

УДК 665.617:543.57:543.54:543:51

Кислород- и азотсодержащие структурные фрагменты макромолекул смол и асфальтенов тяжелой нефти месторождения Усинское

Т. В. ЧЕШКОВА, Е. Ю. КОВАЛЕНКО, Т. А. САГАЧЕНКО

*Институт химии нефти Сибирского отделения РАН,
проспект Академический, 4, Томск 634021 (Россия)**E-mail: azot@ipc.tsc.ru*

(Поступила 30.10.12)

Аннотация

Исследованы состав и структурные особенности фрагментов макромолекул смолисто-асфальтеновых веществ нефти месторождения Усинское. Показано, что они содержат эфирную группу простых и/или сложных эфиров. Азотистые основания в виде надмолекулярных образований присутствуют только в структуре смолистых компонентов.

Ключевые слова: смолы, асфальтены, азотистые основания, простые и сложные эфиры, состав

ВВЕДЕНИЕ

Эффективное решение задач, связанных с переработкой углеводородного сырья, которое характеризуется повышенным содержанием высокомолекулярных соединений, в значительной степени зависит от объема и глубины информации о строении смолисто-асфальтеновых веществ (САВ). Дело в том, что структурные особенности макромолекул смол и асфальтенов существенным образом влияют на их термическую стабильность и реакционную способность.

Данная работа посвящена исследованию характеристик САВ нефти месторождения Усинское (Республика Коми) – одного из наиболее крупных месторождений тяжелых нефтей в России, разрабатываемого в настоящее время [1]. В работах [2–5] детально изучены углеводородные и серосодержащие фрагменты макромолекул смол и асфальтенов данной нефти и показано, что основные их представители – парафиновые цепи, фенантрены, пирены, дибензо- и бензонафтотиофены. Ин-

формация, полученная об азот- и кислородсодержащих структурах в составе САВ, касается преимущественно соединений карбазольного и фуранового рядов. В настоящей работе приведены результаты исследования состава и структурных особенностей фрагментов макромолекул САВ, содержащих основной азот и эфирные связи.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изучены асфальтены усинской нефти и спиртобензольные смолы, составляющие основную массу (73.8 отн. %) ее смолистых компонентов [6]. Для выделения исследуемых образцов использовали стандартный подход, описанный в работе [7]. Элементный состав полученных продуктов и функциональный анализ гетероорганических соединений проводили согласно методикам, приведенным в работах [8, 9].

Концентрирование азоторганических оснований (АО) и их последующее фракционирование

рование на сильно- и слабоосновные компоненты осуществляли методом кислотной экстракции [10] и жидкостно-адсорбционной хроматографии на силикагеле, модифицированном HCl [11].

Для характеристики фрагментов макромолекул САВ, содержащих в своем составе эфирные связи, использовали схему, которая включала стадии их разрушения трибромидом бора и восстановления образующихся алкилбромидов алюмогидридом лития [12].

ИК-спектры регистрировали на спектрометре Nicolet 5700 в области 4000–400 см⁻¹.

Масс- и хромато-масс-спектры получены на DFS приборе TERMO Scientific. Условия масс-спектрального анализа и методика расчета приведены в работах [13, 14], условия ХМС-анализа – в работе [15].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристика азотистых оснований смолисто-асфальтовых компонентов усинской нефти

Согласно данным [16], основной азот, определяемый в составе смол и асфальтенов,

преимущественно входит в состав молекул высокомолекулярных соединений в качестве структурных элементов за счет образования σ -связей. Меньшая часть основного азота САВ входит в состав сравнительно низкомолекулярных соединений, которые за счет донорно-акцепторных взаимодействий сорбируются на макромолекулярных образованиях смол и асфальтенов. Для выделения таких оснований использован 25 % раствор серной кислоты в 80 % растворе уксусной кислоты [10], применение которого обеспечивает практически полное извлечение низкомолекулярных азотистых оснований из сложных органических смесей [17]. В случае исследуемой нефти с помощью этого экстрагента удалось выделить низкомолекулярные АО только из смол. Отрицательный результат при экстракции асфальтенов может быть обусловлен более высокой прочностью их надмолекулярных образований по сравнению со смолами либо отсутствием низкомолекулярных азотистых оснований в составе макромолекул асфальтенов.

По данным элементного ($N_{\text{общ}} = 3.5 \text{ мас. \%}$) и функционального анализа, в составе азот-

ТАБЛИЦА 1

Структурно-групповой состав низкомолекулярных азоторганических оснований спирто-бензольных смол усинской нефти

Соединения	Содержание относительно суммы идентифицированных соединений, %
<i>Сильные азотистые основания</i>	
Бензохинолины ($z = 17, 19$)	20.4
Дибензохинолины ($z = 23-27$)	22.6
Трибензохинолины ($z = 29, 31$)	5.9
Тиофенохинолины ($z = 19$)	5.8
Бензотиофенохинолины ($z = 21-25$)	13.2
Дибензотиофенохинолины ($z = 27, 29$)	10.2
Бензохинолинкарбоновые кислоты ($z = 21, 23$)	7.3
Дибензохинолинкарбоновые кислоты ($z = 25-29$)	11.8
Трибензохинолинкарбоновые кислоты ($z = 31$)	3.0
<i>Слабые азотистые основания</i>	
Бензохинолоны ($z = 19, 21$)	23.7
Дибензохинолоны ($z = 23-27$)	16.7
Трибензохинолоны ($z = 29, 31$)	11.5
Дибензотиахинолоны ($z = 23-27$)	17.3
Трибензотиахинолоны ($z = 29, 31$)	8.0
Бензохинолинкарбоновые кислоты ($z = 21, 23$)	13.9
Дибензохинолинкарбоновые кислоты ($z = 25, 27$)	8.6

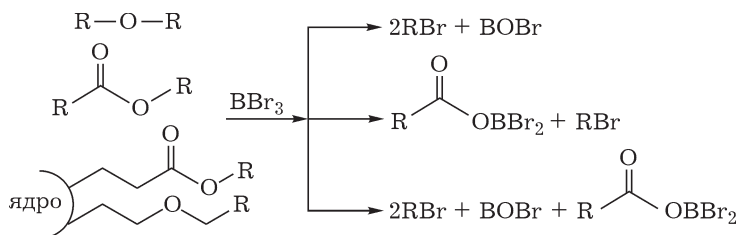


Схема 1.

содержащих компонентов, выделенных из смол, присутствуют сильно- ($N_{\text{осн}} = 1.4$ мас. %) и слабоосновные ($N_{\text{сл/осн}} = 2.1$ мас. %) соединения. В ИК-спектре концентрата проявляются полосы поглощения бензологов пиридина (перегиб в области 1576 см^{-1}) и карбонильной группы амидов (перегиб при 1650 см^{-1}), характерных для сильных и слабых АО соответственно [17]. Полосы поглощения при 3211 и 1720 см^{-1} указывают на наличие карбоксилсодержащих азотистых соединений, которые в зависимости от положения карбоксильной группы по отношению к атому азота могут проявлять как сильно-, так и слабоосновные свойства [18]. Не исключено присутствие в смеси оснований, содержащих в структуре фенольный гидроксил (поглощение свободной OH -группы – 3600 см^{-1} , связанной – 3585 см^{-1}), а также сульфоксидов (1037 см^{-1}). Последние близки по свойствам к слабоосновным соединениям азота [9] и могут экстрагироваться из сложных органических смесей с использованием применяемого реагента [19].

Последующее разделение полученного концентрата на силикагеле, модифицированном соляной кислотой, позволяет получить продукты, содержащие смесь сильных и слабых оснований и только сильные основания [11]. Методом масс-спектрометрического анализа показано, что в составе сильных АО исследуемых смол присутствуют алкил- и нафтенпроизводные бензо-, дибензо- и трибензохинолина, тиофено- и бензотиофенохинолина, бензо-, дибензо и трибензохинолинкарбоновой кислоты (табл. 1). Преобладают азаарены (48.9 отн. %), максимум в распределении которых приходится на дибензохинолины (22.6 отн. %). Среди сильных серо- (29.2 отн. %) и карбоксилсодержащих (21.9 отн. %) азотистых оснований повышенным содержанием характеризуются бензотиофенохинолины (13.2 отн. %) и дибензохинолинкарбоновые кислоты (11.8 отн. %). Слабые АО смол представлены производными бензо-, дибензо- и трибензохинолона, дибензо- и трибензотиохинолона, бензо- и дибензохинолинкарбоновой

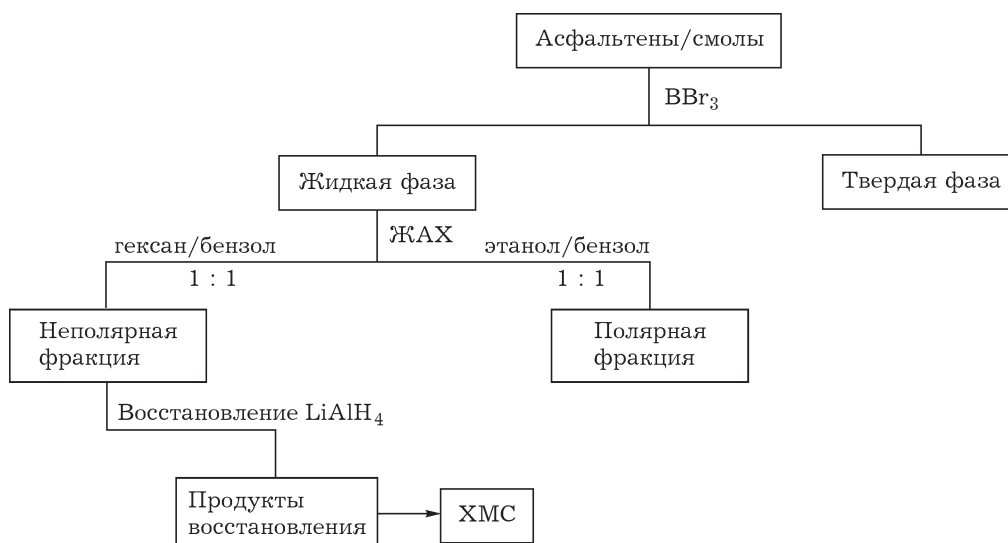


Рис. 1. Схема исследования фрагментов макромолекул смол и асфальтенов, содержащих эфирные связи.

кислоты. Преобладают гетероциклические ароматические амиды (52.0 отн. %), максимум в распределении которых приходится на бензохинолоны (23.7 отн. %). Большую часть слабых серо- (25.4 отн. %) и карбоксилсодержащих (22.5 отн. %) азотистых оснований составляют дибензотиахинолоны (17.3 отн. %) и бензохинолинкарбоновые кислоты (13.9 отн. %).

Характеристика кислородсодержащих фрагментов молекул смолисто-асфальтеновых компонентов усинской нефти

Разрушение простых и сложноэфирных связей трибромидом бора осуществляется по реакциям, приведенным на схеме 1 [20].

При взаимодействии реагента с исследуемыми смолами и асфальтенами образуются две фазы – жидкая и твердая (рис. 1). В ИК-спектрах жидких продуктов бромирования четко проявляются полосы поглощения связи C–Br в алкилбромидах (622, 570, 550 см^{-1}), что указывает на наличие в структуре макромолекул САВ фрагментов, содержащих эфирные группы простых и/или сложных эфиров. Кроме того, в ИК-спектрах жидкой

фазы САВ присутствуют полосы поглощения парафиновых цепей (2922, 2852, 2729, 1462, 1378 см^{-1}), ароматического кольца (1602, 874, 805, 758 см^{-1}) и сульфоксидов (1029 см^{-1}).

Набор полос поглощения в ИК-спектрах твердой фазы свидетельствует о наличии в структуре макромолекул смол и асфальтенов фрагментов, содержащих ароматические (1589, 810, 780, 751 см^{-1}) и алифатические соединения (2919, 2849, 1440, 1377 см^{-1}). Кроме того, они содержат сульфоксиды (1030 см^{-1}) и фрагменты, представленные карбазолами (валентные колебания группы NH при 3420 см^{-1}) и кислотами (валентные колебания OH-группы при 3235, 1700 см^{-1}). Полосы поглощения, характерные для алкилбромидов, в ИК-спектрах твердых фаз практически не проявляются. Полученные результаты позволяют предположить, что эфирные связи находятся в концевых (“периферийных”) участках макромолекул смол и асфальтенов, и продукты их разрушения переходят в жидкую фазу.

Для исследования состава образующихся продуктов жидкую фазу разделяли на полярную и неполярную фракции, последнюю вос-

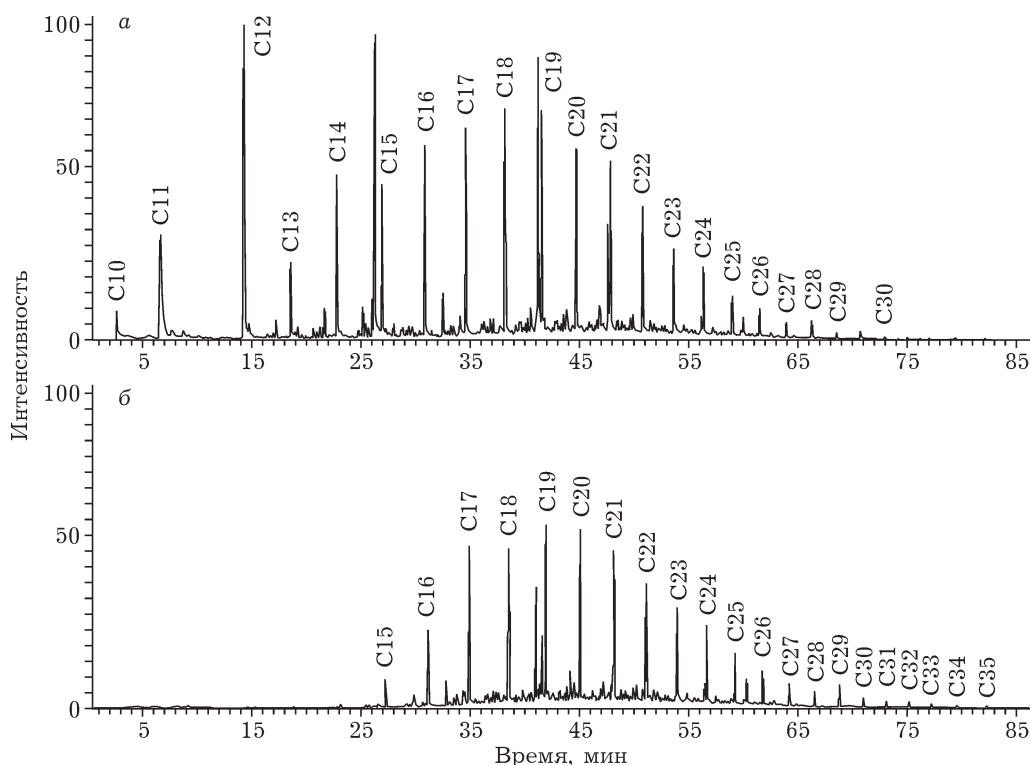


Рис. 2. Масс-хроматограммы продуктов реакции восстановления алкилбромидов смол (а) и асфальтенов (б) усинской нефти по иону m/z 57 (*n*-алканы).

становливали аллюмогидридом лития, полученные продукты анализировали методом ХМС.

В соответствии с данными ХМС-анализа в состав структурных фрагментов макромолекул смол и асфальтенов, содержащих эфирные группы, входят *n*-алканы, ароматические углеводороды (АУ) и гетероатомные соединения.

Алканы нормального строения в продуктах восстановления смол представлены гомологами C_{10} – C_{30} (рис. 2, а), в продуктах восстановления асфальтенов – C_{15} – C_{35} (см. рис. 2, б). Максимум в их распределении приходится главным образом на соединения C_{18} – C_{20} . Аналогичное молекулярно-массовое распределение *n*-алканов установлено для продуктов восстановления асфальтенов нефтей ряда месторождений Китая [20]. Следует также отметить высокое содержание гомолога C_{12} в составе *n*-алканов смол.

Среди АУ продуктов восстановления смол и асфальтенов присутствуют моно-, би- и трициклические структуры с максимальным содержанием (50.8–76.1 отн. %) моноциклических соединений (табл. 2). В их составе идентифицированы моноалкилбензолы (m/z 91), алкилтолуолы (m/z 105), алкилксилолы (m/z 119), 1-алкилтриметилбензолы (m/z 133). Для смол характерно повышенное содержание моноалкилбензолов, для асфальтенов – алкилтолуолов (см. табл. 2).

Моноалкилбензолы (m/z 91) смол (табл. 3, рис. 3) представлены гомологами C_{14} , C_{17} , C_{18} , C_{19} , которые отнесены нами к изомерам фенилалканов с различным положением фениль-

ТАБЛИЦА 2

Содержание ароматических углеводородов в продуктах восстановления смол и асфальтенов, % на сумму идентифицированных ароматических углеводородов

Соединения	Содержание	
	Смолы	Асфальтены
Моноалкилбензолы	21.6	23.2
Алкилтолуолы	18.2	28.8
Алкилксилолы	6.6	13.2
1-Алкилтриметилбензолы	4.4	10.9
Нафталины	27.3	14.0
Дифенил	14.9	–
Фенантроны	7.1	9.9

ного заместителя в алкильной цепи [21, 22]. На масс-хроматограмме алкилбензолов асфальтенов не проявляются пики 1, 2 и 10, что свидетельствует об отсутствии в их составе октилбензола, 1-бутилгептилбензола, 1-метилдодecilбензола. В обоих случаях основную массу моноалкилбензолов составляют изомеры C_{18} и C_{19} .

В алкильном замещении алкилбензолов с m/z 105, 119, 133 продуктов восстановления смол содержится меньшее количество атомов углерода, чем в соответствующих структурах асфальтенов (см. табл. 3). Так, в состав алкилтолуолов смол входят соединения с длиной алкильной цепи от 6 до 16 атомов углерода, в состав алкилксилолов – от 5 до 14, в состав триметилбензолов – от 6 до 12 атомов углерода. Максимальным содержанием характеризуются алкилтолуолы C_8 , C_{12} , C_{13} , алкилксилолы C_5 , C_7 , C_{13} и алкилтриметилбензолы C_6 и C_8 .

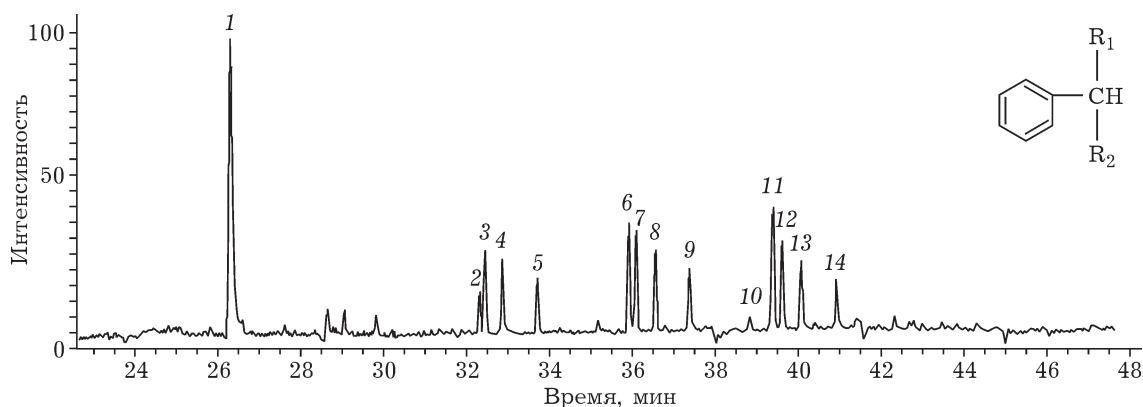


Рис. 3. Масс-хроматограммы продуктов реакции восстановления алкилбромидов смол усинской нефти по иону m/z 91 (алкилбензолы): 1 – октилбензол, 2 – 1-бутилгептилбензол, 3 – 2-пропилноктилбензол, 4 – 1-этилнонилбензол, 5 – 1-метилдодecilбензол, 6 – 1-пентилгептилбензол, 7 – 1-бутилоктилбензол, 8 – 1-пропилнонилбензол, 9 – 1-этилдодecilбензол, 10 – 1-метилдодecilбензол, 11 – 1-пентилоктилбензол, 12 – 1-бутилнонилбензол, 13 – 1-пропилдодecilбензол, 14 – 1-этилунонилбензол.

ТАБЛИЦА 3

Содержание алкилпроизводных бензола в продуктах восстановления смол и асфальтенов, % на сумму идентифицированных типов ароматических углеводородов

Суммарное число атомов углерода в алкильном замещении	Моноалкилбензолы <i>m/z</i> 91		Алкилтолуолы <i>m/z</i> 105		Алкилсилолы <i>m/z</i> 119		1-Алкилтриметилбензолы <i>m/z</i> 133	
	Смолы	Асфальтены	Смолы	Асфальтены	Смолы	Асфальтены	Смолы	Асфальтены
C ₅	–	–	–	–	12.3	–	–	–
C ₆	–	–	4.1	–	9.6	–	16.1	–
C ₇	–	–	6.5	–	12.4	–	12.4	–
C ₈	–	–	17.8	–	11.4	–	24.3	–
C ₉	–	–	4.8	5.0	7.5	–	15.6	15.5
C ₁₀	–	–	6.2	5.0	5.5	4.2	12.6	20.2
C ₁₁	–	–	13.1	15.8	7.3	12.7	7.2	21.7
C ₁₂	–	–	16.3	22.9	7.7	25.3	11.8	15.4
C ₁₃	–	–	15.3	21.7	16.2	25.6	–	7.3
C ₁₄	24.7	–	7.3	12.6	10.1	17.5	–	13.3
C ₁₅	–	–	4.8	10.1	–	7.8	–	6.6
C ₁₆	–	–	3.8	6.9	–	6.9	–	–
C ₁₇	17.8	20.8	–	–	–	–	–	–
C ₁₈	29.3	42.0	–	–	–	–	–	–
C ₁₉	28.2	37.2	–	–	–	–	–	–

Примечание. Прочерк означает, что соединения отсутствуют.

В случае асфальтенов длина алкильной цепи толуолов составляет C₉–C₁₆, ксилолов – C₁₀–C₁₆, триметилбензолов – C₉–C₁₅ атомов углерода. Их основную массу составляют C₁₂, C₁₃-алкилтолуолы, C₁₂–C₁₄-алкилсилолы и C₉–C₁₁-алкилтриметилбензолы.

Бициклические АУ смол представлены дифенилом, нафталином и его C₁–C₄ алкилпроизводными (см. табл. 2, рис. 4, а). В продуктах восстановления асфальтенов идентифицированы только C₃- и C₄-алкилнафтали-

ны. Максимум в распределении алкилнафталинов смол приходится на гомологи C₂, асфальтенов – на C₃.

В составе трициклических АУ смол присутствует фенантрен и его C₁-, C₂-алкилпроизводные (см. табл. 2, рис. 4, б). Явных различий в содержании идентифицированных соединений не наблюдается. В случае асфальтенов трициклические АУ представлены фенантреном и его монометилзамещенными структурами с максимальным содержанием последних.

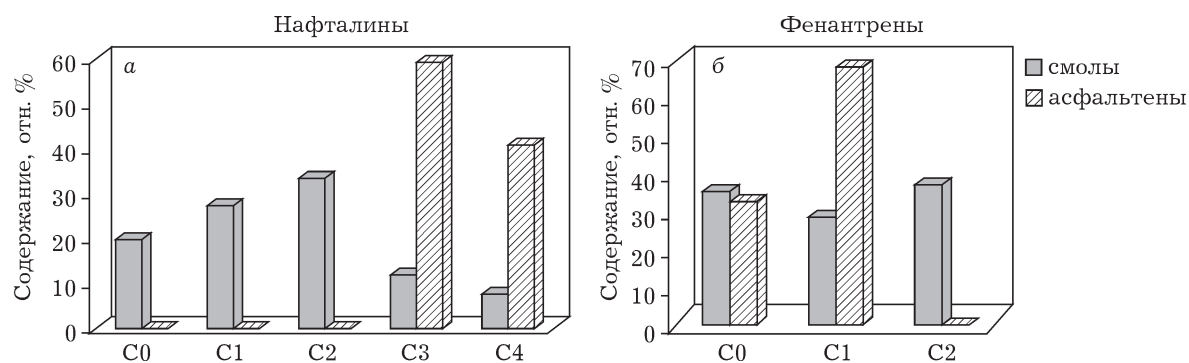


Рис. 4. Распределение соединений нафталинового (а) и фенантренового (б) рядов.

ТАБЛИЦА 4

Содержание ароматических сернистых соединений в продуктах восстановления смол, % на сумму идентифицированных сернистых соединений

<i>m/z</i>	Соединения	Эмпирическая формула	Содержание
Бензотиофены			
162	C ₂	C ₁₀ H ₁₀ S	6.9
176	C ₃	C ₁₁ H ₁₂ S	1.9
190	C ₄	C ₁₂ H ₁₄ S	1.1
204	C ₅	C ₁₃ H ₁₅ S	3.3
Дибензотиофены			
184	C ₀	C ₁₂ H ₈ S	18.8
198	C ₁	C ₁₃ H ₁₂ S	23.3
212	C ₂	C ₁₂ H ₁₄ S	22.6
226	C ₃	C ₁₃ H ₁₅ S	13.2

Гетероатомные компоненты обнаружены только в продуктах восстановления алкилбромидов смол. Они представлены ароматическими соединениями серы, в составе которых присутствуют C₂–C₅-алкилбензотиофены, дибензотиофен и его C₁–C₃-алкилзамещенные структуры (табл. 4). Серосодержащие структуры (77.8 отн. %) в основном представлены дибензотиофенами. Максимум в распределении алкилбензотиофенов приходится на гомологи C₃, алкилдибензотиофенов – на гомологи C₁ и C₂. В составе алкилзамещенных структур идентифицированы диметил-, триметил-, этил-, метилэтил-, диметилэтил-, диэтил-, этилпропил-, метилдиэтил-, метилбутилбензотиофены, метил-, диметил-, триметил-, этил- и этилметилдибензотиофены.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты исследований показали, что структурные фрагменты, содержащие эфирную группу простых и/или сложных эфиров, входят в состав макромолекул смол и асфальтенов тяжелой нефти. Азотистые основания в виде надмолекулярных образований присутствуют только в структуре смолистых компонентов.

Эфирные связи могут находиться в концевых (“периферийных”) участках макромолекул САВ. В состав структурных фрагментов макромолекул смол и асфальтенов, содержащих эфирные группы, входят *n*-алканы, фенилалканы, алкилтолуолы, алкилксилолы, триметилзамещенные алкилбензолы, алкилпроизводные нафталина и фенантрена.

Ароматические и алифатические углеводороды асфальтенов характеризуются большим числом атомов углерода в парафиновых цепях. В макромолекулах смол присутствуют дифенил, голаядерный нафталин и алкилзамещенные бензо- и дибензотиофены.

Большую часть изученных азотистых оснований смол составляют алкил- и нафтенозамещенные дибензохинолины, бензотиофенохинолины, бензохинолоны, дибензотиохинолоны, бензохинолин- и дибензохинолинкарбоновые кислоты.

Полученные данные дополняют представления о структурных особенностях макромолекул смол и асфальтенов тяжелых нефтей и имеют значение при решении вопросов, связанных с их переработкой.

Авторы выражают благодарность проф. В. Р. Антипенко и проф. Р. С. Мин за консультации и ценные советы, высказанные при проведении данного исследования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Рузин Л. М., Чупров И. Ф. Технологические принципы разработки залежей аномально вязких нефтей и битумов. Ухта: Изд-во УГТУ, 2007. 244 с.
- 2 Гринько А. А., Мин Р. С., Сагаченко Т. А., Головки А. К. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2012. № 4. С. 24–29.
- 3 Гринько А. А., Мин Р. С., Сагаченко Т. А., Головки А. К. // Химия угл. разв. 2012. Т. 20, № 2. С. 205–209.
- 4 Гринько А. А., Мин Р. С., Сагаченко Т. А., Головки А. К. // Нефтехимия. 2012. Т. 52, № 4. С. 249–255.
- 5 Антипенко В. Р., Гринько А. А., Меленевский В. Н. // Изв. Том. политехн. ун-та. 2011. Т. 319, № 3. С. 129–133.
- 6 Чешкова Т. В., Коваленко Е. Ю. // Химия под знаком СИГМА: исследования, инновации, технологии: Тр. Всерос. науч. молодежной шк.-конф. (14–22 мая

- 2012 г., Чернолuchье). Новосибирск: Изд-во Ин-та катализа СО РАН, 2012. С. 117–119.
- 7 Современные методы исследования нефтей: справ.-метод. пособие / Под ред. А. И. Богомолова, М. Б. Темянского, Л. И. Хотынцевой. Л.: Недра, 1984. 431 с.
 - 8 Чумаченко М. Н., Хандик Т. А., Соснина Н. П., Воротникова В. А. // *Химия и технология топлив и масел*. 1983. № 5. С. 39–40.
 - 9 Гальперн Г. Д., Безингер Н. Н. Методы анализа органических соединений нефти, их смесей и производных. М.: Изд-во АН СССР, 1960. С. 141–169.
 - 10 Герасимова Н. Н., Сагаченко Т. А., Бейко О. А., Огородников В. Д. // *Нефтехимия*. 1987. Т. 27, № 1. С. 32–37.
 - 11 Коваленко Е. Ю., Герасимова Н. Н., Сагаченко Т. А., Голушкова Е. Б. // *Химия и технология топлив и масел*. 2001. № 4. С. 33–34.
 - 12 Peng P., Morales-Izquierdo A., Hogg A., Strausz O. P. // *Energy Fuels*. 1997. Vol. 11, No. 6. P. 1171–1187.
 - 13 Туров Ю. П., Сагаченко Т. А., Унгер Ф. Г. // *ЖАХ*. 1988. Т. 43, № 8. С. 1406–1409.
 - 14 Полякова А. А. Молекулярный масс-спектральный анализ органических соединений. М.: Химия, 1983. 248 с.
 - 15 Коваленко Е. Ю., Герасимова Н. Н., Сагаченко Т. А., Мин Р. С. // *Нефтепереработка и нефтехимия*. 2012. № 4. С. 42–46.
 - 16 Гальперн Г. Д. // *Усп. химии*. 1976. Т. XLV, вып. 8. С. 1395–1417.
 - 17 Бейко О. А., Головки А. К., Горбунова Л. В., Камьянов В. Ф., Лебедев А. К., Плюснин А. Н., Савиных Ю. В., Сивирилов П. П., Филимонов Т. А. *Химический состав нефтей Западной Сибири*. Новосибирск: Наука, 1988. 288 с.
 - 18 Jewell D. M. *Petroleum in the Marine Environment* // *Adv. in Chem. NY*. 1980. Ser. 185. P. 219–232.
 - 19 Каширцев В. А., Коваленко Е. Ю., Мин Р. С., Сагаченко Т. А. // *Химия тв. топлива*. 2009. № 4. С. 3–7.
 - 20 Peng P., Morales-Izquierdo A., Lown E. M., Strausz O. P. // *Energy Fuels*. 1999. Vol. 13, No. 2. P. 248–265.
 - 21 Tuo Juncai, Chen Ru, Zhang Mingfeng, Wang Xianbin. // *J. Asian Earth Sci.* 2010. Vol. 39. P. 770–785.
 - 22 Антипенко В. Р., Голубина О. А., Гончаров И. В., Носова С. В., Остроухов С. Б. // *Нефтехимия*. 2007. Т. 47, № 3. С. 172–180.