УДК 665.613:543.631(543.51+543.54) DOI: 10.15372/Khur2023449 EDN: IQZKUL

Состав структурных фрагментов, связанных через сульфидные и эфирные мостики в маслах нефтей и природных битумов

В. Р. АНТИПЕНКО, О. С. БАКАНОВА

Институт химии нефти СО РАН, Томск, (Россия) E-mail: avr@ipc.tsc.ru

Аннотация

Представлены результаты сравнительного анализа методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием (ГХ-МС) состава насыщенных и ароматических углеводородов, а также гетероорганических соединений в маслах, выделенных из ряда нефтей и природных битумов, до и после осуществления реакций селективной химической деструкции (хемолиза) связей C–S и C–O сульфидных и эфирных мостиков соответственно. Выявленное различие в структурно-групповом и молекулярном составе некоторых типов соединений до и после хемолиза означает, что алканы, алкилтриметилбензолы, нафталины, фенантрены, тетра- и пентациклические ароматические углеводороды, дибензотиофены присутствуют в маслах не только в молекулярной форме, но и частично в виде структурных фрагментов, связанных через сульфидные и эфирные мостики с другими фрагментами в составе сложных высокомолекулярных образований. Среди "связанных" алканов преобладают эфирносвязанные высокомолекулярные гомологи (C₂₀-C₃₀). Среди алкилтриметилбензолов после хемолиза снижается доля гомологов состава С₁₃-С₁₆. Хемолиз сопровождается увеличением в маслах доли (C₃-C₄)-нафталинов. После хемолиза среди фенантренов меняется соотношение гомологов: как правило, незамещенное соединение преобладает над замещенными гомологами. Среди тетрациклических ароматических углеводородов возрастает отношение флуорантена и пирена к бензантрацену и хризену. Основным направлением изменения состава дибензотиофенов после хемолиза является резкое снижение доли незамещенного гомолога.

Ключевые слова: нефтяные масла, сульфидные, эфирные мостики, разрыв, продукты, ГХ-МС анализ

введение

Получение, накопление и обобщение информации о составе и строении масляных и смолисто-асфальтеновых компонентов тяжелых высоковязких нефтей и природных битумов необходимо для решения вопросов формирования их состава, проблем их добычи, транспортировки, переработки, а также рационального использования полученных продуктов. Установлено [1–9], что сульфидные и эфирные мостики, содержащие связи С–S и С–О соответственно, присутствуют в молекулах наиболее сложных и высокомолекулярных компонентов (смол и асфальтенов) как структурные элементы периферийных заместителей нафтеноароматических структурных блоков или заместителей, связывающих эти блоки. Что касается сравнительно низкомолекулярных компонентов нефтей и природных битумов – масел, то, несмотря на присутствие в них по данным элементного анализа серы и кислорода, наличие в маслах структурных фрагментов, связанных через сульфидные и эфирные мостики, до недавних пор не было доказано. В то же время, наиболее часто используемый для анализа масел метод газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием (ГХ-МС) дает ограниченную информацию об их фактическом структурногрупповом и молекулярном составе. Это обусловлено тем, что в масс-хроматограммах наряду с узкими пиками идентифицируемых соединений всегда присутствует так называемый "горб" (hump) [10, 11] или "неразделяемая сложная смесь" (HCC, unresolved complex mixture) [12, 13], в которых сосредоточено более 50 % (иногда 90-95 %) компонентов масел. Состав этих соединений не поддается полной идентификации традиционным вариантом метода ГХ-МС. Некоторый прогресс в изучении состава компонентов НСС был достигнут при использовании более эффективных вариантов ГХ-МС, в частности сочетанием двухмерной газовой хроматографии с времяпролетным массспектрометрическим детектированием [14-17]. В то же время, даже такая современная техника не дает возможности получить полную информацию о химической природе компонентов нефтяных масел, содержащих "связанные" формы некоторых соединений. Авторы одной из концепций химической природы НСС [18] полагают, что она "...состоит из большого числа связанных через серу или кислород углеродных скелетов с короткими алкильными цепями. Эти углеродные скелеты являются частью олигомерных структур различной, относительно невысокой молекулярной массы...". По нашему мнению, такие компоненты в маслах нефтей и природных битумов могут составлять некоторую часть НСС. В пользу этой концепции свидетельствует установленное нами заметное изменение относительного содержания, структурно-группового и молекулярного состава ряда соединений (гопаны, алкилбензолы, нафталины, дибензотиофены) в летучих продуктах двухступенчатого online флэш-пиролиза масел высокосернистого природного асфальтита при изменении температуры пиролиза от 400 до 650 °С [19, 20]. В работе [21] тем же методом были получены аналогичные результаты на примере масел трех биодеградированных объектов: природного битума Ашальчинского месторождения; нефти Ай-Яунского месторождения; нефти Вахского месторождения, подвергнутой биодеградации в лабораторных условиях. Эти результаты указывают на наличие в маслах высокомолекулярных компонентов, в которых некоторые соединения находятся в "связанной" форме.

Известные реакции селективного разрыва (хемолиза) сульфидных и эфирных мостиков в молекулах смолисто-асфальтеновых веществ, включающие их взаимодействие с боридом никеля и трибромидом бора соответственно, с последующим восстановлением бромидов органических соединений, образующихся в последнем случае, алюмогидридом лития [1] были использованы для доказательства наличия О- и S-связанных соединений в маслах, выделенных из природного битума (мальты) Ашальчинского месторождения и продукта его лабораторной биодеградации [22, 23]. Сравнительный анализ этих масел до и после хемолиза методом ГХ-МС показал, что такие соединения, как алканы, алкилтриметилбензолы, алкилциклогексаны, хейлантаны, гопаны, три- и тетрациклические ароматические углеводороды, присутствуют в маслах не только в молекулярной форме, но частично в виде структурных фрагментов, связанных через сульфидные и эфирные мостики с другими фрагментами сложных высокомолекулярных образований. Важно отметить, что состав О- и S-связанных соединений перечисленных типов в маслах одной и той же нефти различается.

Обращает на себя внимание, что информация о составе О- и S-связанных соединений в маслах в предыдущих работах была получена на ограниченном числе исходных объектов, в основном на маслах, выделенных из мальты Ашальчинского месторождения [22] и продукта ее биодеградации в лабораторных условиях [23].

Цель настоящей работы — получение информации о серо- и эфирносвязанных структурных фрагментах в маслах более широкого круга нефтей и природных битумов, отобранных на различных месторождениях и различающихся компонентным, а также элементным и групповым составом масел.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования

Объектами исследования служили масла, выделенные из нефтей и природных битумов, представленных в табл. 1. Содержание масел в изученных образцах варьировало от 18.16 до 90.92 %. Масла выделены из перечисленных объектов по методике, представленной в [24]. Обозначения полученных масел и их элементный состав указан в табл. 2.

Видно, что изученные масла существенно варьируются по содержанию серы (от 0.54 до 6.23 %) и азота (от 0.05 до 0.46 %). Из результатов определения углерода и водорода следует,

ТАБЛИЦА 1

Характеристика состава и районов отбора нефтей и природных битумов

№ п/п	Образец	Нефтегазоносная область	Содержание компонентов, %		
		или провинция	А	ЭБС	Μ
1	Ивановский асфальтит	Волго-Уральская	69.15	12.69	18.16
2	Оленекский асфальт	Лено-Вилюйская	31.68	32.08	36.24
3	Усинская нефть	Тимано-Печорская	11.22	19.14	69.64
4	Ашальчинский битум (АБ)	Волго-Уральская	6.20	26.2	67.2
5	Продукт биодеградации АБ	Волго-Уральская	-	-	_
6	Ай-Яунская нефть	Западно-Сибирская	3.96	23.28	72.76
7	Русская нефть	Западно-Сибирская	2.07	12.71	85.22
8	Нафталанская нефть	Закавказская	0.43	8.65	90.92
9	Ван-Еганская нефть	Западно-Сибирская	0.11	14.63	85.26

Примечания. 1. А – асфальтены; ЭБС – этанол-бензольные смолы; М – масла. 2. Прочерк – нет данных.

ТАБЛИЦА 2

Характеристика элементного состава изученных образцов масел

№ п/п	Обозначение	Образец	Содержание элементов в маслах, %				
	образца		С	Η	N	S	
1	МИА	Масла асфальтита Ивановского месторождения	83.00	10.19	0.46	6.23	
2	MOA	Масла асфальта Оленекского месторождения	84.46	10.94	0.43	2.45	
3	МУН	Масла нефти Усинского месторождения	84.75	11.46	0.34	1.85	
4	МАБ	Масла битума Ашальчинского месторождения	84.18	11.27	0.07	3.83	
5	МАБ-БИО	Масла биодеградированного битума Ашальчинского месторождения	84.46	10.94	0.43	1.50	
6	MAЯH	Масла нефти Ай-Яунского месторождения	86.45	11.80	0.06	1.38	
7	MPH	Масла нефти Русского месторождения	87.09	11.75	0.06	0.68	
8	MHH	Масла нефти Нафталанского месторождения	87.64	11.74	0.05	0.54	
9	MBEH	Масла нефти Ван-Еганского месторождения	87.03	11.47	0.11	1.08	

что масла также заметно различаются атомным отношением H/C (от 1.47 до 1.64), которое характеризует относительное содержание в них алифатических, нафтеновых и ароматических соединений.

Методики исследования

Методика селективного разрыва связи С-О эфирных мостиков в компонентах масел состояла в следующем [22, 23]. К предварительно растворенной в минимальном объеме хлороформа навеске масел (0.3 г) добавляли 8 см³ 1.6 М раствора BBr₃ в хлороформе. Смесь кипятили с обратным холодильником при перемешивании с помощью магнитной мешалки в течение 48 ч. Затем смесь охлаждали и добавляли к ней 16 см³ диэтилового эфира, а после – дистиллированную воду (8 см³). Органический слой отделяли, водную фазу экстрагировали хлороформом. Экстракт и органический слой объединяли, отмывали насыщенным водным раствором хлорида калия, сушили от воды сульфатом натрия, растворитель удаляли с использованием роторного испарителя. Полученный продукт был подвергнут восстановлению. К 50 см³ тетрагидрофурана добавляли 0.4780 г алюмогидрида лития. В течение 0.5 ч из капельной воронки добавляли 0.1626 г продукта (бромпроизводных), полученных на предыдущей стадии. Реакцию проводили при температуре 66 °С, при постоянном перемешивании в течение 5 ч. По окончании реакции для разложения непрореагировавшего алюмогидрида лития осторожно добавляли абсолютный спирт, затем смесь абсолютного спирта с водой в соотношении 1 : 1. Заканчивали разложение добавлением концентрированной соляной кислоты. Продукты восстановления растворяли в бензоле, отмывали дистиллированной водой от соляной кислоты до нейтральной среды. Раствор сушили от воды сульфатом натрия. Бензол отгоняли в вакууме. Полученные продукты разрушения эфирных мостиков (ПРЭМ) были очищены колоночной жидкостно-адсорбционной хроматографией на силикагеле от полярных примесей. Далее анализировалась неполярная фракция, соответствующая по своей хроматографической подвижности исходным маслам.

Для разрыва связи C-S в сульфидных мостиках процесс осуществляли следующим образом [22, 23]. К исходному образцу масел (0.5 г) добавляли тетрагидрофуран (50 см³) и метанол (50 см³), NiCl₂ (0.5 г), перемешивали 30 мин. Далее в течение 16 ч добавляли NaBH₄ (1.5 г). Затем смесь центрифугировали. Органический слой отделяли, остаток экстрагировали гексаном. Экстракт и органический слой объединяли, отмывали насыщенным водным раствором NaCl, высушивали над Na₂SO₄, растворитель удаляли на роторном испарителе. Полученные продукты разрушения сульфидных мостиков (ПРСМ) анализировали без дополнительного разделения и очистки.

Методы исследования

¹Н ЯМР-спектры исходных масел регистрировали с помощью ЯМР-Фурье спектрометра Вruker AVANCE AV 300 (Германия) при 300 МГц в растворах CDCl₃. Относительное содержание атомов водорода в различных структурных фрагментах определяли исходя из площадей сигналов, рассчитанных путем их интегрирования в соответствующих областях спектра: $H_{\rm ar}$ (δ 8.3–6.6 м. д.), H_{α} (δ 4.1–2.1 м. д.), H_{β} (δ 2.1–

ТАБЛИЦА 3

Относительное содержание протонов в структурных фрагментах образцов масел по данным ¹Н ЯМР-спектроскопии

№ п/п	Образец	Содержание, отн. %				${\rm H}_{\rm a}/{\rm H}_{\rm ar}$	H_{β}/H_{γ}
		H _{ar}	H_{α}	H_{β}	H_{γ}	-	
1	МИА	5.50	15.50	58.00	21.00	2.82	2.76
2	MOA	5.94	11.82	53.15	29.09	1.99	1.83
3	МУН	4.89	10.71	56.82	27.58	2.19	2.06
4	МАБ	4.47	13.32	59.43	22.78	2.98	2.61
5	МАБ-БИО	3.87	8.11	61.30	26.66	2.10	2.30
6	MAAH	4.74	9.15	62.02	24.08	1.93	2.58
7	MPH	4.00	8.84	60.82	26.34	2.21	2.31
8	MHH	4.11	8.14	61.31	26.44	1.98	2.32
9	MBEH	5.11	10.55	59.65	24.69	2.07	2.42

Примечания. 1. H_{ar} – доля протонов у ароматических атомов углерода; H_α – доля протонов у атома углерода в α-положении алифатических заместителей ароматических структур; H_β – доля протонов в метиленовых группах алифатических фрагментов молекул; H_γ – доля протонов в терминальных метильных группах алифатических фрагментов молекул. 2. Обозн. образцов см. табл. 2.

1.1 м. д.), H_γ (δ 1.1–0.3 м. д.) [25]. Интервалы химических сдвигов (δ) проявленных сигналов приведены относительно тетраметилсилана. Расшифровка обозначений представлена в приложении к табл. 3.

Анализ группового и молекулярного состава исходных масел и продуктов их хемолиза (ПРЭМ, ПРСМ) осуществляли методом ГХ-МС с помощью масс-спектрометра DFS (Termo Scientific, Германия), оснащенного газовым хроматографом Trace GC Ultra. Режим масс-спектрометра: энергия ионизирующих электронов 70 эВ, температура источника 250 °C. Сканирование масс-спектров выполняли в диапазоне массовых чисел m/z 50-500 а. е. м. со скоростью 1с/декада масс. Режим хроматографа: начальная температура 80 °С, термостатирование в течение 2 мин, затем нагрев до 300 °C со скоростью 4 °C/мин и термостатирование в течение 35 мин. Использовали кварцевую капиллярную колонку TR-5MS (длина 30 м, внутренний диаметр 0.25 мм, толщина фазы 0.25 мкм). Газ носитель - гелий. Режим сброса - без сброса. Пробу исследуемого образца перед вводом разбавляли гексаном до концентрации ~1 мг/мкл. Реконструкцию молекулярно-массового распределения (ММР) соединений различных типов проводили, используя их характеристические осколочные или молекулярные ионы, на основе хроматограмм по общему ионному току с помощью программы Xcalibur. Соединения идентифицировали, привлекая литературные данные и компьютерную библиотеку масс-спектров NIST 02.

Различие структурно-группового и молекулярного состава соединений при сравнительном ГХ-МС анализе исходных масел и масел, подвергнутых хемолизу (ПРЭМ, ПРСМ), свидетельствовало о наличии и характере структурных фрагментов, связанных через эфирные и сульфидные мостики соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены хроматограммы исходных масел по общему ионному току. Из анализа полученных данных следует, что большинство образцов относятся к объектам с очень высоким содержанием компонентов "горба" (hump) [10, 11] или HCC (unresolved complex mixture) [12, 13], состав которых не поддается полной идентификации традиционным вариантом ГХ-МС. Лишь на ограниченном числе образцов на хроматограммах по общему ионному току можно надежно идентифицировать пики алканов и гопанов. Выявленные в отдельных образцах масел особенности молекулярного состава некоторых типов соединений, например: преобладание среди моноароматических углеводородов тетразамещенных алкилтриметилбензолов (МИА, МУН, МАБ); высокое относительное содержание 25-норгопанов среди тритерпанов (МОА, МРН, МНН, МВЕН); высокое относительное содержание диастеранов (МРН, МНН, МВЕН, МАЯН); а также различие в значении отношения пристан/фитан (Pr/Ph), позволяют утверждать о специфике условий их генезиса.

Результаты определения методом ¹Н ЯМРспектроскопии относительного содержания протонов в различных структурных фрагментах масел нефтей и природных битумов (см. табл. 3) свидетельствуют о том, что их доля в ароматических циклах молекул масел сравнительно невелика (3.87–5.94 %). С учетом явного преобладания в изученных маслах компонентов "горба" (HCC) (см. рис. 1), можно заключить, что основными соединениями среди компонентов "горба" являются алканы и нафтены.

Как показано в табл. 3, отношение H_{β}/H_{γ} , которое может отражать длину алкильных заместителей или степень их разветвленности, у изученных образцов различается почти в 1.5 раза



Рис. 1. Хроматограммы по общему ионному току исходных масел. Фт – фталаты. Обозн. масел. см. табл. 2.



Рис. 2. Масс-хроматограммы МРН, МНН, МВЕН и продуктов их хемолиза по ионам с m/z (57 + 113) – алканы. Фт – фталаты. Цифры соответствуют числу атомов углерода в молекуле. Обозн. масел см. табл. 2.

(от 1.83 до 2.76). Отношение H_{α}/H_{ar} , которое при прочих равных условиях должно возрастать при увеличении числа заместителей в ароматических циклах и снижаться при увеличении степени их конденсированности, также имеет разброс в 1.5 раза (от 1.93 до 2.98). Таким образом, представленные результаты, в какой-то мере характеризующие состав изученных образцов масел, свидетельствуют о его различии.

Среди насыщенных углеводородов наиболее яркие изменения после хемолиза наблюдаются в составе алканов (рис. 2).

Во-первых, в большинстве случаев пики их гомологов более отчетливо проявляются на фоне "горба". Во-вторых, максимум ММР явно сдвигается в высокомолекулярную область. Наиболее часто такие особенности ММР алканов проявляются у ПРЭМ. Это свидетельствует о том, что среди "связанных" алканов преобладают эфирносвязанные высокомолекулярные гомологи (С₂₀–С₃₀). Тем не менее, ранее [23] нами было показано, что после разрушения эфирных мостиков в образце МАБ-БИО, выделенных из ашальчинского битума, подвергнутого биодеградации в лабораторных условиях, в продуктах хемолиза масел (МАБ-БИО-ПРЭМ) резко возрастает доля низкомолекулярных гомологов алканов. Масс-хроматограммы ПРЭМ и ПРСМ почти для всех изученных масел содержат пики фталатов.

В работах [19, 20] было показано, что соотношение тетрациклических нафтенов (прегнанов и стеранов) в продуктах флэш-пиролиза МИА при переходе от низкотемпературной (400 °C) к высокотемпературной (650 °C) ступени существенно меняется в пользу прегнанов состава C₂₁, C₂₂. По данным [19-21], для пентациклических нафтенов (гопанов) в продуктах высокотемпературного флэш-пиролиза резко увеличилась доля гомологов состава С₃₁-С₃₅. Причем она существенно превышает долю гомологов состава С₂₇, С₂₉, С₃₀, которые преобладали в исходных маслах и летучих продуктах их флэш-пиролиза на низкотемпературной ступени. Единственным источником прегнанов и "высокомолекулярных" гопанов в продуктах высокотемпературной ступени флэш-пиролиза могли быть только сложные высокомолекулярные компоненты масел, в которых эти структурные фрагменты находились в химически связанном состоянии. Термическая деструкция не дает возможность однозначно определить характер этой связи. С учетом того, что относительное содержание прегнанов и "высокомолекулярных" гопанов резко возрастает только в летучих продуктах флэш-пиролиза при 600 и 650 °C, а при разрыве сульфидных и эфирных мостиков в компонентах масел, изученных в настоящей статье, в том числе МАБ [22], изменения состава стеранов и тритерпанов не столь существенны, логично предположить, что это углерод-углеродная связь (С-С). Таким образом, небольшие различия по результатам ГХ-МС анализа в составе тритерпанов и стеранов до и после про-



Рис. 3. Масс-хроматограммы МИА, МУН и продуктов их хемолиза по иону сm/z (133 + 134) – алкилтриметилбензолы. Обозн. масел см. табл. 2.

ведения реакций хемолиза на исходных маслах не дают основания достоверно утверждать о наличии в их составе О- и S-связанных полинафтеновых фрагментов.

Хотя для всех типов алкилбензолов (моно-, ди-, три- и тетразамещенных) в ПРЭМ и ПРСМ фиксируется отличие ММР от исходных масел, наиболее существенные изменения состава выявлены у алкилтриметилбензолов. Эти соединения выявлены только в составе четырех исходных масел (МИА, МУН, МАБ, МАБ-БИО). Ранее [22] было показано, что в ПРЭМ и ПРСМ, полученных из МАБ, в составе алкилтриметилбензолов существенно возросло относительное содержание гомологов состава С₁₃-С₁₆, пики которых были едва заметны в масс-хроматограмме исходных МАБ. Это было интерпретировано как доказательство того, что указанные гомологи в составе МАБ практически полностью находятся в "связанной" форме. Позднее в [26] в продуктах разрыва эфирных мостиков с помощью BBr, идентифицированы моно- и дибромиды гомологов алкилтриметилбензолов состава С₁₃-С₂₁. Следовательно, алкилтриметилбензолы присутствуют в МАБ не только в молекулярной форме, но и в виде структурных фрагментов, связанных через сульфидный мостик, а также через один или реже через два эфирных мостика с другими фрагментами сложных высокомолекулярных образований.

Как следует из рис. 3, изменения молекулярного состава алкилтриметилбензолов МИА и МУН после проведения реакций хемолиза не столь существенны, как у МАБ. Тем не менее, в их ММР отчетливо прослеживается тенденция снижения доли гомологов состава $C_{13}^{-}C_{16}^{}$. Повидимому, в указанных образцах масел доля этих гомологов в "связанном" виде гораздо ниже, чем гомологов с большей молекулярной массой.

Наиболее выраженные изменения состава нафталинов после хемолиза отмечены для МУН. Согласно полученных данных, разрыв сульфидного мостика сопровождается увеличением в маслах доли ($C_3^{-}C_4^{-}$)-нафталинов (рис. 4). При этом возрастает отношение C_4^{-} нафталины/дибензотиофен.

Ранее было показано [23], что среди О- и S-связанных фенантренов в МАБ и МАБ-БИО



Рис. 4. Масс-хроматограммы МУН и продуктов их хемолиза по характеристическим ионам нафталинов: a, 6 - m/z (128 + 142 + 156 + 170 + 184); e, z - m/z (128 + 142 + 156); $\partial, e - m/z$ (156 + 170 + 184). Н – нафталин; МН, ДМН, ТМН, ТеМН – гомологи нафталина $C_1 - C_4$ – метил-, диметил-, триметил-, тетраметилнафталин соответственно; ДБТ – дибензотиофен; ($C_i - C_i$)-Н – гомологический ряд нафталинов. Обозн. масел см. табл. 2.



Рис. 5. Масс-хроматограммы МУН, МАБ, МРН и продуктов их хемолиза по ионам сm/z (178 + 192 + 206 + 220 + 234) – фенантрены. Фт – фталат; Ф – фенантрен; МФ, ДМФ, ТМФ –гомологи фенантрена $\mathrm{C_1^{-}C_3^{-}}$ метил-, диметил-, триметилфенантрен соответственно. Обозн. масел см. табл. 2.

незамещенное соединение преобладает над другими гомологами. В настоящей статье на более широком круге масел показано, что практически для всех исходных объектов после проведения их хемолиза наблюдаются изменения структурно-группового состава фенантренов. Наиболее ярко эти изменения выражены у ПРЭМ. Как видно на рис. 5, продукты хемолиза отличаются от исходных масел относительным содержанием гомологов. При этом в ряде случаев пики гомологов фенантренов надежно фиксировались в масс-хроматограммах продуктов хемо-



Рис. 6. Масс-хроматограммы МИА, МУН, МАБ и продуктов их хемолиза по ионам сm/z(184 + 198 + 212 + 226 + 240) – дибензотиофены. ДБТ – дибензотиофен; МДБТ, ДМДБТ, ТМДБТ – гомологи дибензотиофена $\rm C_1-C_3$ – метил-, диметил-, триметилдимензотиофен соответственно; ТеМН – тетраметилнафталин. Обозн. масел см. табл. 2.

лиза, в частности в MPH-ПРЭМ, хотя в массхроматограмме исходных масел они не были определены. Все перечисленные различия структурно-группового состава фенантренов исходных масел и продуктов их хемолиза явно свидетельствуют о наличии в маслах "связанных" форм этих соединений.

Ранее было показано [23], что после разрушения эфирных и сульфидных мостиков в компонентах МАБ-БИО отношение таких тетрациклических ароматических углеводородов, как флуорантен и пирен (m/z 202) к бензантрацену и хризену (m/z 228) возрастает в обоих случаях. Но этот эффект выражен гораздо сильнее после разрушения сульфидных мостиков. На других изученных нами маслах столь значительных изменений состава тетрациклических ароматических углеводородов не наблюдается.

Изменение состава пентациклических ароматических углеводородов после хемолиза зафиксировано только для МВЕН. Только в этом образце идентифицированы два пентациклических ароматических углеводорода – перилен (m/z 252) и 1,2,3,10,11,12-гексагидроперилен (m/z 258). Установлено, что их соотношение после хемолиза меняется в ≈80 раз в пользу 1,2,3,10,11,12-гексагидроперилена.

Как следует из рис. 6, основным направлением изменения состава дибензотиофенов после хемолиза является резкое снижение доли незамещенного гомолога. Это означает, что среди О- и S-связанных соединений этого типа преобладают замещенные гомологи.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе реакции селективного разрыва сульфидных и эфирных мостиков в смолисто-асфальтеновых веществах адаптированы для установления состава S- и О-связанных структурных фрагментов в маслах нефтей и природных битумов.

Представлены результаты сравнительного ГХ-МС анализа состава насыщенных и ароматических углеводородов, а также гетероорганических соединений в маслах, выделенных из ряда нефтей и природных битумов, до и после осуществления реакций селективной химической деструкции (хемолиза) связей С-S и С-О сульфидных и эфирных мостиков соответственно. Выявленное различие в структурно-групповом и молекулярном составе некоторых типов соединений до и после хемолиза означает, что алканы, алкилтриметилбензолы, нафталины, фенантрены, тетра- и пентациклические ароматические углеводороды, дибензотиофены присутствуют в маслах не только в молекулярной форме, но и частично в виде структурных фрагментов, связанных через сульфидные и эфирные мостики с другими фрагментами в составе сложных высокомолекулярных образований. Среди "связанных" алканов преобладают

эфирносвязанные высокомолекулярные гомологи состава С₂₀-С₃₀. Среди алкилтриметилбензолов после хемолиза снижается доля гомологов состава С₁₃-С₁₆. Только в единичном случае эти гомологи отсутствовали в исходном образце и появляются в продуктах хемолиза. Хемолиз сопровождается увеличением в маслах доли (С2-С4)-нафталинов. При этом возрастает отношение С₄-нафталины/дибензотиофен. После хемолиза среди фенантренов меняется соотношение гомологов: незамешенное соединение. как правило, преобладает над его гомологами. Среди тетрациклических ароматических углеводородов возрастает отношение флуорантена и пирена к бензантрацену и хризену. Для одного образца соотношение перилена и 1,2,3,10,11,12-гексагидроперилена после хемолиза меняется в ≈80 раз в пользу 1,2,3,10,11,12-гексагидроперилена. Основным направлением изменения состава дибензотиофенов после хемолиза является резкое снижение доли незамещенного гомолога. Перечень, состав и относительное содержание S- и О-связанных структурных фрагментов различаются как в маслах одного исходного объекта, так и в маслах различных нефтей и природных битумов.

Таким образом, доказано, что некоторые типы углеводородов и сернистых соединений (алканы, алкилтриметилбензолы, нафталины, фенантрены, тетра- и пентациклические ароматические углеводороды, дибензотиофены) присутствуют в маслах нефтей и природных битумов не только в молекулярной форме, но и частично в виде структурных фрагментов, связанных через сульфидные и эфирные мостики в составе более сложных компонентов масел.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (НИОКТР 121031200185-6).

Авторы благодарят Томский региональный центр коллективного пользования ТНЦ СО РАН за предоставленное оборудование: масс-спектрометр высокого разрешения Termo Scientific DFS (Германия), ЯМР-Фурье спектрометр Bruker AVANCE AV 300 (Германия).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1 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.

- 2 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.
- 3 Peng P., Morales-Izquierdo A., Lown E. M., Strausz O. P. Chemical structure and biomarker content of Jinghan asphaltenes and kerogens // Energy Fuels. 1999. Vol. 13, No. 1. P. 248-265.
- 4 Чешкова Т. В., Сагаченко Т. А., Мин Р. С. Состав структурных фрагментов, связанных эфирными и сульфидными мостиками в молекулах смолистых веществ природного битума Ашальчинского месторождения (Татарстан) // Химия уст. разв. 2015. Т. 23, № 3. С. 285–290.
- 5 Сагаченко Т. А., Сергун В. П., Чешкова Т. В., Коваленко Е. Ю., Мин Р. С. Химическая природа масляных и смолисто-асфальтеновых компонентов природного битума Ашальчинского месторождения Татарстана // Химия твердого топлива. 2015. № 6. С. 12–18.
- 6 Сергун В. П., Чешкова Т. В., Сагаченко Т. А., Мин Р. С. Структурные фрагменты, содержащие сульфидные и эфирные связи в молекулах высоко- и низкомолекулярных асфальтенов тяжелой нефти месторождения Усинское // Нефтехимия. 2016. Т. 56, № 1. С. 13–18.
- 7 Чешкова Т. В., Коваленко Е. Ю., Герасимова Н. Н., Сагаченко Т. А., Мин Р. С. Состав и строение смолистых компонентов тяжелой нефти месторождения Усинское // Нефтехимия. 2017. Т. 57, № 1. С. 33-40.
- 8 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.
- 9 Чешкова Т. В., Коваленко Е. Ю., Сергун В. П., Герасимова Н. Н., Сагаченко Т. А., Мин Р. С. Смолы и асфальтены нефтей различной химической природы // Химия уст. разв. 2019. Т. 27, № 1. С. 91–98.
- 10 Петров Ал. А. Углеводороды нефти. М.: Наука, 1984. 264 с.
- 11 Воробьева Н. С., Петров Ал. А. "Неразделяемая" смесь углеводородов нефти // Нефтехимия. 2003. Т. 43, № 1. С. 3–6.
- 12 Gough M. A., Rowland S. J. Characterization of unresolved complex mixtures of hydrocarbons in petroleum // Nature. 1990. Vol. 334, No. 6267. P. 648–650.
- 13 Killops S. D., Aljuboori M. Characterization of the unresolved complex mixtures (UCM) in the gas chromatograms of biodegraded petroleums // Organic Geochemistry. 1990. Vol. 15, No. 2. P. 147–160.
- 14 Ventura G. T., Kenig F., Reddy C. M., Frysinger G. S., Nelson R. K., Mooy B. V., Gaines R. B. Analysis of unresolved complex mixture of hydrocarbons extracted from Late Archean sediments by comprehensive tow-dimentional gas chromatography (GC×GC) // Organic Geochemistry. 2008. Vol. 39, No. 7. P. 846–867.
- 15 Mao D., Van De Weghe H., Lookman R., Vanermen G., De Bruker N., Diels L. Resolving the unresolved complex mixture in motor oils using high-perfomance liquid chromatography followed by comprehensive tow-dimensional gas chromatography // Fuel. 2009. Vol. 88, No. 2. P. 312–318.
- 16 Tran T. C., Logan G. A., Grosjean E., Ryan D., Marriott P. J. Use of comprehensive tow-dimensional gas chromatography/time-of-flight mass spectrometry for the characterization of biodegradation and unresolved complex mixtures in petroleum // Geochim. Cosmochim. Acta. 2010. Vol. 74, No. 22. P. 6438-6484.
- 17 Ventura G. T., Simoneit B. R. T., Nelson R. K., Reddy C. M. The composition, origin and fate of complex mixtures in the maltene fractions of hydrothermal petroleum assessed

by comprehensive tow-dimensional gas chromatography // Organic Geochemistry. 2012. Vol. 45, No. 4. P. 48–65.

- 18 van Dongen B. E., Schouten S., Sinninghe Damsté J. S. Sulfurization of carbohydrates in a sulfur-rich, unresolved complex mixture in kerogen pyrolysates // Energy Fuels. 2003. Vol. 17, No. 4. P. 1109–1118.
- 19 Антипенко В. Р., Меленевский В. Н. Флэш-пиролиз природного асфальтита, его смолисто-асфальтеновых и масляных компонентов // Изв. Томского политехн. ун-та. 2009. Т. 315, № 3. С. 87-91.
- 20 Антипенко В. Р., Меленевский В. Н. Состав летучих продуктов флэш-пиролиза природного асфальтита, его смолисто-асфальтеновых и масляных компонентов // Нефтехимия. 2012. Т. 52, № 6. С. 403–412.
- 21 Антипенко В. Р., Баканова О. С., Меленевский В. Н., Ельчанинова Е. А. Состав "связанных" соединений в маслах биодеградированных нефтей по результатам их "on-line" флэш-пиролиза // Изв. Томского политехн. ун-та. Инжиниринг георесурсов. 2015. Т. 326, № 6. С. 46-55.

- 22 Антипенко В. Р., Чешкова Т. В. Состав соединений, связанных через эфирные и сульфидные мостики в маслах природного битума Ашальчинского месторождения // Изв. Томского политехн. ун-та. 2014. Т. 324, № 3. С. 16-21.
- 23 Антипенко В. Р., Баканова О. С., Филатов Д. А. Изменение состава масел Ашальчинской нефти при ее биодеградации аборигенной почвенной микрофлорой в лабораторных условиях // Нефтехимия. 2019. Т. 59, № 5. С. 508-515.
- 24 Современные методы исследования нефтей: Справ.метод. пособие / Под ред. А. И. Богомолова, М. Б. Темянко, Л. И. Хотынцевой. Л.: Недра, 1984. 431 с.
- 25 Speight J. G. Handbook of Petroleum Analysis. New York: Willey Interscience, 2001. 489 p.
- 26 Баканова О. С., Антипенко В. Р. Новый подход к определению структуры фрагментов, связанных через эфирные мостики в маслах нефтей и природных битумов // Химия уст. разв. 2018. Т. 26, № 1. С. 109–114.