

*С. Н. ЕВСТАФЬЕВ, С. В. ХЛОПОВ, В. В. ТУТУРИНА*

## ТЕРМОРАСТВОРЕНИЕ БУДАГОВСКОГО САПРОПЕЛИТА ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

*S. EVSTAFYEV, S. CHLOPOV, V. TUTURINA*

## THERMODISSOLUTION OF BUDAGOVO SAPROPELITE AT HIGH TEMPERATURES

Ожижение угля представляет собой деструкцию макромолекулярных структур по мостиковым или гетероатомным связям с образованием мелких фрагментов, содержащих неспаренные электроны. Образующиеся радикалы стабилизируются атомами водорода — молекулярного, водорододонорных растворителей или извлекаемого из органической массы угля (наименее эффективный вариант). Долевое участие поставщиков водорода существенно зависит от условий процесса. Установлено, что на начальных его стадиях потребность в водороде покрывается прежде всего за счет водорододонорных компонентов растворителя, а молекулярный водород в стабилизации радикалов практически не участвует, и, следовательно, используя растворитель оптимального состава, можно ожигать уголь при его кратковременном контакте с растворителем и в отсутствие газообразного водорода [1].

При непродолжительном ожигании на фоне высокой реакционной способности углей имеет место крайне малое потребление водорода из внешних источников [2, 3], что дает основание вести речь не только о водородакцепторной, но и о водороддонорной способности углей, которая, как известно из [4], связана со степенью их углефикации, ожигания и карбонизации.

В связи с этим представляет интерес ожигание при коротком времени контакта углей с высоким содержанием водорода, а также использование в качестве поставщика водорода при ожигании бурых углей сапропелитов и горючих сланцев [5].

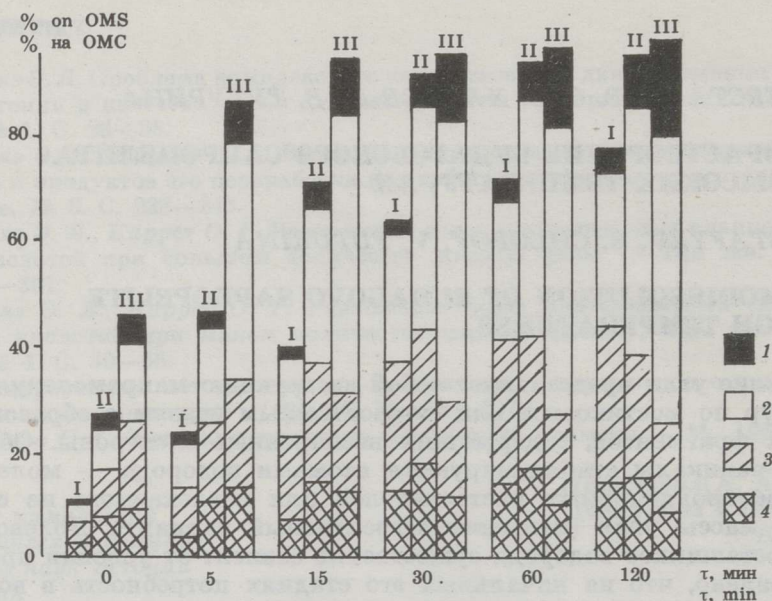
Объектом настоящего исследования был выбран собственно сапропелит Будаговского месторождения, ( $W^a$  0,80;  $A^d$  10,50;  $V^{daf}$  76,66;  $C^{daf}$  79,22;  $H^{daf}$  9,55;  $N^{daf}$  1,54;  $S^{daf}$  0,67;  $O_d^{daf}$  9,02 %). Изучена зависимость выхода и состава газообразных и жидких продуктов, растворимых в тетрагидрофуране, от времени и температуры терморастворения.

Опыты проводили в автоклаве вместимостью 100 мл; соотношение тетралин—сапропелит 3 : 1, скорости нагрева автоклава 100 и охлаждения — 200 К/мин; продолжительность изотермической выдержки от 0 до 120 мин.

После отгона тетралин-нафталиновой фракции жидкие продукты разделяли на масла, асфальтены и преасфальтены по методике [6]; растворители гексан, бензол и пиридин.

Газ терморастворения анализировали на хроматографе ЛХМ-80 с использованием катарометра, в колонках, заполненных сепароном SDA и молекулярными ситами СаА; температура колонок 70 °С, газ-носитель — гелий. Состав тетралин-нафталиновой фракции определяли на хроматографе «Хром-5» с пламенно-ионизационным детектором. Условия анализа: стеклянная колонка 2,5 × 3 мм, жидкая





Зависимость состава продуктов терморастворения (1 — газ, 2 — масла, 3 — асфальтены, 4 — преасфальтены) от продолжительности процесса при различных температурах: I — 390 °С, II — 420 °С, III — 450 °С

Influence of the process duration upon the composition of thermodissolution products (1 — gas, 2 — oils, 3 — asphaltenes, 4 — pre-asphaltenes) at different temperatures: I — 390 °С; II — 420 °С; III — 450 °С

фаза SE-30 (10 % на инертоне), температура колонки 170 °С. Перенесенный водород рассчитывали по разности количеств водорода, выделенного из растворителя, и молекулярного водорода в газе.

ИК-спектры продуктов снимали на приборе "Specord-75IR" в таблетках с KBr, ЯМР <sup>1</sup>H-спектры — на спектрометре "Bruker WP-200SY" при частоте 200,2 МГц. По данным элементного анализа и ИК- и ЯМР-спектроскопии был рассчитан структурно-групповой состав асфальтенов и преасфальтенов.

Согласно полученным данным (рисунок), в условиях высокоскоростного нагрева и малой продолжительности опытов для собственно сапропелита характерны высокие скорости ожижения. Так, к моменту окончания нагрева автоклава до 390, 420 и 450 °С степень превращения органической массы сапропелита (ОМС) достигает соответственно 11, 28 и 56 % при потреблении водорода от тетралина не более чем 0,4 % на ОМС.

При 390 °С за первые 30 мин опытов степень превращения ОМС достигает 64 %. Продление изотермической выдержки до 120 мин увеличивает степень превращения лишь на 13 %. Отличительная особенность жидких продуктов, полученных при этой температуре, — преобладание асфальтенов и преасфальтенов, которое сохраняется при увеличении продолжительности опытов. В то же время выход масел лишь на 2—3 % уступает выходу асфальтенов, но более чем на 15 % превышает выход преасфальтенов. Газообразные продукты (выход 1,0—4,5 % на ОМС) на 80—95 % состоят из оксидов углерода,

Характеристика асфальтенов и преасфальтенов  
Characteristics of asphaltenes and preasphaltenes

Условия получения, $t, ^\circ\text{C}/\tau$ , мин	$(\text{H}/\text{C})_{\text{ат}}$	Содержание гетеро- атомов, % на ОМС	Структурно-групповой состав, % от $\text{C}_{\text{эал}}$							$f_d$	$\sigma$
			$\text{C}_{\text{NH}_3}$	$\text{C}_{\text{NH}_2+\text{SH}}$	$\text{C}_{\text{C}_6\text{H}_5}$	$\text{C}_{\text{C}_6\text{H}_7}$	$\text{C}_{\text{C}_6\text{H}_9}$	$\text{C}_{\text{ар.зам.}}$	$\text{C}_{\text{ар.конд.}}$		
<b>Асфальтены</b>											
390/0	1,16	11,31	5,2	40,6	1,8	7,5	15,6	9,3	20,0	0,45	0,37
390/120	1,13	10,98	4,7	39,6	2,0	6,9	16,7	8,9	21,3	0,47	0,35
420/0	1,15	11,21	5,2	40,1	2,0	7,1	15,5	9,1	21,0	0,46	0,37
420/120	1,00	7,72	3,6	26,8	4,1	4,7	24,2	8,8	27,8	0,61	0,27
450/0	1,14	10,22	4,7	39,9	1,9	7,6	15,7	9,5	20,7	0,46	0,37
450/5	1,04	9,58	4,1	33,5	3,0	6,2	19,6	9,2	24,4	0,53	0,32
450/120	0,90	6,36	2,5	18,0	5,2	3,3	31,8	8,5	30,7	0,71	0,21
<b>Преасфальтены</b>											
390/0	1,08	15,46	3,4	29,4	1,3	7,4	31,7	8,7	18,1	0,59	0,22
390/120	1,04	11,13	3,1	28,4	1,8	6,3	31,3	8,1	21,0	0,60	0,21
420/0	1,01	11,81	3,2	26,1	1,6	6,6	31,4	8,2	22,9	0,63	0,21
420/120	0,92	10,42	2,5	21,3	3,3	3,5	33,9	8,8	28,7	0,70	0,17
450/0	1,00	11,26	3,1	25,0	1,0	7,4	32,8	8,4	22,3	0,64	0,20
450/5	0,98	11,06	2,9	24,2	1,1	6,9	33,3	8,0	23,6	0,65	0,19
450/120	0,81	8,85	1,5	8,9	4,3	1,1	45,9	5,4	32,9	0,84	0,10



образовавшихся в основном при разрыве эфирных связей и декарбонизации. Превращение ОМС в газы и жидкие продукты при 390 °С протекает с незначительным потреблением водорода от тетралина (не более 0,3 % на ОМС).

Характер превращения ОМС при 420 и 450 °С практически одинаков. Различается скорость ожигения на начальной стадии терморастворения. Так, при 420 °С около 90 % ОМС переходит в жидкие и газообразные продукты за 30 мин, а при 450 °С — за 10 мин. При большей изотермической выдержке степень превращения повышается незначительно, зато существенно изменяется групповой состав жидких продуктов — возрастает доля масел.

Преобладающий выход асфальтенов и преасфальтенов при минимальной продолжительности опытов сохраняется и при температурах 420 и 450 °С. Интересно, что эти продукты, выделившиеся из сапропелита к моменту окончания нагрева автоклава до температур 390, 420 и 450 °С (0 мин), имеют примерно одинаковые структурно-групповые показатели (таблица). В преасфальтенах, в отличие от асфальтенов, больше гетероатомов и ароматического углерода — прежде всего третичного, а значения Н/С и степень замещения меньше. Молекулярные массы, определенные методом осмометрии в пиридине при 60 °С, относительно высоки: для асфальтенов 700—780, преасфальтенов 1200—1300.

Наибольший выход преасфальтенов (18 % на ОМС) и асфальтенов (25,2 %) наблюдали при 30-минутной выдержке при 420 °С. При 450 °С выход ниже, но также проходит через максимум при длительности опыта 5 мин с последующим уменьшением при увеличении продолжительности опытов. Деструкция этих продуктов протекает с потреблением водорода от тетралина, которое за 120 мин опыта при 420 °С достигает 1,4 %, а при 450 °С — 3,0 % на ОМС.

Если выход асфальтенов и преасфальтенов проходит через максимум, что указывает на их промежуточный характер, то выход масел возрастает с увеличением температуры и продолжительности опытов до 47 % при 420 °С и 55 % при 450 °С. Максимальное газообразование наблюдается при 450 °С — 17,9 % на ОМС. При этом углеводородные газы составляют более 60 % всего газа.

Изучение структуры полученных асфальтенов и преасфальтенов химическими и спектральными методами анализа показало, что с увеличением температуры и продолжительности опытов в них снижается содержание гетероатомов, атомное отношение Н/С и степень замещения ареновых фрагментов алифатическими радикалами и повышается степень ароматичности (таблица). При этом наибольшие скорость и глубина изменений отмечаются при 450 °С.

Судя по индивидуальному составу газа и групповому составу жидких продуктов, можно предположить, что выход их в интервале температур до 450 °С обусловлен нарушением донорно-акцепторных взаимодействий, которое вызвано элиминированием кислородсодержащих групп, а также гомолитическим разрывом эфирных связей. В результате, уже к моменту нагрева сапропелита до 390 °С количество образующихся продуктов значительно превышает выход экстрагируемых веществ, который даже при наиболее эффективных для сапропелита растворителях в условиях, исключающих деструктирующее воздействие, не превышает 4,0 % на ОМС.

Разрыв электронодонорно-акцепторных связей приводит к обильному образованию высокомолекулярных продуктов — асфальтенов и преасфальтенов, что наиболее четко проявляется при 390 °С. Образование большей части масел и газа при 420 и 450 °С происходит



в результате dealкилирования и дегидрирования асфальтенов и преасфальтенов.

Исходя из предположения, что реакция терморастворения описывается уравнением первого порядка [7], была рассчитана константа скорости терморастворения сапропелита, которая в интервале температур 390—450 °С возрастала с 0,13 до 0,97 мин<sup>-1</sup>. Энергия активации процесса составляла 133,6 кДж/моль. Константа скорости образования имеет наибольшие значения у масел — 0,12—0,34 мин<sup>-1</sup> и асфальтенов — 0,05—0,19 мин<sup>-1</sup>, и наименьшие — у преасфальтенов — 0,03—0,12 мин<sup>-1</sup>.

## Выводы

1. Изучена динамика выхода и изменения состава газообразных и жидких продуктов терморастворения собственно сапропелита в тетралине в интервале температур 390—450 °С. В условиях высокоскоростного нагрева и охлаждения степень превращения ОМС в газообразные и жидкие продукты достигает 94 %.
2. В первые 5—10 мин терморастворение собственно сапропелита протекает с высокой скоростью и незначительным потреблением водорода от тетралина. Для перевода около 80 % ОМС в газы и жидкие продукты достаточно не более 0,3 % на ОМС водорода из внешних источников.
3. Основным продуктом высокотемпературного терморастворения собственно сапропелита являются масла, образование которых протекает преимущественно через стадию превращения ОМС в асфальтены и преасфальтены. Чем выше температура терморастворения, тем больше их образуется при малой продолжительности опытов и тем выше скорость деструкции с образованием газов и масел.

## SUMMARY

The liquefaction of coal is realized through the destruction of macromolecular structures via bridge or heteroatomic bonds with the production of small molecular fragments, containing unpaired electrons. The stabilization of forming radicals is effected by hydrogen atoms, supplied by molecular hydrogen and by hydrogen released from solvents or from the organic mass of coal itself. The involvement of the above hydrogen suppliers depends on conditions, under which the process proceeds. Thus, in early stages of the liquefaction process the need for hydrogen is ensured primarily by hydrogen-donor components of solvent, while molecular hydrogen is virtually not involved in the stabilization of radicals. Coal is, hence, not only the consumer of hydrogen in the liquefaction process but can also be a hydrogen-donor. This ability is attributable to the chemical nature and the degree of carbonization of coals. A hydrogen-donor capability is also characteristic of coals with a high content of hydrogen.

The dynamics of output and composition variation of gaseous and liquid products of thermodissolution of sapropelite proper in tetralyne in the temperature range of 390—450 °С were studied. The experiment was conducted in a micro-autoclave with high heating and cooling rates. The duration of isothermal exposure at the experimental temperature varied from 0 to 120 min. Tetralyne served as solvent.

Liquid products, after distilling off the solvent, were separated into oils, asphaltenes and preasphaltenes.



The gas of thermodissolution and composition of solvent were determined on chromatographs. The amount of hydrogen transferred from the solvent was calculated. IR- and  $^1\text{H}$  NMR-spectra of products were taken.

The results were used for calculating the structural-group composition of asphaltenes and preasphaltenes.

Under the conditions of high-rate heating and cooling, the maximum degree of OMS transformation into gaseous and liquid products amounts to 94 %.

According to the data obtained (Figure), by the time of termination of micro-autoclave heating at 390, 420 and 450 °C, the degree of transformation of the organic mass of sapropelite (OMS) reaches 11.28 and 56 % respectively, with the consumption of hydrogen from tetralyne being less than 0.4 % per OMS.

A distinctive feature of liquid products forming at the temperature of 390 °C is the predominant content of preasphaltenes and asphaltenes. The composition of gaseous products with an output from 1.0 to 4.5 % per OMS is mainly represented by carbon oxides (80–95 %). Liquefaction of OMS at 390 °C proceeds with a small consumption of hydrogen from tetralyne (no more than 0.3 % per OMS).

The character of OMS transformation at 420 and 450 °C is virtually identical. Differences are manifested only in the liquefaction rate at the initial stage of thermodissolution. A further increase in the duration of experiments does not lead to a substantial increase in the degree of transformation; in this case, however, there is a significant change in the group composition of liquid products towards an increase in content of oils.

Thermodissolution of sapropelite proper during the first 5–10 minutes proceeds at a high speed and with a low consumption of hydrogen from tetralyne. For converting about 80 % of OMS into gases and liquid products, 0.3 % of hydrogen per OMS from outside will be sufficient.

A change in the content of asphaltenes and oils in liquid products is accompanied by a change in their chemical and structural-group composition (Table). Thus, an increase in temperature and duration of experiments leads to a decrease in their heteroatoms content, the atomic ratio H/C and in the degree of substitution of aromatic fragments by aliphatic radicals, and to an increase in the degree of aromaticity.

The constant of thermodissolution rate of sapropelite was calculated, which in the range of 390–450 °C increased from 0.13 to 0.97  $\text{min}^{-1}$ . The activation energy of the process was 133.6 kJ/mol. The greatest values of the formation rate constant correspond to oils — 0.12–0.34  $\text{min}^{-1}$ , and asphaltenes — 0.05–0.19  $\text{min}^{-1}$ . The lowest values are related with preasphaltenes — 0.03–0.12  $\text{min}^{-1}$ .

The main product of high-temperature thermodissolution of sapropelite are oils, whose production largely evolves through the stage of OMS transformation into asphaltenes and preasphaltenes. A rise in thermodissolution temperature reduces their formation maximum toward a shorter duration of experiments and increases the destruction rate with the production of gases and oils.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Deno N. C., Greigger B. A., Jones D. A. et al. Structural changes occurring in coal liquefaction // Fuel. 1980. V. 59, No. 10. P. 701–703.
2. Utz B. R., Apell H. R., Bfaustein B. D. The roles of vehicle and gaseous hydrogen during short contact time coal liquefaction // Ibid. 1986. V. 65, No. 8. P. 1085–1089.
3. Шагов С. Н., Ларина Н. К., Миессерова О. К., Моговилова Л. В. Особенности строения жидких продуктов гидрогенизации бородинского угля в условиях скоростного и медленного нагрева // Химия тв. топлива. 1987. № 5. С. 75–81.
4. Jokopo T., Takahashi N., Sanada J. Hydrogen donor and hydrogen acceptor ability of coal and pitch // Energy and Fuels. 1987. V. 1, No. 4. P. 360–362.
5. Воль-Эпштейн А. Б., Шпильберг М. Б., Платонов В. В. Донорно-водородные свойства органической массы прибалтийского сланца и жидких продуктов его ожигения // Химия тв. топлива. 1986. № 4. С. 51–54.

6. Евстафьев С. Н., Денисова Т. И., Тугурина В. В. Химический состав асфальтенов термического растворения бурого угля // Химия тв. топлива. 1987. № 4. С. 37—42.
7. Tyler A. L., Kafesjian A. S. Kerogen decomposition kinetics of selected Green River and eastern U.S. oil shales from thermal solution experiments // Energy and Fuels. 1987. V. 1, No. 6. P. 520—525.

Представил И. Эпик

Иркутский политехнический институт

Поступила в редакцию  
18.07.89

Повторно 15.01.90

Irkutsk Polytechnical Institute

Presented by I. Opik  
Received 18.07.89