

Научная статья

УДК 665.6/7:543.57:543.639

DOI: 10.15372/KhUR2025643

EDN: NELEXZ

## Характеристика структурных фрагментов, связанных через сульфидные мостики, в продуктах конверсии асфальтенов тяжелых нефтей в сверхкритическом гексане

Н. Н. ГЕРАСИМОВА <sup>✉</sup>, Р. С. МИН, Т. А. САГАЧЕНКО

Институт химии нефти СО РАН, Томск, Россия

E-mail: dm@ipc.tsc.ru<sup>✉</sup>, rsm@ipc.tsc.ru, dissovvet@ipc.tsc.ru

### Аннотация

Изучен состав фрагментов, связанных сульфидными мостиками в молекулах смолисто-асфальтеновых веществ, выделенных из жидких продуктов термодеструкции асфальтеновых компонентов тяжелых высокосернистых нефтей Усинского и Ашальчинского месторождений в сверхкритическом *n*-гексане с использованием комплекса физико-химических методов исследования (селективная химическая деструкция, ИК-спектроскопия, хромато-масс-спектрометрия). Набор соединений, идентифицированных в продуктах разрушения C–S-связи в молекулах “вторичных” асфальтенов и смол, в значительной степени идентичен набору, установленному в продуктах химической деструкции молекул исходных асфальтеновых компонентов. Они представлены нормальными и разветвленными алканами; *n*-алкилциклопентанами; *n*-алкилциклогексанами; стеранами; гопанами; фенилалканами, различающимися местом присоединения фенильного ядра к углеродной цепи; дифенилами; нафталинами; фенантренами; дибензотиофенами; *n*-алкановыми кислотами; этиловыми и изопропиловыми эфирами *n*-алкановых кислот; пентациклическими соединениями ряда олеанена. Отличительной особенностью молекул “вторичных” асфальтенов является наличие в их структуре связанных через сульфидные мостики *n*-алк-1-енов с четным числом атомов углерода и моноциклических ароматических углеводородов. Установлено сходство набора соединений, связанных через сульфидные мостики в структуре исходных асфальтенов и продуктов их термического разложения в сверхкритических условиях. Это свидетельствует о том, что “вторичные” асфальтены и образующиеся смолы являются фрагментами молекул исходных образцов и связаны в их структуре через наименее термически устойчивые функциональные группы – сложнэфирные, дисульфидные и сульфидные. Выявленные различия в характере молекулярно-массового распределения одноименных серосвязанных соединений в структуре “вторичных” асфальтенов и смол позволяют предположить, что образующиеся смолистые компоненты находятся на периферии макромолекул асфальтенов тяжелых высокосернистых нефтей.

**Ключевые слова:** асфальтены, термолиз, химическая деструкция, структуры

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

**Благодарности:** в исследовании использован FT-IR спектрометр Nicolet 5700 Центра коллективного пользования ТНЦ СО РАН (Томск); авторы выражают благодарность к. х. н. Кадычагову П. Б. за анализ образцов методом ГХ-МС и Рябовой Н. В. за регистрацию ИК-спектров.

**Для цитирования:** Герасимова Н. Н., Мин Р. С., Сагаченко Т. А. Характеристика структурных фрагментов, связанных через сульфидные мостики, в продуктах конверсии асфальтенов тяжелых нефтей в сверхкритическом гексане // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2025. Т. 33, № 2. С. 199–209. DOI: 10.15372/KhUR2025643. EDN: NELEXZ.

Original article

## Characteristics of structural fragments linked *via* sulphide bridges in the products formed in the conversion of asphaltenes of heavy oils in supercritical hexane

N. N. GERASIMOVA , R. S. MIN, T. A. SAGACHENKO

*Institute of Petroleum Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Tomsk, Russia*

*E-mail: dm@ipc.tsc.ru<sup>✉</sup>, rsm@ipc.tsc.ru, dissovet@ipc.tsc.ru*

### Abstract

The composition of fragments linked by sulphide bridges in the molecules of resin-asphaltene substances isolated from the liquid products of thermal destruction of asphaltene components of heavy high-sulphur oils from the Usinskoye and Ashalchinskoye fields in supercritical *n*-hexane is investigated using a complex of physico-chemical methods (selective chemical degradation, IR spectroscopy, gas chromatography – mass spectrometry). The set of compounds identified in the products of C–S bond cleavage in the molecules of secondary asphaltenes and resins is largely identical to that identified in the products formed in the chemical destruction of the molecules of initial asphaltene components. They are represented by normal and branched alkanes, *n*-alkylcyclopentanes, *n*-alkylcyclohexanes, steranes, hopanes, phenylalkanes differing from each other in the position of phenyl ring in the carbon chain, diphenyls, naphthalenes, phenanthrenes, dibenzothiophenes, *n*-alcanoic acids, ethyl and isopropyl esters of *n*-alcanoic acids, and pentacyclic compounds of the oleanene series. A distinctive feature of secondary asphaltene molecules is the presence of *n*-alk-1-enes with an even number of carbon atoms and monocyclic aromatic hydrocarbons linked through sulphide bridges in their structure. The similarity of the set of compounds linked through sulphide bridges in the structure of initial asphaltenes and the products of their thermal decomposition under supercritical conditions is established, which suggests that the secondary asphaltenes and the resulting resins are fragments of the molecules of initial samples. These molecular fragments are linked in their structure through the least thermally stable functional groups – ether, disulphide and sulphide. The revealed differences in the pattern of molecular mass distribution for similar sulphur-bound compounds in the structure of secondary asphaltenes and resins allow us to assume that the resulting resinous components are located at the periphery of the asphaltene macromolecules of heavy high-sulphur oils.

**Keywords:** asphaltenes, thermolysis, chemical degradation, structures

### ВВЕДЕНИЕ

Повышению эффективности технологий переработки нефтяных систем с высоким содержанием смолисто-асфальтеновых веществ, гетероатомов и металлов в последнее время уделяется большое внимание [1–11]. Одним из перспектив-

ных способов конверсии тяжелого углеводородного сырья считается его термическое разложение в сверхкритических условиях [1–4]. Сверхкритические растворители (СКР) отличаются от обычных растворителей значительно более высокими коэффициентами диффузии, низкими коэффициентами поверхностного натяжения и

вязкости. Их растворяющая способность может изменяться в широком диапазоне при изменении температуры и давления, а сами они легко удаляются из реакционной среды. Указанные свойства СКР способствуют разрушению высокомолекулярных гетероатомных структур нефтяных систем, что приводит к увеличению выхода синтетической нефти, а их использование в проточном режиме позволяет выводить из зоны реакции образующиеся соединения, ограничивая тем самым протекание вторичных реакций с образованием кокса и газов [11].

В ряде работ [1–3] обобщены результаты лабораторных исследований, в которых СКР рассматриваются с точки зрения их возможного использования в процессах переработки тяжелого углеводородного сырья. Сравнительный анализ показывает, что наиболее эффективным растворителем для разрушения высокомолекулярных структур, в частности асфальтенов, является вода в сверхкритическом состоянии. Однако, несмотря на полученные положительные результаты, нельзя оставить без внимания тот факт, что высокая критическая точка воды ( $T_{кр} = 374.2\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $P_{кр} = 22.14\text{ МПа}$ ) требует больших энергетических затрат для осуществления процесса с ее участием. Кроме того, в присутствии сверхкритической воды существует возможность коррозионного разрушения применяемой металлической аппаратуры [2]. В связи с этим в исследовательской практике для характеристики состава и структуры продуктов деструкции высокомолекулярных компонентов наиболее рационально использование в качестве растворителей насыщенных углеводородов, которые характеризуются достаточно низкой критической точкой, что значительно снижает энергозатраты на проведение процесса, и низкой коррозионной активностью [11–13].

Ранее с целью расширения информации о химической природе асфальтеновых молекул тяжелых нефтяных систем нами проведена термическая деструкция асфальтенов тяжелых нефтей Усинского и Ашальчинского месторождений в потоке сверхкритического *n*-гексана (СКГ,  $T_{кр} = 234.2\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $P_{кр} = 2.96\text{ МПа}$ ) [11]. Выбор в качестве реакционной среды *n*-гексана обусловлен его относительно высокой термической стабильностью и малой химической активностью [13]. Показано, что в условиях лабораторного эксперимента асфальтеновые вещества разлагаются с образованием газов, жидких продуктов и продуктов, нерастворимых в нефтяной среде и органических растворителях (“кокс”) [11]. В соста-

ве жидких продуктов присутствуют асфальтены (далее “вторичные” асфальтены), смолы и масла. Установлено, что в результате конверсии асфальтенов тяжелых нефтей в потоке СКГ молекулярная масса “вторичных” асфальтенов возрастает, а молекулярная масса смол снижается по сравнению с исходными образцами. Это обусловлено увеличением числа структурных блоков в усредненных молекулах “вторичных” асфальтенов и уменьшением их количества в усредненных молекулах смол. В обоих случаях структурные блоки становятся более компактными за счет снижения общего числа колец, преимущественно нафтеновых. Что касается гетероатомного состава, то структурные блоки “вторичных” асфальтенов отличаются от структурных блоков исходных асфальтенов более высоким, а структурные блоки усредненных молекул смол – более низким содержанием серы [11].

Известно, что атомы серы содержатся в молекулах смолисто-асфальтеновых веществ в гетероциклических фрагментах (тиофеновых, тиациклановых), в тиольных, сульфидных и сульфоксидных группах [5]. Функциональные группы алифатических сульфидов могут выступать в качестве мостиков, сшивающих отдельные фрагменты молекул смол и асфальтенов между собой или с поликонденсированным ядром их молекул [14, 15]. Данные о природе таких связанных фрагментов в продуктах термического разложения асфальтеновых веществ имеют значение для детализации их молекулярного строения, выявления закономерностей структурных преобразований асфальтеновых компонентов в термических процессах, а также для прогноза качественного состава получаемых продуктов.

В работах [14, 15] на примере асфальтенов тяжелой нефти Усинского месторождения показано, что часть серы исходного образца сохраняется в молекулах асфальтеновых и смолистых компонентов, выделенных из жидких продуктов его конверсии в автоклаве при  $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ , в составе сульфидных мостиков. Получена информация о составе и строении фрагментов, связанных через серу в молекулах “вторичных” асфальтенов и образующихся смол.

Настоящая работа является продолжением исследований, направленных на характеристику продуктов термической деструкции асфальтеновых компонентов тяжелых нефтей.

Цель настоящей работы – изучение структурных фрагментов, связанных сульфидными мостиками в молекулах “вторичных” асфальтенов и смол, образующихся при термической об-

работке асфальтенов тяжелых нефтей в сверхкритических условиях.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Материалы

В работе использованы растворители со степенью чистоты 99.9 %: *n*-гексан, бензол, хлороформ, тетрагидрофуран (АО “Экос-1”, Россия), метанол (АО “Вектон”, Россия); соли: тетрагидридоборат натрия (98 %, ABCR GmbH & Co. KG, Германия), гексагидрат хлорида никеля(II), хлорид натрия и сульфат натрия (ООО “Эко-тек”, Россия); силикагель АСК 0.25–0.50 мм (Hong Kong Chemical Co., Гонконг).

Объекты исследования – “вторичные” асфальтены (Асф-I и Асф-II) и смолы (См-I и См-II), выделенные из жидких продуктов конверсии асфальтенов (А-I и А-II) тяжелых высокосернистых нефтей Усинского (I) ( $\rho = 971.5 \text{ кг/м}^3$ , содержание серы = 1.98 мас. %) и Ашальчинского (II) ( $\rho = 978.0 \text{ кг/м}^3$ , содержание серы = 3.89 мас. %) месторождений в условиях лабораторного термоллиза в среде СКГ.

### Методики исследования

Термокрекингу подвергали образцы асфальтенов, общая характеристика которых приведена в [11]. Термоллиз исходных асфальтенов (450 °C и 15 МПа) проводили в реакторе с полупроточным режимом в течение 1 ч. Подробное описание методики термического разложения асфальтенов в сверхкритических условиях изложено в работах [11, 12, 16].

Асфальтены выделяли из нефтей (А-I и А-II) и жидких продуктов их конверсии (термоллизатов Асф-I и Асф-II) путем осаждения 40-кратным (по объему) избытком *n*-гексана [11, 17, 18]. Смолы выделяли из деасфальтенизированных термоллизатов методом жидкостно-адсорбционной хроматографии (ЖАХ) на силикагеле АСК, используя для их десорбции смесь этанола с бензолом в объемном отношении 1 : 1, после десорбции масел смесью *n*-гексана с бензолом в объемном отношении 7 : 3 [11].

Химическую деструкцию C–S-связей в образцах Асф-I, Асф-II, См-I и См-II осуществляли с помощью бориды никеля по методике, детально описанной в [19]. Продукты химической деструкции разделяли на силикагеле АСК методом ЖАХ на фракции неполярных (НФ) и полярных (ПФ) соединений, для десорбции кото-

рых использовали соответственно смесь *n*-гексана с бензолом (7 : 3, по объему) и смесь этанола с бензолом (1 : 1, по объему). Неполярные фракции представлены соединениями, связанными через сульфидные мостики, а полярные – смесью продуктов химической деструкции и непрореагировавших соединений.

### Методы исследования

Содержание серы определяли с помощью автоматического анализатора Vario EL Cube (Elementar GmbH, Германия). Абсолютная погрешность анализа для определяемого элемента не превышала  $\pm 0.1$  %.

Образцы НФ и ПФ анализировали методом ИК-Фурье спектроскопии. ИК-спектры регистрировали с использованием FT-IR спектрометра Nicolet 5700 (Thermo Electron, США) в области  $4000\text{--}400 \text{ см}^{-1}$ . Образцы для исследований готовили из раствора  $\text{CHCl}_3$  в виде тонкой пленки.

Для анализа НФ методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием (ГХ-МС) применяли магнитный масс-спектрометр высокого разрешения DFS (Thermo Scientific, США), оснащенный газовым хроматографом Trace GC Ultra. Условия регистрации хроматограмм по общему ионному току, их обработки и подходы к идентификации соединений приведены в [11].

Для характеристики преобразований серосвязанных соединений в структуре молекул “вторичных” асфальтенов и образующихся смол использованы результаты исследования состава одноименных структурных фрагментов в молекулах исходных асфальтенов нефтей Усинского и Ашальчинского месторождений [14, 15, 20].

Общая схема исследования приведена на рис. 1.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно данным [11], образцы А-I и А-II характеризуются близкими значениями выходов термоллизатов (52.4 и 50.1 мас. % соответственно), но различаются по относительному содержанию “вторичных” асфальтенов и образующихся смол, а также по распределению в них атомов серы (S). Как видно из табл. 1, термоллизат образца А-I представлен более высоким содержанием См-I, а термоллизат образца А-II – более высоким содержанием Асф-II. При этом содержание образующихся масел в обоих термоллизатах одинаково. В термоллизаты асфальте-

нов обеих нефтей переходит практически равное количество атомов серы исходных образцов. В то же время в случае термолизата из А-I более высокое относительное содержание серы наблюдается для смол и масел, а в случае термолизата из А-II – для “вторичных” асфальтенов. Такое различие в характере распределения серы по компонентам термических превращений исходных асфальтенов в СКГ может быть связано с особенностями их структурной организации, в частности с различной химической природой и расположением фрагментов, содержащих сульфидные связи в их макромолекулах [11].

Данное предположение в определенной степени подтверждается результатами хроматографического разделения жидких продуктов разрушения сульфидных мостиков в образцах “вторичных” асфальтенов и образующихся смол. Согласно результатам, представленным на рис. 2, основную массу жидких продуктов во всех случаях составляют соединения ПФ. При этом в продуктах конверсии асфальтенов А-I содержание НФ, связанных через серу в молекулах “вторичных” асфальтенов, выше, а в образующихся смолах – ниже, чем содержание НФ в одноименных продуктах конверсии А-II. Доля же ПФ, напротив, в Асф-I ниже, а в См-I – выше, чем их доля в Асф-II и См-II. Следует отметить, что наиболее значительно по относительному содержанию неполярных и полярных соединений различаются образующиеся смолы.

Сходство и различия соединений, элюируемых в НФ и ПФ, проявляются по результатам их анализа методом ИК-спектроскопии. В ИК-спектрах НФ и ПФ, выделенных из продуктов

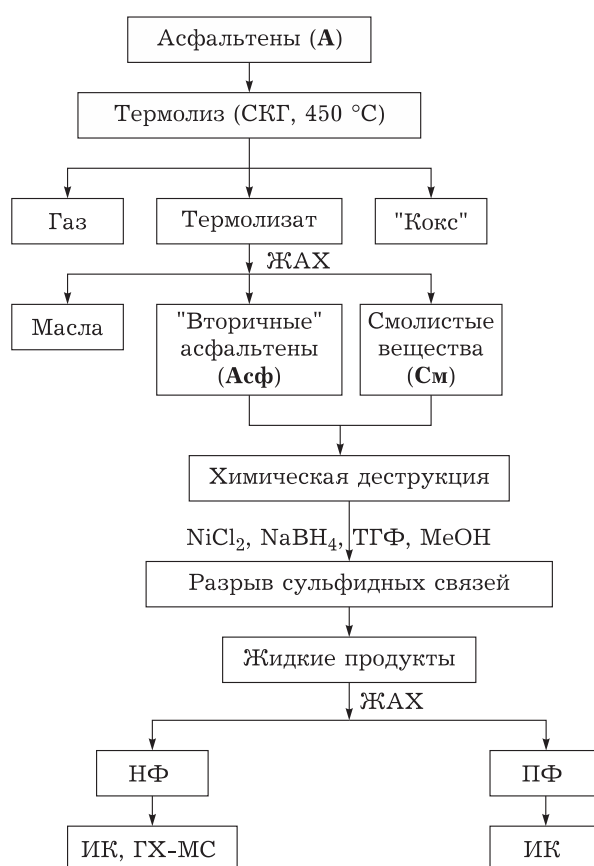


Рис. 1. Общая схема исследования. СКГ – сверхкритический *n*-гексан; ТГФ – тетрагидрофуран; НФ и ПФ – неполярные и полярные фракции соответственно; ЖАХ – жидкостно-адсорбционная хроматография; ИК – ИК-спектроскопия; ГХ-МС – газовая хроматография–масс-спектрометрия.

разрушения сульфидных мостиков в молекулах “вторичных” асфальтенов и смол, присутствуют полосы поглощения (п. п.), характерные для

ТАБЛИЦА 1

Характеристика компонентов, выделенных из жидких продуктов термолиза асфальтенов тяжелых нефтей в сверхкритическом гексане [11]

| Образец                          | Состав, мас. % | Содержание S, мас. % | Доля S исходных асфальтенов, отн. % |
|----------------------------------|----------------|----------------------|-------------------------------------|
| Термолизат из А-I, в том числе:  | 100.0          | 3.16                 | 22.8                                |
| Асф-I                            | 18.6           | 3.51                 | 4.7                                 |
| См-I                             | 50.4           | 3.51                 | 13.0                                |
| Масла-I                          | 31.0           | 2.31                 | 5.1                                 |
| Термолизат из А-II, в том числе: | 100.0          | 4.75                 | 22.0                                |
| Асф-II                           | 28.5           | 7.06                 | 9.6                                 |
| См-II                            | 40.5           | 5.18                 | 9.6                                 |
| Масла-II                         | 31.0           | 2.01                 | 2.8                                 |

Примечание. Здесь и в табл. 2: А-I и А-II – исходные асфальтены тяжелых нефтей Усинского (I) и Ашальчинского (II) месторождений; Асф-I и Асф-II – “вторичные” асфальтены; См-I и См-II – смолы.



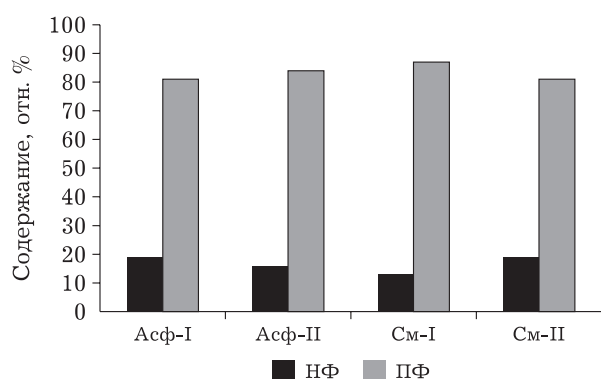


Рис. 2. Распределение неполярных (НФ) и полярных (ПФ) продуктов химической деструкции С-S-связей “вторичных” асфальтенов (Асф) и смол (См), выделенных из жидких продуктов термоллиза асфальтенов тяжелых нефтей Усинского (I) и Ашальчинского (II) месторождений в сверхкритическом гексане.

ароматических ( $1602$ ,  $873$ – $744$   $\text{cm}^{-1}$ ) и алифатических ( $3000$ – $2800$ ,  $1462$ ,  $1377$   $\text{cm}^{-1}$ ) структур и фрагментов, содержащих функциональные

группы простых и сложных эфиров ( $1740$ ,  $1301$ – $1030$   $\text{cm}^{-1}$ ). Из сравнения ИК-спектров одноименных фракций следует, что особенностью неполярных соединений является наличие в их структуре алкильных фрагментов, содержащих в углеродной цепочке более 4 атомов углерода (п. п. при  $722$   $\text{cm}^{-1}$ ), а особенностью полярных соединений – наличие структур, содержащих функциональные группы кислот ( $3500$ – $3200$ ,  $1706$ – $1704$   $\text{cm}^{-1}$ ) и амидов ( $1659$ – $1657$   $\text{cm}^{-1}$ ). В качестве примера на рис. 3 приведены ИК-спектры фракций НФ и ПФ, выделенных из продуктов химической деструкции Асф-I, а на рис. 4 – фракций НФ и ПФ, выделенных из продуктов химической деструкции См-I.

Анализ результатов ГХ-МС исследования НФ позволил проследить изменения группового и индивидуального состава серосвязанных соединений в структуре асфальтенов тяжелых нефтей в процессе их термического преобразования в среде СКГ (табл. 2). Согласно полученным дан-

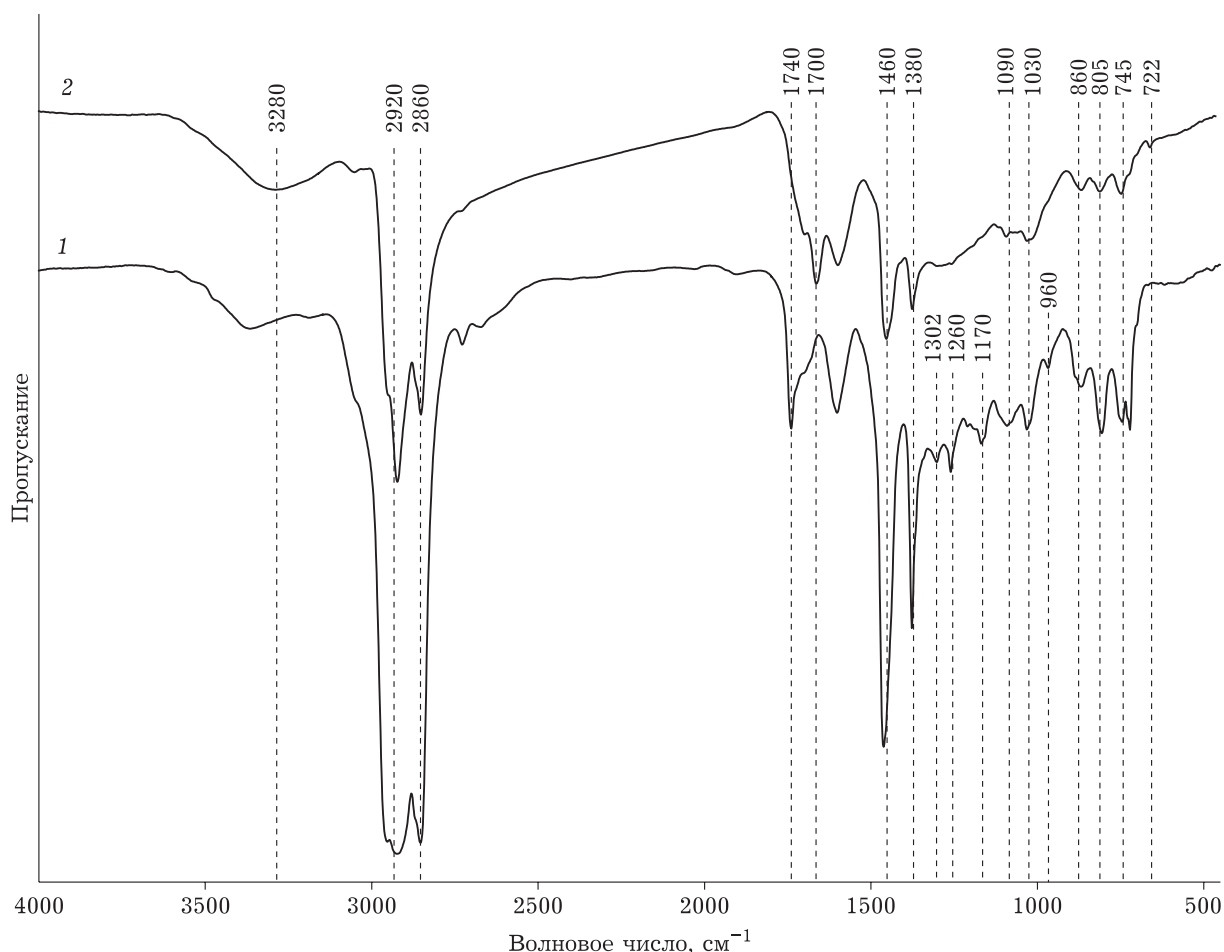


Рис. 3. ИК-спектры неполярных (1) и полярных (2) продуктов химической деструкции С-S-связей “вторичных” асфальтенов, выделенных из жидких продуктов термоллиза асфальтенов тяжелой нефти Усинского месторождения в сверхкритическом гексане.

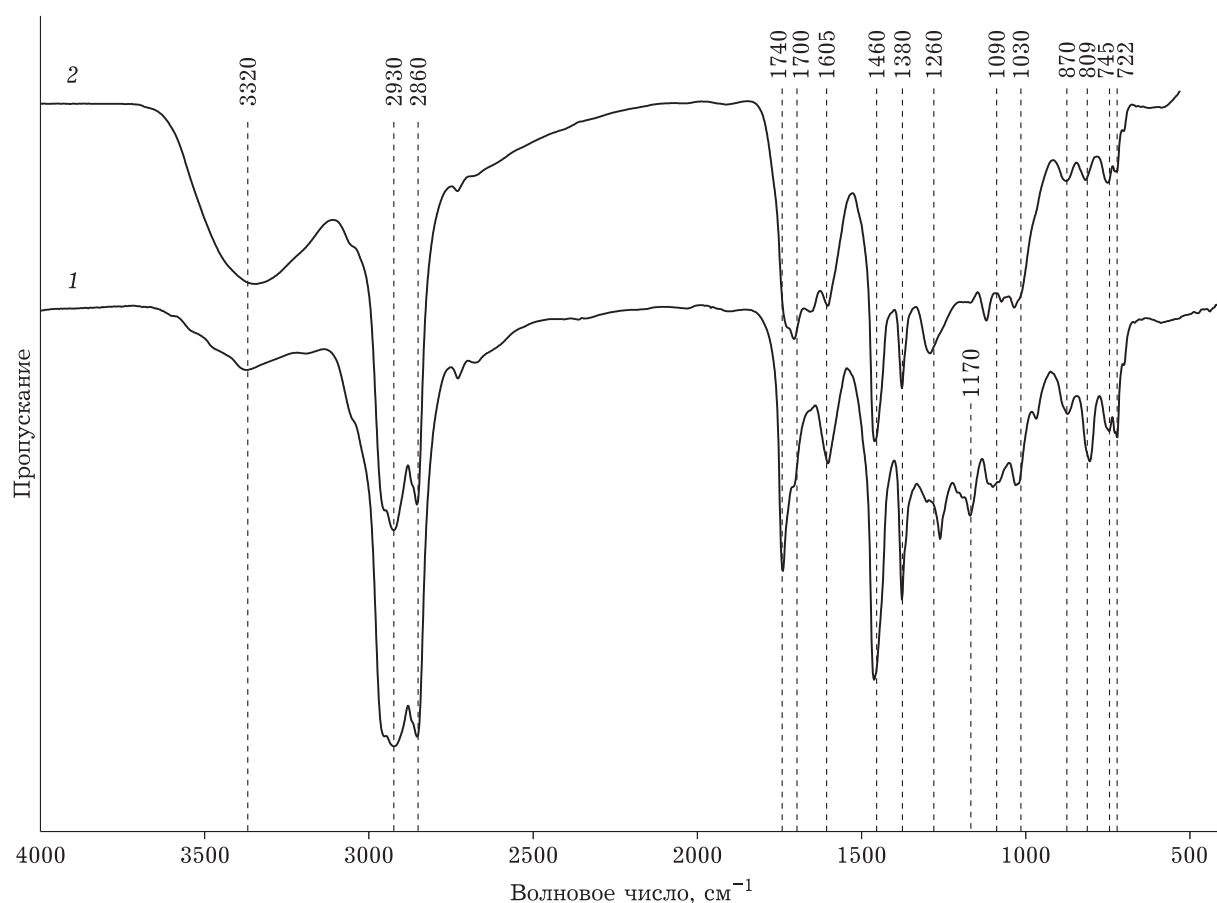


Рис. 4. ИК-спектры неполярных (1) и полярных (2) продуктов химической деструкции C-S-связей образовавшихся смол, выделенных из жидких продуктов термоллиза асфальтенов тяжелой нефти Усинского месторождения в сверхкритическом гексане.

ным, в составе структурных фрагментов, связанных через сульфидные мостики в молекулах “вторичных” асфальтенов и образующихся смол, аналогично образцам А-I и А-II присутствуют насыщенные и ароматические углеводороды, гетероорганические соединения. В исходных образцах они представлены близкими по распределению нормальными и разветвленными алканами; *n*-алкилциклопентанами; *n*-алкилциклогексанами; стеранами; гопанами; фенилалканами, различающимися местом присоединения фенильного ядра к углеродной цепи; *n*-алкилбензолами; *n*-алкилтолуолами; *n*-алкилсилолами; дифенилами; нафталинами; фенантренами; дибензотиофенами и *n*-алкановыми кислотами состава  $C_{16}-C_{18}$  [14, 15, 20].

Набор соединений, идентифицированных в продуктах разрушения C-S-связи в молекулах “вторичных” асфальтенов, в значительной степени идентичен набору, установленному в продуктах химической деструкции молекул исходных асфальтеновых компонентов (см. табл. 2). Отличительной особенностью молекул “вторич-

ных” асфальтенов является наличие в их структуре связанных через сульфидные мостики *n*-алк-1-енов с четным числом атомов углерода, пентациклических соединений ряда олеанена и эфиров *n*-алкановых кислот.

О присутствии пентациклических тритерпеноидов производных олеан-12-ена в составе осадочных пород и нефтей сообщается в [21]. Идентифицированные *n*-алк-1-ены и сложные эфиры *n*-алкановых кислот, вероятнее всего, являются продуктами геохимической трансформации исходного органического вещества, которые были захвачены макромолекулами керогена и затем наследовались образующимися из него асфальтенами [6, 22–26]. В условиях термического и химического воздействия сложная структура асфальтенов разрушается и закупоренные в ней соединения высвобождаются. Нельзя исключать также, что алкены имеют термогенную природу. В их образовании могут участвовать алкиларилсульфидные структурные фрагменты макромолекул исходных асфальтенов, которые в условиях термоллиза изменяют

ТАБЛИЦА 2

Состав продуктов химической деструкции сульфидных связей в молекулах исходных асфальтенов и выделенных из их термолитатов “вторичных” асфальтенов и смол

| Соединение, <i>m/z</i>                    | A-I [14]                                            | A-II [20]                                           | Асф-I                                               | Асф-II                                              | См-I                                               | См-II                                              |
|-------------------------------------------|-----------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|----------------------------------------------------|----------------------------------------------------|
| <b>Алифатические углеводороды</b>         |                                                     |                                                     |                                                     |                                                     |                                                    |                                                    |
| <i>n</i> -Алканы, 71                      | C <sub>14</sub> -C <sub>32</sub>                    | C <sub>14</sub> -C <sub>30</sub>                    | C <sub>14</sub> -C <sub>36</sub>                    | C <sub>14</sub> -C <sub>32</sub>                    | C <sub>16</sub> -C <sub>30</sub>                   | C <sub>14</sub> -C <sub>33</sub>                   |
| Разветвленные алканы, 71                  | C <sub>16</sub> -C <sub>25</sub>                    | C <sub>16</sub> -C <sub>30</sub>                    | C <sub>15</sub> -C <sub>36</sub>                    | C <sub>15</sub> -C <sub>32</sub>                    | C <sub>17</sub> -C <sub>30</sub>                   | C <sub>15</sub> -C <sub>33</sub>                   |
| Изопреноиды, 71                           | C <sub>18</sub> -C <sub>20</sub>                    | C <sub>18</sub> -C <sub>20</sub>                    | C <sub>17</sub> , C <sub>18</sub>                   | C <sub>17</sub> , C <sub>18</sub>                   | C <sub>17</sub> , C <sub>18</sub>                  | C <sub>17</sub> , C <sub>18</sub>                  |
| <i>n</i> -Алкены, 55                      | —                                                   | —                                                   | C <sub>16</sub> , C <sub>18</sub> , C <sub>20</sub> | C <sub>16</sub> , C <sub>18</sub> , C <sub>20</sub> | —                                                  | —                                                  |
| <i>n</i> -Алкилциклопентаны, 68           | C <sub>13</sub> -C <sub>22</sub>                    | C <sub>15</sub> -C <sub>24</sub>                    | C <sub>14</sub> -C <sub>26</sub>                    | C <sub>14</sub> -C <sub>26</sub>                    | C <sub>14</sub> -C <sub>26</sub>                   | C <sub>15</sub> -C <sub>29</sub>                   |
| <i>n</i> -Алкилциклогексаны, 82           | C <sub>13</sub> -C <sub>22</sub>                    | C <sub>15</sub> -C <sub>24</sub>                    | C <sub>14</sub> -C <sub>26</sub>                    | C <sub>14</sub> -C <sub>26</sub>                    | C <sub>14</sub> -C <sub>26</sub>                   | C <sub>16</sub> -C <sub>25</sub>                   |
| Гопаны, 191                               | C <sub>27</sub> , C <sub>29</sub> -C <sub>32</sub>  | C <sub>27</sub> , C <sub>29</sub> -C <sub>35</sub>  | C <sub>27</sub> , C <sub>29</sub> -C <sub>33</sub>  | C <sub>27</sub> , C <sub>29</sub> -C <sub>35</sub>  | C <sub>27</sub> , C <sub>29</sub> -C <sub>33</sub> | C <sub>27</sub> , C <sub>29</sub> -C <sub>35</sub> |
| Стераны, 217                              | C <sub>27</sub> -C <sub>31</sub>                    | C <sub>27</sub> -C <sub>29</sub>                    | C <sub>27</sub> -C <sub>29</sub>                    | C <sub>27</sub> -C <sub>29</sub>                    | C <sub>27</sub> -C <sub>29</sub>                   | C <sub>27</sub> -C <sub>29</sub>                   |
| <b>Ароматические углеводороды</b>         |                                                     |                                                     |                                                     |                                                     |                                                    |                                                    |
| <i>n</i> -Алкилбензолы, 92                | C <sub>15</sub> -C <sub>23</sub>                    | C <sub>16</sub> -C <sub>28</sub>                    | C <sub>14</sub> -C <sub>30</sub>                    | C <sub>14</sub> -C <sub>24</sub>                    | —                                                  | —                                                  |
| <i>n</i> -Алкилтолуолы, 105               | C <sub>15</sub> -C <sub>22</sub>                    | C <sub>16</sub> -C <sub>26</sub>                    | C <sub>16</sub> -C <sub>22</sub>                    | C <sub>16</sub> -C <sub>22</sub>                    | —                                                  | —                                                  |
| <i>n</i> -Алкилсилолы, 119                | C <sub>15</sub> -C <sub>22</sub>                    | C <sub>15</sub> -C <sub>22</sub>                    | C <sub>14</sub> -C <sub>23</sub>                    | C <sub>16</sub> -C <sub>19</sub>                    | —                                                  | —                                                  |
| Фенилалканы, 91                           | C <sub>17</sub> -C <sub>19</sub>                    | C <sub>17</sub> -C <sub>19</sub>                    | C <sub>17</sub> -C <sub>19</sub>                    | C <sub>17</sub> -C <sub>19</sub>                    | C <sub>17</sub> -C <sub>19</sub>                   | C <sub>17</sub> -C <sub>19</sub>                   |
| Дифенилы, 154 + 14                        | C <sub>1</sub> -C <sub>3</sub>                      | C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>                      | —                                                   | —                                                   | —                                                  | —                                                  |
| Нафталины, 128 + 14                       | C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>                      | C <sub>0</sub> -C <sub>3</sub>                      | C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub>                      | C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub>                      | C <sub>2</sub> , C <sub>3</sub>                    | C <sub>3</sub> , C <sub>4</sub>                    |
| Фенантроны, 178 + 14                      | C <sub>0</sub> -C <sub>3</sub>                      | C <sub>0</sub> -C <sub>4</sub>                      | C <sub>0</sub> -C <sub>2</sub>                      | C <sub>0</sub> -C <sub>2</sub>                      | C <sub>0</sub> -C <sub>2</sub>                     | C <sub>0</sub> -C <sub>2</sub>                     |
| <b>Гетероатомные соединения</b>           |                                                     |                                                     |                                                     |                                                     |                                                    |                                                    |
| Дибензотиофены, 184 + 14                  | C <sub>0</sub>                                      | C <sub>0</sub> -C <sub>3</sub>                      | C <sub>0</sub> -C <sub>2</sub>                      | C <sub>0</sub> -C <sub>2</sub>                      | C <sub>0</sub> -C <sub>2</sub>                     | C <sub>0</sub> -C <sub>2</sub>                     |
| Алифатические одноосновные кислоты, 60    | C <sub>14</sub> , C <sub>16</sub> , C <sub>18</sub> | C <sub>14</sub> , C <sub>16</sub> , C <sub>18</sub> | C <sub>14</sub> -C <sub>18</sub>                    | C <sub>14</sub> -C <sub>18</sub> , C <sub>20</sub>  | C <sub>12</sub> , C <sub>14</sub> -C <sub>18</sub> | C <sub>12</sub> , C <sub>14</sub> -C <sub>18</sub> |
| Этиловые эфиры алкановых кислот, 88       | —                                                   | —                                                   | C <sub>18</sub> , C <sub>20</sub>                   | C <sub>18</sub> , C <sub>20</sub>                   | C <sub>18</sub> , C <sub>20</sub>                  | C <sub>18</sub> , C <sub>20</sub>                  |
| Изопропиловые эфиры алкановых кислот, 102 | —                                                   | —                                                   | C <sub>17</sub> , C <sub>19</sub>                   | C <sub>17</sub> , C <sub>19</sub>                   | C <sub>17</sub> , C <sub>19</sub>                  | C <sub>17</sub> , C <sub>19</sub>                  |
| Олеан-12-ен-3-он, 218                     | —                                                   | —                                                   | C <sub>30</sub> H <sub>48</sub> O                   | C <sub>30</sub> H <sub>48</sub> O                   | C <sub>30</sub> H <sub>48</sub> O                  | C <sub>30</sub> H <sub>48</sub> O                  |
| 28-норолеан-12-ен-3-он, 218               | —                                                   | —                                                   | C <sub>29</sub> H <sub>46</sub> O                   | C <sub>29</sub> H <sub>46</sub> O                   | C <sub>29</sub> H <sub>46</sub> O                  | C <sub>29</sub> H <sub>46</sub> O                  |
| Олеан-12-ен-3-он, ацетат, 218             | —                                                   | —                                                   | C <sub>32</sub> H <sub>52</sub> O <sub>2</sub>      | C <sub>32</sub> H <sub>52</sub> O <sub>2</sub>      | C <sub>32</sub> H <sub>52</sub> O <sub>2</sub>     | C <sub>32</sub> H <sub>52</sub> O <sub>2</sub>     |

Примечания. 1. Прочерк – не идентифицировано. 2. Обозн. см. табл. 1.

первоначальную структуру, превращаясь в олефины, воду, сероводород или ароматические тиолы [27].

Смолистые продукты термического разложения асфальтенов в СКГ по качественному составу соединений, связанных в их структуре через сульфидные мостики, также, как и “вторичные” асфальтены, практически не различаются между собой (см. табл. 2). При этом образующиеся смолы отличаются от “вторичных” асфальтенов отсутствием в составе идентифицированных соединений *n*-алкенов и моноциклических ароматических углеводородов.

Определенное сходство качественного состава соединений, идентифицированных в продуктах химической деструкции “вторичных” асфальтенов и образующихся смол с набором серосвязанных соединений в структуре исходных асфальтенов, может свидетельствовать о том,

что данные продукты их термического преобразования в СКГ являются фрагментами макромолекул исходных образцов, связанных через наименее термически устойчивые функциональные группы – дисульфидные, сульфидные и сложнэфирные [28].

Из результатов ГХ-МС анализа следует также, что в условиях лабораторного эксперимента данные фрагменты подвергаются термодеструкции. В качестве примера на рис. 5 приведены масс-хроматограммы алканов, связанных через сульфидные мостики в структуре исходных асфальтенов ашальчинской нефти и продуктов их СКГ-конверсии. Сравнение соответствующих масс-хроматограмм показывает, что в процессе термолитиза содержание связанных *n*-алканов в ряду А-II → Асф-II → См-II уменьшается на фоне увеличения концентрации разветвленных структур. В составе связанных *n*-алканов на-



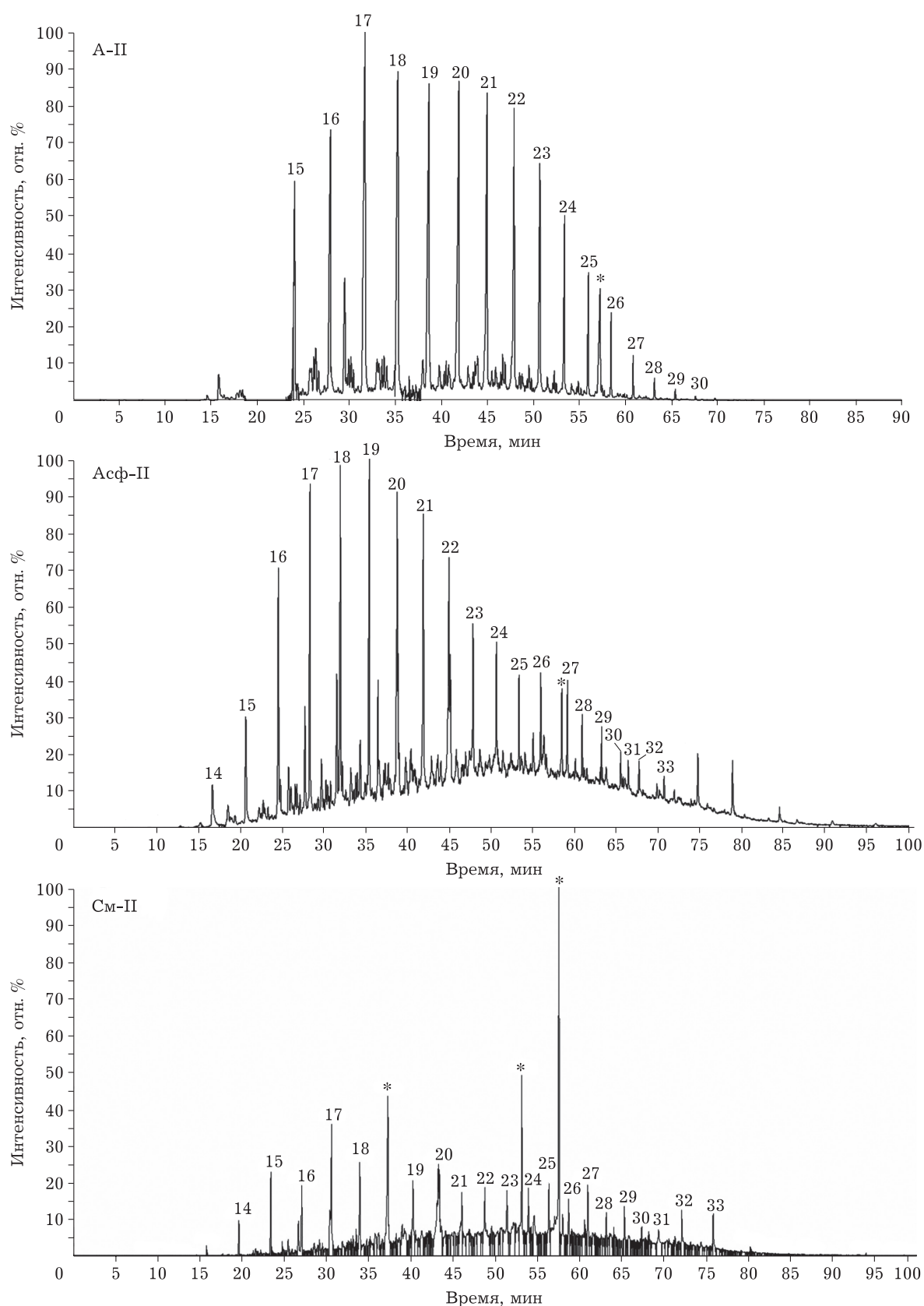


Рис. 5. Масс-хроматограммы *n*-алканов по ионам  $m/z$  71 в C-S-связанных фрагментах в молекулах исходных асфальтенов (А-II), “вторичных” асфальтенов (Асф-II) и образовавшихся смол (См-II), выделенных из жидких продуктов термолитиза асфальтенов тяжелой нефти Ашальчинского месторождения в сверхкритическом гексане. Числа соответствуют общему числу атомов углерода в молекуле. \* – фталаты.

блюдается увеличение относительного содержания низкомолекулярных соединений и рост относительного содержания изопреноидов. Выявленные изменения наиболее заметны для серосвязанных *n*-алканов образующихся смол, что может быть связано с особенностями их структуры, в частности с природой и положением C–S-связей.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, с использованием метода химической деструкции показано, что в структуре асфальтенов и смол, выделенных из жидких продуктов термкрекинга асфальтенов тяжелых высокосернистых нефтей Усинского и Ашальчинского месторождений в среде сверхкритического гексана, присутствуют фрагменты, связанные сульфидными мостиками. Набор соединений, идентифицированных в продуктах разрушения C–S-связи в молекулах “вторичных” асфальтенов и образующихся смол, близок к набору, установленному в продуктах химической деструкции молекул исходных асфальтеновых компонентов. Это может свидетельствовать о том, что “вторичные” асфальтены и образующиеся смолы являются фрагментами макромолекул исходных образцов и связаны в их структуре через наименее термически устойчивые функциональные группы – сложноэфирные, дисульфидные и алкилсульфидные. Выявленные различия в составе структурных фрагментов “вторичных” асфальтенов и образующихся смол и в характере молекулярно-массового распределения одноименных соединений, связанных в их структуре через сульфидные мостики, позволяют предположить, что образующиеся смолы находятся на периферии макромолекул асфальтенов тяжелых высокосернистых нефтей и, как следствие, более доступны для термических преобразований. С ними, вероятнее всего, связано отсутствие в продуктах химической деструкции образующихся смол *n*-алкенов и моноаренов, наличие которых установлено в маслах, выделенных из жидких продуктов СКГ-конверсии асфальтенов нефтей Усинского и Ашальчинского месторождений [11].

## СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

- Li N., Yan B., Xiao X.-M. A review of laboratory-scale research on upgrading heavy oil in supercritical water // *Energies*. 2015. Vol. 8, No. 8. P. 8962–8989.
- Yan T., Xu J., Wang L., Liu Y., Yang C., Fang T. A review of upgrading heavy oils with supercritical fluids // *RSC Adv*. 2015. Vol. 5, No. 92. P. 75129–75140.
- Макарян И. А., Костин А. Ю., Седов И. В. Использование СКФ-технологий в химической и нефтехимической отраслях (обзор) // *Нефтехимия*. 2020. Т. 60, № 3. С. 270–282.
- Antipenko V. R., Fedyaeva O. N., Vostrikov A. A., Grin'ko A. A. Structural group characteristics of resins and asphaltenes of high-sulfur natural asphaltite and products of its conversion in supercritical water // *Pet. Chem*. 2020. Vol. 60, No. 6. P. 668–674.
- Доломатов М. Ю., Шуткова С. А., Бахтизин Р. З., Доломатова М. М., Латыпов К. Ф., Гильманшина К. А., Бадретдинов Б. Р. Структура молекул асфальтенов и нанокластеров на их основе // *Нефтехимия*. 2020. Т. 60, № 1. С. 20–25.
- Ganeeva Yu. M., Barskaya E. E., Okhotnikova E. S., Yusupova T. N. Features of the composition of compounds trapped in asphaltenes of oils and bitumens of the Bavlly oil field // *Energy Fuels*. 2021. Vol. 35, No. 3. P. 2493–2505.
- Корнеев Д. С., Певнева Г. С., Головкин А. К. Изменения состава и структуры асфальтенов нефти Усинского месторождения в процессе последовательного ступенчатого термического разложения // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2018. Т. 26, № 2. С. 225–230.
- Гринько А. А., Головкин А. К. Термолиз нефтяных асфальтенов и их фракций // *Нефтехимия*. 2014. Т. 54, № 1. С. 43–48.
- Chacón-Patiño M. L., Rowland S. M., Rodgers R. P. Advances in asphaltene petroleomics. Part 1: Asphaltenes are composed of abundant island and archipelago structural motifs // *Energy Fuels*. 2017. Vol. 31, No. 12. P. 13509–13518.
- Chacón-Patiño M. L., Rowland S. M., Rodgers R. P. Advances in asphaltene petroleomics. Part 3. Dominance of island or archipelago structural motif is sample dependent // *Energy Fuels*. 2018. Vol. 32, No. 9. P. 9106–9120.
- Kovalenko E. Yu., Gerasimova N. N., Sagachenko T. A., Min R. S., Patrakov Yu. F. Characteristics of products of thermal decomposition of heavy oil asphaltenes under supercritical conditions // *Energy Fuels*. 2020. Vol. 34, No. 8. P. 9563–9572.
- Kovalenko E. Yu., Sagachenko T. A., Min R. S. Transformations of oil asphaltenes in supercritical hexane // *AIP Conf. Proc*. 2018. Vol. 2051, No. 1. Art. 020139.
- Scott D. S., Radlein D., Piskorz J., Majerski P., DeBrujin T. J. W. Upgrading of bitumen in supercritical fluids // *Fuel*. 2001. Vol. 80, No. 8. P. 1087–1099.
- Чешкова Т. В., Гринько А. А., Мин Р. С., Сагаченко Т. А. Структурные превращения асфальтенов тяжелой нефти при термическом воздействии // *Петролеомика*. 2022. Т. 2, № 1. С. 99–106.
- Чешкова Т. В., Гринько А. А., Мин Р. С., Сагаченко Т. А. Структурные превращения асфальтенов тяжелой нефти при термическом воздействии (сообщение 2) // *Петролеомика*. 2024. Т. 4, № 1. С. 82–89.
- Патраков Ю. Ф., Павлуша Е. С., Фёдорова Н. И., Стрижакова Ю. А. Состав продуктов экстракции бензолом горючего сланца Кашпирского месторождения при сверхкритических условиях // *Химия твердого топлива*. 2008. № 2. С. 3–6.
- Шкаликов Н. В., Васильев С. Г., Скирда В. Д. Особенности осаждения асфальтенов в системах *n*-алкан/нефть // *Коллоид. журн*. 2010. Т. 72, № 1. С. 120–128.
- Zuo P., Qu S., Shen W. Asphaltenes: separations, structural analysis and applications // *J. Energy Chem*. 2019. Vol. 34. P. 186–207.
- 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. 6. P. 1171–1187.
20. Kovalenko E. Yu., Sagachenko T. A., Cherednichenko K. A., Gerasimova N. N., Cheshkova T. V., Min R. S. Structural organization of asphaltenes and resins and composition of low polar components of heavy oils // *Energy Fuels*. 2023. Vol. 37, No. 13. P. 8976–8987.
21. Wang N., Xu Y.-H., Wang F.-L., Liu Y., Huang Q., Huang X. Identification and geochemical significance of unusual C<sub>24</sub> tetracyclic terpanes in Shahejie Formation source rocks in the Bozhong subbasin, Bohai Bay Basin // *Pet. Sci.* 2022. Vol. 19, No. 5. P. 1993–2003.
22. Yang C., Liao Z., Zhang L., Creux P. Some biogenic-related compounds occluded inside asphaltene aggregates // *Energy Fuels*. 2009. Vol. 23, No. 2. P. 820–827.
23. Zhao J., Liao Z., Zhang L., Creux P., Yang C., Chrostowska A., Zhang H., Graciaa A. Comparative studies on compounds occluded inside asphaltenes hierarchically released by increasing amounts of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>COOH // *Appl. Geochem.* 2010. Vol. 25, No. 9. P. 1330–1338.
24. Cheng B., Yang C., Du J., Zhao J., Liao Z. Determination of the series of even carbon numbered *n*-alk-1-enes trapped inside geomacromolecules // *Mar. Pet. Geol.* 2014. Vol. 51. P. 49–51.
25. Каширцев В. А. Углеводороды, окклюдированные асфальтенами // *Геология и геофизика*. 2018. Т. 59, № 8. С. 1211–1219.
26. Snowdon L. R., Volkman J. K., Zhang Z., Tao G., Liu P. The organic geochemistry of asphaltenes and occluded biomarkers // *Org. Geochem.* 2016. Vol. 91. P. 3–15.
27. Антипенко В. Р., Гринько А. А., Головки А. К., Меленевский В. Н. Сравнительная характеристика нерастворимых продуктов автоклавного термолиза смол и асфальтенов усинской нефти // *Изв. Томского политехн. ун-та. Инжиниринг георесурсов*. 2018. Т. 329, № 6. С. 106–117.
28. 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. 2. P. 248–265.

Поступила в редакцию 01.11.2024

Принята к публикации 20.11.2024