗОВАНИЯ АСФАЛЬТЕНОВ ОКИСЛЕННЫХ СЛАНЦЕВЫХ БИТУМОВ

Э. Х. ЛИЙВ

Как известно, в процессе получения окисленного битума в нем значительно возрастает содержание асфальтенов. Вместе с тем возрастает и роль асфальтенов в смысле влияния на качество битума. В работах академика П. А. Ребиндера и других показано, что механические свойства битума связаны со степенью дисперсности асфальтенов и с образованием пространственных структур последних в битуме. Однако указанные явления, как и некоторые другие свойства, в свою очередь, зависят от химической природы асфальтенов, которая до настоящего времени остается слабо изученной.

Некоторыми авторами выяснено, что асфальтены нефтяных битумов не дают характерных реакций на кислородные функциональные группы, в связи с чем указанные исследователи считают их полициклическими соединениями, в которых кислород и сера находятся в ядре или в мостичной форме [1, 2]. В ряде работ асфальтены были разделены на фракции с помощью метода селективного растворения [4, 5, 6]. М. Бестужев [7] предложил типовую структурную формулу для нефтяных асфальтенов и смол.

В работе Е. И. Казакова и К. В. Григорьевой [3] показано резкое отличие асфальтенов из гумусовых дегтей от нефтяных асфальтенов. В. А. Ланин и Н. Г. Эдельштейн [13] определили элементарный состав асфальтенов сланцевого дегтя и содержание в них некоторых функциональных групп. О химическом составе асфальтенов окисленных сланцевых битумов литературные сведения отсутствуют вообще.

Некоторые сведения о характере процесса образования асфальтенов при получении нефтяных битумов имеются в работе Дж. Гоппеля и Дж. Кнотнеруса [8, 9]. Вопрос о процессе образования асфальтенов при получении окисленного битума из сланцевого дегтя в литературе не освещен.

Целью настоящей работы является возможно более глубокое изучение химического состава асфальтенов, выделенных из битума, полученного при различном температурном режиме окисления. Сравнение асфальтенов исходного дегтя и полученных битумов позволяет выяснить характер реакций, протекающих при образовании асфальтенов из более низкомолекулярных компонентов, и зависимость их от температурных условий.

Экспериментальная часть

Для выделения асфальтенов были использованы тяжелые остатки перегонки дегтя туннельной печи и дегтя полукоксования эстонского горючего сланца твердым теплоносителем до 200° С в вакууме (20 мм Hg), а также полученные из них окисленные битумы марки БС-3. Температурный режим получения битума — 150 и 250°.

Для полного отделения асфальтенов от других компонентов было произведено двукратное осаждение их из концентрированного раствора битума или асфальтенов в бензоле 40-кратным количеством петролейного эфира. Полученные асфальтены были освобождены от раствори-

теля путем нагревания (при температуре 80°) в атмосфере азота до постоянного веса. Молекулярный вес определялся криоскопическим методом в бензоле, элементарный состав — микрометодом. Содержание кислорода было установлено по разности. Данные по элементарному составу и молекулярным весам выделенных асфальтенов приведены в табл. 1.

Из таблицы видно, что асфальтены исходного дегтя обеих установок полукоксования имеют почти одинаковый элементарный состав. Содержание кислорода высокое и приближается к содержанию его в керогене. Возможно, что указанное обстоятельство обусловлено тем, что содержащиеся в дегте асфальтены являются относительно мало разложенными продуктами полукоксования сланца.

Таблица 1

Химическая характеристика асфальтенов исходного сланцевого тяжелого дегтя и окисленных битумов

Происхождение дегтя	Температурный режим получения битума, °С	Элементарный состав полуочевенных асфальтенов, %					С/Н	Молекулярный вес
		С	Н	N	S	O		
Туннельная печь	Исходный продукт	80,85	7,75	0,49	0,61	10,30	10,44	673
	150	80,70	7,35	0,92	0,40	10,63	10,98	960
	250	83,89	7,63	0,87	0,50	7,11	11,00	757
Установка полукоксования с твердым теплоносителем	Исходный продукт	81,10	8,02	0,16	0,39	10,33	10,12	567
	150	75,75	6,79	0,23	0,49	16,74	11,14	1147
	250	82,38	7,81	0,30	0,49	9,02	10,57	898

При низкотемпературном окислении (150°) содержание кислорода в асфальтенах увеличивается. Это свидетельствует о том, что процесс образования асфальтенов происходит с помощью кислорода как связывающего агента и с возникновением С—О-связей в виде функциональных групп и кислородных мостиков. При высокотемпературном окислении (250°), наоборот, происходит уменьшение содержания кислорода, что свидетельствует об отличном характере образования асфальтенов при меньшем участии кислорода. Степень конденсированности С/Н в процессе окисления увеличивается, возрастает также молекулярный вес асфальтенов.

При низкотемпературном окислении имеет место более значительное увеличение молекулярного веса исходного продукта, что вызвано, по-видимому, связывающим действием кислорода. Соответствующие асфальтены битумов из дегтя полукоксования твердым теплоносителем содержат больше кислорода и имеют более высокий молекулярный вес, чем асфальтены битумов из дегтя туннельной печи, что, по-видимому, связано с более неопределенным характером соединений в первом исходном дегте.

На рис. 1 изображены термограмма и процесс выделения летучих продуктов при нагревании асфальтенов битума высокотемпературного режима окисления (250°). Скорость нагрева автоматически регулировалась и составляла 20° в минуту.

Как видно из рисунка, выделение преобладающего количества жидких продуктов происходит в узком температурном интервале 430—530°. Так как при этом не наблюдается большого эндоэффекта, можно полагать, что процессов глубокого термического разложения в данном случае не происходит. Заметный эндоэффект наблюдается в пределах 150—250°, что связано, по-видимому, с переходом асфальтенов в плавкое состояние,

поскольку в этой области летучих жидких продуктов не выделяется. Выделение газа до температуры 600° небольшое и увеличивается равномерно с повышением температуры.

Приведенные данные показывают, что асфальтены сланцевых битумов конденсированы значительно меньше, чем нефтяные асфальтены и содержат значительное количество соединений, разлагающихся при высокой температуре с возникновением жидких летучих продуктов. (При нагревании асфальтенов нефтяных битумов указанные продукты не выделяются.)

Образование асфальтенов связано с возникновением новых С—С- и С—О-связей, причем при низкотемпературном режиме преобладают С—О-связи (увеличение содержания кислорода). Однако для определения количества возникающих связей необходимы дополнительные экспериментальные данные по распределению кислорода и углерода в асфальтенах.

Расщепление асфальтенов безводным бромистым алюминием. Для определения в асфальтенах количества эфиров фенола производили их расщепление по методу А. Я. Аарна и Э. Т. Липпмаа [10]. Продолжительность нагревания при 100° — 1 час. Содержание гидроксильной группы определялось до и после обработки методом ацетилирования. Некоторые результаты опытов приведены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты опытов по обработке асфальтенов безводным бромистым алюминием

Происхождение асфальтенов	Навеска асфальтенов, г	Навеска $AlBr_3$, г	Выход продукта расщепления		Содержание —ОН, %	
			в г	в % от исходной навески	до расщепления	после расщепления
Битум туннельной печи (температура получения 150°)	4,1693	23,80	3,5012	84,1	4,77	6,57
Битум туннельной печи (температура получения 250°)	4,6782	29,39	4,0938	87,4	3,49	3,53
Исходный продукт установки полукислосования с твердым теплоносителем	6,4261	28,73	5,0218	78,2	6,58	4,98
Битум предыдущего исходного продукта (температура получения 150°)	4,1158	27,44	3,3265	80,8	6,22	10,12

Судя по равномерному распределению асфальтенов в бромистом алюминии при 100° , можно предполагать, что при указанной температуре происходит растворение асфальтенов в $AlBr_3$. В асфальтенах исходного продукта и битума высокотемпературного режима окисления в резуль-

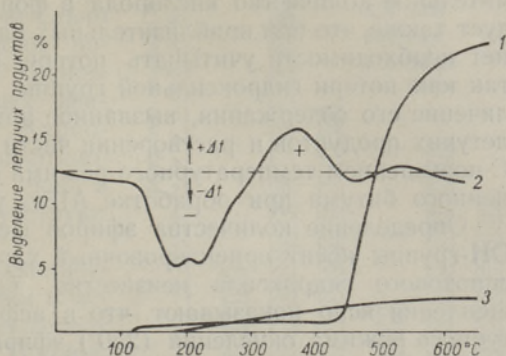


Рис. 1. Термограмма и кривые выделения летучих продуктов при нагревании асфальтенов сланцевых битумов: 1 — жидкие продукты; 2 — термограмма; 3 — газ.

тате обработки бромистым алюминием содержание ОН-группы не повышается или даже уменьшается. Это обстоятельство указывает на то, что указанные асфальтены не содержат вообще или же содержат незначительное количество кислорода в форме эфира фенолов. Из этого следует также, что при приблизительных расчетах количества эфира фенолов нет необходимости учитывать потери вещества в процессе обработки, так как потери гидроксильной группы, по-видимому, компенсируют увеличение его содержания, вызванное потерей вещества за счет выделения летучих продуктов и растворения части соединений при обработке водой. С повышением температурного режима окисления потери вещества полученного битума при обработке $AlBr_3$ уменьшаются.

Определение количества эфиров фенола по увеличению содержания ОН-группы носит ориентировочный характер, тем более что содержание спиртового гидроксила неизвестно. Однако полученные данные расщепления ясно показывают, что в асфальтенах битума высокотемпературного режима окисления (250°) эфиры фенола отсутствуют полностью.

Распределение кислорода в асфальтенах по функциональным группам дано в табл. 3.

Таблица 3

Распределение кислорода по функциональным группам в асфальтенах

Происхождение исходного продукта	Температурный режим, $^\circ C$	Содержание кислорода, %	Содержание кислорода функциональных групп, в % от асфальтенов						Содержание установленного в функциональных группах кислорода в % от общего содержания
			—ОН	—СО	—COOR	Эфиры фенолов	—COOH	Всего	
Установка полукоксования с твердым теплоносителем	Исходный продукт	10,33	6,58	1,92	2,03	—	—	10,53	102,0
То же	150	16,74	6,22	1,35	5,20	3,67	0,05	16,49	98,5
То же	250	9,02	4,97	1,19	2,95	—	0,01	9,12	101,0
Туннельная печь	150	10,33	4,77	1,42	2,81	1,70	—	10,70	102,0
То же	250	7,11	3,49	1,23	1,88	—	—	6,60	92,8

Гидроксильная группа определялась по методу ацетилирования уксусным ангидридом в пиридине. Карбонильная группа — методом оксимирования гидроксиламином; сложноэфирный кислород — путем омыления едким кали в атмосфере очищенного азота; карбоксильная группа — титрованием спиртовым раствором едкого кали. Для определения эквивалентной точки все титрования проводились потенциометрически со стеклянным или платиновым электродом с использованием лампового потенциометра ЛП-5. *

Как видно из данных табл. 3, сумма содержания кислорода по отдельным функциональным группам близко совпадает с содержанием кислорода, определенного путем элементарного анализа. Это указывает на удовлетворительную точность методов определения функциональных групп в асфальтенах, а также на то, что кислород находится в других формах, кроме указанных групп, только в незначительном количестве.

* Подробное описание методики проведения опыта будет дано в специальной статье.

На рис. 2 сравнивается содержание кислорода в нефтяных и сланцевых асфальтенах. Как видно, асфальтены нефтяного битума отличаются значительно меньшим содержанием кислорода вообще, и в виде гидроксильной группы особенно. О присутствии в первых эфиров фенола данных не имеется. Карбоксильных групп в асфальтенах нефтяного битума содержится больше, чем в сланцевых асфальтенах, где присутствуют только следы их.

Сделана попытка определить количество углерода в форме ароматики в асфальтенах хлорметилированием по методу А. Я. Аарна и Э. Т. Липпмаа [10]. Продолжительность опыта составила 140 часов.

Трудности при определении ароматического углерода были вызваны большими потерями вещества при холостом опыте с соляной кислотой. Наличие большого количества фенольного гидроксидов может искажать результаты (реакция параформальдегида с фенолами).

Некоторые результаты опытов приведены в табл. 4.

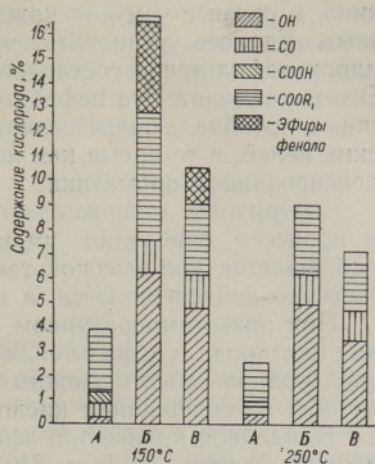


Рис. 2. Распределение кислорода по функциональным группам в нефтяных и сланцевых асфальтенах: А — нефтяный битум; Б — сланцевый битум из дегтя установки с твердым теплоносителем; В — сланцевый битум из дегтя туннельной печи.

Таблица 4

Результаты определения количества углерода в ароматических ядрах в асфальтенах методом хлорметилирования

Происхождение асфальтенов	Навеска асфальтенов, г	Получено сухого продукта, г	Увеличение веса, %	Уменьшение веса при холостом опыте, %	Общее изменение веса, %	Содержание ароматического углерода, %
Битум дегтя туннельной печи (температура получения 150°)	0,6217	0,6499	4,03	3,56	7,59	14—15
То же высокотемпературного режима (250°)	0,6486	0,6840	5,45	0,73	6,18	11—12
Битум дегтя установки полукоксования с твердым теплоносителем (температура получения 150°)	0,6162	0,6363	3,26	4,38	7,64	14—15
То же высокотемпературного режима (250°)	0,5474	0,5776	5,52	2,72	8,24	14—15
Продукт разложения асфальтена (опыт 3) с $AlBr_3$	0,5542	0,6377	15,08	0,33	15,41	29—30

Как видно из таблицы, уменьшение веса при холостом опыте непостоянно, в связи с чем для каждого опыта необходимо проводить холостой опыт. Удалось установить, что содержание углерода в ароматических ядрах асфальтенов составляет 14—15% от общего количества углерода. Это показывает, что асфальтены сланцевых битумов отличаются от нефтяных преобладающим содержанием нафтеновых циклов и алифатических цепей, в то время как нефтяные асфальтены содержат больше конденсированной ароматики.

Содержание гидроксильных и карбонильных групп в асфальтенах в процессе окисления уменьшается. Более интенсивное уменьшение наблюдается при высокой температуре (250°), где, по-видимому, фенолы частично конденсируются, а карбонильная группа частично разлагается.

При низкотемпературном режиме (150°) резкое увеличение содержания кислорода в асфальтенах происходит за счет увеличения содержания кислорода простых и сложных эфиров. Количество его достигает 40—55% от общего содержания кислорода.

Найденное количество эфиров фенола учитывает как простые, так и сложные эфиры фенола. Их относительное содержание не выяснено. О наличии алифатических простых эфиров экспериментальных данных не имеется.

Можно считать, что образование асфальтенов при низкой температуре происходит, в основном, путем связывания молекул исходного продукта с помощью эфирных мостиков. С повышением температуры окисления содержание эфирного кислорода в асфальтенах значительно уменьшается. Сложноэфирные связи являются более устойчивыми к окислению, чем простоэфирные, но и их содержание с повышением температурного режима уменьшается. Конденсация молекул исходного продукта в асфальтены при высокой температуре происходит главным образом не в результате образования эфирного кислорода, а путем возникновения новых связей другого типа, по-видимому, С—С-связей.

Продукты разложения асфальтенов бромистым алюминием присоединяют параформальдегид в большей степени, чем необработанные асфальтены. Является ли это результатом реакции ароматизации или каких-либо других реакций, не выяснено.

Как уже отмечалось, образование асфальтенов связано с возникновением новых С—С- или С—О-связей. Для выяснения количества возникающих С—С-связей необходимо знать общее количество новых связей.

Дж. Гоппель и Дж. Кнотнерус^[8,9] использовали для этой цели данные расчетов кинетики образования асфальтенов при получении нефтяного битума. Предположение авторов о том, что реакции конденсаций идут по бифункциональному механизму и приводят к образованию линейных продуктов согласно функции, предложенной П. И. Флори^[11], не совсем соответствует действительности. Однако при помощи математического анализа и экспериментальных данных авторы

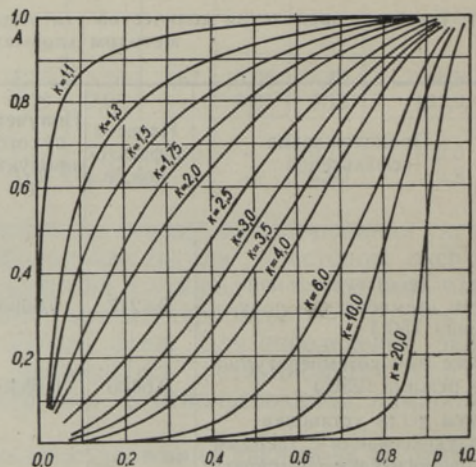


Рис. 3. Номограмма, связывающая параметры A, k и p.

показали, что при не слишком большой глубине реакций получаются приблизительно одинаковые результаты.

Нами была исследована возможность использования этого статистического метода для выяснения механизма образования асфальтенов при получении окисленных сланцевых битумов. Приведенная ниже система уравнений связывает четыре характерных величины:

$$A = p^{\kappa-1} [(1-p)\kappa + p]$$

$$P = \frac{1 - (1-p)\kappa p^{\kappa-1} - p^{\kappa}}{(1-p)(1-p^{\kappa-1})},$$

где A — весовая доля образования асфальтенов *;

P — относительное увеличение молекулярного веса мальтенов **;

κ — степень конденсации, т. е. число соединившихся молекул, необходимое для того, чтобы продукт конденсации стал нерастворимым в петролейном эфире. Степень конденсации κ зависит главным образом от молекулярного веса исходного продукта и от температурного режима окисления;

p — глубина реакций, т. е. число связей, образовавшихся на каждую первоначально содержащуюся в исходном продукте молекулу (если $p=1$, возникает две новых связи на молекулу исходного продукта); p зависит от продолжительности окисления и приблизительно пропорционально количеству прореагировавшего кислорода воздуха.

Следовательно, эти уравнения связывают самые характерные показатели процесса образования битума. Посредством p и κ связываются между собой такие технологические параметры, как молекулярный вес исходного продукта (тем самым его фракционный состав), температура окисления, продолжительность окисления и количество прореагировавшего кислорода воздуха. Однако для полного выяснения характера этих зависимостей необходимо большее количество экспериментальных данных.

Для упрощения расчетов была построена номограмма, связывающая три характерных параметра A , κ и p (рис. 3). Если известны два параметра, можно найти третий. По данным величин A и P путем решения вышеприведенной системы уравнений рассчитаны значения p и κ для некоторых образцов сланцевого битума марки БС-3 (табл. 5).

С повышением температуры окисления повышается относительное увеличение молекулярного веса мальтенов P , степень конденсированности κ , а вместе с тем и критический молекулярный вес ^[9], выражаемый формулой $\kappa \cdot M_n$ (M_n — молекулярный вес мальтенов в исходном продукте). Критический молекулярный вес при низкотемпературном окислении ниже действительного молекулярного веса асфальтенов. Это является косвенным доказательством того, что образование асфальтенов происходит по

* При получении сланцевого битума исходный продукт содержал уже асфальтены. Тогда

$$A = \frac{A_{\text{общ}} - A_{\text{исх}}}{100 - A_{\text{исх}}}$$

** В настоящей работе мальтенами называется та часть битума, которая растворяется в петролейном эфире, т. е. масла, смолы и группа кислородных соединений. Поэтому в данном случае молекулярные веса мальтенов рассчитаны по данным содержания компонентов в битуме и молекулярных весов масел, смол и кислородных соединений.

ранее предположенному механизму путем соединения исходных молекул в нерастворимые в петролейном эфире агрегаты.

Таблица 5

Показатели	Туннельная печь		Установка полукоксования с твердым теплоносителем	
	Температурный режим, °С			
	150	250	150	250
<i>A</i>	0,390	0,471	0,284	0,276
<i>P</i>	1,133	1,494	1,096	1,193
<i>κ</i>	2,40	3,50	2,40	2,64
<i>p</i>	0,32	0,54	0,25	0,29
<i>κ · M_m</i>	937	1370	907	1000

При высокотемпературном окислении критический молекулярный вес повышает действительно найденный молекулярный вес асфальтенов. Следовательно, действительный молекулярный вес ниже теоретически предпологаемого. Это можно объяснить только изменением структуры асфальтенов в процессе окисления в направлении уменьшения растворимости в петролейном эфире.

Число связей, возникающих на молекулу исходного продукта, возрастает с повышением температурного режима. Так как при высоких температурах окисления (выше 200°) не наблюдается повышения содержания кислорода или же оно незначительно (возникновение С—О-связи), можно полагать, что возникающие связи являются С—С-связями. Общее увеличение образования С—С-связей приведет к сильному обуглероживанию асфальтенов, что отрицательно сказывается на качестве получаемого битума.

Так как количество возникающего эфирного кислорода известно, можно определить количественное отношение типов возникающих связей. При температуре 150° образуется около 20% С—С-связей (от общего количества связей), т. е. на четыре образующихся эфирных мостика приходится одна С—С-связь, однако с повышением температуры окисления относительное количество С—С-связей быстро возрастает.

Следовательно, при получении сланцевых битумов повышение температуры оказывает на возникновение С—О-связей более отрицательное влияние, чем в случае нефтяных битумов, где и при 250° образуется еще около 37% сложноэфирных связей. Эти различия объясняются тем, что сланцевый деготь уже до окисления частично насыщен неустойчивыми кислородными группами.

Поскольку при константной температуре *p* пропорционально количеству потребленного кислорода воздуха, то представляется возможность вычертить теоретическую кривую содержания асфальтенов в зависимости от потребленного кислорода (рис. 4). Полученная кривая хорошо согласуется с экспериментальными данными содержания асфальтенов.

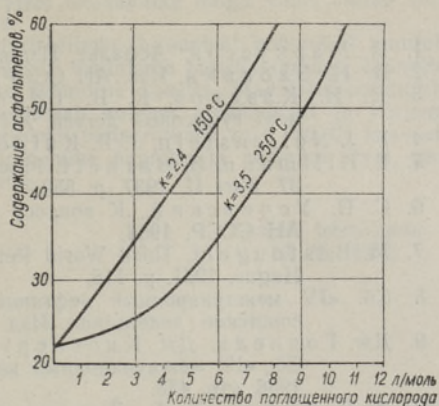
Из графика видно, что для получения битума одной марки (при примерно одинаковом содержании асфальтенов) при высокой температуре (250°) требуется больше кислорода. Однако в этом случае значительная доля кислорода расходуется в побочных реакциях и только часть его принимает участие в возникновении С—С-связей.

Так как константы *p* и *κ* зависят от характера исходного сырья и режима окисления, то теоретические кривые необходимо найти отдельно

для каждого конкретного случая. Кривые рис. 4 справедливы только для исходного продукта туннельной печи (мол. вес 428 и содержание асфальтенов 22,1%).

График показывает, что количество образования асфальтенов не пропорционально количеству поглощенного кислорода, а зависит, кроме него, и от константы k и от других факторов.

Рис. 4. Кинетика образования асфальтенов при различных температурных режимах получения битума.



Выводы

1. На основе данных определения элементарного состава асфальтенов показано, что при низкотемпературном режиме получения битума (150°) происходит увеличение содержания кислорода в асфальтенах, при высокотемпературном окислении же — его уменьшение.

2. Показано, что в процессе образования битумов происходит увеличение молекулярного веса асфальтенов. При этом более интенсивное увеличение молекулярного веса наблюдается при низкотемпературном окислении (150°).

3. Выяснено, что асфальтены окисленных сланцевых битумов отличаются от соответствующих нефтяных продуктов более высоким содержанием кислорода и характером его распределения по функциональным группам, а также более низкой степенью ароматизированности.

4. Методом обработки асфальтенов безводным бромистым алюминием показано влияние температурного режима получения битума на содержание эфиров фенола в асфальтенах. В асфальтенах битума высокотемпературного режима эфиры фенола отсутствуют.

5. Методом хлорметилирования определено количество углерода асфальтенов в ароматических циклах, составляющее примерно 14—15% от общего содержания углерода.

6. Проведен статистико-математический анализ кинетики образования асфальтенов при получении сланцевых битумов. Теоретически найденное содержание асфальтенов хорошо совпадает с опытными данными. Вычислено общее количество возникающих во время окисления С—С- и С—О-связей и их приблизительное соотношение.

7. Показано, что асфальтены битумов из дегтя полукоксования сланца твердым теплоносителем отличаются от соответствующих продуктов туннельной печи более высоким содержанием кислорода (в том числе в виде гидроксильной группы).

8. Показано, что в зависимости от температурного режима получения битума реакции конденсаций низкомолекулярных компонентов в асфальтенах имеют резко различный характер. При высокой температуре (выше 200°) наблюдается возникновение только С—С-связей (обуглероживание асфальтенов) и понижение качества битума.

Автор выражает благодарность доктору технических наук Е. И. Казакову, под руководством которого проведено настоящее исследование.

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Маркуссон, Асфальт, Изд-во Совета нефт. пром., 1926.
2. В. И. Забавин, Изв. АН СССР, ОТН, № 9—10, 1943, стр. 57—67.
3. Е. И. Казаков, К. В. Григорьева, Исследование природы «асфальтенов» гумусовых дегтей, ЖПХ, № 1, 1953, стр. 96—100.
4. F. J. Nellenstein, J. P. Kuipers, J. Inst. Petr., 26, 1940, p. 401.
5. E. Hillmann, V. Barnett, Proceedings 4 Annual Meeting Am. Soc. Test. Mat., 37, Part II, 1937, p. 558.
6. С. П. Успенский, К вопросу о генезисе асфальтов и асфальтитов, Изд. АН СССР, 1954.
7. M. Bestougeff, Third World Petroleum Congress, Proceedings, Section VI, The Hague, 1951, p. 116.
8. Сб. «IV международный нефтяной конгресс, Краткий информационный отчет советской делегации», Изд. АН СССР, 1956.
9. Дж. Гоппель, Дж. Кнотнерус, Основы производства окисленных битумов, Сб. «IV международный нефтяной конгресс», Гостоптехиздат, М., т. IV, 1956, стр. 433.
10. А. Я. Аарна, Э. Т. Липпмаа, О структуре керогена прибалтийского горючего сланца, Труды ТПИ, Сборник статей по химии и технологии горючего сланца, Вып. II, Сер. А, № 63, Таллин, 1955.
11. P. J. Flory, Molecular Size Distribution in Linear Condensation Polymers, J. Am. Chem. Soc., 58, 1936, p. 1877.
12. В. К. Климов, Е. И. Казаков, А. А. Тяжелова, А. С. Виханская, Разработка метода получения битума для дорожных покрытий из дегтей волжских горючих сланцев, Изв. АН СССР, ОТН, № 10, 1953.
13. Н. Г. Эдельштейн, В. А. Ланин, Исследование химического состава низко-температурного каменноугольного дегтя, Труды ИГИ АН СССР, вып. 5, 1955, стр. 144.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
16 XI 1956

OKSÜDEERITUD PÕLEVKIVIBITUUMENI ASFALTEENIDE ISELOOMU JA MOODUSTUMISE KINEETIKA UURIMINE

E. Liiv

Resümee

Käesoleva töö eesmärgiks on selgitada põlevkivi lähteõilidest ja bituumenitest eraldatud asfalteenide keemilist koosseisu ja saadud andmete põhjal määrata nende tekke-reaktsioonide iseloom mitmesuguste bituumenipuhumise režiimide juures.

Asfalteenide eraldamiseks kasutati tunnelahjust ja tahke soojuskandjaga poolkoksistusseadmeist saadava põlevkiviõli vaakumdestillatsioonini (20 mm Hg) jääke (üle 200° C) ja neist saadud bituumeneid. Bituumenipuhumise madalatemperatuurilise (150° C) režiimi juures tõuseb hapnikusisaldus asfalteenides, kõrge oksüdatsioonitemperatuuri (250° C) puhul aga väheneb. Bituumenipuhumise protsessis tõuseb asfalteenide molekulaal; see tõus on kiirem madalatemperatuurilise režiimi puhul.

Madalatemperatuurilisel oksüdatsioonil saadud bituumenist eraldatud asfalteenid sisaldavad hapniku fenooletri ja -estri vormis (viimased määrati alumiiniumbromiidiga lagundamise meetodil). Pärast kõrgtemperatuurilist oksüdeerimist puuduvad asfalteenides fenooletid. Tehti kindlaks, et oksüdeeritud põlevkivibituumenite asfalteenid erinevad vastavatest naftaproduktidest kõrgema hapnikusisalduse ja hapniku jagunemise poolest funktsionaalsete gruppide vahel. Kloormetüleerimise meetodit kasutades määrati kindlaks süsiniku ligikaudne protsentuaalne hulk aromaateset ringides (14—15%). Tekkivate C—O- ja C—C-seoste hulk ja nende vastastikune suhe asfalteenide moodustumise protsessis on leitud statistilise arvutusmeetodi abil. Arvutuste lihtsustamiseks koostati nomogramm, mis seob kolm iseloomulikku suurust A, p ja k. Sel ajal kui üldine tekkivate C—C- ja C—O-seoste hulk oksüdatsioonitemperatuuri tõusuga suureneb, väheneb uute C—O-seoste hulk ja läheneb umbes 200° C juures nullile. Järelikult sõltub tekkivate seosetüüpide suhe oluliselt temperatuurirežiimist. Näiteks 150° C juures tekib ligikaudu 80% C—O- ja 20% C—C-seoseid, kuid 250° C juures tekivad ainult C—C-seosed. Töös

leitud olenevus asfalteenidesisalduse ja reageerinud õhuhapniku hulga vahel annab võimaluse esimese teoreetiliseks väljaarvutamiseks.

Seega on näidatud, et olenevalt temperatuurirežiimist bituumeni puhumisel muutub järsult kondensatsiooniprotsessi iseloom, mis seisneb madalama molekulaaluga ühendite üleminekus asfalteenideks. Muutub ka viimaste keemiline koostis. Madalatemperatuurilisel oksüdatsioonil tekkivaid asfalteene iseloomustab suurem molekulaal ja kõrgem hapnikusisaldus, eriti eetrite ja eestrite kujul. Kõrgemal temperatuuril (üle 180° C) kaasneb asfalteenide tekkele neis süsinikuisalduse suurenemine hapniku ja vesiniku arvel, mis tingib saadavate bituumenite kvaliteedi alandamist.

*Eesti NSV Teaduste Akadeemia
Keemia Instituut*

Saabus toimetusse
16. XI 1956

DER CHARAKTER DER OXYDIERTEN BRENNSCHIEFERBITUMEN-ASPHALTENE UND DIE KINETIK IHRER ENTSTEHUNG

E. Liiv

Zusammenfassung

Aufgabe des Artikels ist es, die chemische Zusammensetzung der aus Brennschieferölen und Brennschieferbitumina als Ausgangsstoffen gewonnenen Asphaltene zu ermitteln, sowie auf Grund der so erhaltenen Angaben den Charakter der betreffenden Reaktionen bei verschiedenen Temperatur-Regimes festzustellen. Verläuft die Reaktion bei niedriger Temperatur, so ist der Sauerstoffgehalt der Asphaltene höher, verläuft sie dagegen bei hoher Temperatur (250° C), so ist er niedriger. Der Oxydationsprozess steigert das Molekulargewicht der Asphaltene; bei niedriger Temperatur (150° C) ist diese Zunahme ihres Molekulargewichts intensiver. Es konnte festgestellt werden, dass die aus den Bitumina bei niedriger Temperatur gewonnenen Asphaltene Phenoläther und -ester enthalten; dagegen fehlen diese Bestandteile in den bei hoher Temperatur oxydierten Asphaltene. Es wurde auch die Verteilung der anderen funktionellen Gruppen des Sauerstoffs in den Asphaltene aufgeklärt. Die prozentuelle Menge des Kohlenstoffs in den aromatischen Kreisen wird auf 14–15% geschätzt. Mit Hilfe der statistischen Berechnungsmethode wurde die Zahl und das beiderseitige Verhältnis der entstehenden C—C- und C—O-Verbindungen festgestellt. Es steht dies in engem Zusammenhang mit dem Temperatur-Regime. Bei höheren Temperaturen entstehen nur C—C-Verbindungen. Die gefundene Abhängigkeit zwischen dem Asphaltengehalt und der Menge des an der Reaktion teilgenommenen Sauerstoffs der Luft ermöglicht es, den Asphaltengehalt theoretisch zu berechnen.

Somit wurde gezeigt, dass das Temperatur-Regime den Kondensationsprozess unterschieden beeinflusst, in dessen Verlauf sich gewisse Verbindungen von geringerem Molekulargewicht in Asphaltene verwandeln. Das Temperatur-Regime ist auch für die chemische Zusammensetzung der letzteren entscheidend.

Bei höherer Temperatur (über 180° C) weist die Bildung der Asphaltene folgende Begleiterscheinung auf: ihr Kohlenstoffgehalt steigt auf Kosten des Sauerstoffs und des Wasserstoffs, was eine Verschlechterung der Qualität der erhaltenen Bitumina bedingt.

*Institut für Chemie
der Akademie der Wissenschaften der Estnischen SSR*

Eingegangen
am 16. Nov. 1956