

УДК 665.64:543.61

DOI: 10.15372/ChUR2024540

EDN: FDIDQX

Структурные превращения смол тяжелой нефти Нурлатского месторождения при термическом воздействии

Н. Н. ГЕРАСИМОВА, Т. В. ЧЕШКОВА, Р. С. МИН, Т. А. САГАЧЕНКО

*Институт химии нефти СО РАН,
Томск, Россия**E-mail: dm@ipc.tsc.ru*

(Поступила 15.12.2023; принята к печати 22.12.2023)

Аннотация

Проведено исследование смол, выделенных из тяжелой высоковязкой нефти Нурлатского месторождения. Комплексом физико-химических методов (ИК-спектроскопия, УФ-спектроскопия, хромато-масс-спектрометрия, химическая деструкция) изучен состав фрагментов, связанных сульфидными и эфирными мостиками в молекулах исходных смол, и жидких продуктов их конверсии при 450 °С в условиях лабораторного эксперимента. Показано, что деструкции подвергаются главным образом фрагменты, связанные в структуре исходного образца через наименее термически устойчивые функциональные группы сложных эфиров и алифатических сульфидов. “Серосвязанные” и “эфиросвязанные” соединения в структуре обоих образцов смол представлены *n*-алканами, *n*-алкилциклопентанами, *n*-алкилциклогексанами и гопанами. Среди “серосвязанных” соединений установлены никельпорфирины. В процессе термолиза наиболее заметно изменяется молекулярный состав “связанных” *n*-алканов. Разрыв эфирной связи в молекулах вторичных смол приводит к образованию продуктов, содержащих моно- и дибромиды алкилдифенилов. Этот факт свидетельствует о том, что данные ароматические соединения присутствуют в составе смол в виде фрагментов, связанных с другими структурными фрагментами через один и два эфирных мостика.

Ключевые слова: смолы, термолиз, химическая деструкция, структура, состав

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время неуклонно растет доля тяжелых нефтей и природных битумов в общем объеме углеводородного сырья, поступающего на нефтепереработку. В связи с этим актуальны исследования по поиску рентабельных путей введения высоковязких нефтей в эксплуатацию и определение их качественного потенциала. Более 30 % состава тяжелых нефтей представлено смолистыми веществами [1], содержащими в структуре большое количество гетероорганических соединений. До 90 % гетероэлементов, присутствующих в нефтяных системах, локализовано именно в смолах [2]. Высокая концентрация гетероатомов – серы, кислорода и азо-

та – в составе смол значительно осложняет осуществление процессов переработки нефтяного сырья и негативно влияет на качество и эксплуатационные показатели товарных нефтепродуктов [3–6]. Необходимым условием для разработки инновационных технических решений в области глубокой переработки нетрадиционного углеводородного сырья является накопление информации о составе и строении смолистых компонентов тяжелых нефтяных систем и продуктов их конверсии.

Известно, что в молекулах смол существуют структурные фрагменты, связанные между собой сульфидными и эфирными мостиками [7, 8]. Информация о составе таких “связанных” фрагментов в продуктах конверсии смол имеет зна-

чение для детализации их молекулярного строения, выявления закономерностей структурных преобразований смолистых компонентов в термических процессах, а также для прогноза качественного состава получаемых продуктов.

Ранее было показано, что термическая деструкция смол тяжелой нурлатской нефти при температуре 450 °С сопровождается образованием газов (1.44 мас. %), жидких продуктов конверсии (далее термолитат, 87.32 мас. %) и продуктов, не растворимых в хлороформе (11.24 мас. %), условно названных коксом [9]. Выявлены особенности состава исходных смол и смол термолитата.

Цель работы – проведение сравнительного исследования состава и структуры фрагментов, связанных через сульфидные и эфирные мостики в молекулах смол, выделенных из нефти и жидких продуктов их термического превращения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования – смолы тяжелой ($\rho = 964 \text{ кг/м}^3$), высокосмолистой (содержание смол = 25.04 мас. %), высокосернистой (содержание S = 4.70 мас. %) нефти Нурлатского месторождения (исходные смолы) и смолистые компоненты, выделенные из жидких продуктов конверсии исходных смол в условиях лабораторного термолитата при 450 °С (вторичные смолы). Общие характеристики исследуемых образцов приведены в работе [9].

Методики получения смолистых компонентов

Термокрекинг исходных смол проводили в закрытом стальном реакторе объемом 12 см³ в атмосфере азота при температуре 450 °С в течение 30 мин. Подробное описание методики процесса изложено в работе [10].

Смолы выделяли из деасфальтенизатов нефти (См) и термолитата (См-450) методом колонной адсорбционной хроматографии на силикагеле АСК, используя для их десорбции смесь

этанола с бензолом в объемном соотношении 1 : 1, после десорбции компонентов масел смесью *n*-гексана с бензолом в объемном соотношении 7 : 3.

Деструкцию С–S- и С–О-связей в образцах См и См-450 осуществляли с помощью бориды никеля и трибромида бора по методикам, детально описанным в [7, 8].

Жидкие продукты химической деструкции образцов См и См-450 хроматографически разделяли на силикагеле АСК на неполярные и полярные фракции. Неполярные фракции (НФ) элюировали смесью *n*-гексана с бензолом (7 : 3 по объему), полярные – смесью этанола с бензолом (1 : 1 по объему).

Методы исследования

Фракции неполярных соединений анализировали методами ИК-спектроскопии, УФ-спектроскопии и хромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС).

ИК-спектры регистрировали с помощью ИК-Фурье спектрометра Nicolet 5700 в области 4000–400 см⁻¹ в виде тонкой пленки, полученной из раствора СНСl₃. Исследования проводили в Центре коллективного пользования ТНЦ СО РАН (Томск).

УФ-спектры образцов, растворенных в толуоле, записывали на спектрофотометре UVIKON-943 с автоматической записью изменения оптической плотности при длинах волн 350–650 нм.

Хромато-масс-спектрометрический анализ проводили с использованием масс-спектрометра высокого разрешения Thermo Scientific DFS, оснащенного газовым хроматографом Trace GC Ultra. Условия регистрации хроматограмм по общему ионному току, их обработки и подходы к идентификации соединений приведены в работе [11, 12].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно данным, приведенным в табл. 1, вторичные смолы отличаются от исходных смол более высоким значением средней молекуляр-

ТАБЛИЦА 1

Характеристика смол, выделенных из нурлатской нефти (исходные смолы) и продуктов их конверсии (вторичные смолы) по данным [9]

| Образцы | ММ, Да | Содержание, мас. % | | | | | Атомное отношение Н/С |
|-----------------|--------|--------------------|------|-------|------|------|-----------------------|
| | | N | S | C | H | O | |
| Исходные смолы | 680 | 0.90 | 6.05 | 77.76 | 9.80 | 5.49 | 1.51 |
| Вторичные смолы | 817 | 1.23 | 5.07 | 79.51 | 9.64 | 4.55 | 1.45 |

Примечание. ММ – молекулярная масса.

ной массы (ММ), повышенным содержанием атомов азота, пониженным содержанием атомов серы и кислорода и более низким атомным отношением Н/С.

Изменение ММ может быть связано с образованием при деструкции исходных смолистых компонентов макрорадикалов, участие которых в реакциях рекомбинации и/или конденсации приводит к увеличению средней ММ вторичных смол [13]. Что касается гетероатомного состава, то более высокая концентрация азота в См-450 может быть связана с высокой термической устойчивостью ароматических азотсодержащих гетероциклов, преобладающих в структуре азотистых соединений смол [14, 15]. Пониженное содержание серы и кислорода в образце С-450 может свидетельствовать о том, что часть этих атомов входит в состав лабильных сульфидных и эфирных мостиков между структурными фрагментами в молекулах исходных смол, которые разрушаются в процессе термического воздействия. Согласно [16], более низкое значение атомного отношения Н/С для См-450 по сравнению с исходными смолами указывает на то, что при конверсии См происходит деструкция алкильных и нафтеновых фрагментов их молекул. Результатом таких химических превращений является повышенная степень ароматичности вторичных смол.

Методом химической деструкции установлено, что в структуре смол, выделенных из исходной нефти и жидких продуктов их термического превращения, присутствуют фрагменты, связанные через сульфидные и эфирные мостики.

Неполярные фракции представлены неполярными соединениями, связанными в См и См-450 через сульфидные и эфирные мостики. Полярные фракции являются сложными смесями продуктов химической деструкции и непрореагировавших соединений.

Из сопоставления результатов хроматографического разделения продуктов химической деструкции См и См-450 следует, что в процессе термоллиза выход НФ в случае деструкции связи С–О (НФСО) резко снижается (с 38.6 до 17.7 %), а в случае деструкции связи С–S (НФCS) – незначительно увеличивается (с 12.4 до 15.9 %).

Ярко выраженное снижение доли “эфиросвязанных” фрагментов в НФСО См-450 в результате термокрекинга позволяет предположить, что связанные через кислород соединения в их структуре в основном представлены простыми эфирами. Такое предположение обусловлено различием в значениях энергии связи

С–О в молекулах простых и сложных эфиров. По данным, приведенным в работе [16], в молекулах сложных эфиров энергия связи С–О имеет более низкие значения, чем в молекулах простых эфиров. Незначительное повышение при термокрекинге доли “серосвязанных” соединений дает основание полагать, что в составе См-450 они связаны главным образом тиацикловыми и тиофеновыми структурами. Согласно данным [16, 17], сера в тиацикловых и тиофеновых структурах устойчива к термическим превращениям даже при 650 °С, а алифатические сульфиды практически полностью распадаются при 450 °С.

По данным ИК-спектроскопии, в структуре соединений НФ исходных и вторичных смол присутствуют алифатические (2925–2854 и 1461–1370 см⁻¹), ароматические (3060, 1605–1598, 870–736 см⁻¹) фрагменты и фрагменты, содержащие функциональные группы эфиров (1750–1730, 1300–1020 см⁻¹) [18]. Сравнительный анализ ИК-спектров показал, что в колебательном спектре НФСО вторичных смол появляются полосы поглощения (п. п.) карбонильной группы амидов (1696–1643 см⁻¹) и С–О-группы простых эфиров (1120 см⁻¹), которые отсутствовали в ИК-спектре одноименной фракции исходных смол. Появление последней является дополнительным подтверждением ранее высказанного предположения, что в “эфиросвязанных” соединениях См-450 значительную долю составляют фрагменты, связанные С–О-группой простых эфиров. ИК-спектры обеих фракций НФCS по набору п. п. практически идентичны. Отличием является только более интенсивное поглощение карбонильной группы сложных эфиров при 1738 см⁻¹ в ИК-спектре НФ вторичных смол.

Следует отметить, что НФ, содержащие продукты разрушения сульфидных мостиков в молекулах исходных и вторичных смол, имели красноватый оттенок, что предположительно связано с присутствием металлопорфириновых комплексов [19].

В УФ-спектрах этих фракций проявляются п. п. при 393 (полоса Core), 515 и 550 нм. Наличие данного набора п. п. типично для УФ-спектров комплексов порфиринов с никелем и указывает на присутствие в структуре смол нурлатской нефти “серосвязанных” никельпорфиринов [20]. В качестве примера на рис. 1 приведен УФ-спектр НФ, содержащей продукты деструкции связи С–S в молекулах вторичных смол.

По данным ГХ-МС анализа, в составе фрагментов молекул См и См-450, связанных через

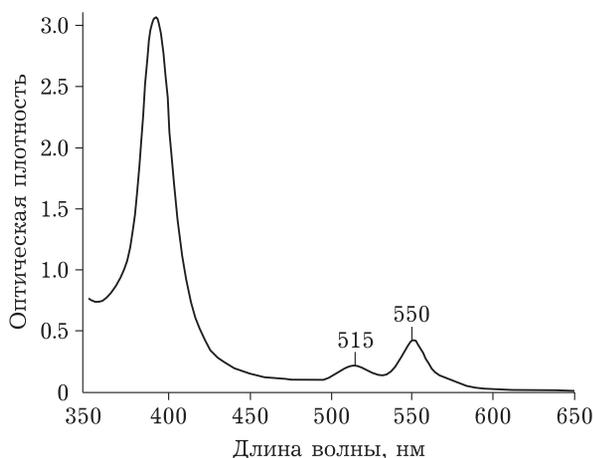


Рис. 1. УФ-спектр неполярной фракции продуктов деструкции связи C-S в молекулах вторичных смол.

C-O- и C-S-связи, присутствуют насыщенные углеводороды и гетероорганические соединения. В продуктах химической деструкции исходных и вторичных смол среди обоих типов “связанных” насыщенных углеводородов идентифицированы *n*-алканы, *n*-алкилциклопентаны, *n*-алкилциклогексаны и гопаны (табл. 2). Гетероорганические соединения в продуктах разрушения мостиковых связей в молекулах См представлены “серосвязанными” *n*-алкановыми кислотами, а в продуктах разрушения мостиковых связей в молекулах См-450 – “эфиросвязанными” этиловыми эфирами *n*-алкановых кислот.

Одноименные соединения, связанные в молекулах См и См-450 через кислород и серу, близки по составу, но различаются по характеру молекулярно-массового распределения. Анализ соответствующих масс-хроматограмм показал, что в условиях эксперимента наиболее яркие изменения после разрушения сульфидных и эфирных мостиков наблюдаются для молеку-

лярно-массового распределения *n*-алканов. Для смол термолита в составе обоих типов “связанных” *n*-алканов наблюдается увеличение доли низкомолекулярных соединений. Повышение относительного содержания низкомолекулярных гомологов может быть связано с деструкцией высокомолекулярных алканов нормального строения при термическом воздействии. На рис. 2 в качестве примера приведено распределение *n*-алканов в продуктах деструкции сульфидных мостиков в образцах См и См-450.

Среди продуктов разрушения эфирной связи в молекулах вторичных смол идентифицированы бромиды алкилдифенилов (рис. 3) [21]. Согласно методике селективного разрыва эфирных связей образующиеся бромиды подвергают восстановлению алюмогидридом лития, в результате которого атомы брома в молекуле замещаются на атомы водорода [22, 23]. Наличие бромпроизводных моно- и диалкилзамещенных дифенилов в молекулах См-450, вероятнее всего, связано с тем, что бромиды этих органических соединений, полученные при разрыве эфирных мостиков, не полностью восстановились алюмогидридом лития. В то же время по количеству атомов брома в составе бромидов можно получить информацию о числе эфирных мостиков, связывающих структурные фрагменты в составе вторичных смол [24]. Следовательно, наличие моно- и дибромидов алкилдифенилов в продуктах химической деструкции См-450 может свидетельствовать о связывании этих соединений в структуре вторичных смол через одну и две эфирные связи. При этом моно- и дибромиды дифенилов представлены структурными изомерами. Это указывает на то, что эфирные мостики, связывающие данные фрагменты с другими струк-

ТАБЛИЦА 2

Состав жидких продуктов химической деструкции эфирных и сульфидных связей в молекулах смол нурлатской нефти (исходные смолы) и продуктах их термического разложения (вторичные смолы)

| Соединения, <i>m/z</i> | Исходные смолы | | Вторичные смолы | |
|--|--|--|--|--|
| | C-O | C-S | C-O | C-S |
| <i>n</i> -Алканы, <i>m/z</i> 71 | C ₁₅ -C ₃₃ | C ₁₅ -C ₃₄ | C ₁₅ -C ₃₃ | C ₁₃ -C ₃₅ |
| <i>n</i> -Алкилциклопентаны, <i>m/z</i> 68 | C ₁₉ -C ₂₃ | C ₁₆ -C ₂₅ | C ₁₉ -C ₂₃ | C ₁₆ -C ₃₁ |
| <i>n</i> -Алкилциклогексаны, <i>m/z</i> 82 | Отс. | C ₁₈ -C ₂₁ | Отс. | C ₁₆ -C ₃₁ |
| Гопаны, <i>m/z</i> 191 | C ₂₇ , C ₂₉ -C ₃₃ |
| <i>n</i> -Алкановые кислоты, <i>m/z</i> 71 | Отс. | C ₁₆ , C ₁₈ | Отс. | C ₁₆ , C ₁₈ |
| Этиловые эфиры <i>n</i> -алкановых кислот, <i>m/z</i> 88 | C ₁₈ , C ₂₀ | Отс. | C ₁₈ , C ₂₀ | Отс. |

Примечание. *m/z* – отношение массы к заряду в масс-спектрах; отс. – отсутствуют.

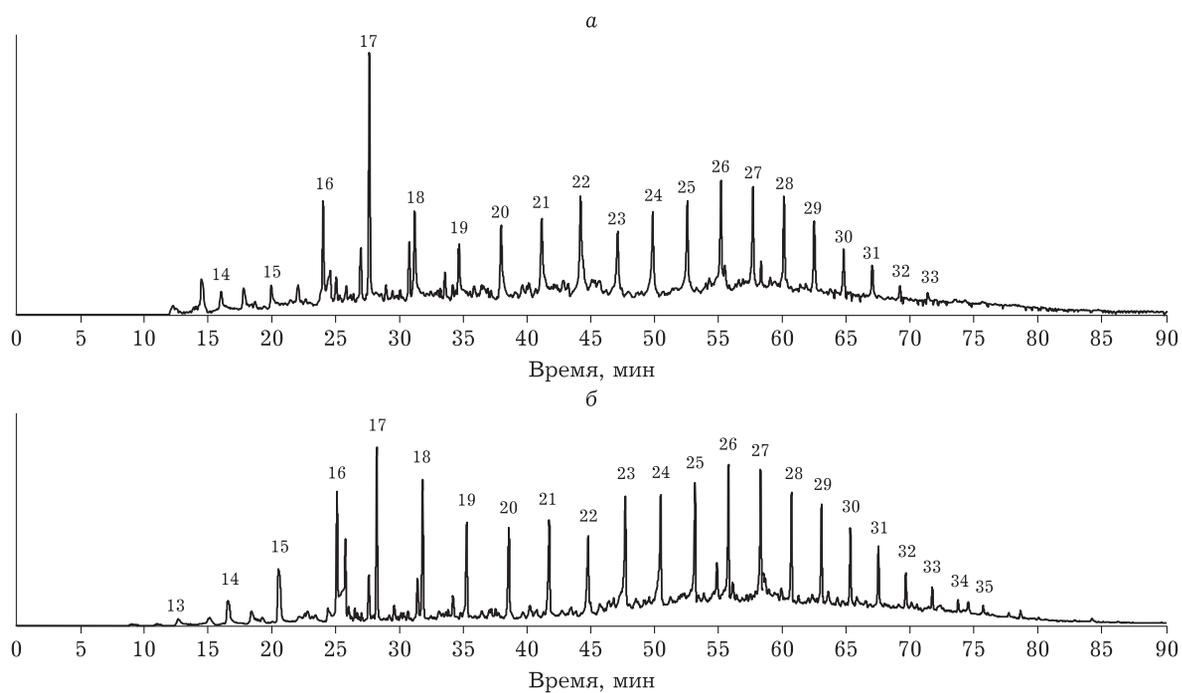


Рис. 2. Масс-хроматограммы *n*-алканов по m/z 71 в С-S-связанных фрагментах в молекулах исходных (а) и вторичных (б) смол. Числа над пиками соответствуют общему числу атомов углерода в молекуле.

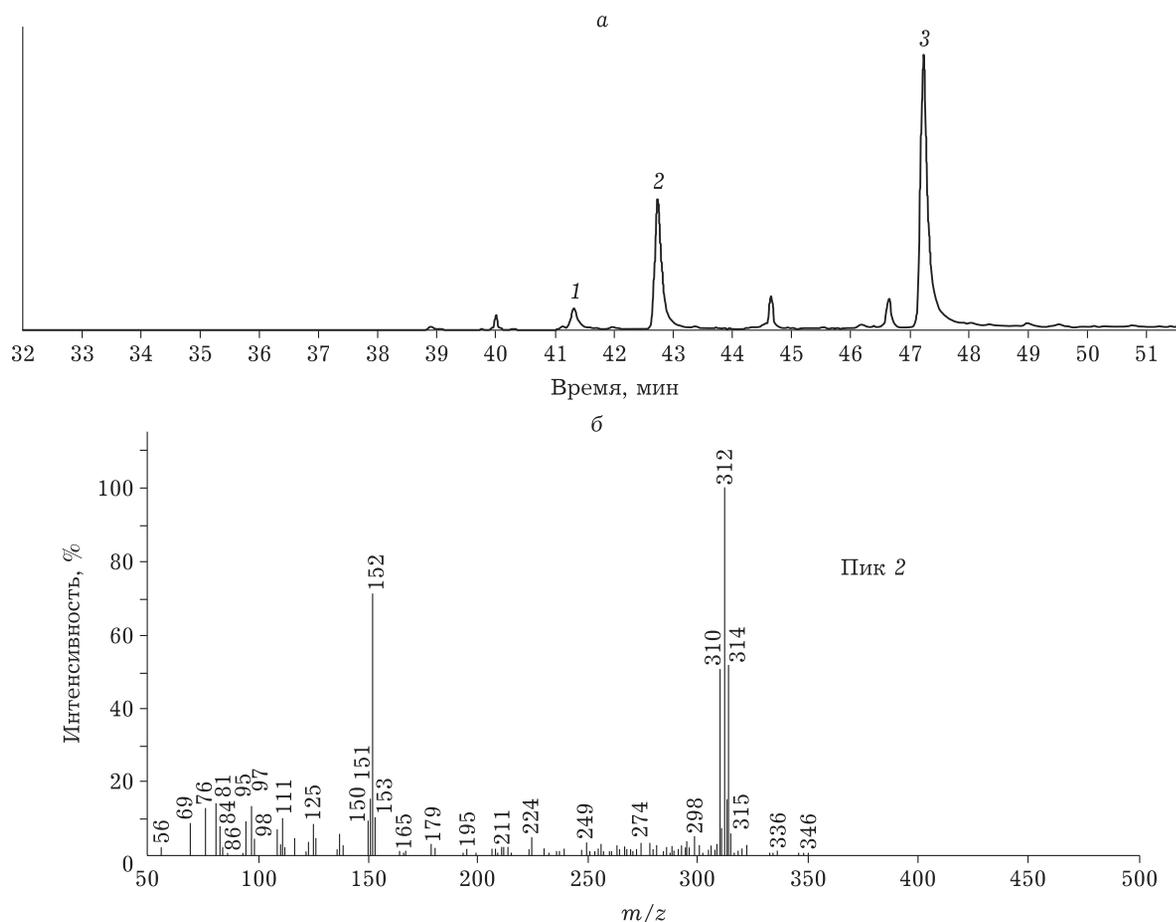


Рис. 3. Масс-хроматограмма дибромидов дифенила (пики 1, 2, 3) по характеристическому молекулярному иону ($m/z = 310, 312, 314$ соответственно) и масс-спектр дибромидов дифенила.

турными фрагментами в молекулах См-450, находятся в строго определенном положении бициклического ароматического соединения [24].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом селективной химической деструкции установлено, что в структуре смол, выделенных из тяжелой нефти Нурлатского месторождения и жидких продуктов их конверсии при 450 °С, присутствуют фрагменты, связанные через сульфидные и эфирные мостики. Показано, что в условиях эксперимента деструкции подвергаются главным образом фрагменты, связанные в структуре исходного образца через наименее термически устойчивые функциональные группы сложных эфиров и алифатических сульфидов. В продуктах разрушения мостиковых связей в молекулах обоих образцов идентифицированы *n*-алканы, *n*-алкилциклопентаны, *n*-алкилциклогексаны и гопаны. Среди “серо-связанных” соединений установлены никельпорфирины. Одноименные соединения, связанные в молекулах исходных и вторичных смол через кислород и серу, близки по составу, но различаются по характеру молекулярно-массового распределения. Наличие моно- и дибромидов алкилдифенилов в продуктах химической деструкции эфирной связи в молекулах вторичных смол свидетельствует, что данные ароматические соединения присутствуют в их составе в виде фрагментов, связанных с другими структурными фрагментами через один и два эфирных мостика.

Полученные данные о структурных изменениях молекул смол под воздействием температуры могут быть использованы при модернизации существующих и в разработке новых процессов эффективной переработки тяжелого углеводородного сырья.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии нефти СО РАН (НИОКТР № 121031200185-6), финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации.

Авторы выражают благодарность сотрудникам ИХН СО РАН Т. В. Петренко за регистрацию УФ-спектров и Н. В. Рябовой за регистрацию ИК-спектров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Li T., Xu J., Zou R., Feng H., Li L., Wang J., Stuart M. A. C., Guo X. Resin from Liaohu heavy oil: molecular structure, aggregation behavior, and effect on oil viscosity // *Energy Fuels*. 2018. Vol. 32, No. 1. P. 306–313.
- Гордадзе Г. Н. Углеводороды в нефтяной геохимии. Теория и практика. М.: Рос. гос. ун-т нефти и газа им. И. М. Губкина, 2015. 559 с.
- Zhu F. (Xin X.), Hoehn R., Thakkar V., Yuh E. *Hydroprocessing for Clean Energy: Design, Operation, and Optimization*. Hoboken: Wiley Sons, 2016. 576 p.
- Prado G. H. C., Rao Y., Klerk A. de. Nitrogen removal from oil: a review // *Energy Fuels*. 2017. Vol. 31, No. 1. P. 14–36.
- Lai T., Mao Y., Wang W., Wang X., Wang N., Liu Z. Characterization of basic nitrogen compounds isolated with FeCl₃ in vacuum gas oil and its hydrotreated product // *Fuel*. 2020. Vol. 262. Art. 116523.
- Головко А. К., Гринько А. А. Структурные превращения нефтяных смол и их фракций при термоллизе // *Нефтехимия*. 2018. Т. 58, № 4. С. 391–398.
- Cheshkova T. V., Sergun V. P., Kovalenko E. Yu., Gerasimova N. N., Sagachenko T. A., Min R. S. Resins and asphaltenes of light and heavy oils: their composition and structure // *Energy Fuels*. 2019. Vol. 33, No. 9. P. 7971–7982.
- Peng P., Morales-Izquierdo A., Hogg A., Strausz O. P. Molecular structure of Athabasca asphaltene: sulfide, ether, and ester linkages // *Energy Fuels*. 1997. Vol. 11, No. 5. P. 1171–1187.
- Герасимова Н. Н., Сагаченко Т. А., Мин Р. С. Изменения состава и строения азотистых оснований смолистых компонентов тяжелой нефти Нурлатского месторождения в процессе термического разложения // *Изв. Томского политехн. ун-та. Инжиниринг георесурсов*. 2023. Т. 334, № 11. С. 187–197.
- Герасимова Н. Н., Мин Р. С., Сагаченко Т. А. Термические превращения азотсодержащих оснований смол тяжелой нефти Усинского месторождения // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2018. Т. 26, № 1. С. 13–18.
- Kovalenko E. Yu., Gerasimova N. N., Sagachenko T. A., Min R. S., Patrakov Y. F. Characteristics of products of thermal decomposition of heavy oil asphaltenes under supercritical conditions // *Energy Fuels*. 2020. Vol. 34, No. 8. P. 9563–9572.
- Вульфсон Н. С., Заикин В. Г., Микая А. И. *Масс-спектрометрия органических соединений*. М.: Химия, 1986. 312 с.
- Певнева Г. С., Воронцовская Н. Г. Состав продуктов термического крекинга SARA фракций тяжелой метановой нефти // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2023. Т. 31, № 2. С. 230–236.
- Li Y.-E., Guan Y.-M., Liu M., Yuan S.-H., Zhang C., Song Y.-Y. Transformation of basic and non-basic nitrogen compounds during heavy oil hydrotreating on two typical catalyst gradations // *Energy Fuels*. 2021. Vol. 35, No. 3. P. 2826–2837.
- Герасимова Н. Н., Сагаченко Т. А., Мин Р. С., Федорова Т. В. Азотистые основания смол битуминозной нефти Ашальчинского месторождения Татарстана и их превращения при термической обработке // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2020. Т. 28, № 3. С. 246–251.
- Гринько А. А., Головко А. К. Исследование стабильности нефтяных асфальтенов методом термической деструкции // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2011. Т. 19, № 3. С. 327–334.
- Гринько А. А., Головко А. К. Термоллиз нефтяных асфальтенов и их фракций // *Нефтехимия*. 2014. Т. 54, № 1. С. 43–48.
- Беккер Х., Беккерт Р., Бергер В., Гевальд К., Генц Ф., Глух Р., Домшке Г., Зайлер Э., Майер Р., Мец П., Мюллер К., Пафель Д., Фангхенель Э., Фауст Ю., Фишер М., Хабишер В., Шветлик К., Шмидт К., Шольберг К., Цеппельфельд Г. *Органикум: учеб. пособие*. 4-е изд. / пер. с нем. Н. А. Беликовой, Г. В. Гришиной. М.: Мир, 2008. Т. 1. 504 с.

- 19 Серебrenникова О. В., Белоконь Т. В. Геохимия порфиринов. Новосибирск: Наука, 1984. 88 с.
- 20 Liu H., Wang Z., Guo A., Lin C., Chen K. The distribution of Ni and V in resin and asphaltene subfractions and its variation during thermal processes // *Pet. Sci. Technol.* 2015. Vol. 33, No. 2. P. 203–210.
- 21 Sundström G., Hutzinger O., Safe S., Zitko V. The synthesis and gas chromatographic properties of bromobiphenyls // *Sci. Total Environ.* 1976. Vol. 6, No. 1. P.15–29.
- 22 Strausz O. P., Mojelsky T. W., Faraji F., Lown E. M., Peng P. Additional structural details on Athabasca asphaltene and their ramifications // *Energy Fuels.* 1999. Vol. 13, No. 2. P. 207–227.
- 23 Peng P., Morales-Izquierdo A., Lown E. M., Strausz O. P. Chemical structure and biomarker content of Jingshan asphaltene and kerogens // *Energy Fuels.* 1999. Vol. 13, No. 2. P. 248–265.
- 24 Баканова О. С., Антипенко В. Р. Новый подход к определению структуры фрагментов, связанных через эфирные мостики в маслах нефтей и природных битумов // *Химия в интересах устойчивого развития.* 2018. Т. 26, № 1. С. 109–114.