

УДК 662.7:552.57

Исследование состава и строения высококипящей фракции тяжелой смолы пиролиза широкой фракции легких углеводородов

М. А. ЦЕУНОВА^{1,2}, В. И. МАШУКОВ², А. К. ГОЛОВКО¹¹Институт химии нефти Сибирского отделения РАН, проспект Академический, 4, Томск 634021 (Россия)²Научный центр СИБУРа по химическим технологиям ООО «НИОСТ», Кузовлевский тракт 2, стр. 270, Томск 634067 (Россия),

E-mail: lma@niost.ru

(Поступила 28.08.12)

Аннотация

Проведен анализ тяжелой смолы пиролиза производства ООО «Томскнефтехим» и продуктов ее экстракционно-хроматографического разделения (масла, смолы и асфальтены) методом пиролитической газовой хромато-масс-спектрометрии (ПГХМС). Определены основные структурные фрагменты смол и асфальтенов и индивидуальный состав масел при их разложении в пиролитической камере при 800 °С в инертной атмосфере. Установлено, что масла представляют собой смесь низкомолекулярных конденсированных ароматических соединений – 3–6-тиядерных ароматических углеводородов с молекулярной массой до 300 а. е. м., а смолы и асфальтены – высокомолекулярные ароматические соединения, молекулы которых сконструированы из 1–2-, 4–5- и 1–2-, 3–4-хядерных ароматических фрагментов соответственно. С использованием методов ПГХМС и ИК-спектроскопии идентифицирован состав высококипящей части тяжелой смолы пиролиза.

Ключевые слова: тяжелая смола пиролиза, асфальтены, смолы, масла, пиролиз, состав летучих компонентов

ВВЕДЕНИЕ

Тяжелая смола пиролиза (ТСП) образуется в качестве побочного продукта на пиролизных установках получения мономерного сырья – этилена и пропилена. Она представляет собой сложную многокомпонентную смесь, состоящую в основном из легкой части (ароматических углеводородов, выкипающих в диапазоне температур до 200 °С) и тяжелой фракции, в которую входят различные конденсированные высокомолекулярные ароматические соединения [1].

Один из наиболее перспективных путей переработки ТСП – получение на ее основе нефтеполимерных смол с использованием предварительной полимеризации. Это определяет актуальность исследования состава

тяжелой части ТСП, количество которой достигает 40 % от всей массы. Данная фракция ТСП определяет природу и свойства образующейся при переработке нефтеполимерной смолы.

В работах [1–3] хорошо изучен состав легкой части ТСП преимущественно хроматографическими методами, тогда как для исследований тяжелых фракций необходимо привлекать целый комплекс физико-химических методов исследований (ИК- и ЯМР-спектроскопия, термический анализ, масс-спектрометрия и др.).

В нашей работе предложен алгоритм определения основных структурных фрагментов высококипящей части ТСП, который базируется на предварительном экстракционном разделении тяжелых компонентов по их природе, их последующей термической деструкции

($T_{\text{п}} = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$) и анализе образующихся продуктов хромато-масс-спектрометрическим методом. По данным о составе структурных фрагментов и их количественному соотношению можно судить о первоначальном строении высокомолекулярной части ТСП.

Цель данной работы – установление состава и строения ТСП методом пиролитической газовой хромато-масс-спектрометрии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования использована ТСП производства ООО «Томскнефтехим».

Для выделения компонентов тяжелой части применялся стандартный для нефти и нефтяных фракций метод экстракционного разделения, позволяющий получить масла, смолы и асфальтены [4]. Адсорбционная экстракция проводилась в аппарате Сокслета, в качестве растворителей выбраны *n*-гексан (выделение масел), толуол (выделение смол) и спирто-толуольная смесь (выделение асфальтенов). Результаты экстракции приведены в табл. 1.

Полученные фракции ТСП исследовались на газовом хроматографе с масс-спектрометрическим детектором Agilent 7890A/MSD5975C и пиролитической приставкой Pyroprobe CDS 5000. Пиролиз образцов масел, смол и асфальтенов проводился при 350 и 800 °С в течение 16 с. Пробы загружались в кварцевую лодочку, которую устанавливали внутри спирали из платиновой проволоки. Параметры работы масс-спектрометра: энергия ионизации 70 эВ, температура ионного источника 230 °С.

Параметры работы газового хроматографа: 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 2 мин), прогрев со скоростью 10 °С/мин до 295 °С (изотерма 25 мин), температура испарителя 280 °С, газ-носитель – гелий; скорость потока 1 мл/мин; объем вводимой пробы 1 мкл; деление потока 100 : 1.

Сбор и обработка данных в режиме SCAN производились с помощью программы ChemStation. Особенности состава различных типов углеводородов в продуктах пиролиза, полученных при 800 °С для различных образцов, выявлены при их более детальном сравнительном анализе с использованием характеристических осколочных и молекулярных ионов по библиотеке спектров NIST 2008.

^{13}C ЯМР-спектры регистрировали на спектрометре Bruker Avance III 400 МГц при комнатной температуре с использованием стандартных импульсных программ. Образцы растворяли в дейтерированном хлороформе.

ИК-спектры регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре Varian Excalibur HE 3600 с разрешением 4 см^{-1} с помощью приставки НПВО, в диапазоне волновых чисел 4000–400 см^{-1} .

Термическое поведение исследовано с использованием термоанализатора NETZSCH

ТАБЛИЦА 1

Выход продуктов адсорбционной экстракции ТСП на аппарате Сокслета, мас. %

Номер опыта	Масла	Смолы	Асфальтены	Итого
1	12.1	20.3	10.6	42.9
2	11.8	20.5	10.7	43.0
3	12.5	20.1	10.8	43.4
Среднее	12.1	20.3	10.7	43.1



Рис. 1. Алгоритм определения основных структурных фрагментов высококипящей части ТСП.

TG 209 F1 в атмосфере аргона при скорости нагрева 10 °С/мин до 800 °С.

Алгоритм определения основных структурных фрагментов высококипящей части ТСП приведен на рис. 1.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Высококипящая часть ТСП представляет собой сложную по составу и строению фракцию, которая в основном представлена конденсированными ароматическими фрагментами с нерегулярным составом. Согласно данным [5], содержание данной фракции в ТСП, определенное методами термогравиметрии и отгонкой под вакуумом, достигает 40–50 %. В то же время исследование данными методами подразумевает температурное воздействие на ТСП, что может приводить к реакциям поликонденсации и уплотнения и, соответственно, к изменению состава и структуры. В этой связи мы применяли метод экстракционного разделения ТСП, описанный в работе [4], который используется для нефтей, нефтяных фракций, природного битума, углей, продуктов термоллиза керогена и углей. Он позволяет не только выделить высококипящую часть ТСП, но и разделить ее на различные по природе фракции – масла, смолы и асфальтены (см. табл. 1), суммарное содержание которых достигает 40 %. Благодаря этому можно провести наиболее полный химический анализ данных фракций и получить более полное представление по исследуемому объекту.

В ^{13}C ЯМР-спектре выделенных фракций ТСП ввиду высокой нерегулярности структуры не зафиксировано отдельных сигналов, относящихся к структурным фрагментам. Все сигналы значительно уширены, поэтому можно судить лишь о принадлежности сигналов к той или иной области спектра (алифатические, ароматические). С помощью ИК-спектроскопии удастся выделить только общие структурные особенности компонентов данных фракций, поэтому для идентификации образующихся компонентов мы использовали пиролитическую газовую хроматографию с масс-селективным детектором.

Для подбора оптимальных условий деструкции фракций ТСП с использованием пи-

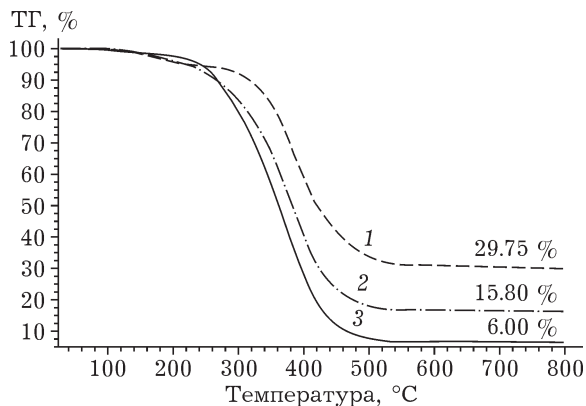


Рис. 2. Термограммы асфальтенов (1), масел (2) и смол (3).

ролитической приставки к хроматографу предварительно исследовано термическое поведение данных образцов в инертной атмосфере методом термогравиметрии (рис. 2). Видно, что в температурном интервале 100–350 °С потеря массы исследуемых образцов незначительна, что, по-видимому, преимущественно обусловлено процессами испарения низкомолекулярных компонентов. При дальнейшем повышении температуры наблюдается резкая потеря массы по причине термодеструкции образцов. При температурах выше 500 °С практически прекращается интенсивная потеря массы, остаточная масса для масел составляет почти 6 %, для смол – почти 16 %, для асфальтенов – примерно 30 %. Полученные данные, по-видимому, обусловлены высокой склонностью масел и асфальтенов к коксообразованию, что необходимо учитывать при их использовании в качестве сырья для получения технического углерода.

Таким образом, высокие температуры пироллиза (до 800 °С) обеспечивают практически полную деструкцию образца и, соответственно, позволяют провести наиболее полный анализ всех структурных фрагментов. В то же время для анализа низкомолекулярных компонентов, содержащихся в выделенных фракциях (масла, смолы и асфальтены), предпочтительны более низкие температуры (около 350 °С), при которых деструкция компонентов минимальная.

С увеличением температуры термоллиза с 350 до 800 °С на хроматограммах смол и асфальтенов появляются дополнительные пики (табл. 2), соответствующие этилбензолу, *n*-ксилолу, сти-

ТАБЛИЦА 2

Состав продуктов пиролиза смол и асфальтенов при 800 °С

Время удерживания, мин	Компоненты	Содержание, мас. %	
		Смолы	Асфальтены
1.85	1,3-Циклопентадиен	0.32	0.20
2.46	1,3-Гексадиен-5-ин	0.43	0.38
2.50	1,3-Циклогексадиен	0.16	0.18
2.67	Бензол	0.13	0.11
4.07	1,3,5-Циклогептатриен	0.75	1.13
5.72	Этилбензол	0.37	0.69
5.87	<i>n</i> -Ксилол	0.99	1.69
6.26	Стирол	1.25	2.19
6.30	<i>o</i> -Ксилол	0.36	0.48
7.55	1-Этил-3-метилбензол	1.49	2.13
7.91	α -Метилстирол	1.06	0.98
8.20	1-Этенил-4-метилбензол	1.54	1.54
10.96	1-Метил-1Н-инден	0.57	2.18
11.24	1,3-Диметил-1Н-инден	0.64	0.83

ролу, *o*-ксилолу, 1-этил-3-метилбензолу и другим компонентам, которые не выявлены при 350 °С. Состав образующихся продуктов пиролиза обусловлен более глубокой степенью деструкции компонентов исследуемых фракций и выделе-

нием фрагментов, исходно входивших в состав более тяжелых компонентов.

Для масел основные различия по составу при увеличении температуры термолиза с 350 до 800 °С проявляются лишь в увеличении

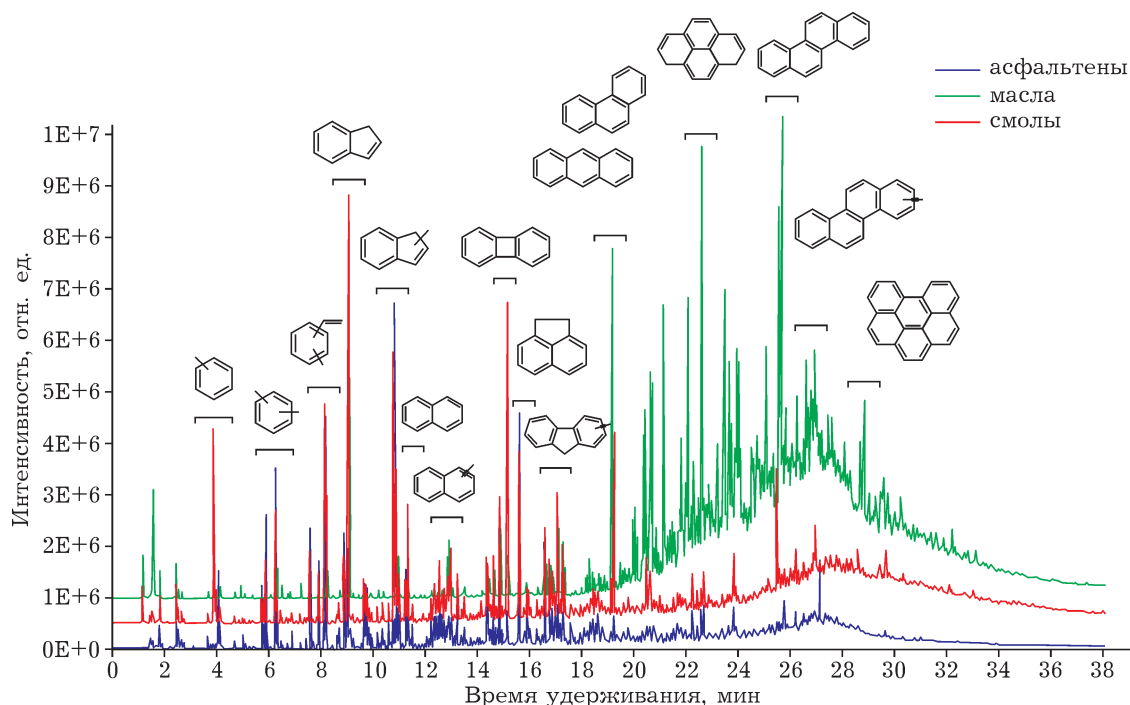


Рис. 3. Хроматограммы продуктов термолиза масел, смол и асфальтенов (800 °С). Смещены друг относительно друга для удобства представления данных.

ТАБЛИЦА 3

Идентифицированный состав продуктов термоллиза масел, смол и асфальтенов в ТСП

Фрагментный ион (m/z)	Формула	Соединения и их гомологи	Содержание, мас. %		
			Масла	Смолы	Асфальтены
92	C ₇ H ₈	C ₁ -бензол	0.01	2.73	0.98
106	C ₈ H ₁₀	C ₂ -бензол	0.02	0.84	1.87
120	C ₉ H ₁₂	C ₃ -бензол	0.02	0.97	1.87
118	C ₉ H ₁₀	C ₃ (//)-бензол	0.32	3.87	6.02
132	C ₁₀ H ₁₂	C ₄ (//)-бензол	0.08	1.11	2.14
130	C ₁₀ H ₁₀	C ₄ (2//)-бензол	0.08	0.52	0.91
	Σ гомологи бензола		0.53	10.04	13.79
116	C ₉ H ₈	Инден	0.64	4.10	4.89
130	C ₁₀ H ₁₀	C ₁ -инден	0.16	2.25	3.73
144	C ₁₁ H ₁₂	C ₂ -инден	0.06	1.63	2.94
158	C ₁₂ H ₁₄	C ₃ -инден	0.01	–	0.04
	Σ инден и его гомологи		0.87	7.98	11.60
128	C ₁₀ H ₈	нафталин	0.17	1.90	0.51
142	C ₁₁ H ₁₀	C ₁ -нафталин	0.54	3.42	3.12
156	C ₁₂ H ₁₂	C ₂ -нафталин	0.20	1.40	2.45
170	C ₁₃ H ₁₄	C ₃ -нафталин	0.02	0.42	0.47
130	C ₁₀ H ₁₀	1,4-дигидронафталин	0.03	0.66	0.91
	Σ нафталин и его гомологи		0.96	7.80	7.46
154	C ₁₂ H ₁₀	Дифенил	0.02	1.14	1.23
168	C ₁₃ H ₁₂	C ₁ -дифенил	0.05	0.78	0.73
182	C ₁₄ H ₁₄	C ₂ -дифенил	0.01	0.17	0.65
196	C ₁₅ H ₁₆	C ₃ -дифенил	0.03	0.07	0.31
	Σ дифенил и его гомологи		0.11	2.16	2.92
152	C ₁₂ H ₈	Бифенилен	0.53	2.80	3.23
	Σ бифенилен		0.53	2.80	3.23
154	C ₁₂ H ₁₀	Аценафтилен	0.03	1.32	2.66
	Σ аценафтилен		0.03	1.32	2.66
166	C ₁₃ H ₁₀	Флуорен	0.54	1.15	3.41
180	C ₁₄ H ₁₂	C ₁ -флуорен	0.23	0.85	3.56
	Σ флуорен и его гомологи		0.77	2.00	6.97
178	C ₁₄ H ₁₀	Антрацен/фенантрен	1.37	1.72	0.78
192	C ₁₅ H ₁₂	C ₁ -антрацен/фенантрен	3.00	1.60	1.49
206	C ₁₆ H ₁₄	C ₂ -антрацен/фенантрен	1.42	0.29	0.46
220	C ₁₇ H ₁₆	C ₃ -антрацен/фенантрен	–	–	0.16
	Σ антрацен/фенантрен и их гомологи		5.79	3.61	2.89
204	C ₁₆ H ₁₂	Фенил-нафталин	1.92	1.05	1.83
218	C ₁₇ H ₁₄	C ₁ -фенил-нафталин	1.43	0.71	0.12
232	C ₁₈ H ₁₆	C ₂ -фенил-нафталин	0.24	–	–
	Σ фенил-нафталин и его гомологи		3.59	1.76	1.95
202	C ₁₆ H ₁₀	Пирен	3.19	0.60	0.68
216	C ₁₇ H ₁₂	C ₁ -пирен	8.35	1.12	1.39
230	C ₁₈ H ₁₄	C ₂ -пирен	4.78	0.76	1.16
244	C ₁₉ H ₁₆	C ₃ -пирен	–	–	0.71
	Σ пирен и его гомологи		16.32	2.48	3.94
228	C ₁₈ H ₁₂	Хризен	6.75	0.49	0.61
242	C ₁₉ H ₁₄	C ₁ -хризен	5.39	3.80	2.78
256	C ₂₀ H ₁₆	C ₂ -хризен	–	0.84	1.15
270	C ₂₁ H ₁₈	C ₃ -хризен	2.77	1.13	0.90
	Σ хризен и его гомологи		14.91	6.26	5.44
252	C ₂₀ H ₁₂	Перилен/бензопирен	5.21	0.81	0.70
266	C ₂₁ H ₁₄	C ₁ -перилен/бензопирен	3.07	5.21	1.03
280	C ₂₂ H ₁₆	C ₂ -перилен/бензопирен	1.52	0.50	0.06
294	C ₂₃ H ₁₈	C ₃ -перилен/бензопирен	0.77	–	–
	Σ перилен/бензопирен и их гомологи		10.57	6.52	1.79
276	C ₂₂ H ₁₂	Бензо(ghi)перилен	0.88	0.58	–
290	C ₂₃ H ₁₄	C ₁ -бензо(ghi)перилен	0.04	0.06	–
304	C ₂₄ H ₁₆	C ₂ -бензо(ghi)перилен	0.14	–	–
	Σ бензо(ghi)перилен и его гомологи		1.06	0.64	–
Итого			56.05	55.38	64.62

интенсивности пиков за счет интенсификации процессов испарения в этой области температур.

На рис. 3 приведены хроматограммы по полному ионному току масел, смол и асфальтенов. Видно, что смолы и асфальтены значительно отличаются друг от друга по составу, тогда как для масел характерны интенсивные сигналы при больших временах удерживания.

Таким образом, масла представляют собой смесь низкомолекулярных ароматических углеводородов с m/z до 300 а. е. м.

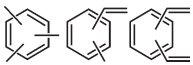


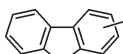
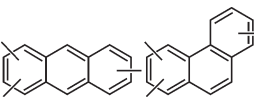
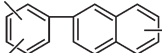
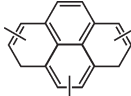
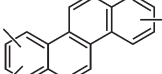
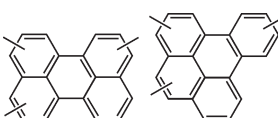
Интерпретация масс-спектров индивидуальных компонентов, выделяющихся при пиролизе, по их молекулярным ионам значительно осложняется их большим числом: невозможно выделить конкретные структурные группы и, следовательно, судить о природе и строении высококипящих фракций. Тем не менее детальный анализ масс-спектров каждого из компонентов выявил наличие схожих

фрагментных ионов, что свидетельствует о наличии одинаковых по природе структурных групп. Для полного структурного анализа применен метод сканирования по индивидуальным массам по наиболее информативным фрагментным ионам, характерным для толуола (m/z 92), индена (m/z 116), нафталина (m/z 128), дифенила (m/z 154), бифенилена (m/z 152), аценафтилена (m/z 154), флуорена (m/z 166), антрацена/фенантрена (m/z 178), фенил/нафталина (m/z 204), пирена (m/z 202), хризена (m/z 228), перилена/бензопирена (m/z 252), бензо(ghi)перилена (m/z 276), а также по характерным ионам их гомологов. Результаты исследований при температуре 800 °С представлены в табл. 3.

Молекулы смол сконструированы из 1–2- и (несколько реже) 4–5-тиядерных ароматических фрагментов; молекулы асфальтенов состоят в основном из 1–2- и (в меньшей

ТАБЛИЦА 4

Основные структурные фрагменты масел, смол и асфальтенов (содержание более 5 %)

Фрагменты	Основные структурные звенья	Содержание, мас. %		
		Масла	Смолы	Асфальтены
Гомологи бензола		–	10.0	13.8
Инден и его гомологи		–	8.0	11.6
Нафталин и его гомологи		–	7.8	7.5
Флуорен и его гомологи		–	–	7.0
Антрацен/фенантрен и их гомологи		5.8	–	–
Фенил/нафталин и его гомологи		3.6	–	–
Пирен и его гомологи		16.3	–	–
Хризен и его гомологи		14.9	6.3	5.4
Перилен/бензопирен и их гомологи		10.6	6.5	–

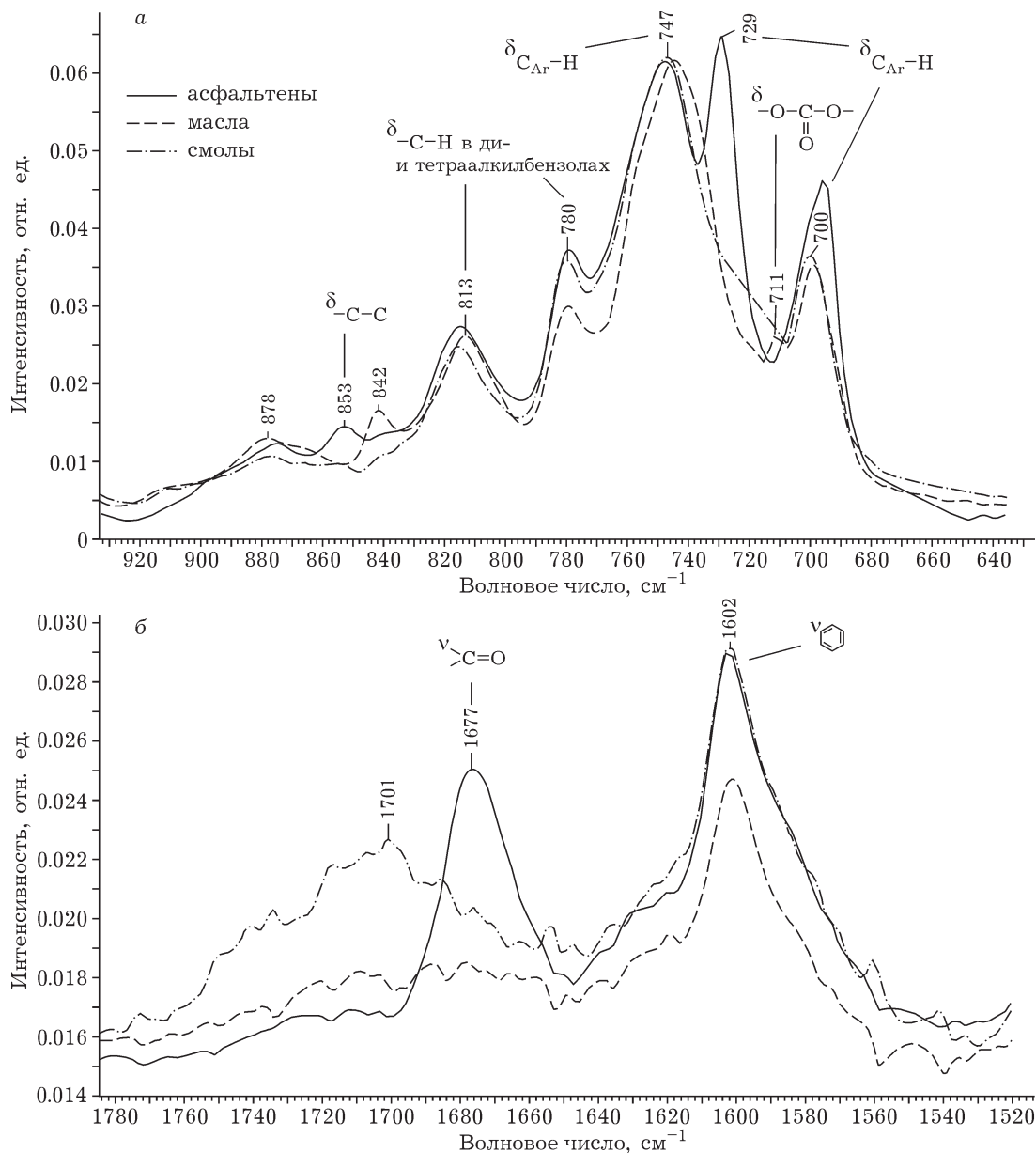


Рис. 4. ИК-спектры масел, смол и асфальтенов в областях 640–920 (а) и 1540–1780 см⁻¹ (б).

степени) 3–4-ядерных ароматических фрагментов. Смолы и асфальтены характеризуются высоким содержанием фрагментов гомологов бензола, индена, нафталина и хризена – почти 30 % от всех выделенных адсорбционной экстракцией фракций (табл. 4).

Масла представляют собой смесь низкомолекулярных конденсированных ароматических соединений, состоящих из 3–6-тиядерных ароматических углеводородов. Для масел большую

часть составляют гомологи пирена, хризена и перилена/бензопирена – порядка 40 % (см. табл. 4).

Дополнительно отличия в составе смол и асфальтенов установлены с использованием метода ИК-спектроскопии (рис. 4). Так, в асфальтенах, в отличие от масел и смол, присутствуют карбонатная ($\nu = 711 \text{ см}^{-1}$) и карбонильная группы ($\nu = 1677 \text{ см}^{-1}$), что свидетельствует о более высокой полярности данных соединений.

Полученные данные могут быть использованы для моделирования состава тяжелой части ТСП.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показана возможность использования метода адсорбционной экстракции, применяемого для нефтей и нефтяных фракций, для разделения ТСП на фракции масел, смол и асфальтенов; обоснована перспективность применения метода пиролитической газовой хромато-масс-спектрометрии для установления состава ТСП. Выбрана температура пиролиза, позволяющая установить более полный состав исследуемых объектов. Установлены индивидуальный состав масел и основные структурные фрагменты молекул смол и асфальтенов. Определено, что масла представляют собой смесь низкомолекулярных, а смолы и асфальтены – высокомолекулярных конденсированных ароматических соединений. Масла преимущественно состоят из смеси 3–6-ядерных ароматических углеводородов. Молекулы смол сконструированы из 1–2- и (реже) 4–5-ядерных ароматических фрагментов. Молекулы асфальтенов преимущественно состоят из 1–2- и (в меньших количествах) 3–4-ядерных ароматических фрагментов.

С использованием методов ПГХМС и ИК-спектроскопии идентифицировано более 70 % состава тяжелой части ТСП, чего ранее не удавалось сделать с помощью других методов.

На основании полученных ранее данных по составу легкой части ТСП и результатов нашего исследования ее тяжелой части предложены рекомендации по переработке ТСП. Важное направление переработки ТСП – выделение нафталина в чистом виде благодаря его высокому содержанию (до 13 %) и низкому содержанию дифенила (менее 0.9 %), который затрудняет технологическое выделение чистого нафталина. Перспективное направление использования ТСП – получение темных нефтеполимерных смол (ТНПС). На выход ТНПС, прежде всего, влияет содержание тяжелой части ТСП (примерно 40 %) и непредельных углеводородов (почти 10 %), которые могут участвовать в реакциях полимеризации, поликонденсации и уплотнения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Беренц А. Д., Меньщиков В. А. // Хим. пром-сть. 1993. № 5. С. 19–23.
- 2 Лебедева И. П., Лазарев Д. Г., Дошлов О.И., Лубинский М. И., Лебедева Н. П. // В мире научных открытий. 2009. № 5. С. 25–29.
- 3 Мухина Т. Н., Лесохина Г. Ф., Колесникова Т. А., Цеханович М. С. Состав и переработка тяжелых смол пиролиза // Тематический обзор. Серия “Нефтехимия и сланцепереработка”. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1979. 77 с.
- 4 СТО 1246–2011 ФР.1.31.2011.10353 (ИХН СО РАН) Массовая доля смолисто-асфальтеновых веществ в нефтях, нефтяных фракциях, природном битуме, угле, органическом веществе пород, продуктах термолиза керогена и угля. Гравиметрический метод измерений.
- 5 Лебедева М. А., Колесник В. Д., Машуков В. И., Егоров А. В. // Изв. Томск. политехн. ун-та. 2010. Т. 316, № 3. С. 102–105.