

УДК 665.66:620.22–419.8

## ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА НЕФТЕЙ И СТРУКТУРЫ ИХ КОМПОНЕНТОВ В ПРОЦЕССЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО ОБЛАГОРАЖИВАНИЯ НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИМИ ПОРОШКАМИ

© 2016 г. Е. Ю. Коваленко, Е. Б. Голушкова<sup>1</sup>, Т. А. Сагаченко

*Институт химии нефти СО РАН, Томск*

<sup>1</sup>*Национальный исследовательский Томский политехнический университет*

*E-mail: azot@ips.tsc.ru*

Поступила в редакцию 19.03.2015 г.

Представлены результаты элементного анализа, определения молекулярных масс, данные ИК- и ЯМР <sup>1</sup>H-спектроскопии смолисто-асфальтеновых компонентов и хроматомасс-спектрометрического исследования масел сборной западно-сибирской нефти и жидких продуктов ее обработки порошками железа и меди, модифицированными ионами никеля и кобальта. Проведен структурно-групповой анализ и описаны структурные фрагменты средних молекул асфальтенов и смол. Установлены изменения структурных параметров их молекул в условиях обработки и состава углеводородных и гетероатомных соединений масел. Показано, что в процессе предварительного облагораживания нефтяного сырья в составе смолисто-асфальтеновых компонентов снижается содержание гетероатомов, а в составе масел — содержание гетероатомов и ароматических углеводородов.

**Ключевые слова:** нефть, высокомолекулярные компоненты, гетероатомные соединения, углеводороды, структурно-групповой состав, порошки металлов.

**DOI:** 10.7868/S0028242116010044

Одна из основных задач развития ТЭК России — повышение глубины переработки нефти с увеличением объемов производства товарных нефтепродуктов и соблюдением регламента по содержанию в них ароматических углеводородов (АУ) и гетероатомных соединений (ГАС) [1]. В рамках решения этой задачи особую актуальность приобретают такие углубляющие процессы, как термический, каталитический крекинг и гидрокрекинг. Эффективность использования этих процессов в определенной степени зависит от содержания в исходном сырье высокомолекулярных (смолы и асфальтены) и низкомолекулярных гетероатомных компонентов, являющихся каталитическими ядами [2–5]. Существенно снизить концентрацию соединений, отравляющих катализаторы, возможно путем предварительной очистки углеводородного сырья, поступающего на переработку. Одним из направлений его предварительного облагораживания можно рассматривать обработку нефти материалами, содержащими металлические порошки. Переходные металлы I (Cu, Ag) и VIII (Fe, Ni, Co, Pt, Pd) групп способны образовывать комплексы соединения [6–8], что позволяет использовать их в качестве составной части композиционных материалов для снижения ГАС в нефтях. Кроме этого, перечисленные металлы обладают каталитической

активностью и способствуют протеканию реакций крекинга, циклизации, изомеризации, дегидрирования и т.д. [9–11]. Получены положительные результаты применения материалов, содержащих в составе металлы VIII группы, для интенсификации термических процессов деструкции компонентов тяжелого нефтяного сырья [12–14], т.е. процессов, в которых существенное значение имеет температура. Для определения роли металлов необходимо накопление и обобщение данных о поведении нефтяных дисперсных систем (НДС) в их присутствии без воздействия температуры.

В настоящей работе изучен состав и структура компонентов нефти, обработанной порошками железа и меди, модифицированными ионами никеля и кобальта.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования выполнены на сборной западно-сибирской нефти, типичной для нефтей Западной Сибири [15] по химическому типу (метано-нафтеновый), содержанию смолисто-асфальтеновых веществ (САВ) и гетероатомов (табл. 1).

Нефть обрабатывали промышленными порошками железа (ПЖ) и меди (ПМС), модифи-

**Таблица 1.** Элементный и компонентный состав исследуемых образцов нефти

Образец	Содержание, мас. %						
	C*	H*	S*	N*	масла	смолы	асфальтены
Исходная нефть	83.93	12.01	1.42	0.34	85.2	12.6	2.2
1	84.01	11.88	1.30	0.32	84.3	13.3	2.4
2	83.21	12.31	1.28	0.29	82.8	14.0	3.2
3	83.13	12.05	1.48	0.34	83.6	13.0	3.4
4	81.97	11.66	1.63	0.39	79.6	15.7	4.7

\* Здесь и далее данные получены на CHNS-анализаторе “Vario EL Cube”.

цированными ионами двухвалентного никеля и кобальта. Предварительными исследованиями было установлено, что обработка нефтей промышленными порошками меди, железа и никеля без модификаторов не оказывает существенного влияния на качественный состав нефтей и количественное содержание в них компонентов. Характеристика базовых порошков приведена в [16]. Модификацию ионами осуществляли из насыщенных растворов хлоридов соответствующих металлов. В работе использовали порошки, модифицированные только ионом  $Ni^{2+}$  и порошки, модифицированные ионами  $Ni^{2+}$  и  $Co^{2+}$ . Металлические порошки (0.50 г) добавляли в нефтяную систему (50 г) и перемешивали с помощью механической мешалки в термостатированном стеклянном реакторе при температуре  $35^{\circ}C$  в течение 2 ч. Затем реакционную смесь 2 ч отстаивали в при комнатной температуре. Твердую фазу (0.64–0.74 г) отделяли фильтрованием, жидкие продукты анализировали.

Для характеристики исходной и обработанных нефтей и компонентов, полученных из них по стандартной методике (ГОСТ 11858-66), использовали комплекс аналитических методов, включающий элементный анализ, ИК-, ЯМР  $^1H$ -спектроскопии и хроматомасс-спектрометрию (ХМС).

ИК-спектры регистрировали на FT-IR-спектрометре “NICOLET 5700” в области  $4000-400\text{ см}^{-1}$ . Из полученных ИК-спектров рассчитывали спектральные коэффициенты  $C_1 = D_{1600}/D_{720}$ ;  $C_2 = D_{1710}/D_{1465}$ ;  $C_3 = D_{1380}/D_{1465}$ ;  $C_4 = D_{720} + D_{1380}/D_{1600}$ ;  $C_5 = D_{1030}/D_{1465}$  [17], являющиеся отношением оптических плотностей полос поглощения на частотах 1710, 1600, 1465, 1380, 1030 и  $720\text{ см}^{-1}$  и отражающие, соответственно, относительное содержание ароматических структурных фрагментов ( $C_1$ ), карбонильных ( $C_2$ ) и сульфоксидных ( $C_5$ ) функциональных групп, а также долю алифатических структурных фрагментов ( $C_4$ ) и их разветвленность ( $C_3$ ).

Спектры ЯМР  $^1H$  снимали на спектрометре ЯМР-Фурье “AVANCE AV 300” фирмы “Bruker” при 300 МГц в растворах  $CDCl_3$ . Стандарт – тетра-

метилсилан. По спектрам ЯМР  $^1H$  проводили расчет относительного содержания протонов в различных структурных фрагментах, исходя из площадей пиков в соответствующих областях спектра:  $H_{ar}$  (доля протонов, содержащихся в ароматических структурах) – 6.6–8.5 м.д.;  $H_{\alpha}$  (доля протонов у атома углерода в  $\alpha$ -положении алифатических заместителей ароматических структур) – 2.2–4.0 м.д.;  $H_{\beta}$  и  $H_{\gamma}$  (доля протонов в метиленовых и в концевых метильных группах алифатических фрагментов молекул, соответственно) – 1.1–2.1 м.д. и 0.3–1.1 м.д. [18].

Для описания молекулярной структуры выделенных асфальтенов и смол использовали метод структурно-группового анализа (СГА), разработанный в ИХН СО РАН [15, 19, 20]. На основе данных о молекулярных массах, элементном составе САВ и распределении протонов между различными фрагментами их молекул рассчитывали средние структурные характеристики макромолекул смол и асфальтенов нефти. В ходе расчетов определены следующие параметры: 1) число углеродных атомов разного типа в средней молекуле:  $C_a$ ,  $C_n$ ,  $C_h$  – количество атомов С в ароматических, парафиновых и нафтеновых структурах, соответственно,  $C_{\alpha}$  – количество атомов С, находящихся в  $\alpha$ -положении к ароматическим ядрам и в не связанных с ароматическими ядрами терминальных метильных группах  $C_{\gamma}$ ; 2) кольцевой состав:  $K_o$ ,  $K_a$ ,  $K_n$  – число общее, ароматических, нафтеновых циклов в средней молекуле; 3)  $m_a$  – число ароматических блоков в средней молекуле.

ХМС-анализ масляных компонентов осуществляли на DFS приборе “Thermo Scientific” [21]. Обработывали полученные результаты с помощью программы Xcalibur. Идентификацию соединений выполняли с использованием литературных данных и компьютерной библиотеки масс-спектров NIST 02, насчитывающую более 163 тыс. наименований. Количественное содержание рассчитывали относительно дейтерированного ацетонафтена, внесенного в систему в количестве  $10^{-6}$  г. Относительную распространенность каждого гомолога внутри определенного

**Таблица 2.** Спектральные характеристики исходной и обработанных нефтей

Образец	Содержание протонов, отн. %				Спектральные коэффициенты				
	$H_{ar}$	$H_{\alpha}$	$H_{\beta}$	$H_{\gamma}$	$C_1$	$C_2$	$C_3$	$C_4$	$C_5$
Исходная нефть	4.29	7.88	61.78	26.05	0.74	0.053	0.50	5.85	0.119
1	5.08	8.96	61.60	24.36	0.77	0.066	0.50	5.55	0.123
2	4.87	8.44	62.38	24.31	0.83	0.092	0.50	5.32	0.123
3	4.50	8.24	62.21	25.05	0.80	0.079	0.50	5.47	0.122
4	5.09	10.69	60.57	23.64	0.78	0.062	0.50	5.59	0.118

класса соединений оценивали как отношение его содержания к суммарному содержанию всех гомологов этого класса.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследованы жидкие продукты, полученные в результате обработки нефти порошками меди и железа, модифицированными только ионом  $Ni^{2+}$  (образцы 1 и 2, соответственно) и порошками меди и железа, модифицированными ионами  $Ni^{2+}$  и  $Co^{2+}$  (образцы 3 и 4, соответственно). Как следует из данных табл. 1, обработка нефти металлическими порошками приводит к изменению количественного содержания ее компонентов. Для обработанной нефти наблюдается рост суммарного содержания САВ. При этом рост абсолютного содержания смол происходит медленнее, чем рост абсолютного содержания асфальтенов, что приводит к снижению в составе САВ доли смолистых компонентов (с 85 до 77 отн. %) и накоплению асфальтеновых (с 15 до 23 отн. %). Наиболее существенны эти изменения в компонентном составе нефти, обработанной порошками меди и железа, модифицированными ионами никеля и кобальта (образцы 3, 4).

Совокупность данных, полученных спектральными методами, свидетельствует о том, что введение металлических порошков в НДС приводит к росту ароматичности и окисленности компонентов системы и снижению их алифатичности. На это указывает увеличение доли протонов в ароматических структурных фрагментах ( $H_{ar}$ ) и значений показателей  $C_1$ ,  $C_2$  и  $C_5$ , отражающих, соответственно, относительное содержание ароматических структурных фрагментов, карбонильных и сульфоксидных функциональных групп и уменьшение доли длинных алкильных и/или полиметиленовых цепей в молекулах ( $H_{\gamma}$ ), и значений показателя  $C_4$ , характеризующего долю алифатических структурных фрагментов (табл. 2).

В результате обработки нефти металлическими порошками изменяется также средняя молекулярная масса САВ (табл. 3). Так, для смол, выделенных из обработанных образцов, наблюдает-

ся увеличение средних молекулярных масс. В случае асфальтенов, выделенных из нефтей, обработанных образцами 1 и 2, соответственно, значения средних молекулярных масс практически не отличаются от молекулярной массы исходных асфальтенов. Для асфальтенов, выделенных из нефтей, обработанных образцами 3 и 4, значения молекулярных масс несколько ниже, чем для асфальтенов необработанной нефти.

Введение в систему металлических порошков сопровождается перераспределением гетероатомов в изучаемых компонентах (табл. 3). Так, содержание серы снижается в смолах всех обработанных образцов, а в случае асфальтенов — только в образцах 3 и 4. В асфальтенах этих образцов снижается и содержание азота. Асфальтены образцов 1 и 2 по содержанию азота и серы близки к асфальтенам исходной нефти. Повышенным содержанием азота, по сравнению с исходными смолами, характеризуются смолы образца 2, а смолы образцов 1, 3 и 4 по содержанию этого гетероатома практически не отличаются от исходных смол. Также практически не различаются по содержанию азота и серы масла исходной и обработанных нефтей. Хотя прямого определения содержания кислорода в компонентах не проводилось, стоит отметить, что его распределение в асфальтенах и смолах обработанных нефтей имеет сходный характер. Наибольшее содержание кислорода в смолисто-асфальтеновых компонентах отмечено в образцах 1 и 2. Содержание кислорода в САВ образцов 3 и 4 близко к таковому в исходных образцах. Масла обработанных нефтей характеризуются несколько повышенным содержанием кислорода по сравнению с маслами исходной нефти.

Сравнительный анализ спектральных коэффициентов, показывает, что в процессе обработки нефти металлическими порошками во всех ее компонентах увеличивается относительное содержание карбонильных функциональных групп. Доля сульфоксидной функциональной группы снижается в асфальтенах и смолах, а в маслах незначительно увеличивается, на что указывает характер изменения численных значений спектральных показателей  $C_2$  и  $C_5$  (табл. 3). Смолы и масла

**Таблица 3.** Элементный состав и спектральные характеристики компонентов исходной и обработанных нефтей

Образец	Средняя мол. масса*	Содержание, мас. %					Спектральные коэффициенты				
		C	H	S	N	O**	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>
Асфальтены											
Исходная нефть	619	83.03	7.87	3.14	0.92	5.04	2.32	0.441	0.73	1.66	0.471
1	616	82.76	7.34	3.13	0.98	5.79	2.74	0.478	0.74	1.55	0.484
2	623	81.92	7.85	3.21	0.85	6.17	2.38	0.545	0.75	1.61	0.530
3	559	82.57	8.66	2.98	0.70	5.09	2.25	0.462	0.71	1.79	0.419
4	600	82.36	9.17	2.91	0.60	4.96	2.25	0.467	0.71	1.84	0.369
Смолы											
Исходная нефть	340	76.95	10.28	5.34	0.57	6.86	1.53	0.251	0.52	3.25	0.706
1	354	73.99	9.74	4.77	0.56	10.94	1.72	0.298	0.57	2.64	0.677
2	381	71.87	9.51	4.49	0.90	13.23	2.11	0.292	0.56	2.76	0.624
3	360	78.67	10.27	4.93	0.52	5.61	1.75	0.310	0.54	2.88	0.620
4	382	80.35	10.08	4.34	0.61	4.62	2.09	0.321	0.55	2.41	0.509
Масла											
Исходная нефть	Нет данных	85.24	12.14	1.30	0.64	0.68	0.58	0.030	0.49	7.11	0.061
1	Нет данных	85.05	12.07	1.29	0.62	0.97	0.62	0.040	0.49	6.70	0.067
2	Нет данных	84.94	12.12	1.25	0.57	1.12	0.63	0.065	0.49	6.55	0.067
3	Нет данных	85.00	12.13	1.27	0.62	0.98	0.60	0.041	0.50	6.86	0.068
4	Нет данных	84.43	12.08	1.25	0.59	1.65	0.55	0.037	0.50	7.24	0.068

\* – Криоскопия в бензоле.

\*\* – Кислород определен по разнице содержания элементов.

становятся более ароматичными, но менее алифатичными. Для этих компонентов нефти наблюдается тенденция к росту численных значений показателей  $C_1$  и снижению численных значений показателя  $C_4$ . Постоянство величин показателя  $C_3$  свидетельствует о том, что разветвленность алифатических цепей практически не меняется. В структуре асфальтенов, напротив, снижается доля ароматических и увеличивается доля алифатических фрагментов с пониженной степенью разветвленности.

Как следует из данных табл. 4, введение в нефть металлических порошков приводит к изменению структурно-групповых характеристик САВ. Для образцов САВ, выделенных из нефтей, обработанных образцами 1 и 2, соответственно, эти изменения менее существенны, чем для образцов смол и асфальтенов, выделенных из нефтей, обработанных порошками, модифицированными ионами  $Ni^{2+}$  и  $Co^{2+}$  (образцы 3 и 4).

Сравнительный анализ показал, что средние молекулы асфальтенов образцов 3 и 4 содержат меньше атомов углерода, чем средние молекулы асфальтенов исходной нефти (табл. 4). Для образца 3 это связано с падением содержания атомов углерода в ароматических циклах ( $C_a$  с 14.5 до

11.9), а для образца 4 – в нафтеновых циклах ( $C_n$  с 26.1 до 18.5). Снижение общего числа атомов  $C$  в средней молекуле асфальтенов не влияет на число  $m_a$ . Значения этого показателя для асфальтенов, выделенных из обработанных нефтей, практически не отличаются от таковых исходной нефти. Во всех образцах средние молекулы асфальтенов двублочные ( $m_a = 1.58, 1.42$  и  $1.51$ ). При этом общая цикличность ( $K_o^*$ ) структурного блока асфальтенов исходной нефти выше (7.5), чем в асфальтенах образцов 3 и 4 (6.3 и 5.0, соответственно). Это обусловлено различием в содержании насыщенных колец ( $K_n^*$ ). Для исходной нефти оно составляет 5.4, для обработанных нефтей – 4.5 – 3.0. По количеству ароматических циклов ( $K_a^*$ ) структурные блоки асфальтенов исходной и обработанных нефтей практически не различаются (2.1, 1.9 и 2.0, соответственно).

Алкильные заместители в структурном блоке ( $C_n^*$ ) асфальтенов исходной нефти содержат 1.4 углеродных атомов, в структурных блоках асфальтенов обработанных нефтей – 1.6 и 6.1 для образцов 3 и 4, соответственно. При этом во всех

Таблица 4. Структурные параметры асфальтенов и смол исходной и обработанных нефтей

Расчетные параметры		Образцы											
		асфальтены						смолы					
		исходная нефть	1	2	3	4	исходная нефть	1	2	3	4		
Число атомов в средней молекуле	C	42.8	42.5	42.5	38.5	41.2	21.8	21.9	22.8	23.6	25.6		
	C <sub>a</sub>	14.5	16.5	14.7	11.9	13.5	4.0	3.9	4.2	4.3	5.1		
	C <sub>H</sub>	26.1	24.1	25.6	24.4	18.5	8.8	8.5	6.6	11.7	14.8		
	C <sub>п</sub>	2.2	1.9	2.2	2.3	9.2	9.1	9.5	12.0	7.6	5.6		
	C <sub>α</sub>	6.4	6.6	6.3	5.4	5.7	2.8	2.6	2.9	3.0	3.5		
	C <sub>γ</sub>	2.2	1.9	2.2	2.3	2.8	2.1	1.9	2.1	2.3	2.4		
	H	48.3	44.9	48.5	48.0	54.6	34.7	34.2	35.9	36.7	38.2		
	N	0.41	0.43	0.38	0.28	0.26	0.14	0.14	0.24	0.13	0.17		
	S	0.61	0.60	0.62	0.52	0.55	0.57	0.53	0.43	0.46	0.52		
	O	1.95	2.23	2.40	1.78	1.86	1.46	2.42	3.15	1.26	1.10		
Число блоков в молекуле	m <sub>a</sub>	1.58	1.68	1.59	1.42	1.51	0.89	0.92	1.02	0.92	1.02		
Кольцевой состав	K <sub>0</sub>	11.9	12.2	11.2	9.0	7.6	3.0	3.0	2.7	3.7	4.6		
	K <sub>a</sub>	3.4	3.8	3.4	2.7	3.1	0.9	0.9	1.1	0.9	1.1		
	K <sub>нас</sub>	8.5	8.3	7.8	6.3	4.5	2.1	2.1	1.7	2.8	3.5		
	f <sub>a</sub>	33.86	38.88	34.56	30.80	32.87	18.26	17.82	18.51	18.16	19.91		
Фактор ароматичности	K* <sub>0</sub>	7.5	7.2	7.0	6.3	5.0	3.4	3.3	2.7	4.1	4.5		
	K* <sub>a</sub>	2.1	2.3	2.2	1.9	2.0	1.0	1.0	1.1	1.0	1.1		
	K* <sub>нас</sub>	5.4	4.9	4.9	4.5	3.0	2.4	2.3	1.6	3.1	3.5		
	C*	27.1	25.2	26.7	27.1	27.3	24.6	23.8	22.4	25.6	25.1		
	C* <sub>п</sub>	1.4	1.1	1.4	1.6	6.1	10.2	10.3	11.8	8.3	5.5		
	C* <sub>α</sub>	4.0	3.9	3.9	3.8	3.8	3.2	2.9	2.8	3.3	3.5		
	C* <sub>γ</sub>	1.4	1.1	1.4	1.6	1.9	2.4	2.1	2.1	2.5	2.4		

\* Относится к структурной единице.

**Таблица 5.** Содержание алканов, моноциклоалканов и алкилбензолов в маслах исходной нефти (1) и обработанной металлическим порошком железа, модифицированного ионами никеля и кобальта (2)

Число атомов С в молекуле	Содержание в образце, г × 10 <sup>3</sup>									
	<i>n</i> -алканы (m/z 57)		циклоалканы (m/z 83)		алкилбензолы (m/z 91)		алкилбензолы (m/z 105)		алкилбензолы (m/z 119)	
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
12	0.021	0.029	0.010	0.009	0.0026	0.0020	0.0031	0.0027	отс.	отс.
13	0.121	0.108	0.035	0.029	0.0060	0.0048	0.0094	0.0084	0.0051	0.0016
14	0.208	0.226	0.051	0.047	0.0079	0.0063	0.0140	0.0110	0.0058	0.0051
15	0.204	0.199	0.061	0.052	0.0094	0.0074	0.0150	0.0071	0.0064	0.0051
16	0.205	0.233	0.055	0.043	0.0080	0.0056	0.0128	0.0068	0.0069	0.0024
17	0.339	0.329	0.056	0.043	0.0065	0.0048	0.0100	0.0052	0.0055	0.0024
18	0.204	0.179	0.051	0.032	0.0061	0.0039	0.0046	0.0035	0.0034	0.0018
19	0.116	0.121	0.028	0.028	0.0041	0.0031	0.0047	0.0040	0.0031	0.0014
20	0.099	0.118	0.023	0.021	0.0026	0.0020	0.0058	0.0048	0.0013	0.0010
21	0.083	0.095	0.011	0.010	0.0019	0.0016	0.0024	0.0019	0.0010	0.0008
22	0.077	0.084	0.010	0.008	0.0011	0.0009	0.0004	0.0003	0.0016	0.0012
23	0.059	0.050	0.007	0.006	0.0009	0.0007	0.0014	0.0011	0.0006	0.0004
24	0.046	0.049	0.005	0.005	0.0006	0.0005	0.0009	0.0007	0.0003	0.0002
25	0.028	0.028	0.003	0.003	0.0003	0.0002	0.0005	0.0004	0.0002	0.0002
24	0.026	0.024	отс.	отс.	0.0002	0.0002	0.0003	0.0002	отс.	отс.
27	0.009	0.011	отс.	отс.	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	отс.	отс.
28	0.006	0.007	отс.	отс.	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	отс.	отс.
29	0.004	0.003	отс.	отс.	0.0001	0.0001	отс.	отс.	отс.	отс.
<b>Σ</b>	<b>1.856</b>	<b>1.894</b>	<b>0.407</b>	<b>0.335</b>	<b>0.0586</b>	<b>0.0443</b>	<b>0.0852</b>	<b>0.0583</b>	<b>0.0410</b>	<b>0.0236</b>

образцах содержится практически равное количество алкильных заместителей у ароматического цикла ( $C_{\alpha}^* = 3.8-4.0$ ), которые различаются по числу атомов углерода. В структурном блоке асфальтенов исходной нефти и образца 3 алкильные заместители представлены только метильными группами ( $C_n^* = C_{\gamma}^*$ ). В структурном блоке асфальтенов образца 4 присутствуют длинные ( $C_n^* = 6.1$ ) и слабозветвленные ( $C_{\gamma}^* = 1.9$ ) парафиновые цепи.

Для смолистых компонентов наблюдаются несколько иные закономерности изменения структурно-групповых характеристик средних молекул (табл. 4). В средних молекулах смол образцов 3 и 4 содержится больше углеродных атомов (23.6 и 25.6), чем в средних молекулах смол исходной нефти (21.8). Причиной увеличения общего количества атомов С является их рост, как в ароматических, так и в нафтеновых циклах, при этом более резкое увеличение содержания атомов углерода отмечено в нафтеновых циклах (с 8.7 до 14.8). Так же, как и для асфальтенов, изменение общего числа атомов С в средней молекуле смол не влияет на число блоков в молекуле ( $m_a$ ). Чис-

ленные значения этого показателя свидетельствуют о том, что во всех исследуемых образцах средние молекулы смол состоят из одного структурного блока ( $m_a = 0.89, 0.92$  и  $1.02$ ). При этом общая цикличность ( $K_{\alpha}^*$ ) структурного блока молекул смол образцов 3 и 4 выше (4.1 и 4.5, соответственно), чем для смол исходной нефти (3.4). Это происходит за счет увеличения в структурном блоке смолистых компонентов образцов 3 и 4 числа нафтеновых колец ( $K_n^* 3.1 - 3.5$  против 2.4), при неизменном содержании ароматических циклов ( $K_a^* = 1.0$ ).

По данным ХМС-анализа в состав масляных компонентов всех исследованных образцов входят *n*-алканы, моноциклоалканы, моно-, би- и трициклические АУ и ГАС. Характер распределения идентифицированных типов соединений и их индивидуальный состав показан на примере масел исходной нефти и образца 4.

Среди насыщенных углеводородов в маслах исходной нефти и образца 4 ( $2.263$  и  $2.229$  г · 10<sup>3</sup>, соответственно) преобладают *n*-алканы (табл. 5). Большую часть АУ ( $0.682$  и  $0.522$  г · 10<sup>3</sup>, соответ-

**Таблица 6.** Содержание нафталинов, фенантронов и дибензотиофенов в маслах исходной нефти (1) и обработанной металлическим порошком железа, модифицированного ионами никеля и кобальта (2)

Общая формула	Соединение, брутто-формула, $m/z$	Содержание в образце, $г \times 10^3$	
		1	2
$C_nH_{2n-12}$	Нафталины (Н):	<b>0.251</b>	<b>0.189</b>
	$C_0H$ , $C_{10}H_8$ , 128	не установлено	не установлено
	$C_1H$ , $C_{11}H_{10}$ , 142	0.023	0.034
	$C_2H$ , $C_{12}H_{12}$ , 156	0.088	0.076
	$C_3H$ , $C_{13}H_{14}$ , 170	0.097	0.058
	$C_4H$ , $C_{14}H_{16}$ , 184	0.043	0.021
$C_nH_{2n-18}$	Фенантроны (Ф):	<b>0.249</b>	<b>0.207</b>
	$C_0Ф$ , $C_{14}H_{10}$ , 178	0.010	0.011
	$C_1Ф$ , $C_{15}H_{12}$ , 192	0.020	0.018
	$C_2Ф$ , $C_{16}H_{14}$ , 206	0.201	0.169
	$C_3Ф$ , $C_{17}H_{16}$ , 220	0.018	0.007
	$C_4Ф$ , $C_{18}H_{18}$ , 234	0.001	0.001
$C_nH_{2n-16}S$	Дибензотиофены (ДБТ):	<b>0.100</b>	<b>0.053</b>
	$C_0ДБТ$ , $C_{12}H_8S$ , 184	0.010	0.004
	$C_1ДБТ$ , $C_{13}H_{10}S$ , 198	0.028	0.013
	$C_2ДБТ$ , $C_{14}H_{12}S$ , 212	0.036	0.020
	$C_3ДБТ$ , $C_{15}H_{14}S$ , 226	0.022	0.013
	$C_4ДБТ$ , $C_{16}H_{16}S$ , 240	0.004	0.002

ственно) составляют нафталиновые (36.8 и 36.2 отн. %) и фенантроновые (39.7 и 36.5 отн. %) структуры (табл. 6). В составе ГАС в сравнительно низких концентрациях ( $0.100$  и  $0.053 \text{ г} \cdot 10^3$ ) присутствуют дибензотиофены (табл. 6). Сопоставительный анализ данных табл. 5 и 6 показал, что введение в систему порошка железа, модифицированного ионами  $Ni^{2+}$  и  $Co^{2+}$  (образец 4), приводит к снижению в составе масел обработанной нефти содержания АУ и дибензотиофенов. Наиболее существенно снижается концентрация сернистых соединений.

Алканы нормального строения обоих образцов характеризуются унимодальным молекулярно-массовым распределением гомологов состава  $C_{12}-C_{29}$  (табл. 5). Доминируют низкомолекулярные алканы  $C_{14}-C_{18}$ , на долю которых приходится 62.6 и 61.5 отн.%, соответственно, для масел исходной нефти и образца 4.

Циклоалканы представлены гомологическим рядом соединений от  $C_{12}$  до  $C_{25}$  (табл. 5). Явное преобладание в масс-спектрах фрагментного иона с  $m/z$  83 позволяет отнести их к алкилциклогексанам. Также как и для  $n$ -алканов основную массу (67.6 и 64.3 отн. %) циклоалканов составляют гомологи  $C_{14}-C_{18}$ .

Среди моноаренов идентифицированы гомологические ряды алкилбензолов, имеющие нераз-

ветвленную алифатическую цепь нормального строения ( $m/z$  91), и их монометил- ( $m/z$  105), диметил- и этилпроизводные ( $m/z$  119). В исследованных образцах  $n$ -алкилбензолы представлены соединениями состава  $C_{12}-C_{29}$ , молекулярно-массовое распределение которых носит унимодальный характер. Максимум приходится на  $n$ -нонилбензолы ( $C_{15}H_{24}$ ). В составе алкилбензолов с  $m/z$  105 установлен гомологический ряд алкилтолуолов с общим числом атомов углерода в молекуле от 12 до 28. Для масел исходной нефти явно выраженные максимумы отмечаются на  $C_{15}$  и  $C_{20}$ , для масел обработанной нефти – на  $C_{14}$  и  $C_{20}$ . Анализ масс-спектров интенсивных пиков на масс-хроматограмме по  $m/z$  105 позволяет говорить о преобладании среди алкилтолуолов ортоизомеров (1-алкил-2-метилбензолов). Алкилбензолы, основным характеристическим ионом для которых является осколочный ион с  $m/z$  119, представляют собой сложную смесь соединений с общим числом атомов углерода в молекуле от  $C_{13}$  до  $C_{25}$ . В маслах исходной нефти максимальное содержание соединений с общей формулой  $C_{16}H_{26}$  и  $C_{22}H_{38}$ , в маслах образца 4 –  $C_{14}H_{22}$ ,  $C_{15}H_{24}$  и  $C_{22}H_{38}$ . Из анализа масс-спектров различных пиков на масс-хроматограмме алкилбензолов с  $m/z$  119 и литературных данных [22] следует, что в составе исследуемых масел могут присутствовать 1-алкилсилолы (1,2,3-, 1,2,6-, 1,3,4-,

1,2,4-, 1,2,5-, 1,3,5-), а также 1,2-, 1,3- и 1,4-алкил-этилбензолы.

Бициклические АУ представлены  $C_1$ – $C_4$  алкилнафталинами, трициклические – фенантроном и  $C_1$ – $C_4$  гомологами (табл. 6). Среди гомологов нафталина преобладают  $C_2$ – $C_3$  производные (73.7 и 71.0 отн. %), среди гомологов фенантрена –  $C_2$ -производные (81.8 и 80.7 отн. %). В составе дибензотиофенов установлен первый член гомологического ряда и его  $C_1$ – $C_4$ -гомологи, с преобладанием  $C_2$ -гомологов (35.8 и 38.5 отн. %).

Таким образом, показано, что обработка НДС порошками меди и железа, модифицированными ионами никеля и кобальта, без термического воздействия на систему, приводит к росту суммарного содержания САВ, изменению структурно-групповых характеристик молекул асфальтенов и смол и состава масляных компонентов. Наиболее существенные отличия наблюдаются при обработке нефти системой, в которой в качестве модификатора выступают оба иона. Одновременно с ростом суммарного содержания САВ, бестемпературная обработка НДС исследуемыми металлическими порошками приводит к снижению концентрации гетероатомов в составе смол и асфальтенов и масляных компонентов нефтей, а также к снижению содержания АУ в маслах. Наблюдаемые изменения в количественном содержании и структуре САВ и составе масляных компонентов свидетельствуют о том, что обработка нефтей порошками меди и железа, модифицированными ионами никеля и кобальта, способствует самоорганизации смол и асфальтенов в надмолекулярные структуры, а также о том, что с их участием в НДС возможно протекают процессы комплексообразования и хемосорбции.

Полученные результаты имеют значение для повышения эффективности использования технических решений, направленных на увеличение глубины переработки нефти и получения нефтепродуктов и продуктов нефтехимии, удовлетворяющих современным экологическим требованиям.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Капустин В.М., Чернышева Е.А. // Нефтехимия. 2010. Т. 50. № 4. С. 259 [Petrol. Chemistry. 2010. V. 50. № 4. P. 247].
- Мишин Н.Н., Куликов А.Б., Максимов А.Л. // Нефтехимия. 2014. Т. 54. № 5. С. 371 [Petrol. Chemistry. 2014. V. 54. № 5. P. 366].
- Александров П.В., Кашкин В.Н., Бухтиярова Г.А., Нуждин А.Л., Пашигрева А.В., Климов О.В., Носков А.С. // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. 2010. № 9. С. 3.
- Кузьмина Р.И., Ливенцев В.Т., Ветрова Т.К., Кабков А.А., Афонина А.А., Фролов М.П. // Бутлеровские сообщения. 2008. Т. 13. № 1. С. 48.
- Кузнецов П.Н., Твердохлебов В.П., Кузнецова Л.И., Казбанова А.В., Зеер Г.М., Кинзуль А.П. // Нефтехимия. 2013. Т. 53. № 6. С. 436 [Petrol. Chemistry. 2013. V. 53. № 6. P. 388].
- Мин Р.С., Савинова И.А. // Нефтехимия. 1997. Т. 37. № 6. С. 543 [Petrol. Chemistry. 1997. V. 37. № 6. P. 543].
- Антипенко В.Р., Певнева Г.С., Земцева Л.И. // Нефтехимия. 1994. Т. 34. № 1. С. 82 [Petrol. Chemistry. 1994. V. 34. № 1. P. 82].
- Бейко О.А., Огородников В.Д., Сагаченко Т.А., Цой Л.А. // Нефтехимия. 1984. Т. 24. № 2. С. 273 [Petrol. Chemistry. 1984. V. 24. № 2. P. 273].
- Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. М.: Химия, 1975. 734 с.
- Зайцева О.В., Магомадов Э.Э., Кадиев Х.М., Чернышова Е.А., Капустин В.М., Хаджиев С.Н. // Нефтехимия. 2013. Т. 53. № 5. С. 349 [Petrol. Chemistry. 2013. V. 53. № 5. P. 309].
- Хаджиев С.Н. // Нефтехимия. 2011. Т. 51. № 1. С. 3 [Petrol. Chemistry. 2011. V. 51. № 1. P. 1].
- Величкина Л.М., Пестряков А.Н., Восмериков А.В., Тузовская И.В., Богданчикова Н.Е., Авалос М., Фариаз М., Тизнадо Х. // Нефтехимия. 2008. Т. 48. № 5. С. 353. [Petrol. Chemistry. 2008. V. 48. № 5. P. 355].
- Мурзагалиев Т.М., Восмериков А.В., Головкин А.К., Козлов В.В., Федущак Т.А. // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. 2011. № 4. С. 11.
- Копытов М.А., Головкин А.К., Кирик Н.П., Анишиц А.Г. // Нефтехимия. 2013. Т. 53. № 1. С. 16. / [Petrol. Chemistry. 2013. V. 53. № 1. P. 14].
- Бейко О.А., Головкин А.К., Горбунова Л.В. и др. Химический состав нефтей Западной Сибири. Новосибирск: Наука, 1988. 288 с.
- Металлические порошки и порошковые материалы: справочник / под ред. Левинского Ю.В. М.: Экомет, 2005. 520 с.
- Стрельникова Е.Б., Серебренникова О.В., Рябова Н.В. // Нефтехимия. 2008. Т. 48. № 6. С. 418 [Petrol. Chemistry. 2008. V. 48. № 6. P. 420].
- Инструментальные методы исследования нефти / под ред. Г.В. Иванова. Новосибирск: Наука, 1987. 136 с.
- Камьянов В.Ф., Большаков Г.Ф. // Нефтехимия. 1984. Т. 24. № 4. С. 450 [Petrol. Chemistry. 1984. V. 24. № 4. P. 450].
- Камьянов В.Ф., Большаков Г.Ф. // Нефтехимия. 1984. Т. 24. № 4. С. 460 [Petrol. Chemistry. 1984. V. 24. № 4. P. 460].
- Сергун В.П., Коваленко Е.Ю., Сагаченко Т.А., Мин Р.С. // Нефтехимия. 2014. Т. 54. № 2. С. 83 [Petrol. Chemistry. 2014. V. 52. № 2. P. 83].
- Антипенко В.Р. Термические превращения высокосернистого природного асфальтита: Геохимические и технологические аспекты. Новосибирск: Наука, 2013. 184 с.