УДК 544.463: 542.92: 542.943.5

СТРУКТУРА СМОЛ И АСФАЛЬТЕНОВ ЖИДКИХ ПРОДУКТОВ ТЕРМОЛИЗА ОЗОНИРОВАННОГО ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА РАЗНОГО ТИПА

[1,2]Савельев В.В., [2]Саидбеков И.Ч., [1]Сурков В.Г., [1,3]Головко А.К., [4]Мракин А.Н.

[1]ФБУН «Институт химии нефти» СО РАН, Томск;
[2]ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский государственный университет», Томск;
[3]Томский филиал ФГБУН «Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука» СО РАН, Томск;
[4]ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.», Саратов, e-mail: sav_vad@sibmail.com

В работе представлены результаты исследования состава и строения смолисто-асфальтеновых веществ полученных после термолиза озонированных образцов керогена I, II и III типа. Установлено, что на структурно-групповые характеристики смол и асфальтенов влияет как природа органического вещества, так и условия термолиза образцов керогена. После предварительного озонирования и последующего термолиза керогена образуются смолы и асфальтены имеющие в своем строении высокоароматическое ядро, обрамленное короткими алкильными заместителями.

Ключевые слова: кероген, смолы, асфальтены, термолиз, жидкие продукты

THE STRUCTURE OF RESINS AND ASPHALTENES LIQUID PRODUCTS THERMOLYSIS OZONIZED ORGANIC MATTER OF DIFFERENT TYPE

[1,2]Savelyev V.V., [2]Saidbekov I.C., [1]Surkov V.G., [1,3]Golovko A.K., [4]Mrakin A.N.

[1]Institute of Petroleum Chemistry SB RAS, Tomsk;
[2]Tomsk Division of Trofimuk Institute of Petroleum-Gas Geology and Geophysics of the SB RAS, Tomsk;
[3]Tomsk State University, Tomsk;
[4]Yuri Gagarin State Technical University of Saratov, Saratov, e-mail: sav_vad@sibmail.com

The results of the study the composition and structure of asphaltenes and resins obtained after thermolysis of kerogen ozonated samples I, II and type III. It was found that the structural-group characteristics of the components influenced with type of of organic matter and the conditions of the thermolysis of kerogen.

Keywords: kerogen, resins, asphaltenes, thermolysis, liquid products

Увеличение доли тяжелых нефтей в нефтехимических процессах заставляет изменять существующие технологические схемы с целью увеличения глубины нефтепереработки, а также облагораживания полученных фракций и увеличения нефтяного ассортимента. Особенностью переработки тяжелого нефтяного сырья, является высокое содержание в них высокомолекулярных гетероатомных соединений – смол и асфальтенов [1]. Также из смолисто-асфальтеновых веществ преимущественно состоят продукты ожижения каменных и бурых углей, горючих сланцев и т.д. [2, 3]. Эти соединения имеют высокую молекулярную массу, склонны к конденсации и образованию кокса при переработке, дезактивируют катализаторы. Поэтому исследования направленные на изучение состава и структуры смол и асфальтенов образующихся при термических процессах с целью получения оптимальных и эффективных условий переработки тяжелого углеводородного сырья являются до сих пор актуальными.

Цель работы – выявление закономерности образования макромолекулярных компонентов из нерастворимого органического вещества (керогена) разного типа в термоокислительных процессах

В качестве объектов исследования выбраны образцы керогена I, II и III типа по Тиссо [4]. Кероген I и II типа получены из монгольских горючих сланцев (ГС) месторождений Хуут Булаг (ХБ) и Шинэхудаг (ШХ). В табл. 1 приведены данные по содержанию керогена в исходных образцах твердых каустобиолитов, а также элементный состав выделенных образцов нерастворимого органического вещества (НОВ).

Более подробная характеристика данных образцов представлена в работе [5, 6]. Содержание керогена в исследуемых образцах горючих сланцев и каменном угле колеблется от 24 до 98 % масс. В исследованных образцах керогена наблюдается повышенное содержание кислорода (до 16 % масс.), что, возможно, связано с условиями их залегания. Содержания серы больше всего

наблюдается в керогене I и II типа, которое составляет 1,3 и 1,5% масс., в керогене III типа не превышает 0,2% масс. Азот в представленных образцах содержится в количествах 1,6 – 3,0% мас. Высокое содержание водорода наблюдается в керогене I типа (до 13% масс.), а его содержание в керогенах II и III типа не превышает 8% масс.

Озонирование керогена проводили «сухим» способом. Через слой сухого образца пропускали озоно-кислородную смесь до момента поглощения керогеном озона концентрацией из расчета 3 г озона на 1 кг керогена. Контроль за количеством поглощенного озона осуществлялся на газовом анализаторе «Циклон 5.1».

Термолиз озонированных образцов керогена проводили в стационарном режиме в среде бензола и этанола (96%). Температура термолиза керогена составляла 370 градусов Цельсия при продолжительности 1 час. Жидкую фазу отделяли от твердого остатка фильтрованием; последний тщательно промывали хлороформом, сушили и также взвешивали. Суммарную степень конверсии керогена определяли как разность между количествами первоначально загруженного образца керогена и полученного твердого остатка.

Вещественный состав жидких продуктов определяли по методике, описанной в работе [7]. Асфальтены выделяли холодным способом Маркуссона экстракцией 40-кратным избытком н-гексана. Масла (углеводороды) и смолистые вещества последовательно экстрагировали гексаном и смесью этанол-бензол (1:1) в аппарате Сокслета на силикагеле соответственно.

Спектры ЯМР ^{1}H асфальтенов получали с использованием ЯМР-Фурье спектрометра «AVANCE AV 300» фирмы Bruker при 300 МГц в растворах $CDCl_3$. Химические сдвиги приведены относительно тетраметилсилана при комнатной температуре.

ИК-спектры смолистых компонентов регистрировали на спектрометре Nikolet 5700 FT-IR с Фурье преобразователем в области 400-4000 см-1. ИК-спектры снимались в виде пленки на подложке KBr (методом сушки в вакууме из хлороформенного раствора). Определение оптической плотности полос проводилось автоматически спектрометром путем сканирования полос поглощения в заданном диапазоне.

В табл. 2 приведены результаты исследования асфальтенов жидких продуктов керогена разного типа методом ПМР-спектроскопии. Распределение протонов (H_{ar}) соответствует положению сигналов ароматических протонов. Доля ароматических протонов (H_α) соответствует сигналам протонов CH-, CH_2-, CH_3-групп, находящихся в α-положении к ароматическому ядру.

Доля протонов (H_β) соответствует сигналам метиленовых и метиновых протонов в алкильных цепях и нафтеновых циклах, и метильных протонов в β-положении к ароматическому ядру, а H_γ – сигналам протонов, более удаленных от ароматических колец метильных групп. Площади областей пропорциональны количеству протонов, дающих эти сигналы, и определялись по значениям интегральной кривой спектра [8].

При сравнении распределения протонов в асфальтеновых структурах полученных в разных условиях, следует отметить, что на распределение атомов водорода прежде всего оказывает влияние химический состав и структурно-групповые особенности нерастворимого органического вещества. Более 70% протонов сосредоточено в положениях H_α и H_β в асфальтенах жидких продуктов керогена I и III типа после термолиза в среде бензола, а в асфальтенах керогена II типа – в H_β и H_γ. Однако картина распределения протонов в асфальтеновых молекулах не изменяется после термолиза предварительно озонированных образцов керогена. Практически такая же картина наблюдается и в случае образования асфальтенов при термолизе керогена в среде этанола. Только, если в случае асфальтенов из керогена I типа распределение протонов не изменяется по сравнению с термолизом в среде бензола, то в керогене II и III типа равное содержание протонов находится в ароматических системах и β-положении по отношению к ароматическому ядру и гетероатомам. Образование асфальтенов при термолизе керогена ШХ приводит к распределению протонов преимущественно в γ-положении, что свидетельствует о высокой степени разветвленности углеродного скелета алифатических цепей – алкильных заместителей в ароматических системах.

Таблица 1

Элементный состав керогена разного типа

Образец	Выход керогена, % мас.	Содержание, % мас.					H/C	O/C
		C	H	N	O	S		
ХБ	14,3	73,5	13,4	1,8	10,0	1,3	2,19	0,14
ШХ	17,4	72,8	8,6	1,6	15,5	1,5	1,42	0,15
ВТР	92,7	75,7	5,5	3,0	15,6	0,2	0,87	0,12

Таблица 2

Распределение протонов в асфальтенах жидких продуктах керогена

Образец	Доля протонов, % отн.			
	H_{ar}	H_{α}	H_{β}	H_{γ}
370 °С, бензол				
ХБ	10,23	27,10	51,00	11,67
ШХ	11,04	1,46	28,18	59,32
ВТР	19,73	32,74	39,41	8,12
ХБ+O_3	7,52	34,90	37,10	20,48
ШХ+O_3	7,12	7,85	21,30	63,73
ВТР+O_3	9,70	38,90	27,61	23,79
370 °С, этанол				
ХБ	17,81	29,21	39,41	13,57
ШХ	29,53	19,68	29,99	20,80
ВТР	26,94	38,90	21,45	12,71
ХБ+O_3	12,36	39,78	24,63	23,23
ШХ+O_3	20,97	11,55	32,40	35,08
ВТР+O_3	30,41	21,74	17,89	29,96

Анализ полученных ИК-спектров смолистых компонентов, выделенных из жидких продуктов термической деструкции керогена, показал, что наиболее интенсивные полосы поглощения отмечены для следующих структурных элементов: метиленовые группы в насыщенных кольцах (2926, 2957 см$^{-1}$); ароматические структуры (1600 см$^{-1}$); валентные колебания кислородсодержащих структур (1710 см$^{-1}$); деформационные колебания CH_2-групп (1450-1460 см$^{-1}$); деформационные колебания CH_3-групп (1375-1380 см$^{-1}$); деформационные колебания нафтеновых структур (975 см$^{-1}$); содержание полизамещенных ароматических структур (818 см$^{-1}$); метиленовые группы в алкильной цепи (720-725 см$^{-1}$) [9].

По интенсивностям полос поглощения рассчитаны спектральные коэффициенты A_1, A_4, A_6, O, $П_2$, P, H_1, H_2 при термолизе керогена разного типа, а их значения представлены в табл. 3.

При этом A_1 = 1610/725 – коэффициент ароматизированности, характеризует условное соотношение ароматических и парафиновых структур; A_4 = 818/1610 – условное отношение содержания полизамещенных ароматических структур к общему содержанию ароматики; A_6 = 1610/1465 – условное содержание ароматических структур (нормированная оптическая плотность); H_1=975/725 – условное соотношения нафтеновых и парафиновых структур; H_2 = 975/1465 – условное содержание нафтеновых структур (нормированная оптическая плотность); O = 1710/1465 – условное содержание C=O (нормированная оптическая плотность); $П_2$ = 735/1465 – условное содержание парафиновых структур (нормированная оптическая плотность); P = 1380/1465 – коэффициент разветвленности, условное содержание CH_3-групп (нормированная оптическая плотность). Приведенные спектральные коэффициенты условно характеризуют соотношение основных структурных групп.

Из табл. 3 видно, молекулы смолистых веществ характеризуются достаточно высокой степенью ароматичности (A_1), особенно при термолизе как исходных, так и озонированных образцов керогена в среде бензола. При проведении термической деструкции керогена в среде этанола степень ароматичности смол резко снижается, что можно объяснить интенсивным протеканием вторичных термических реакций преобразования органического вещества. Следует также отметить, что в ряду смол керогена I, II и III типа закономерно увеличивается содержание ароматических структур (A_6). Ожидаемым результатом для смолистых компонентов, полученных при термолизе озонированных образцов керогена, является и увеличение интенсивности полосы поглощения при 1710 см$^{-1}$, соответствующей колебаниям карбоксильной группы для органических кислот как ароматического, так алифатического строения. Из табл. 3 видно, что наибольшие значения коэффициента разветвленности (P) наблюдаются для смол в среде бензола, при увеличении температуры термолиза или при смене растворителя на этанол содержание метильных групп снижается. Предварительное озонирование образцов керогена с последующим термолизом несколько увеличивает интенсивности полос поглощения связей C-H метильных групп при ≈ 1380 см$^{-1}$, указывая, что CH_3-группы – одни из основных видов заместителей в молекулах смол [10].

Нафтеновые структуры присутствуют во всех образцах, что отражается коэффициентом H_2. Влияние предварительного озонирования на изменение интенсивности полосы поглощения 975 см$^{-1}$ в смолистых веществах полученных жидких продуктов отмечено как незначительное. Высокое содержание парафиновых структур ($П_2$) в молекулах смол отмечается во всех типах керогена, особенно после предварительного озонирования, что возможно является следствием присоединения озона к ароматическим циклам и/или гетероатомам в »мостиковых» структурах с последующим разрывом ароматического кольца и удалением из системы гетероатомов в виде низкомолекулярных кислородных соединений.

Таблица 3

Спектральные коэффициенты смол жидких продуктов, полученных при крекинге керогена

Образец	Спектральные коэффициенты							
	A_1	A_4	A_6	H_1	H_2	O	$П_2$	P
370 °C, бензол								
ХБ	2,28	0,28	0,41	0,94	0,17	1,17	0,18	0,64
ШХ	3,15	0,32	0,41	1,54	0,20	1,21	0,13	0,68
ВТР	3,00	0,41	0,60	0,60	0,12	0,38	0,20	0,51
ХБ+O_3	2,53	0,22	0,48	0,79	0,15	1,32	0,19	0,71
ШХ+O_3	3,06	0,42	0,52	1,06	0,18	1,54	0,17	0,84
ВТР+O_3	5,00	0,57	0,75	0,80	0,12	0,98	0,15	0,68
370 °C, этанол								
ХБ	0,92	0,22	0,24	0,62	0,16	0,23	0,26	0,52
ШХ	0,80	0,43	0,33	0,66	0,27	0,29	0,41	0,49
ВТР	0,71	0,35	0,25	0,54	0,19	0,36	0,35	0,41
ХБ+O_3	1,17	0,27	0,28	1,21	0,29	0,33	0,24	0,33
ШХ+O_3	1,03	0,54	0,39	0,89	0,34	0,35	0,38	0,54
ВТР+O_3	1,06	0,69	0,54	0,80	0,41	0,39	0,51	0,67

Показано, что предварительное озонирование нерастворимого органического вещества с последующей термической деструкцией значительно влияет на выход и состав смолисто-асфальтеновых веществ. Электрофильные реакции озона с конденсированными полициклоароматическими углеводородами и гетероорганическими соединениями приводят к образованию термически нестабильных соединений – инициаторов радикально-цепных реакций термодеструкции органического вещества. Вследствие чего при термолизе озонированных образцов керогена образуется асфальтены и смолы с высокой степенью ароматичности и наличием короткоцепочечных алкилзаместителей. Особенно это характерно для керогена III типа, по-видимому, за счет преобладания в своем строении сопряженных между собой полиароматических структур и относительно малого количества алкильных заместителей пространственно затрудняющих протекания реакций озонирования. Практическое значение результатов работы заключается в том, что полученные данные могут быть использованы для обоснования способов активации процессов термической переработки органического вещества твердых каустобиолитов и процессов облагораживания нефтехимического сырья с использованием озона.

Список литературы

1. Стрижакова Ю.А. Современные направления пиролиза горючих сланцев / Ю.А. Стрижакова, Т.В. Усова // Химия твердого топлива. – 2009. – № 4. С. 8–13.

2. Русьянова Н.Д. Углехимия. – М.: Наука, 2003. – 316 с.

3. Патраков Ю.Ф. Влияние озонирования на процесс термического растворения в тетралине витринитов углей Кузбасса / Ю.Ф. Патраков, С.А. Семенова, Н.И. Федорова // Химия твердого топлива. – 2005. – № 2. – С. 32.

4. Тиссо Б. Образование и распространение нефти / Б. Тиссо, Д. Вельте. – М.: Мир, 1981. – 501 с.

5. Савельев В.В. Образование и состав жидких продуктов после механодеструкции и термолиза горючих сланцев / В.В. Савельев, В.Г. Сурков А.К. Головко // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2014. – № 12. Ч. 2. – С. 180–185.

6. Савельев В.В. Горючие сланцы Монголии / В.В. Савельев, Г.С. Певнева, Ж.. Намхайноров, А.К. Головко // Химия твердого топлива. – 2011. – № 6. – С. 33–39.

7. Современные методы исследования нефтей / Под ред. Богомолова А.И., Темянко М.Б., Хотынцевой Л.И. – Л.: Недра, 1984. – 432 с.

8. Огородников В.Д. ЯМР-спектроскопия как метод исследования химического состава нефтей. Инструментальные методы исследования нефти / под ред. Г.В. Иванова. – Новосибирск: Наука, 1987. – С. 49–67.

9. Калугина Н.П. Инфракрасная спектрометрия при геохимических исследованиях нефтей и конденсатов (на примере месторождений Туркменистана) / Под ред. д-ра геол.-минер. наук Глебовской Е.Л. – А.: Ылым, 1986. – 156 с.

10. Егорьков А.Н. Исследование продуктов ступенчатого озонирования керогена горючих сланцев / А.Н. Егорьков, И.Л. Мостецкий, В.И. Яковлев, В.А. Проскуряков // Химия твердого топлива. – 1977. – № 2. – С. 57–64.