

УДК 665.6.033.28

СТРУКТУРНЫЕ ФРАГМЕНТЫ, СОДЕРЖАЩИЕ СУЛЬФИДНЫЕ И ЭФИРНЫЕ СВЯЗИ В МОЛЕКУЛАХ ВЫСОКО- И НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ АСФАЛЬТЕНОВ ТЯЖЕЛОЙ НЕФТИ МЕСТОРОЖДЕНИЯ УСИНСКОЕ

© 2016 г. В. П. Сергун, Т. В. Чешкова, Т. А. Сагаченко, Р. С. Мин

Институт химии нефти СО РАН, Томск

E-mail: sergun @ips.tsc.ru

Поступила в редакцию 29.10.2014 г.

Проведен хемолиз эфирных и сульфидных связей в молекулах высоко- и низкомолекулярных асфальтенов тяжелой нефти месторождения Усинское и изучен состав жидких продуктов деструкции. Установлено, что с ядром молекул обеих фракций асфальтенов сульфидными и эфирными мостиками связаны алканы, циклоалканы, ароматические углеводороды и гетероорганические соединения. Высокомолекулярные асфальтены усинской нефти характеризуются более высокой долей “серосвязанных” структурных элементов. Соединения, связанные эфирными группами, вносят существенный вклад в структуру низкомолекулярных асфальтенов.

Ключевые слова: асфальтены, хемолиз, насыщенные и ароматические углеводороды, гетероорганические соединения, тяжелая нефть.

DOI: 10.7868/S0028242115040103

Накопление информации о химической природе асфальтенов, которые относятся к основным структурирующим компонентам нефтяных дисперсных систем (НДС), имеет существенное значение для изучения влияния состава и структуры асфальтеновых веществ на поведение НДС при их добычи, транспортировки и переработки. Повышенное содержание асфальтенов в тяжелых высоковязких нефтях, активно вовлекаемых в настоящее время в разработку, вызывает необходимость учитывать особенности строения молекул асфальтеновых компонентов при выборе технологий рационального использования таких нефтей.

Наиболее перспективными методами исследования асфальтеновых веществ считаются методы направленного расщепления их макромолекул на осколки, поддающиеся идентификации, но хранящие информацию об исходной структуре, а в некоторых случаях и о форме связывания. Современная химия располагает достаточно широким набором таких методов, среди которых наибольшее распространение получили термическая [1–5] и химическая деструкция [6–8] макромолекул асфальтенов. Применение термической деструкции позволяет провести идентификацию и количественный анализ получаемых низкомолекулярных продуктов. С помощью метода селективной химической деструкции можно установить детали “блоков”, участвующих в построении макромолекул асфальтенов, в частности, получить информацию о

наличии и составе структурных фрагментов, присоединенных к остову макромолекул эфирными и сульфидными связями.

Предлагаемая работа является продолжением исследований, направленных на характеристику асфальтеновых веществ тяжелой нефти Усинского месторождения. Ранее нами показано, что асфальтены данной нефти представлены высокомолекулярными компонентами, низкомолекулярными асфальтенами и “мальтенами” (выход 92.2% 3.7 и 3.4 отн. %, соответственно) [9]. Установлено, что в составе “мальтенов” присутствуют нормальные и разветвленные алканы, моно- и полициклические нафтены, моно-, би-, три-, тетра- и пентациклические ароматические углеводороды, бензо-, дибензо- и нафтобензотиофены, карбазолы и бензокарбазолы, этиловые эфиры высших жирных кислот, дибензофураны и флуореноны, а также кислоты, амиды и сульфоксиды [10].

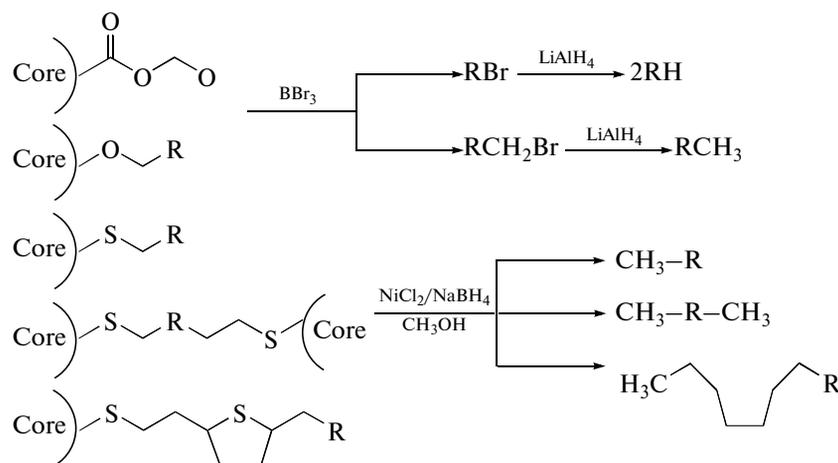
В настоящей работе внимание уделено изучению высоко- и низкомолекулярных фракций асфальтеновых компонентов тяжелой нефти Усинского месторождения. Ее цель - получение данных о составе структурных элементов, связанных в молекулах высоко- и низкомолекулярных асфальтенов усинской нефти, сульфидными и эфирными мостиками.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные асфальтены осаждали по стандартной методике 40-кратным количеством петролейного эфира с температурой кипения 40–70°C. Фракционирование асфальтеновых веществ по молекулярной массе осуществляли по схеме [6], предусматривающей их дифференциацию на низко- и высокомолекулярные компоненты экс-

тракцией горячим ацетоном, обработку низкомолекулярных компонентов *n*-гексаном с получением растворимых (мальтены) и нерастворимых (низкомолекулярные асфальтены) продуктов.

Для разрыва эфирных и сульфидных связей использовали селективные химические реакции, схематическое изображение, которых приведено ниже [7].



Разрушение сульфидных мостиков [6]. К исходному образцу асфальтенов (0.05–0.20 г) добавляют хлорид никеля (3 г), 100 мл раствора, содержащего тетрагидрофуран и метанол в объемном отношении 1 : 1, и перемешивают на ледяной бане в течение 10 минут. В случае неполного растворения асфальтенов дополнительно добавляют по каплям тетрагидрофуран. Затем небольшими порциями в течение 16 ч добавляют NaBH_4 (3 г). Полученную реакционную смесь разделяют центрифугированием. Органический слой отделяют. Остаток экстрагируют смесью хлороформа : *n*-гексан (2 : 1) до исчезновения окраски растворителя. Экстракт и органический слой объединяют, отмывают насыщенным водным раствором хлорида натрия, сушат над безводным сульфатом натрия, растворитель отгоняют. Полученный продукт деструкции сульфидных связей разделяют сорокакратным избытком *n*-гексана на растворимые и нерастворимые в нем соединения (выход растворимых соединений составил 33.3 и 47.2% для продуктов десульфуризации высокомолекулярных и низкомолекулярных асфальтенов, соответственно).

Растворимые в *n*-гексане соединения хроматографически разделяют на силикагеле (100/160) на фракции относительно неполярных и полярных соединений, используя для десорбции соответственно смеси *n*-гексана и бензола (1 : 1) и метанола и хлороформа (1 : 4).

Разрушение эфирных мостиков [6]. К навеске асфальтенов (1 г), растворенной в небольшом количестве хлороформа, добавляют 20 см³ 1.6 М раствора BBr_3 в хлороформе и кипятят с обратным холодильником при перемешивании в течение 48 ч. Затем смесь охлаждают, добавляют последовательно 40 см³ диэтилового эфира и 20 см³ дистиллированной воды. Органический слой отделяют, водную фазу экстрагируют хлороформом. Экстракт и органический слой объединяют, отмывают насыщенным водным раствором KCl , сушат над безводным сульфатом натрия, растворитель отгоняют (выход растворимых продуктов составил 9.6% для высокомолекулярных асфальтенов и 57.6% – для низкомолекулярных). Полученный продукт хроматографически разделяют на силикагеле АСК на неполярную и полярную фракции с использованием в качестве десорбентов смесей *n*-гексана и бензола (7 : 3) и спирта и бензола (1 : 1). Алкилбромиды неполярной фракции восстанавливают алюмогидридом лития, продукты восстановления анализируют методом ГХ-МС.

Хромато-масс-спектры получали на DFS приборе “Thermo Scientific”. В газовом хроматографе использовали кварцевую капиллярную колонку TR5MS длиной 30 м и внутренним диаметром 0.25 мм. Хроматографирование проводили в режиме программированного подъема температуры от 80 до 300°C со скоростью 4 град/мин и затем в течение 30 мин при конечной температуре. Газ-носитель – гелий. Сканирование масс-спектров

осуществлялось каждую секунду в диапазоне масс до 500 а.е.м. Обработку полученных результатов проводили с помощью программы Xcalibur. Идентификацию соединений выполняли с использованием литературных данных и компьютерной библиотеки масс-спектров NIST 02.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Химическая деструкция сульфидных и эфирных связей в молекулах высокомолекулярных асфальтенов нефти Усинского месторождения

Выход растворимых в гексане продуктов десульфуризации молекул высокомолекулярных асфальтенов (ВМА) усинской нефти существенно выше (33.3%), чем выход растворимых продуктов деструкции эфирных связей (9.6%). Аналогичный характер распределения растворимых продуктов хемолиза был установлен для высокомолекулярных асфальтенов Атабаски [6] и может свидетельствовать о том, что в структуре высокомолекулярных асфальтенов доля “серосвязанных” фрагментов выше доли фрагментов, содержащих эфирные связи.

По данным ГХ-МС анализа в составе растворимых продуктов химической деструкции сульфидных и эфирных связей в молекулах ВМА усинской нефти присутствуют алканы, циклоалканы, ароматические углеводороды (АУ) и гетероорганические соединения.

Алканы (m/z 57) исследуемых продуктов хемолиза представлены гомологическими рядами нормальных и разветвленных алканов. Среди “серосвязанных” *n*-алканов установлены соединения от C_{14} до C_{27} , среди “серосвязанных” разветвленных алканов от C_{16} до C_{25} . В составе нормальных и разветвленных алканов в продуктах деструкции эфирных связей идентифицированы соединения C_{10} – C_{30} и C_{13} – C_{24} , соответственно.

Присутствие алканов состава C_{20} и выше в составе жидких продуктов хемолиза свидетельствует о наличии в структуре высокомолекулярных асфальтенов усинской нефти длинных алифатических цепей.

Среди циклоалканов исследуемых продуктов хемолиза установлены моно- и полициклические структуры. Моноциклические нафтены в составе фрагментов, содержащих сульфидные связи, представлены C_{15} – C_{24} алкилциклопентанами (m/z 68.69) и C_{15} – C_{24} алкилциклогексанами (m/z 82.83), в составе фрагментов, содержащих эфирные связи – алкилциклопентанами от C_{12} до C_{19} , алкилциклогексанами от C_{14} до C_{27} .

В смеси полициклических нафтенов, связанных с ядром молекул асфальтенов сульфидными и эфирными мостиками, присутствуют стераны (m/z 217) и терпаны (m/z 191). Среди стеранов

продукта десульфуризации – C_{21} , C_{22} , C_{30} , C_{31} стераны, C_{27} диахолестан и C_{29} холестаны, среди терпанов – C_{23} – C_{26} хейлантаны, тетрациклический терпан C_{24} и ряд гопанов от C_{27} до C_{32} .

В продукте деструкции эфирных связей установлены C_{21} , C_{22} , C_{30} стераны, 4-метилстераны и C_{27} – C_{28} холестаны, хейлантаны от C_{23} до C_{29} , тетрациклический терпан C_{24} и гопаны от C_{27} до C_{32} . Наличие УВ-биомаркеров в растворимых продуктах хемолиза высокомолекулярных асфальтенов отмечено в работах [6, 7]. Авторами этих работ показано также, что их связь с ядром молекул асфальтенов может осуществляться как через один, так и через два атома серы.

В составе АУ продуктов хемолиза присутствуют моно- и полициклические соединения. Моноарены в продукте десульфуризации ВМА представлены *n*-алкилбензолами (m/z 92) от C_{15} до C_{23} , фенилалканами (m/z 91) от C_{17} до C_{19} с различным положением фенильного заместителя, C_{15} – C_{22} алкилтолуолами (m/z 105), C_{15} – C_{22} алкилксилолами (m/z 119), C_{15} – C_{22} триметилалкилбензолами (m/z 133) и C_2 тетралинами (m/z 145). В составе биаренов установлены C_1 – C_3 бифенилы (m/z 168, 182, 196), C_1 – C_2 нафталины (m/z 141, 156), в составе триаренов – C_2 флуорены (m/z 194), C_0 – C_3 фенантрены (m/z 178, 192, 206, 220).

Моноарены растворимого продукта деструкции эфирных связей представлены только *n*-алкилбензолами от C_{14} до C_{26} , фенилалканами от C_{17} до C_{19} с различным положением фенильного заместителя, алкилтолуолами от C_{16} до C_{24} и алкилксилолами C_{17} , C_{18} , полициклические арены – только голоядерной структурой бифенила (m/z 154).

Среди гетероорганических соединений продукта десульфуризации идентифицированы дибензотиофен (m/z 184) и ряд метиловых эфиров алифатических кислот от C_{15} до C_{19} (m/z 74). Дибензотиофен и его алкилпроизводные, как структурные элементы молекул асфальтенов, установлены в продуктах термической деструкции асфальтеновых компонентов [11, 12], в частности, в продуктах термолиза усинской нефти [13]. Отсутствие алкилдибензотиофенов в продуктах деструкции сульфидных связей в молекулах ВМА может быть связано с десульфуризацией этих соединений под действием бориды никеля [14].

В составе фрагментов, содержащих эфирные связи в молекулах ВМА усинской нефти, гетероорганические соединения представлены гомологическими рядами алкилтиофенов (m/z 97) состава C_{14} – C_{22} (рис. 1) и этиловых эфиров алифатических кислот (m/z 88) состава C_{16} – C_{20} . Присутствие алкилтиофенов в структуре асфальтенов установлено авторами [11] в продуктах термической деструкции асфальтеновых компонен-

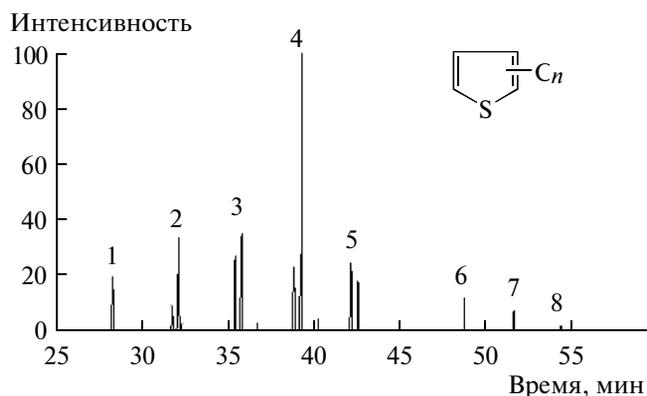


Рис. 1. Масс-фрагментограмма алкилтиофенов по иону m/z 97 продуктов деструкции эфирных связей в молекулах высокомолекулярных асфальтенов усинской нефти. 1 – $C_{14}H_{24}S$, 2–5 – $C_{15}H_{26}S$, $C_{16}H_{28}S$, $C_{17}H_{30}S$, $C_{18}H_{32}S$, 6 – $C_{20}H_{36}S$, 7 – $C_{21}H_{38}S$, 8 – $C_{22}H_{40}S$.

тов Атабаски. Что касается идентифицированных эфиров, то они, вероятнее всего, окклюдируются высокомолекулярными асфальтенами, так как хемолит может приводить не только к разрушению ковалентных связей, но и высвобождению соединений, находящихся внутри асфальтеновых структур [15]. В пользу такого предположения свидетельствует и установленное нами наличие этиловых эфиров в мальтеновой фракции асфальтенов усинской нефти [10].

Химическая деструкция сульфидных и эфирных связей в молекулах низкомолекулярных асфальтенов нефти Усинского месторождения

Выход растворимых в гексане продуктов десульфуризации низкомолекулярных асфальтенов (НМА) выше (42.7%), чем выход аналогичных продуктов десульфуризации ВМА (33.3%), что может свидетельствовать о большем количестве “серосвязанных” соединений в структуре НМА усинской нефти. По данным ГХ-МС-анализа в составе таких соединений также присутствуют нормальные и разветвленные алканы, алкилциклопентаны, алкилциклогексаны, стераны, терпаны, моно- и полициклические АУ, C_2 – флуорены, дибензотиофен и метиловые эфиры *n*-алкановых кислот. По распределению идентифицированных алканов, моноциклоалканов, терпанов, моноаренов и гетероорганических соединений продукты десульфуризации ВМА и НМА различаются незначительно. Несовпадения наблюдаются для тетралинов, стерановых и полициклических ароматических УВ. В составе фрагментов, содержащих алифатические связи C–S в молекулах НМА, не идентифицированы алкилтилтетралины, стераны и бициклические АУ (бифенилы, нафталины).

Выход растворимых продуктов, образующихся при разрушении эфирных связей в молекулах НМА (57.6%), значительно превышает выход ана-

логичных продуктов для ВМА (9.6%) и заметно выше выхода растворимых продуктов десульфуризации обеих фракций асфальтенов (33.3 и 42.8%). Это указывает на то, что фрагменты, содержащие эфирные связи, вносят существенный вклад в структуру низкомолекулярных асфальтенов усинской нефти. Такой вывод хорошо согласуется с результатами элементного анализа продуктов фракционирования ее исходных асфальтенов. Низкомолекулярные асфальтены отличаются от высокомолекулярных более высоким содержанием общего кислорода [9].

Наблюдаются и существенные различия в составе продуктов деструкции эфирных связей. Среди структурных элементов, связанных в молекулах НМА эфирными мостиками, не установлены разветвленные алканы, алкилциклопентаны, стераны, терпаны, алкилбензолы, бифенил и алкилтиофены.

В тоже время среди полициклических алканов идентифицированы C_0 – C_2 декалины (m/z 138, 152, 166), 1,4-дициклогексилбутан (m/z 83), терциклогексаны (m/z 248) и тетрадекагидроантрацен (m/z 192), среди АУ – 4-метилиндан (m/z 111), 1-метилинден (m/z 130), тетралин (m/z 132), нафталин (m/z 128) и терфенилы (m/z 130), среди гетероорганических соединений – спирты ряда гидроксидекалина (m/z 154, 136) и кетоны, представленные моноциклогексанонами (рис. 2) (2-бутил- (m/z 98, пик 1), 2-гексил- (m/z 98, пик 3), 2-гептил- (m/z 98, пик 4), 2-октил- (m/z 98, пик 5)-оны), 1-фенилбутан-1-оном (m/z 105, рис. 3б), бициклогексанонами (2-декалон (m/z 152, рис. 3), 3-метилдекал-1-он (m/z 166)) и α -тетралоном (m/z 146, рис. 3г).

Не исключено, что некоторые из дополнительно установленных соединений не только входят в структуру асфальтеновых веществ, но и являются вторичными продуктами. Так присутствие идентифицированных насыщенных циклических и ароматических кетонов было установлено в неф-

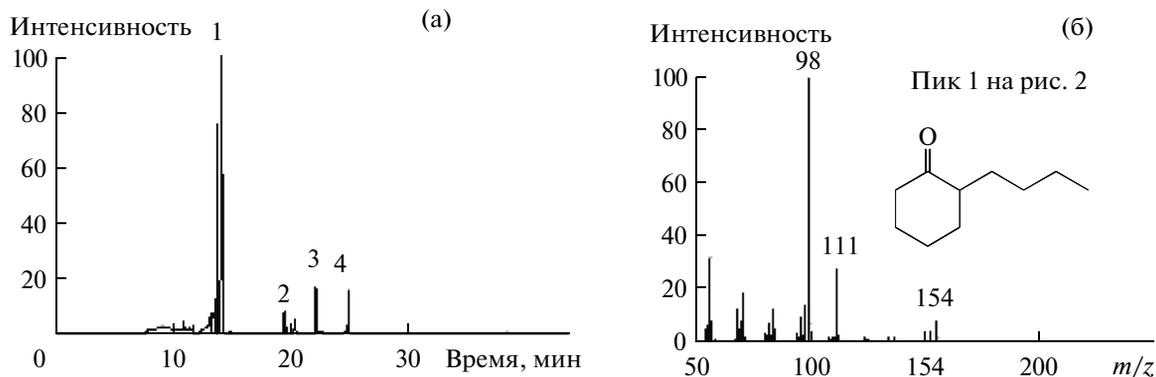


Рис. 2. Масс-фрагментограмма (а) по иону m/z 98 продуктов разрушения эфирных связей молекул низкомолекулярных асфальтенов усинской нефти и масс-спектр 2-бутилциклогексанона (б).

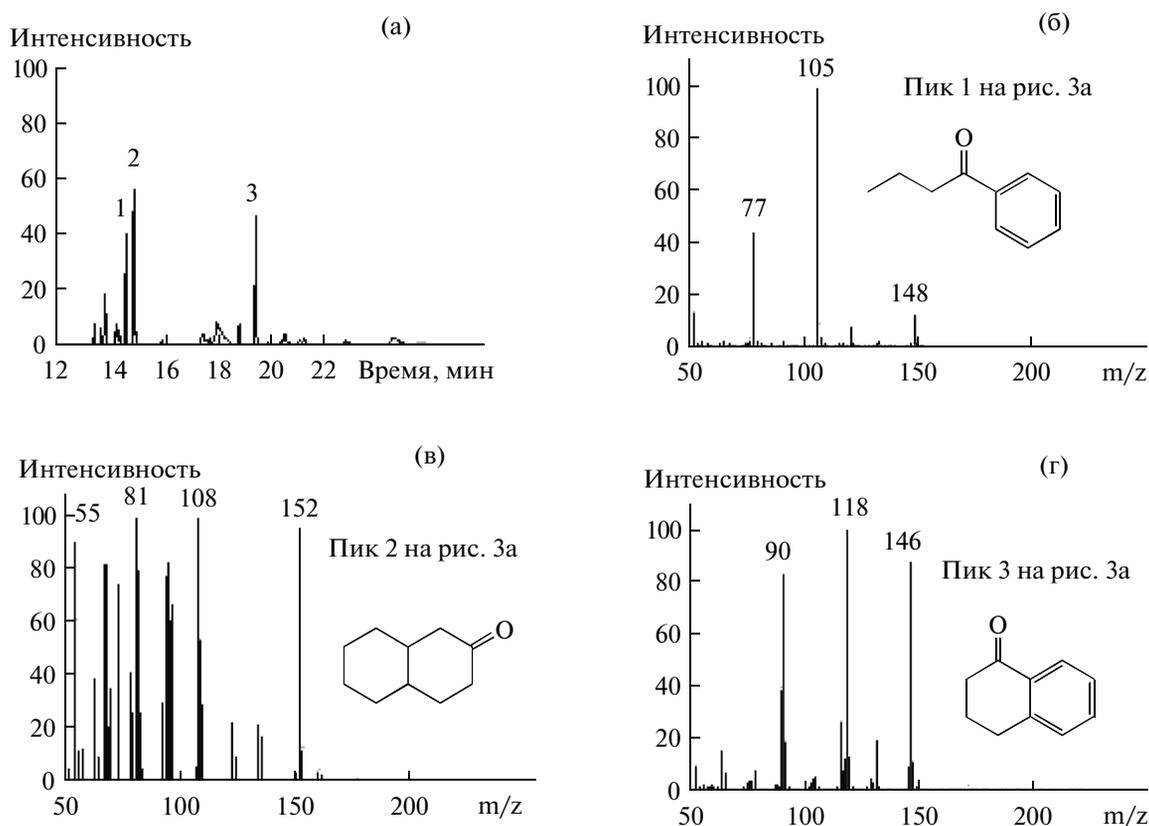


Рис. 3. Масс-фрагментограмма (а) по ионам m/z 105 + 152 продуктов разрушения эфирных связей молекул низкомолекулярных асфальтенов усинской нефти и масс-спектры 1-фенилбутан-1-она (б), 2-декалона (в) и α -тетралона (г).

ти месторождения Уилмингтон [16], в битуминозных сланцах [17] и в каменноугольной смоле [16].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, высокомолекулярные и низкомолекулярные асфальтены нефти Усинского месторождения содержат фрагменты, связанные с ядром их молекул через эфирные и сульфидные мостики. В структуре высокомолекулярных ас-

фальтенов доля “серосвязанных” фрагментов выше доли фрагментов, содержащих эфирные связи. Фрагменты, содержащие эфирные связи, вносят существенный вклад в структуру низкомолекулярных асфальтенов усинской нефти. В состав фрагментов, связанных с ядром молекул обеих фракций асфальтенов сульфидными и эфирными мостиками, входят насыщенные и ароматические УВ и гетероорганические соединения.

Основными структурными элементами молекул ВМА являются нормальные и разветвленные алканы, алкилциклопентаны, алкилциклогексаны, стераны и терпаны, фенилалканы, алкилбензолы, алкилтолуолы, алкилсилолы, алкилтриметилбензолы, тетралины, бифенилы, алкилнафталины, флуорены, фенантрены, алкилтиофены, дибензотиофен, метиловые эфиры одноосновных алифатических кислот. При этом связь алканов, циклоалканов, большей части моноароматических УВ и бифенилов осуществляется как через эфирные, так и сульфидные мостики. Триметилалкилбензолы, тетралины, флуорены, фенантрены, дибензотиофен и метиловые эфиры алифатических кислот связаны с ядром молекул ВМА только сульфидными мостиками, а алкилтиофены – только эфирными мостиками.

“Серосвязанные” соединения в молекулах НМА представлены нормальными и разветвленными алканами, алкилциклопентанами, алкилциклогексанами, терпанами, моно- и полициклическими АУ, дибензотиофеном и метиловыми эфирами *n*-алкановых кислот. Характер распределения идентифицированных алканов, моноциклоалканов, терпанов, моноаренов и гетероатомных компонентов близок к распределению таких соединений, установленных в продуктах десульфуризации ВМА. Особенностью состава фрагментов, содержащих сульфидные группы в молекулах НМА, является отсутствие стеранов и бициклических АУ (бифенилы, нафталины).

Среди структурных элементов молекул НМА, связанных эфирными мостиками, не установлены разветвленные алканы, алкилциклопентаны, стераны, терпаны, алкилбензолы, бифенил и алкилтиофены. В тоже время среди циклоалканов идентифицированы бициклические структуры, терциклогексаны и тетрадекагидроантрацен, среди АУ – 4-метилиндан, 1-метилинден, тетралин, нафталин и терфенилы, среди гетероорганических соединений – кетоны, представленные моно- и бициклогексанами и спирты ряда гидроксидекалина.

Полученные данные расширяют представления о составе асфальтеновых веществ НДС и могут быть использованы для моделирования их структуры.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Strausz O.P., Mojesky T.W., Faraji F., Lown E.M.* // Energy and Fuels. 1999. V. 13. P. 207.
2. *Gordadze G.N., Rusinova G.V.* // Petrol. Chemistry. 2003. V. 43. № 5. P. 306.
3. *Douda J., Alvarez R., Bolanos J.N.* // Energy and Fuels. 2008. V. 22. P. 2619.
4. *Grin'ko A.A., Min R.S., Sagachenko T.A., Golovko A.K.* // Petrol. Chemistry. 2012. V. 52. № 4. P. 221.
5. *Antipenko V.R., Grin'ko A.A., Melenevskii V.N.* // Petrol. Chemistry. 2014. V. 54. № 3. P. 178.
6. *Peng P., Morales-Izquierdo A., Hogg A., Strausz O.P.* // Energy and Fuels. 1997. V. 11. P. 1171.
7. *Peng P., Morales-Izquierdo A., Lown E.M., Strausz O.P.* // Energy and Fuels. 1999. V. 13. P. 248.
8. *Jang Ch., Liao Z., Zhang L., Creux P.* // Energy and Fuels. 2009. V. 23. P. 820.
9. *Коваленко Е.Ю., Сергун В.П., Мин Р.С., Сагаченко Т.А.* // Химия и технология нефти и газа. 2013. № 6. С. 40.
10. *Sergun V.P., Kovalenko E.Yu., Sagachenko T.A., Min R.S.* // Petrol. Chemistry. 2014. V. 52. № 2. P. 83.
11. *Payzant J.D., Lown E.M., Strausz O.P.* // Energy Fuels. 1991. V. 5. P. 445.
12. *Антипенко В.Р.* Термические превращения высокосернистого природного асфальтита: Геохимические и технологические аспекты. Новосибирск: Наука РАН, 2013. 184 с.
13. *Гринько А.А., Мин Р.С., Сагаченко Т.А., Головки А.К.* // Нефтепереработка и нефтехимия. 2012. № 4. С. 24.
14. *Back T.G., Yang K., Krouse H.R.* // J. Org. Chem. 1992. V. 57. P. 1986.
15. *Liao Z., Geng A., Graciaa A., Creux P., Chrostowska A., Zhang Y.* // Energy and Fuels. 2006. V. 20. P. 1131.
16. *Alhassan A., Anderson Jan T.* // Energy and Fuels. 2013. V. 27. P. 5770.
17. *Wilkes H., Disko U., Horsfield B.* // Org. Geoch. 1998. V. 29. № 1–3. P. 107.