

Таким образом, добавление депрессорных присадок к образцам прямогонного дизельного топлива положительно повлияло на их низкотемпературные свойства, и обеспечило возможность использования образца №2 в зимних условиях.

Литература

1. ГОСТ 5066-91 «Топлива моторные. Методы определения температуры помутнения, начала кристаллизации и кристаллизации» [Электронный ресурс] <http://docs.cntd.ru/document/1200007918>.
2. ГОСТ 22254-92 «Топливо дизельное. Метод определения предельной температуры фильтруемости на холодном фильтре» [Электронный ресурс] <http://docs.cntd.ru/document/1200007956>.
3. ГОСТ 305-2013 «Топливо дизельное. Технические условия» [Электронный ресурс] <http://docs.cntd.ru/document/1200005428>.

СОСТАВ СОЕДИНЕНИЙ, СВЯЗАННЫХ ЧЕРЕЗ СУЛЬФИДНЫЕ МОСТИКИ В МОЛЕКУЛАХ СМОЛ И АСФАЛЬТЕНОВ БИТУМОИДА ДМИТРИЕВСКОГО ГОРЮЧЕГО СЛАНЦА

А.В. Петров¹, Е.Ю. Коваленко¹, А.А. Гринько²

Научный руководитель - старший научный сотрудник Е.Ю. Коваленко¹

¹Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, г. Томск, Россия

²Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

Интенсивное потребление нефти и природного газа, при ограниченности их легкодоступных ресурсов, обуславливает расширение масштабов использования альтернативных источников сырья для топливно-энергетической и химической промышленности, в частности горючих сланцев (ГС). Среди известных видов твердого топлива ГС занимают особое место, поскольку представляют собой сложный органо-минеральный комплекс [4], содержащий условно от 20 до 50 % органического вещества (ОВ) преимущественно сапропелевой природы. По запасам ГС Россия занимает одно из первых мест в мире и имеет опыт в области технологии их переработки и применения. Несмотря на значительные для переработки потенциальные запасы и благоприятные условия добычи, месторождения ГС в настоящее время не разрабатываются и не находят промышленного использования. Одним из сдерживающих факторов является недостаток информации о составе растворимого ОВ и керогена. В литературе последних лет основное внимание уделяется химическим и геохимическим характеристикам резервуаров исходных пород с акцентом на молекулярные характеристики низкомолекулярных составляющих – масел [3,6]. В своем сообщении мы уделили внимание составу структурных фрагментов, связанных через сульфидные мостики в молекулах высокомолекулярных компонентов - асфальтенов и смол, которые составляют основную массу ОВ. Известно, что алифатические связи C-S могут выступать в качестве мостиков, сшивающих отдельные фрагменты молекул асфальтенов и смол между собой или с поликонденсированным ядром их молекул [2].

Образцы асфальтенов и смол выделяли из растворимого органического вещества ГС Дмитриевского месторождения (Кузбасс) по стандартной методике, включающей стадии деасфальтенизации избытком петролейного эфира с получением асфальтенов (31,9 %) и последующее хроматографическое разделение мальтенов на силикагеле АСК на масла (28,5 %) и смолы (39,6 %).

Для разрушения сульфидных мостиков к исходному образцу асфальтенов или смол (~0.01 г) добавляли хлорид никеля (1 г), 100 мл раствора, содержащего тетрагидрофуран и метанол в объемном отношении 1 : 1, и перемешивали смесь на водяной бане в течение 30 минут. В случае неполного растворения исходного образца дополнительно добавляли по каплям тетрагидрофуран. Затем небольшими порциями в течение 16 ч добавляли NaBH₄ (трехкратный избыток от массы навески анализируемого образца). Полученную реакционную смесь разделяли центрифугированием. Органический слой отделяли. Остаток экстрагировали смесью хлороформ: н-гексан (1 : 3) до исчезновения окраски растворителя. Экстракт и органический слой объединяли, отмывали насыщенным водным раствором хлорида натрия, сушили над безводным сульфатом натрия, растворитель отгоняли. Полученный жидкий продукт деструкции сульфидных связей хроматографически разделяли на силикагеле (100/160) на фракции относительно неполярных и полярных соединений, используя для десорбции соответственно смеси н-гексана и бензола (7 : 3) и этанола и хлороформа (1 : 1) [5]. Основную массу продуктов деструкции в обоих случаях составляют полярные компоненты, при этом выход полярных соединений в продуктах деструкции молекул смол несколько выше (68 %), чем в продуктах деструкции молекул асфальтенов (62 %).

Анализ неполярных фракций методом хромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС) с использованием DFS прибора «Thermo Scientific» [2] показал, что в молекулах асфальтенов и смол битумоида через сульфидные мостики связаны насыщенные и ароматические УВ и гетероорганические соединения (ГОС).

Среди насыщенных УВ идентифицированы алканы (m/z 57), представленные гомологическими рядами n-алканов от C₁₅ до C₃₄ и от C₁₄ до C₃₄, с максимумом в молекулярно-массовом распределении на C₂₅ и C₂₄ соответственно для асфальтенов (1) и смол (2), пристаном и фитаном (рис. 1).

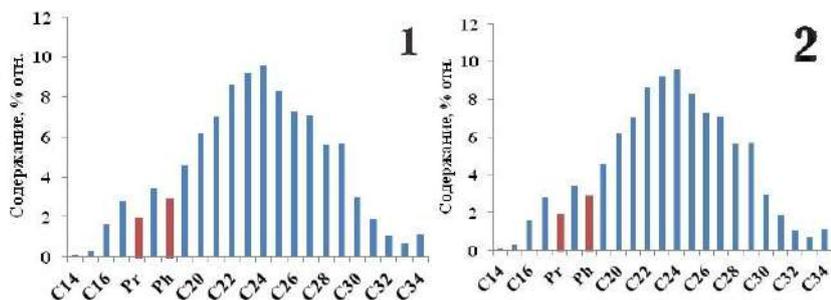
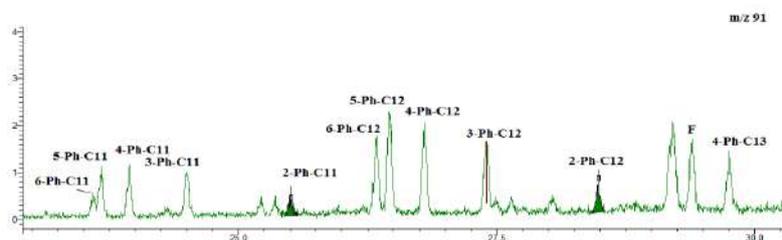


Рис. 1 Молекулярно-массовое распределение *n*-алканов

«Серосвязанные» ароматические углеводороды (АУ) в молекулах асфальтенов и смол представлены моно- и поликонденсированными структурами. Среди моноаренов идентифицированы фенилалканы состава C₁₇, C₁₈, C₁₉ с максимальным содержанием в обоих случаях гомологов C₁₈. На рисунке 2 в качестве примера приведена масс-фрагментограмма неполярной фракции продуктов разрушения сульфидных связей в молекулах смол ОБ дмитриевского ГС.



C₁₁–C₁₃ – число атомов углерода в алкильной цепи, Ph-фенильный заместитель

Рис. 2 Масс-фрагментограмма неполярной фракции продуктов разрушения сульфидных связей в молекулах смол ОБ дмитриевского ГС по иону с *m/z* 91

В составе полициклических АУ продуктов деструкции C-S связей в молекулах асфальтенов и смол установлены три- и тетрациклические структуры, среди которых присутствуют незамещенные фенантрен (*m/z* 178), флуорантен, пирен (*m/z* 202) и их алкилгомологи: (C₁–C₃), (C₁), (C₁), соответственно.

Среди «серосвязанных» АУ в молекулах асфальтенов дополнительно установлено присутствие ретена (*m/z* 234), трифенилена, хризена, бензо[а]антрацена, нафтацена, бензо[с]фенантрена (*m/z* 228), перилена, бензо[а]пирени (*m/z* 252) и их C₁-гомологов. Особенностью молекул асфальтенов ОБ дмитриевского ГС является также наличие в их структуре «серосвязанных» фенил- и нафтенозамещенных АУ. Фенилпроизводные АУ представлены диметилфенилнафталинами (*m/z* 232), нафтеноароматические УВ – бензо[а]-, бензо[б]-, бензо[с]флуоренами (*m/z* 216) и дигидробензо[а]антраценом, дигидронафтаценом, дигидрохризеном (*m/z* 230).

В составе ГОС в продуктах десульфуризации молекул асфальтенов (1) и смол (2) идентифицированы алифатические кислоты в форме метиловых эфиров (*m/z* 74) состава C₁₄–C₂₅, с максимальным содержанием гомологов C₁₇ и C₁₉ (рис. 3). Следует отметить, что в высокомолекулярной области идентифицированы метиловые эфиры карбоновых кислот только с нечетным числом атомов углерода в молекуле. Аналогичное распределение «серосвязанных» алифатических кислот в форме метиловых эфиров установлено для молекул смол нефти Крапивинского месторождения [2].

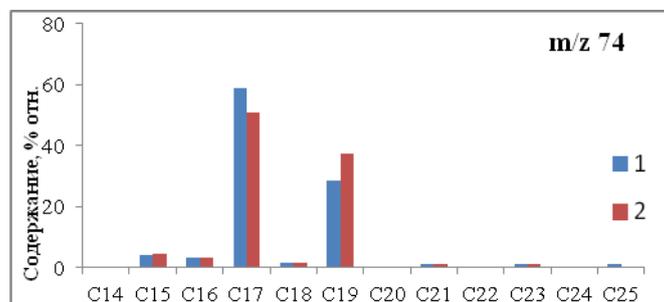


Рис. 3 Молекулярно-массовое распределение алифатических кислот в форме метиловых эфиров

Среди «серосвязанных» ГОС в молекулах асфальтенов дополнительно установлено присутствие ароматических кислородсодержащих структур, представленных бензо[б]нафто[1,2-d]-, бензо[б]нафто[2,3-d]-, бензо[б]нафто[2,1-d]фуранами (*m/z* 218) и их метилпроизводными и фенилдибензофураном (*m/z* 244). Эти

представители ароматических кислородсодержащих соединений были идентифицированы ранее в составе масляных компонентов ОБ дмитриевского ГС [1].

Таким образом, впервые показано, что через сульфидные мостики в молекулах асфальтенов и смол растворимого ОБ дмитриевского ГС связаны насыщенные и ароматические УВ и ГОС. Показано, что набор «серосвязанных» соединений в молекулах асфальтенов шире, чем набор «серосвязанных» соединений в молекулах смол. Полученные результаты расширяют представления о составе ОБ и имеют значение при выборе направлений комплексной переработки ГС.

Литература

1. Коваленко Е.Ю., Король И.С., Сагаченко Т.А., Мин Р.С. Состав растворимого органического вещества горючего сланца Дмитриевского месторождения Кузбасса // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – Томск, 2017. – Т. 328. – № 12. – С. 94–104.
2. Чешкова Т.В., Герасимова Н.Н., Сагаченко Т.А., Мин Р.С. Химический состав нефти Крапивинского месторождения (сообщение 4) // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – Томск, 2017. – Т. 328 – № 8. – С. 6–15.
3. Curiale J.A., Curtis J.B. Organic geochemical applications to the exploration for source-rock reservoirs – A review // Journal of Unconventional Oil and Gas Resources. – 2016. – V. 13. – P. 1–31.
4. Demirbas A. Conversion of oil shale to liquid hydrocarbons // Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects. – 2016. – V. 38. – № 18. – P. 2698–2703.
5. Peng P., Morales Izquierdo A., Hogg A., Strausz O.P. Molecular structure of Athabasca asphaltene: sulfide, ether, and ester linkages // Energy and Fuels. - 1997. - V. 11. - P. 1171 - 1187.
6. Wood D.A., Hazra B. Characterization of organic-rich shales for petroleum exploration & exploitation: A review-Part 2: Geochemistry, thermal maturity, isotopes and biomarkers // Journal of Earth Science – 2017. – V. 28. – № 5. – P. 758-778.

РАЗРАБОТКА УСТАНОВКИ КОМПЛЕКСНОЙ ОЧИСТКИ ОТРАБОТАННОГО ТРИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ ВАНКОРСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Б.В. Пушнов

Научный руководитель - доцент И.М. Долганов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

Сырой углеводородный газ содержит конденсат, воду с растворенными в ней солями, вызывающие коррозию, образование гидратов и конденсатных пробок, препятствующих нормальной транспортировке газа. В связи с этим важнейшим процессом обеспечения безгидратного и безконденсатного режима транспортирования газа является его осушка абсорбционным способом.

Основной проблемой эксплуатации установок абсорбционной осушки газа является загрязнение абсорбента солями, высококипящими тяжелыми углеводородами, продуктами коррозии и термического разложения гликоля, компрессорным маслом [1]. Применение загрязненного гликоля снижает качество осушки газа, увеличивает потери гликоля из-за вспенивания, скорость коррозии трубопроводов и оборудования, что приводит к увеличению эксплуатационных затрат [2].

По своему происхождению компоненты, загрязняющие триэтиленгликоль, можно разделить на примеси, попадающие в установку осушки вместе с газом (частицы глины и песка, соли, тяжелые углеводороды, компрессорное масло) и образующие шлак черного цвета, и продукты разложения и окисления триэтиленгликоля, возникающие в процессе эксплуатации [1]. Отсюда следует, что примеси можно предупреждать путем использования сепараторов с высокой степенью разделения фаз, а также фильтров тонкой очистки насыщенного гликоля [5]. Однако, как показывает производственный опыт, их применение недостаточно для предотвращения загрязнения гликоля.

В процессе регенерации гликоли подвергаются воздействию высоких температур. При достижении определенной температуры, меньшей температуры кипения чистых растворов, гликоли вследствие термической нестабильности начинают разлагаться [3]. В связи с этим из гликоля не могут быть полностью выделены высококипящие тяжелые углеводороды в процессе регенерации. Их накопление в гликоле приводит к образованию эмульсии, осаждаемой в виде пленки на поверхности жаровых труб испарителя блока регенерации. Под действием высоких температур происходит разложение пленки. Образующиеся при этом кислоты вызывают коррозию оборудования, а продукты коррозии, накапливаясь в гликоле, усугубляют вышеописанные процессы [3].

Шлам, образующийся из продуктов разложения гликоля и тяжелых углеводородов, может забивать теплообменники, внутренние устройства абсорберов и фильтров. Забивание контактных элементов абсорберов приводит не только к их износу, но и к ухудшению массообмена между газом и гликолем, уменьшению перепада давления на установке, снижению общей эффективности процесса осушки. Кроме того, уменьшение проходного сечения внутренних устройств абсорбера из-за их забивания приводит к увеличению скорости газового потока, что, в свою очередь, способствует вспениванию гликоля и его потерям из технологической системы.

Накопление солей существенно снижает коррозионную стойкость технологического оборудования. Соли откладываются на жаровых трубах испарителей установок регенерации гликоля, в рекуперативных теплообменниках, на фильтрах [4].

Изменения в триэтиленгликоле отчетливо проявляются уже через непродолжительный период эксплуатации. Вначале бесцветный, гликоль приобретает коричневую окраску, а спустя примерно 1000 часов становится темно-черным. Черный шлам начинает образовываться через 200–300 часов. После этого гликоль все