УДК 665.451.3:665.642:(543.544+543.541)

ФЛЭШ ПИРОЛИЗ ПРИРОДНОГО АСФАЛЬТИТА, ЕГО СМОЛИСТО-АСФАЛЬТЕНОВЫХ И МАСЛЯНЫХ КОМПОНЕНТОВ

В.Р. Антипенко, В.Н. Меленевский*

Институт химии нефти СО РАН, г. Томск E-mail: avr@ipc.tsc.ru *Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН, г. Новосибирск E-mail: vmelenevsky@yandex.ru

Асфальтит Ивановского месторождения Оренбургской области и продукты его экстракционно-хроматографического разделения (асфальтены, бензольные и спирто-бензольные смолы, масла) охарактеризованы с использованием сочетания флэш пиролиза при температурах 400 и 650 °C с хромато-масс-спектрометрическим анализом полученных продуктов. Установлено, что состав летучих продуктов при 400 °C определяется, главным образом, процессом испарения, однако даже при этой температуре наблюдаются признаки термодеструкции. Состав продуктов флэш пиролиза при 650 °C существенно отличается от продуктов, полученных при 400 °C. Практически для всех типов соединений увеличивается доля низкомолекулярных гомологов. Для всех исходных образцов продукты термодеструкции при 650 °C характеризуются одинаковым набором соединений, включающем гомологи алканов, алкенов, алкадиенов, моно- и полициклических циклоалканов, моно-, би- и трициклических ароматических углеводородов, бензо- и дибензотиофенов. Это подтверждает наличие большинства перечисленных структурных фрагментов в «ссвязанном» виде в составе смолисто-асфальтеновых компонентов природного асфальтита.

Ключевые слова:

Природный асфальтит, асфальтены, смолы, масла, флэш пиролиз, состав летучих продуктов. *Key words:*

Native asphaltite, asphaltenes, resins, oils, flash pyrolysis, volatile product composition.

Введение

Флэш пиролиз в сочетании с хромато-массспектрометрией (XMC) используется в химии и геохимии нефти для изучения строения керогенов и асфальтенов [1, 2]. Состав летучих продуктов термодеструкции упомянутых выше компонентов органического вещества осадочных пород, анализируемый методом XMC в режиме «on-line», позволяет получить информацию о строении и количественном соотношении входящих в их состав структурных фрагментов, в том числе биомаркеров. Такая информация может также использоваться для прогнозирования состава дистиллятных фракций продуктов термического крекинга тяжелых нефтяных систем – мазутов, гудронов, природных битумов. Большой интерес со всех точек зрения представляет выявление общих черт и особенностей состава летучих продуктов, полученных при флэш пиролизе отдельных компонентов тяжелых нефтяных систем при разных температурах. Это является целью нашего исследования.

Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования использовался высокосернистый асфальтит Ивановского месторождения Оренбургской области, его смолисто-асфальтеновые и масляные компоненты. Характеристика элементного, функционального, компонентного состава асфальтита и молекулярного состава его масел представлена в [3, 4]. Разделение исходного асфальтита (АИ) на асфальтены (АСФ), бензольные (БС) и спирто-бензольные (СБС) смолы, масла (МС) проводилось с использованием стандартной процедуры [5]. Флэш пиролиз всех образ-

цов проводился последовательно в две стадии при 400 и 650 °С в течение 15 с. Асфальтит и его фракции загружались в кварцевую трубочку диаметром 2 мм, находящуюся внутри спирали из платиновой проволоки. Пиролитическая ячейка (CDS 1500, Valved interface) присоединялась непосредственно к инжектору газового хроматографа НР 6890, что позволяло проводить анализ в режиме «on-line». Хромато-масс-спектрометрический (ХМС) анализ осуществлялся на системе: газовый хроматограф НР 6890, масс-селективный датчик MSD 5975С. Параметры работы масс-спектрометра: энергия электронов 70 эВ, ток эмиссии 200 мкА, температура ионного источника 230 °С. Использовалась колонка HP-5MS длиной 30 м, внутренним диаметром 0,25 мм и толщиной нанесенной фазы 0,25 мкм. Температурная программа: начальная температура 40 °С (изотерма 4 мин), прогрев со скоростью 5 °С/мин до 290 °С с выдержкой при этой температуре в течение 10 мин. Сбор и обработка данных в режиме SCAN производился с помощью программы ChemStation.

Результаты и их обсуждение

Хроматограммы по полному ионному току (ПИТ) летучих продуктов флэш пиролиза при 400 и 650 °С АИ (рис. 1) и его фракций свидетельствуют о том, что состав продуктов, полученных при разных температурах пиролиза существенно отличается.

При 400 °С наличие интенсивных пиков алканов и других соединений в хроматограммах по ПИТ наблюдается только для МС и АИ. Другие изученные образцы при этой температуре генерируют ограниченный круг соединений. Тем не менее, можно отметить наличие пиков алканов, алкилбензолов в хроматограммах по ПИТ у БС, СБС, а у АС Φ – алканов и α -олефинов, что, по-видимому, обусловлено не только их термодесорбцией, но и началом процесса их генерации при термодеструкции упомянутых компонентов АИ. Это подтверждается представленными ниже результатами более детального анализа состава продуктов флэш пиролиза с использованием характеристических осколочных и молекулярных ионов. При 650 °С хроматограммы по ПИТ всех изученных образцов очень похожи. В них присутствуют пики алканов (от C₄ до C₃₅) и α -олефинов (от C₄ до C₃₀), а также моноциклических ароматических соединений (от C_7 до C_{11}). В интервале от C_4 до C_7 преобладают α-олефины. Далее они и алканы представлены примерно в равных количествах. В гораздо меньших количествах представлены алкадиены. Резко снижается относительная интенсивность «нафтенового горба».



Рис. 1. Хроматограммы по ПИТ продуктов флэш пиролиза АИ при различных температурах. Цифры соответствуют числу атомов углерода в молекуле алкана или алкена

Особенности состава различных типов углеводородных и гетероорганических соединений в продуктах флэш пиролиза, полученных при различных температурах и из различных образцов, выявлены при их более детальном сравнительном анализе с использованием характеристических осколочных и молекулярных ионов и библиотеки спектров NIST MS Search 2.0.

Алканы в продуктах, полученных при 650 °С, отличаются (рис. 1) от продуктов, полученных при 400 °С, сдвигом максимума молекулярно-массового распределения (ММР) в низкомолекулярную область, появлением низкомолекулярных гомологов (C_4 - C_{11}). Тем не менее, верхний предел ММР н-алканов (C₃₅) при этой температуре не изменился по сравнению с 400 °C. Не обнаружены пристан, фитан и другие изопреноидные алканы, присутствовавшие в продуктах, полученных при 400 °C. В качестве наиболее вероятного продукта их термической деструкции идентифицирован 2-метилгептан.

Алкилциклогексаны и алкилциклопентаны идентифицируются как гомологические ряды с ММР от C_{15} до C_{25} в продуктах флэш пиролиза АИ и МС при 400 °С. В продуктах, полученных при 650 °С, появляются их низкомолекулярные гомологи, в частности, метилциклогексан.

Высокомолекулярные ($C_{27}-C_{29}$) стераны и их низкомолекулярные (C_{21} , C_{22}) гомологи – прегнаны присутствуют в продуктах флэш пиролиза при 400 °C практически всех (за исключением АСФ) изученных образцов. В продуктах, полученных при 650 °C, наличие стеранов и прегнанов фиксируется для всех образцов, в том числе и для АСФ. Однако, следует отметить, что соотношение стеранов и прегнанов при этой температуре меняется в пользу последних, что проиллюстрировано на рис. 2 на примере продуктов флэш пиролиза АИ.





Такие особенности состава стеранов продуктов термической деструкции смолисто-асфальтеновых веществ по сравнению с исходной нефтью отмечались в более ранних работах по их водному [6] и безводному [7] «off-line» термолизу.

За исключением AC Φ , наличие три- и пентациклических тритерпанов (*хейлантанов и гопанов*) в продуктах флэш пиролиза изученных образцов при 400 °С не вызывает сомнения. Более того, в случае БС и СБС можно предполагать, что они содержат также гопены состава С₂₇ и С₃₀. При 650 °С соединения тритерпанового ряда появляются и в продуктах пиролиза AC Φ . Относительное содержание хейлантанов существенно снижается, а гопенов С₂₇ и С₃₀ – возрастает. Содержание последних становится сопоставимым с содержанием соответствующих гопанов. Наиболее интересные изменения состава пентациклических тритерпанов наблюдаются в случае MC (рис. 3). В них при проведении флэш пиролиза при 650 °С, наряду с появлением большого количества гопенов С27 и С30, резко возрастает содержание гомогопанов состава C_{33} и C_{34} (Γ_{33} и Γ_{34} на рис. 3) с преобладанием последнего. Как и в случае АИ, АСФ, БС и СБС появление новых соединений можно объяснить только их генерацией при термической деструкции содержащихся в МС макромолекулекулярных образований, в которых перечисленные соединения, скорее всего, находились в серосвязанном виде. Наличие таких образований в составе МС косвенно подтверждается полученными нами результатами анализа последних методом пиролиза в варианте «Rock Eval» [8]. На пирограмме МС наряду с областью испарения УВ и гетеросоединений в интервале температур 150...350 °С (пик S1 согласно терминологии пиролитического метода [8]), имеется более интенсивный пик S2 в области 400...650 °C, соответствующий процессу крекинга высокомолекулярного органического вещества [8].



Рис. 3. Участок масс-фрагментограмм по иону с m/z 191 продуктов флэш пиролиза МС при разных температурах

В работе [9] показано, что в МС ивановского асфальтита среди моноциклических ароматических углеводородов (МАУ) преобладают 1-алкил-2,3,6триметилбензолы состава $C_{13}-C_{23}$ с изопреноидной цепью нерегулярного строения. Алкилтолуолы, алкилксилолы, фенилалканы и н-алкилбензолы представлены в меньшей концентрации. Состав продуктов флэш пиролиза АИ при 400 °С (рис. 4) подтверждает это наблюдение. Следовательно, изменение состава МАУ при этой температуре несущественно. Состав МАУ в продуктах флэш пиролиза при 650 °C у всех изученных образцов аналогичен. Они представлены низкомолекулярными (С7-С11) гомологами, среди которых преобладает 1,2,3,6-тетраметилбензол. Полученные результаты свидетельствуют о деструкции длинных алкильных цепей МАУ в указанных условиях.

О наличии *нафталинов* в продуктах флэш пиролиза при 400 °C можно с уверенностью говорить только в случае АИ (рис. 5) и MC.



Рис. 4. Масс-фрагментограммы по ионам с m/z 91, 105, 119, 133 продуктов флэш пиролиза АИ при разных температурах





Они представлены только алкилпроизводными нафталина с преобладанием ТМН. Среди МН преобладает 1-МН. При 650 °С наличие гомологов нафталина фиксируется в продуктах флэш пиролиза всех образцов, в том числе и АСФ. Преобладающими гомологами становятся МН. В случае МС этот эффект изменения состава нафталинов проявляется в меньшей степени. Это дает нам основание считать, что резкое увеличение относительного содержания MH не является следствием крекинга их более высокомолекулярных гомологов, а скорее всего отражает соотношение соответствующих структурных фрагментов в составе смол и ACФ.

О наличии фенантренов в продуктах флэш пиролиза при 400 °С можно с уверенностью говорить только для АИ (рис. 6) и МС. Как видно из рис. 6, при этой температуре метилфенантрены преобладают над голоядерным фенантреном.



Время ——>

Рис. 6. Масс-фрагментограммы по ионам с m/z 178, 192 продуктов флэш пиролиза АИ при 400 и 650 °C. Ф – фенантрен, А – антрацен, МФ и МА – метилфенантрены и метилантрацен. Цифры соответствуют положению метильной группы в молекуле

Установлено, что среди гомологов фенантрена преобладают С₂-фенантрены. При 650 °С фенантрены идентифицированы в продуктах флэш пиролиза всех изученных образцов. Появляется антрацен и 2-метилантрацен. Возрастает доля метилфенантренов среди алкилфенантренов. Соотношение изомеров метилфенантрена существенно меняется в пользу 2-метилфенантрена, что в соответствии с [10] всегда наблюдается при термическом воздействии на нефти и родственные природные объекты.

Бензотиофены (БТ) преобладают среди сероорганических соединений ароматического характера в продуктах, полученных при обеих температурах флэш пиролиза. При 400 °С наличие гомологического ряда от C_2 -БТ до C_{20} -БТ однозначно подтверждает-ся масс-фрагментограммами по ионам с m/z 161 только для АИ и МС. Малоинтенсивные пики C_2 -БТ и C_3 -БТ присутствуют также в соответствующих масс-фрагментограммах БС и СБС. В продуктах, полученных при этой температуре из АИ и МС, содержание C_3 -БТ на порядок выше, чем C_2 -БТ. При 650 °С гомологический ряд алкилбензотиофенов наблюдается у всех изученных образцов. Относительная интенсивность пиков C_2 -БТ возрастает в несколько раз.

Наличие дибензотиофена (ДБТ) и его гомологов от C_1 до C_4 в продуктах флэш пиролиза, полученных при 400 °C, доказано только в случае АИ (рис. 7) и MC.



Рис. 7. Масс-фрагментограмма по ионам с m/z 184, 198, 212, 226, 240 продуктов флэш пиролиза АИ при разных температурах

Как видно из приведенного рисунка, в смеси преобладают гомологи ДБТ – изомеры метилдибензотиофена (МДБТ) и более высокомолекулярных гомологов (С₂-ДБТ, С₃-ДБТ, С₄-ДБТ). При 650 °С наличие этих сероорганических соединений показывают все изученные нами образцы. Основные изменения в характере распределения гомологов и изомеров по сравнению с 400 °С заключаются в снижении относительного содержания ДБТ и изомеров МДБТ по сравнению с более высокомолекулярными гомологами. Меняется соотношение пиков различных изомеров МДБТ.

Заключение

Показано, что асфальтены ивановского асфальтита в условиях флэш пиролиза при 400 °С генерируют небольшое количество алканов и α-олефинов. Выход летучих продуктов флэш пиролиза из бензольных и спиртобензольных смол явно выше, однако эти компоненты образуют ограниченный набор типов соединений. Состав продуктов, полученных из исходного асфальтита и масел, определяется, главным образом, процессом испарения, однако даже при этой температуре наблюдаются признаки термодеструкции изученных образцов. Состав продуктов флэш пиролиза при 650 °С существенно отличается от продуктов, полученных при 400 °С. Практически для всех типов соединений увеличивается доля низкомолекулярных гомологов. Продукты пиролиза при 650 °С характеризуются одинаковым набором соединений, включающим алканы, алкены, алкадиены, циклогексаны, циклопентаны, стераны, гопаны, гопены, моно-, би-, три- и тетразамещенные алкилбензолы, нафталины, фенантрены и антрацены, бензо- и дибензотиофены, что подтверждает наличие большинства перечисленных структурных фрагментов в «связанном» виде в составе смолисто-асфальтеновых компонентов природного асфальтита. Полученные результаты свидетельствуют также в пользу наличия «связанных» форм идентифицированных

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Van de Meent D., Brown S.C., Philp P.R. Pyrolysis-high resolution gas chromatography and pyrolysis gas chromatography-mass spectrometry of kerogens and kerogen precursors // Geochim. Cosmochim. Acta. – 1980. – V. 44. – № 7. – P. 999–1013.
- Philp P.R., Gilbert T.D. Source rock and asphaltene biomarker characterization by pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometrymultiple ion detection // Geochim. Cosmochim. Acta. 1985. – V. 49. – № 6. – P. 1421–1432.
- Бурван О.В., Антипенко В.Р., Лукьянов В.И., Томсон Г.А. Характеристика природного асфальтита и продуктов его экстракционного разделения // Химия нефти и газа: Матер. IV Междунар. конф. – Томск: STT, 2000. – Т. 1. – С. 222–225.
- Антипенко В.Р., Голубина О.А., Гончаров И.В., Носова С.В. К вопросу о природе ивановского асфальтита Оренбургской области // Известия Томского политехнического университета. – 2005. – Т. 308. – № 2. – С. 43–48.
- Современные методы исследования нефтей (Справочно-методическое пособие) / Под ред. А.И. Богомолова, М.Б. Темянко, Л.И. Хотынцевой. – Л.: Недра, 1984. – 431 с.

соединений и в составе масел. Особенно ярко это подтверждается на примере гопанов. Отмечаются не только сходство, но и особенности группового и молекулярного состава продуктов пиролиза для различных изученных объектов. По-видимому, это отражает соотношение соответствующих структурных фрагментов в их составе.

Работа выполнена в рамках междисциплинарного интеграционного проекта Сибирского отделения РАН «Конверсия нетрадиционных источников углеводородов (природные битумы, горючие сланцы, угли) в сверхкритических флюидах» № 106.

- Jones D.M., Douglas A.G., Connan J. Hydrous pyrolysis of asphaltenes and polar fractions of biodegradated oils // Organic Geochemistry. – 1988. – V. 13. – № 4–6. – P. 981–993.
- Гордадзе Г.Н., Русинова Г.В. Генерация насыщенных углеводородов-биомаркеров при термолизе смол и асфальтенов нефтей // Нефтехимия. – 2003. – Т. 43. – № 5. – С. 342–355.
- Peters K. Guidelines for evaluating petroleum source rock using programmed pyrolysis // AAPG Bull. – 1986. – V. 70. – № 3. – P. 318–329.
- Антипенко В.Р., Голубина О.А., Гончаров И.В., Носова С.В., Остроухов С.Б. Особенности состава моноциклических ароматических углеводородов асфальтита Ивановского месторождения // Нефтехимия. – 2007. – Т. 47. – № 3. – С. 172–180.
- Radke M., Willsch H., Leythaeuser D., Teichmuller M. Aromatic components of coal: relation of distribution pattern to rank // Geochim. Cosmochim. Acta. – 1982. – V. 46. – № 10. – P. 1831–1848.

Поступила 10.06.2009 г.