

¹Каирбеков Ж.К., ²Гюльмалиев А.М., ³Аубакиров Е.А., ³Смагулова Н.Т.,
³Ташмухамбетова Ж.Х., ¹Джелдыбаева И.М.

¹Научно-исследовательский институт Новых химических технологий и материалов, Алматы, Казахстан

²Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия

³Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

E-mail: nazym2011@inbox.ru

Структурно-химические показатели и свойства битумов

Проведены исследования физико-химических показателей для сравнительного анализа структуры и свойств битума «угольной нефти» гидрогенизации угля, асфальтена термического растворения угля и асфальтена нефти. Приведены результаты анализа элементного состава и структурных параметров битума из «угольной нефти» гидрогенизации угля, асфальтена термического растворения угля и асфальтена нефти. По содержанию элементов С, Н, N, О и S в составе асфальтенов был вычислен параметр ненасыщенности структуры (δ). Установлено, что с увеличением значения δ (с ростом «ароматизации» структуры) линейно растут значения рентгенограммных показателей асфальтенов L_a , L_c , d_{002} , d_γ и число колец. Построена структурная модель с учетом экспериментальных данных по элементному составу, степени ароматичности, числу общих колец. По результатам исследования построена среднестатистическая модель битума «угольной нефти».

Ключевые слова: асфальтен, уголь, битум, нефть, модель.

¹Kairbekov Zh.K., ²Gyulmaliev A.M., ³Aubakirov E.A., ³Smagulova N.T., ³Tashmukhambetova Zh.Kh.,
¹Dzheldybaeva I.M.

¹Scientific Research Institute for New Chemical Technologies and Materials, Almaty, Kazakhstan

²Institute of Petrochemical Synthesis. A.V. Topchieva RAS, Russia, Moscow

³Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan

Structural-chemical characteristics and properties of bitumen

Investigations of physico-chemical parameters for the comparative analysis of the structure and properties bitumen "coal oil" hydrogenation of coal, asphalt thermal dissolution of coal and asphalt oil. Results of the analysis elemental composition and structural parameters of bitumen from "coal oil" hydrogenation of coal, asphalt thermal dissolution of coal and asphalt oil. Results of the analysis of the elemental composition and structural parameters of bitumen from "coal oil" hydrogenation of coal, asphalt thermal dissolution of coal and asphalt oil. According to the content of elements C, H, N, O and S as part of asphaltenes was calculated parameter unsaturation structure (δ). It has been established that with increasing values of δ (with increasing "flavoring" structures) increase linearly values indicators radiographs of asphaltenes L_a , L_c , d_{002} , and the number of rings. Structural model based on experimental data on the elemental composition, the degree of aromaticity of the common rings. The study constructed a crude model of the bitumen "coal oil."

Keywords: asphalt, coal, bitumen, oil, model.

¹Қайырбеков Ж.К., ²Гюльмалиев А.М., ³Аубакиров Е.А., ³Смағұлова Н.Т.,
³Ташмұхамбетова Ж.Х., ¹Джелдыбаева И.М.

¹Жаңа химиялық технологиялар және материалдар ғылыми-зерттеу институты, Алматы, Қазақстан

²РГА А.В. Топчиев атындағы мұнайхимиялық синтез институты, Мәскеу, Ресей

³Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан

E-mail: nazym2011@inbox.ru

Битумдардың құрылымдық-химиялық көрсеткіштері және қасиеттері

Көмірді гидрогендеуден алынған «көмірлі мұнай» битумының, термиялық ерітілген көмір асфальтенінің және мұнай асфальтенінің қасиеттерін және құрылыстарын салыстырмалы анализдеу үшін олардың физика-химиялық көрсеткіштеріне зерттеулер жүргізілді. Көмірді гидрогендеуден алынған «көмірлі мұнай» битумының, термиялық ерітілген көмір асфальтенінің және мұнай асфальтенінің құрылымдық параметрлері және элементтік құрамдарының анализдері берілген. С, Н, N, О және S элементтерінің мөлшері бойынша құрылымның қанықпағандығын көрсететін параметр есептелінді. δ мәні артқан сайын (құрылысының ароматталуы артқан сайын) асфальтеннің рентгенограммалық көрсеткіштері L_a , L_c , d_{002} және сақина саны өсетіндігі анықталды. Элементтік құрамы, ароматталу дәрежесі және сақина саны бойынша құрылымдық модель тұрғызылды. Зерттеулер нәтижесі бойынша «көмірлі мұнай» битумының орташа статистикалық моделі тұрғызылды.

Түйін сөздер: асфальтен, көмір, битум, мұнай, модель.

Введение

В настоящее время важные значение приобретают научно-исследовательские работы, проводимые с целью синтеза этого ценного продукта из отходов переработки углеводородного сырья. При получении жидких продуктов путем каталитической гидрогенизации угля образуется остаток - «угольная нефть», состоящая из смеси высококипящих углеводородов. Получение из этого остатка битума и битумных композиций путем углехимического синтеза позволяет решить экономические и экологические проблемы регионов, где производится добыча угля.

Эксперимент и результаты

В таблице 1 приведены результаты анализа элементного состава и структурных параметров битума из «угольной нефти» гидрогенизации угля, асфальтена термического растворения угля и асфальтена нефти.

Для сравнительного анализа структурных особенностей асфальтенов по методике, предложенной в работе [2], приведены расчетные значения их структурно-химических показателей на среднюю молекулярную массу (табл. 2).

По содержанию элементов С, Н, N, О и S в составе асфальтенов был вычислен параметр ненасыщенности структуры (δ), который определяется из расчета на 100 г органической массы следующим образом [2,3]:

$$n_{am} = \frac{C}{12} + H + \frac{N}{14} + \frac{O}{16} + \frac{S}{32} \quad (1)$$

$$n_{cv} = \frac{C}{6} + \frac{H}{2} + \frac{3N}{28} + \frac{O}{16} + \frac{S}{32} \quad (2)$$

$$\delta = 2(n_{cv} - n_{am}) \quad (3)$$

где $n_{ат}$ – общее число грамм-атомов всех элементов; n_{cv} – число всех химических связей в среднестатистической молекуле с молекулярной массой $M=100$ а.е.м.

На рис. 1 представлены зависимости рентгенограммных показателей асфальтенов (табл. 4) от параметра ненасыщенности структуры δ .

Таблица 1 – Элементный состав и структурные параметры асфальтенов

Показатели	Асфальтен	Асфальтен термического растворения угля	Асфальтен обычной нефти
С	87,20	81,00	87,00
Н	7,38	5,80	8,10

S	1,10	1,10	1,10
N	1,55	2,80	1,90
O	2,77	9,30	1,90
Количество углерода в функциональных группах, %			
CH _{ар}	19,4	21,2	14,4
CH ₂	19,2	7,6	20,1
CH ₃	10,9	21,0	18,4
C=O	1,8	1,7	0,3
C _{кон, ар}	48,7	48,5	46,8
Средняя молекулярная масса M _r	900	970	1200
Индекс ароматичности f_a	0,69	0,71	0,61

Видно, что с увеличением значения δ (с ростом «ароматизации» структуры) линейно растут значения рентгенограммных показателей асфальтенов L_a , L_c , d_{002} , d_r и число колец, что и следовало ожидать [2].

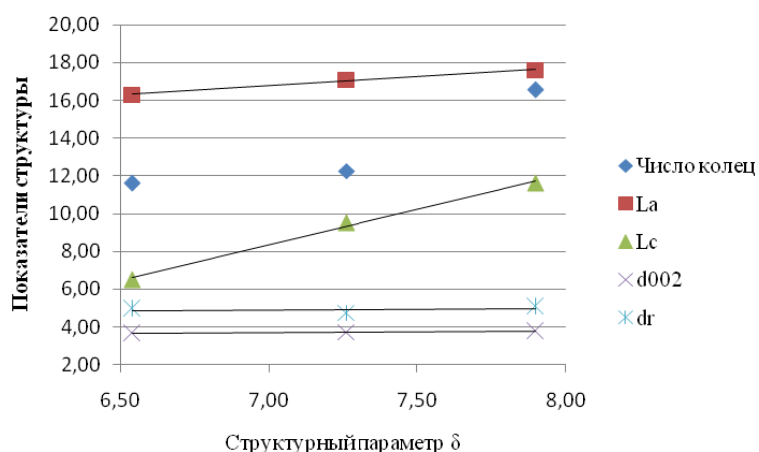


Рисунок 1 – Зависимость рентгенограммных показателей асфальтенов от структурного параметра δ

В таблице 3 и 4 приведены численные значения структурных параметров асфальтенов, рассчитанные по методике, разработанной в работе [2], соответственно, на молекулярную массу M и на единицу массы $M=1000$ г.

На рисунке 2 приведена среднестатистическая модель битума «угольной нефти», а на рисунке 3 та же модель с учетом Ван-дер-Ваальсовых радиусов атомов. Структурная модель построена с учетом экспериментальных данных по элементному составу, степени ароматичности, числу общих колец. Очевидно, что она не единственная, так как имеются еще некоторые степени свободы при построении (тип конденсации, изомеры и т.д.).

Таблица 2 – Значения структурно-химических параметров асфальтенов на молекулярную массу (M)

Структурные параметры	$M=900$ $f=0.69$	$M=970$ $f=0.71$	$M=1200$ $f=0.61$
C	65,4	65,47	87,00
Cal	20,27	18,99	33,93
Car	45,13	46,49	53,07
H	66,42	56,26	97,20
Hal	40,55	37,98	67,86
Har	25,87	18,28	29,34

N	0,96	1,94	1,63
O	1,56	5,64	1,42
S	0,32	0,33	0,41
Число атомов	134,67	129,65	187,67
Чис.колец	11,11	16,07	13,68
Число связей	167,34	167,96	226,88
Σ-связи	144,77	144,72	200,34
Π-связи	22,56	23,24	26,53
δ	7,26	7,90	6,54

Таблица 3 – Значения структурно-химических параметров асфальтенов на единицу массы (M=1000 г)

Структурные параметры	M=1000 f=0,69	M=1000 f=0,71	M=1000 f=0,61
C	72,67	67,5	72,5
Cal	22,53	19,57	28,27
Car	50,14	47,92	44,25
H	73,8	58,0	81,0
Hal	45,05	39,15	56,55
Har	28,75	18,85	24,45
N	1,11	2,0	1,4
O	1,73	5,81	1,2
S	0,34	0,34	0,34
Число атомов	149,65	173,2	156,4
Число колец	12,25	16,54	11,6
Число связей	185,97	173,16	189,1
Σ-связи	160,90	149,19	166,95
Π-связи	25,07	23,96	22,1
δ	7,26	7,9	6,54

Таблица 4 – Результаты рентгенограммного анализа асфальтенов

Параметры асфальтена	Диаметр углеродного слоя L_a , Å	Толщина пакетов L_c , Å	d_{002} , Å	d_γ , Å	Число слоев в пачке
Битум «угольной нефти» нефти гидрогенизации	17,1	9,5	3,73	4,75	4,5
Асфальтен термического растворения угля	17,6	11,6	3,77	5,07	4,0
Асфальтен нефти	16,3	17,7	3,65	4,96	5,6

На рисунке 2 приведена среднестатистическая модель битума «угольной нефти», а на рисунке 3 та же модель с учетом Ван-дер-Ваальсовых радиусов атомов. Структурная модель построена с учетом экспериментальных данных по элементному составу, степени ароматичности, числу общих колец. Очевидно, что она не единственная, так как имеются еще некоторые степени свободы при построении (тип конденсации, изомеры и т.д.).

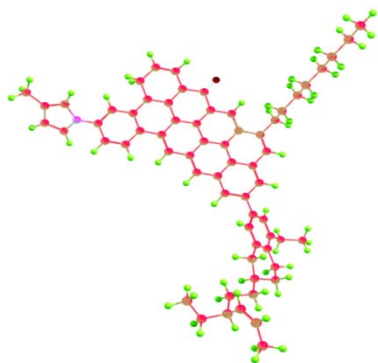


Рисунок 2 – Среднестатистическая структурная модель асфальтена гидрогенизации угля ($C_{65}H_{65}NO$, число ароматических и насыщенных циклов 12)

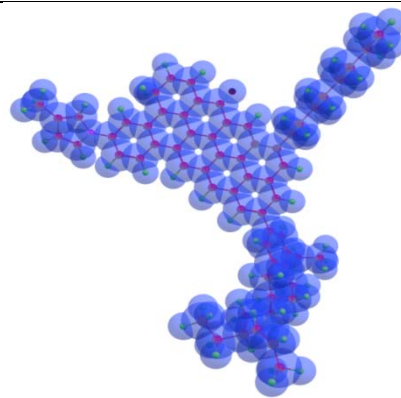


Рисунок 3 – Среднестатистическая структурная модель асфальтена гидрогенизации угля с учетом Ван-дер-Ваальсовых радиусов атомов

Их число можно ограничить с учетом спектров ЯМР ^{13}C и 1H . Тем не менее, построенная модель обогащает наше представление о структурных особенностях асфальтенов и создает научно обоснованные предпосылки для целенаправленного их применения.

Заключение

По содержанию элементов C, H, N, O и S в составе асфальтенов вычислили параметр ненасыщенности структуры δ . Построена структурная модель с учетом экспериментальных данных по элементному составу, степени ароматичности, числу общих колец. Рассчитаны структурные параметры асфальтенов соответственно на молекулярную массу M и на единицу массы $M=1000$ г.

Литература

- 1 Каирбеков Ж.К., Аубакиров Е.А., Смагулова Н.Т. Пути использования шлама "угольной нефти" // Вестник КазНУ. Серия химическая. – 2002. – №5. – 11-16 бб.
- 2 Гюльмалиев А.М., Головин Г.С., Гладун Т.Г. Теоретические основы химии угля. – М.: Изд-во МГГУ, 2003 – 556 с.
- 3 Гюльмалиев А.М., Головин Г.С., Гагарин С.Г. Классификация горючих ископаемых по структурно-химическим показателям и основные пути использования ископаемых углей. – М.: НТК "Трек", 2007. – 152 с.

References

- 1 Kairbekov ZhK, Aubakirov EA, Smagulova NT (2002) Chemical Bulletin of Kazakh National University 5:11-16. (In Kazakh)
- 2 Gyulmaliev AM, Golovin GS, Gladun TG (2003) Theoretical Foundations of coal chemistry [Teoreticheskie osnovy khimii uglya]. Publishing House of Moscow State Mining University, Moscow, Russia. (In Russian)
- 3 Gyulmaliev AM, Golovin GS, Gagarin SG (2007) Classification of fossil fuels on the structural and chemical characteristics and the basic ways of using fossil coal [Klassifikatsiya garyuchikh iskopaemikh po strukturno-khimicheskim pokazatelyam i osnovnye puti ispolzovaniya iskopaemykh uglei]. TC "Track", Moscow, Russia. (In Russian)