

УДК 543.7/79; 543.8

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ КЕРОГЕНСОДЕРЖАЩЕЙ ПОРОДЫ (ГОРЮЧЕГО СЛАНЦА)

А.В. Тараканова^{1*}, Ю.С. Кардашева¹, И.В. Исиченко², А.В. Анисимов¹,
А.Л. Максимов¹, Э.А. Караханов¹

*(¹кафедра химии нефти и органического катализа, химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова; ²ООО «НефтеСинтез», Москва; *e-mail: sulfur43@mail.ru)*

Проведено исследование состава керогенсодержащей породы с использованием химических, физических и спектральных (ИК, ЯМР, РФА, РФЭС, ЭПР) методов, определен выход керогена и получены его основные характеристики.

Ключевые слова: горючий сланец, физико-химический анализ, химические, физические и спектральные методы.

Выбор технологии переработки горючего сланца в синтетическую нефть, которая обеспечивает высокие выходы и качество светлых нефтяных фракций, удовлетворяющих современным требованиям к моторным топливам, требует необходимости предварительного проведения физико-химического анализа этой породы [1–3]. Составной частью горючего сланца, из которого можно получать синтетическую нефть, является органическое вещество. Оно делится на растворимое органическое вещество (РОВ) и нерастворимое органическое вещество (НОВ), являющееся важнейшей частью керогена, который и служит источником углеводородов. В настоящей работе для проведения физико-химического анализа керогенсодержащей породы был взят образец горючего сланца с месторождения Ленинградской обл. (пос. Сланцы). Цель проведения анализа – определение химического и фазового составов керогенсодержащей породы и получаемого из нее керогена, а также оценка возможности превращения последнего в смесь углеводородов.

Экспериментальная часть

Термогравиметрический (ТГ-ДСК) анализ проводили с помощью синхронного термического анализатора (дериватограф «NETZSCH STA 409 PC Luxx», Германия) в окислительной атмосфере со скоростью нагрева 10 °С/мин до 900 °С.

Исследование методом рентгенофазового анализа (РФА) проводили на приборе «ДРОН ЗН», излучатель СоК. Данные рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) получены на приборе «Kratos Axis Ultra DLD», энергия пропускания 160 эВ (обзорный), 40 эВ (спектры и развертка).

ИК-спектры регистрировали на приборе «Nicolet IR 200», используя метод многократного нарушения полного внутреннего отражения, с помощью приставки Multi-reflection NATR, содержащей кристалл ZnSe 45° для разных диапазонов длин волн с разрешением 4 нм.

Спектры ЭПР регистрировали на радиоспектрометре X-диапазона E-3 («Varian», США) с высокочастотной модуляцией 100 кГц в условиях, исключающих насыщение и модуляционное уширение. Для калибровки развертки магнитного поля радиоспектрометра использовали порошок MgO, содержащий примесные ионы Mn²⁺, с известными расстояниями между компонентами сверхтонкой структуры спектра ЭПР ионов Mn²⁺. Для контроля условий записи в резонаторе использовали внутренний стандарт (корунд – допированный ионами Cr³⁺ кристалл Al₂O₃), величину g-фактора определяли относительным способом при одновременной регистрации спектра исследуемого образца, спектра поликристалла дифенилпикрилгидразила с компонентом сверхтонкой структуры ионов Mn²⁺ в MgO.

Спектр ЯМР ¹H, спектр ЯМР ¹³C с переносом поляризации и спектр ЯМР ²⁷Al регистрировали на приборе «Varian NMR system», рабочая частота 125 МГц; съемку образцов проводили в импульсном режиме с частотой вращения 10 кГц.

Элементный анализ проводили «ручным» методом, а также с помощью элементного анализатора «Vario MICRO cube».

Подготовка образца сланцевой породы к анализу. Образец породы измельчали в шаровой мельнице, отбирали фракцию не крупнее 0,25 мм и экстрагировали хлороформом, встряхивая в течение 1 ч. Нерастворимый остаток промывали

небольшими порциями хлороформа, высушивали при 95–100 °С и обрабатывали 37%-й соляной кислотой. Очередную порцию кислоты вносили после прекращения вспенивания. После окончания выделения углекислоты смесь кипятили 15 мин до полного разложения карбонатов. Нерастворимый остаток отфильтровывали, промывали водой до нейтральной реакции и обрабатывали плавиковой кислотой, не допуская сильного разогрева массы. Окончание реакции определяли по прекращению разогрева. Смесь разбавляли водой, промывали несколько раз декантацией и фильтровали. Осадок вновь кипятили с соляной кислотой в течение 15 мин, разбавляли дистиллированной водой, фильтровали и промывали до нейтральной реакции. К остатку прибавляли плавиковую кислоту. Смесь нагревали при 90–95 °С в течении 30 мин, выпаривая почти досуха. Осадок вновь обрабатывали соляной кислотой, как описано выше. Для удаления элементарной серы и оставшихся непроэкстрагированных битуминоидов проводили дополнительную обработку образца керогена хлороформом при соотношении объемов 1:50. Нерастворимый остаток высушивали при 95 °С.

Определение аналитической влажности и зольности. Аналитическую влажность определяли весовым методом высушивая на воздухе навеску концентрата НОВ при 105–110 °С до постоянной массы. Затем из той же навески определяли зольность методом медленного озонирования с выдержкой при конечной температуре 800±25 °С в течение 2 ч.

Определение выхода летучих веществ проводили в кварцевых ампулах ($h = 50$ мм, внутренний диаметр 20 мм, высота и диаметр трубки составляют соответственно 100 и 5 мм). В ампулу вносили навеску образца (~0,5 г), в течение 10 мин продували аргоном, затем помещали в предварительно нагретую до 800 °С трубчатую печь ($h = 100$ мм), температуру в которой поддерживали с точностью до ±1 °С. Ампулу выдерживали в печи в течение 10 мин с учетом времени достижения нужной температуры в ампуле не более 3 мин. По истечении указанного времени ампулу охлаждали до комнатной температуры в токе аргона и взвешивали. Расчет выхода летучих веществ (V , %) выполняли по формуле:

$$V = \frac{(p_1 - p_2)100}{p_1 - p_0} - W^a,$$

где p_0 – масса пустой ампулы (г), p_1 – масса ампулы с навеской (г), p_2 – масса ампулы с остатком (г), W^a – аналитическая влажность (%).

Определение показателя термической устойчивости. В кварцевую пробирку ($h = 50$ мм, внутренний диаметр 20 мм) с небольшим отверстием в дне для постоянного продувания аргоном вносили ~16 г промытого хлороформом и просеянного до фракции 2–3 мм кварца, а также (сверху) навеску образца (~0,5 г). Пробирку продували аргоном в течение 1 ч и помещали в муфельную печь, нагретую до температуры 300 °С, выдерживали при этой температуре в течение 1 ч в атмосфере аргона. После охлаждения в эксикаторе образец взвешивали. Показатель термической устойчивости определяли по формуле:

$$\text{ПТУ} = (C_{\text{ост}}K)/(C_{\text{исх}} \cdot 100),$$

где $C_{\text{исх}}$ – содержание органического углерода в исходной пробе, $C_{\text{ост}}$ – содержание органического углерода после термической обработки, K – выход остатка после термической обработки (%), равный $(P_2/P_1) \cdot 100$, P_1 и P_2 – масса нерастворимого остатка соответственно до и после термообработки (г).

Результаты и обсуждение

Подготовка образца к анализу (получение концентрата нерастворимого органического вещества и дальнейший его анализ) включала дробление образца породы, экстракцию хлороформом при комнатной температуре, обработку соляной и плавиковой кислотами. Экстракцию хлороформом проводили в целях удаления из керогенсодержащей породы растворимых органических веществ. Обработку соляной и плавиковой кислотами проводили для удаления из породы пиритоподобных, силикатных и карбонатных компонентов, которые в дальнейшем могут существенно затруднять переработку получаемого керогена в синтетическую нефть. Обработку осуществляли концентрированными кислотами, обеспечивающими практически полное удаление указанных компонентов из сланцевой породы. Для полноты растворения силикатной части породы проводили повторную обработку плавиковой кислотой при температуре 95–100 °С. В качестве контроля за ходом обогащения проводили испытание солянокислого фильтрата. При нейтрализации фильтрата раствором аммиака не происходило образования белого осадка гидроксида алюминия, что подтверждает окончание процесса разложения минеральной части породы. Для удаления элементарной серы и оставшихся непроэкстрагированных битуминоидов проводили дополнительную обработку хлороформом. Полученный остаток бурого цвета (29 мас.% от взятой породы) имел незначительные вкрапления мелких кристаллов белого цвета, что свидетельствует о

наличии в образце по крайней мере двух фаз. Все последующие анализы были сделаны в течение 1 месяца после окончания процесса обогащения.

Для оценки качественных характеристик и получения данных о количественном содержании в нерастворимом органическом веществе (керогене) отдельных элементов и классов органических веществ были проведены следующие исследования: определение влажности и зольности, элементный анализ на количественное содержание углерода, водорода, азота, хлора и серы, определение термических характеристик (выход летучих веществ и показатель термической устойчивости), термогравиметрический анализ, рентгенофазовый анализ (РФА), ИК-спектроскопия, спектроскопия ЭПР, рентгено-фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), спектроскопия ЯМР.

Аналитическая влажность характеризует гигроскопическую влажность, величина которой обусловлена природой органического вещества. Знание аналитической влажности необходимо для корректировки результатов анализов на органическое вещество, а также аналитических определений содержания водорода и выхода летучих веществ. Для исследуемого образца керогенсодержащей породы этот показатель составляет 1,4%. Выход летучих продуктов (потеря массы образца с учетом аналитической влажности 1,4%) составил 24,8%.

Определение выхода золы выполняется для оценки содержания в аналитических пробах неорганических балластных примесей. Согласно полученным данным, средняя зольность исследуемого образца НОВ составила 3,4%. Полученная величина хорошо согласуется с данными по золь-

ности образцов керогена, полученных из других сланцевых пород в более ранних работах [1]. Содержание отдельных элементов в НОВ, определенное ручным методом [4], составило в мас. %: С 72,24; Н 874; N 1,04; Cl 1,66 и S 2,89.

В обзорном спектре РФЭС исследованного образца керогена (рис. 1) наблюдаются линии углерода, кислорода, азота, хлора, серы и очень слабая линия железа. Наибольшую интенсивность имеет линия углерода, несколько меньшую – линия кислорода, интенсивность сигналов других элементов существенно меньше. Полученные данные находятся в хорошем соответствии с данными элементного анализа.

При проведении термогравиметрического анализа регистрируется изменение массы образца в зависимости от температуры [5]. В результате проведенного ТГ-анализа образца керогена были получены зависимости массы навески вещества от температуры (рис. 2). Производная от ТГ-сигнала (скорость изменения массы), представляемая дифференциальной ТГ-кривой (ДТГ), позволяет установить момент времени или температуру, при которой изменение массы происходит наиболее быстро.

Проведенный термогравиметрический анализ керогена показал, что образец практически устойчив при нагреве до 210 °С. Потеря массы при нагреве до 150 °С, отвечающая испарению остаточной влаги, составила 1,35%. Небольшой привес в 1,17% можно отнести к окислению частиц металла. Процесс сгорания образца начинается при 292 °С, а заканчивается при 558 °С. На кривой ДСК выделяются два экзотермических эффекта сгорания образца при 376 и 512 °С, что свидетельствует о наличии двух фаз, содержание

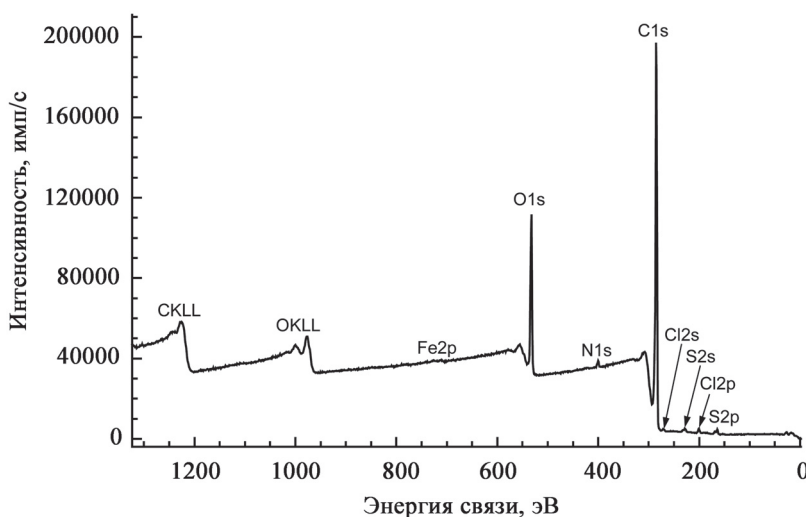


Рис. 1. Обзорный РФЭС-спектр исследованного образца керогена

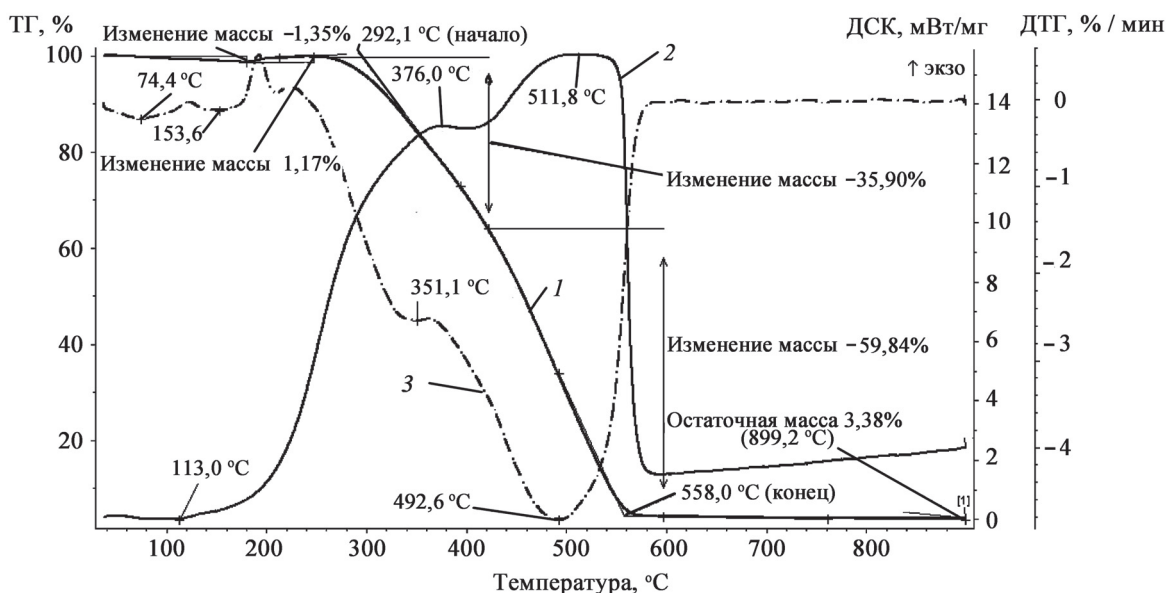


Рис. 2. Кривые ТГ-ДСК анализа керогена: 1 – ТГ, 2 – ДСК, 3 – ДТГ

которых можно оценить по кривой потери веса в 35,9 и 59,84%. Остаточная масса образца при нагреве до 900 °С составила 3,38%.

Величина показателя термической устойчивости (ПТУ) образца керогена составила 0,94 (в долях от общего углерода, принятого за единицу). Потеря массы пробы при 300 °С составила 7,08%. Данные элементного анализа образца керогена до и после термической обработки приведены в табл. 1.

Для выявления структурных особенностей рассеянного органического вещества и проведения диагностики его типов широко используют спектральные методы исследования. В настоящей работе для получения полной характеристики керогена использовали рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию (РФЭС) и спектроскопию ЯМР (CPMAS), рентгенофазовый анализ, ИК-спектроскопию, спектроскопию ЭПР. Рентгенограммы исходного сланца и керогена (табл. 2, рис. 3) показывают практически полное отсутствие кристаллической фазы в керогене за исключением фторидов кальция, магния и смешанного фторида натрия и магния. Других представителей кристаллической фазы в керогене не обнаружено. В исходном сланце кристаллическая фаза представлена сульфидами, силикатами, сульфатами, а также кварцем и рутилом. Обращает на себя внимание отсутствие в кристаллической фазе карбонатных пород, хотя при обработке исходного сланца соляной кислотой наблюдалось бурное выделение углекислого газа, что свидетельствует о нахождении карбонатов в аморфном состоянии.

Данные ИК-спектроскопии образца керогена (табл. 3, рис. 4) свидетельствуют о наличии в нем сложных структур, содержащих алифатические и ароматические углеводородные фрагменты, фрагменты азот-, кислород- и серосодержащих гетероароматических соединений, а также кислородсодержащие функциональные группы (карбонильную, гидроксильную, эфирную) [6].

Метод ЭПР позволяет получить информацию о магнитных свойствах вещества, которые находятся в прямой зависимости от его молекулярной структуры. Он позволяет также исследовать тонкую структуру органического вещества, свидетельствующую о наличии свободных радикалов ароматического типа [7–9]. Число парамагнитных центров в образце измеряли относительным способом путем сравнения приведенных к одинаковым условиям регистрации значений интегральной интенсивности спектров ЭПР исследуемого образца и стандарта с известным числом парамагнитных центров. В качестве стандарта использован монокристалл $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, в котором число парамагнитных центров (ионов Cu^{2+}) определено независимым методом по результату взвешивания его на прецизионных весах. На рис. 5 представлен спектр ЭПР образца керогена, зарегистрированный при комнатной температуре, концентрация парамагнитных центров в нем составляла 4×10^{14} спин/г, g-фактор – $2,0044 \div 2,0045$. Компоненты малой интенсивности – третий и четвертый компоненты спектра ЭПР ионов Mn^{2+} в MgO . Полученные данные указывают на относительно небольшое

Т а б л и ц а 1

Элементный анализ образца керогена до и после термической обработки*

Проба	Содержание элемента, %			
	C	H	N	S
Исходная	72,54	8,95	нет	2,40
	72,75	9,16	нет	2,40
После термической обработки (300 °C)	73,44	7,74	нет	2,23
	73,60	7,83	нет	2,05

*Использован прибор «Vario MICRO cube».

Т а б л и ц а 2

Данные рентгенофазового анализа исходного сланца и керогена

Кристаллические структуры исходного сланца	Кристаллические структуры, остающиеся в нерастворимом органическом веществе (керогене)
CuAlS ₂ , CuFeS ₂ , SiO ₂ , Ca ₅ (SiOH) ₂ SO ₄ , Al ₂ TiO ₅ , Al ₂ SiO ₅ , Ca ₆ (SiO ₄)(Si ₃ O ₁₉) (килхоанит), TiO ₂ (следы), CuS, CaTi ₃₁ O ₃₈ , Ca ₂ SiO ₄	CaF ₂ MgF ₂ NaMgF ₃

Т а б л и ц а 3

Основные характеристические частоты колебаний различных группировок и связей ИК-спектра образца керогена

Частота, см ⁻¹	Тип связи или группировки	Возможный тип исходного соединения
721,87	C–C-цепи	парафиновые цепи
823,90	C–H-деформационные	алкилзамещенные ароматического ядра, сопряженные и конденсированные кольца
1040,00–1349,79 очень широкая полоса 1204,04	Растягивание C–O связи, изгибание OH-групп	кислородсодержащие соединения (кислоты, альдегиды, простые эфиры и т.д.), сернистые соединения (сульфиды, тиоэфиры и др.), циклические и простые эфирные соединения, гетероциклические азот- и кислородсодержащие
1430,92	CH ₃ -группы, CH ₂ -группы в ациклических и циклических структурах	все типы соединений (алканы, изоалканы, циклопарафины, кислоты, эфиры и т.д.)
1611,60 широкая полоса	C=C-ароматические, частично – с особыми типами связей C=O (хиноидные, мостиковые)	многоядерные ароматические соединения, гетероциклические соединения
1707,35	C=O	кислородсодержащие соединения (кислоты, альдегиды, сложные эфиры)
2852,51 2923,25	CH ₂ - и CH ₃ –группы алифатические	алифатические структуры
3486,70 широкая асимметричная полоса	ОН-группы	структуры, содержащие фенольные, спиртовые, карбоксильные группы

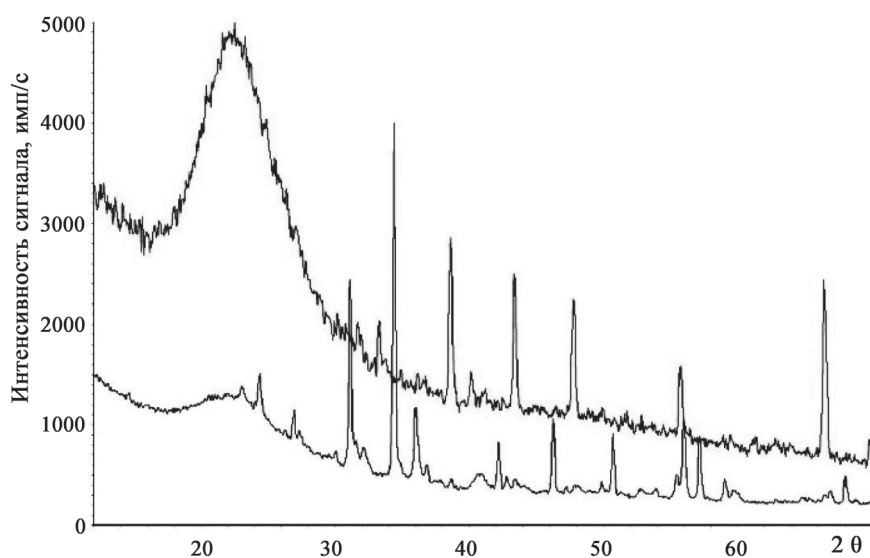


Рис. 3. Рентгенограммы исходного сланца (нижняя кривая) и керогена (верхняя кривая)

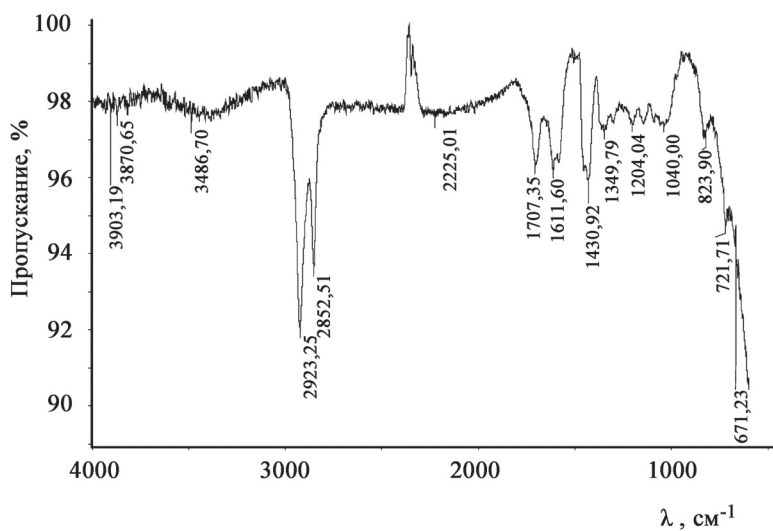


Рис. 4. ИК-спектр керогена

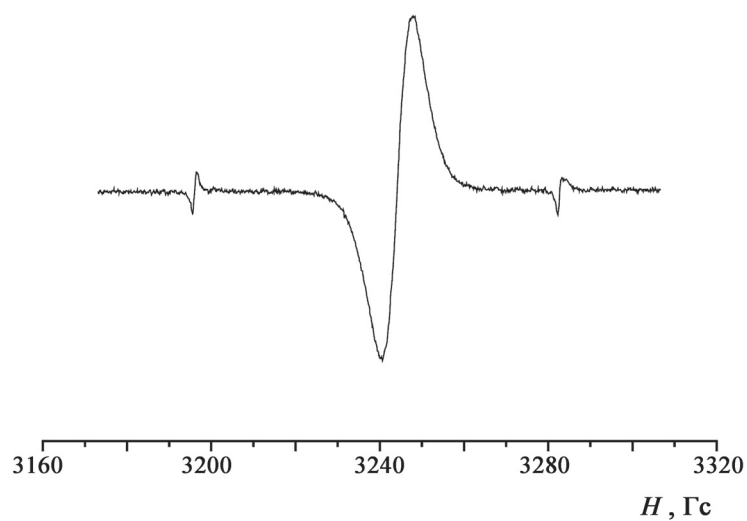


Рис. 5. Спектр ЭПР образца керогена

число парамагнитных центров, что хорошо согласуется с данным РФА и РФЭС.

В спектре ЯМР H^1 образца керогена (рис. 6, а) наблюдается широкий сигнал с максимумом при 2 м.д. и плечом при 7,5 м.д., что характерно для протонов алифатических и ароматических фрагментов. В спектре присутствует также узкий сигнал при 5,8 м.д., который, вероятно, принадлежит какому-либо низкомолекулярному компоненту, а также может быть связан с минеральной частью керогена. В спектре ЯМР C^{13} (рис. 6, б) интенсивные сигналы наблюдаются в алифатической области от 10 до 60 м.д. с максимумом при 32 м.д. В области 32 м.д. обычно находятся сигналы метиленовых групп в составе алифатических и циклоалифатических фрагментов. Малоинтенсивный пик при 16,2 м.д. характерен для метильных групп, связанных с линейными алифатическими цепями. Низкая интенсивность данного сигнала может быть обусловлена малым числом таких групп, а также повышенной мобильностью протонов CH_3 -групп и низкой эффективностью переноса поляризации. Плечо от 40 до 60 м.д. соответствует различным третичным и четвертичным

углеродным центрам. В ароматической области наблюдается набор сливающихся сигналов от 100 до 160 м.д., которые отвечают различным ароматическим фрагментам, например β -углеродным атомам пятичленных гетероциклов пиррола и фурана. В области 150–160 м.д. дают сигналы углеродные центры, связанные с гидроксид- и алкокси-группами, и углеродные центры гетероциклов пиридинового и диазинового рядов. Сигналы ароматических углеводородных фрагментов, в том числе и конденсированных, лежат обычно в интервале от 120 до 140 м.д. В спектре ЯМР Al^{27} (рис. 6, в) наблюдается очень широкий сигнал в области октаэдрического алюминия, который, вероятно, характеризует аморфную оксид- и/или гидроксоалюминийсодержащую фазу.

Приведенная методика дает возможность, используя химические и спектральные методы, получать достоверные данные о химическом и фазовом составе керогенсодержащей породы, а также основные характеристики нерастворимого органического вещества (керогена), на основании которых можно делать выводы о пригодности сланцевой породы для переработки в синтетическую нефть.

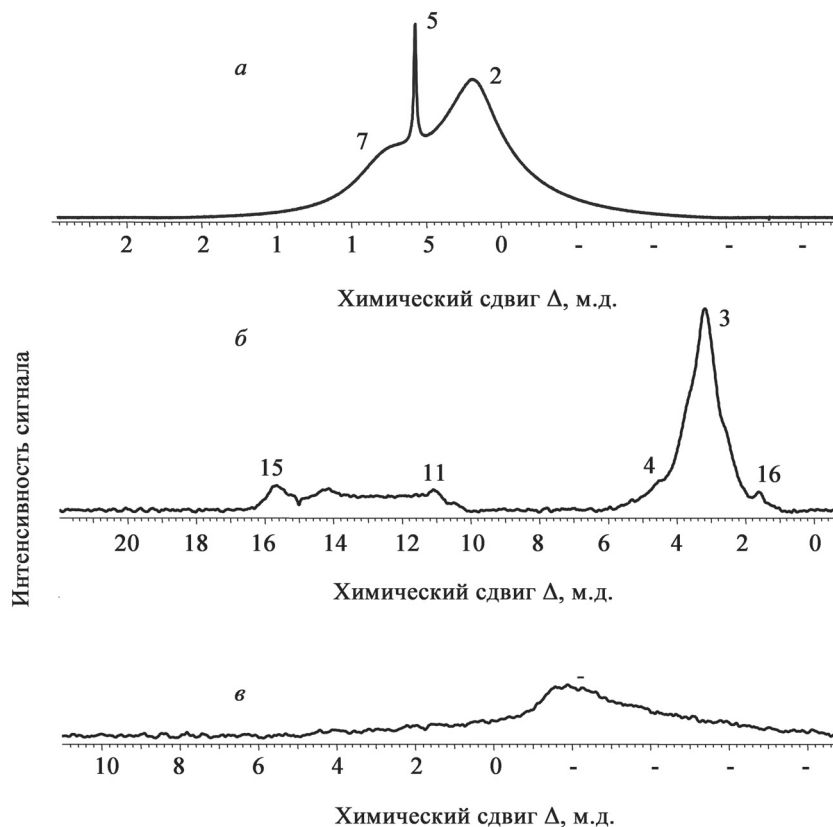


Рис. 6. Спектры ядерного магнитного резонанса керогена: а – ЯМР Al^{27} , б – ЯМР C^{13} с переносом поляризации, в – ЯМР H^1

Авторы выражают благодарность сотрудникам химического факультета МГУ В.И. Пергушову, С.В. Савилову и Ф.М. Спиридонову за помощь в проведении спектральных исследований.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках реализации ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 гг.», мероприятие 1.3. Соглашение о предоставлении субсидии № 14.607.21.0051. Уникальный идентификатор прикладных научных исследований RFMEFI60714X0051.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Богородская Л.И., Конторович А.Э., Ларичев А.И. // Кероген. Методы изучения, геохимическая интерпретация. Новосибирск, 2005. 254 с.
2. Методические рекомендации по рациональному комплексу химических методов исследования нерастворимого органического вещества / Сост. Л.И. Богородская; ред. А.Э. Конторович. Новосибирск, 1986. 75 с.
3. Методическое руководство по лиминесцентно-битуминологическим и спектральным методам исследования органического вещества пород и нефтей. М., 1979. 204 с.
4. Методы количественного органического элементного микроанализа / Под ред. Н.Э. Гельман. М., 1987. 296 с.
5. Уэндландт У. Термические методы анализа. М., 1978.
6. Тарасевич Б.Н. ИК-спектры основных классов органических соединений. М., 2012. 55 с.
7. Верту Дж., Болтон Дж. Теория и практические приложения метода ЭПР. М., 1975. 548 с.
8. Рыжманов Ю.М., Яблоков Ю.В., Козырев Б.М., Матевосян Р.О., Сташков Л.И. // ДАН СССР. 1964. Т. 156. С. 106.
9. Чирков А.К., Матевосян Р.О. // ЖСХ. 1970. Т. 11. С. 258.

Поступила в редакцию 10.04.16

PHYSICO-CHEMICAL ANALYSIS OF SHAILE OIL

A.V. Tarakanova^{1*}, Yu.S. Kardasheva¹, I.V. Isichenko², A.V. Anisimov¹, A.L. Maksimov¹, E.A. Karakhanov¹

¹Division of Petroleum and Organic Catalysis; ²OAO «NefteSintez»; *e-mail: sulfur43@mail.ru

The composition of shale oil and obtained kerogen with assistance of various chemical and spectroscopic methods has been studied.

Key words: shale oil, physico-chemical analysis, chemical, physical and spectroscopic methods.

Сведения об авторах: Тараканова Алла Васильевна – вед. науч. сотр. кафедры химии нефти и органического катализа (sulfur43@mail.ru); Кардашева Юлия Сергеевна – вед. науч. сотр. кафедры химии нефти и органического катализа (yuskard@petrol.chem.msu.ru); Исиченко Игорь Валентинович – специалист ООО «НефтеСинтез» (isichenko@neftesintez.net); Анисимов Александр Владимирович – профессор кафедры химии нефти и органического катализа (sulfur45@mail.ru); Максимов Антон Львович – профессор кафедры химии нефти и органического катализа (max@ips.ac.ru); Караханов Эдуард Аветисович – зав. кафедрой химии нефти и органического катализа (kar@petrol.chem.msu.ru).