

УДК 665.613:665.3.033:(28+52+53+54)

## СОСТАВ И СТРОЕНИЕ СМОЛИСТЫХ КОМПОНЕНТОВ ТЯЖЕЛОЙ НЕФТИ МЕСТОРОЖДЕНИЯ УСИНСКОЕ

© 2017 г. Т. В. Чешкова, Е. Ю. Коваленко, Н. Н. Герасимова, Т. А. Сагаченко\*, Р. С. Мин

*Институт химии нефти СО РАН, Томск*

*\*E-mail: dissovet@ipc.tsc.ru, azot@ipc.tsc.ru*

Поступила в редакцию 31.05.2016 г.

С применением комплекса физико-химических методов изучены смолистые компоненты тяжелой нефти месторождения Усинское. Приведена характеристика средних молекул смол и их высоко- и низкомолекулярных азотистых оснований. Установлено, что в структуре смолистых компонентов присутствуют фрагменты, связанные через эфирные и сульфидные мостики. Они представлены алканами нормального и разветвленного строения, алкилциклопентанами, алкилциклогексанами, моно- и полициклическими ароматическими углеводородами, бензо- и дибензотиофенами и их гомологами, алифатическими спиртами и кислотами. Показано, что азотистые основания не являются периферийными фрагментами молекул смол, а являются их структурными единицами.

**Ключевые слова:** смолы, азотистые основания, фрагменты, связанные сульфидными и эфирными мостиками, структурно-групповой и индивидуальный состав.

**DOI:** 10.7868/S0028242117010051

Смолы составляют значительную долю добываемого и перерабатываемого нефтяного сырья и поэтому накопление экспериментальных данных об особенностях структуры смолистых веществ различных нефтяных дисперсных систем имеет значение для выбора эффективных технологий их химической переработки и повышения степени квалифицированного использования. Настоящая работа является продолжением исследований [1–4], направленных на уточнение и углубление представлений о химической природе высокомолекулярных компонентов нетрадиционных источников углеводородного сырья, и посвящена изучению состава и строения смолистых веществ тяжелой нефти Усинского месторождения.

К смолам традиционно относят компоненты деасфальтизаторов, вымываемые с поверхности адсорбентов спиртобензольной смесью после удаления масляных фракций [5]. Они представляют собой соединения с развитыми углеводородными скелетами и гетероатомами в виде разнообразных функциональных групп. Атомы азота встречаются в молекулах смол, главным образом, в составе гетероароматических фрагментов основного (пиридин и его бензологи) и нейтрально-го характера (пиррол и его бензологи). Согласно [6], преобладающая часть азота, определяемого в составе смол, входит в качестве структурных элементов в молекулы высокомолекулярных соединений, объединяясь с ними через  $\sigma$ -связи. Меньшая часть азота смолистых веществ – составная

часть сравнительно низкомолекулярных соединений, которые либо сорбируются на макромолекулярных образованиях смол за счет донорно-акцепторных взаимодействий, либо захватываются полыми ячейками их структур. Кислород представлен в нефтяных смолах гидроксильными (спиртовыми и фенольными), карбоксильными, карбонильными, эфирными и сложноэфирными функциями. Атомы серы содержатся в молекулах смолистых веществ в гетероциклических фрагментах (тиофеновых, тиациклановых), тиольных и сульфидных группах [5, 7–9]. Функциональные группы простых и сложных эфиров и алифатических сульфидов могут выступать в качестве мостиков, сшивающих отдельные фрагменты молекул смол между собой или с поликонденсированным ядром их молекул [10].

В предлагаемой работе изучен состав азотистых оснований смол усинской нефти и структурных фрагментов, связанных в их молекулах эфирными и сульфидными группами.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Смолы выделяли из деасфальтизированной нефти по стандартной методике [11].

Азотистые основания (АО) концентрировали по схеме, предусматривающей стадии осаждения высокомолекулярных оснований (ВМ АО) газообразным хлористым водородом и экстракцию

низкомолекулярных оснований (НМ АО) уксуснокислым раствором серной кислоты [12].

Разрыв эфирных и сульфидных связей в молекулах смол осуществляли с помощью трибромида бора и бромида никеля, соответственно. Условия проведения селективных реакций описаны в [13, 14].

Смолы, ВМ АО и НМ АО охарактеризованы комплексом методов, включающим: анализ элементного состава с использованием CHNS-анализатора "Vario EL Cube", определение молекулярных масс криоскопией в бензоле, функциональный анализ азотистых соединений [15], ИК-, ЯМР-Фурье спектроскопию, структурно-групповой анализ (СГА).

ИК-спектры регистрировали в области 4000–400 см<sup>-1</sup> на FT-IR-спектрометре "NICOLET 5700" в виде тонкой пленки из растворов в хлороформе.

Спектры ЯМР <sup>1</sup>H снимали на спектрометре ЯМР-Фурье "AVANCE AV 300" фирмы "Bruker" при 300 МГц в растворах CDCl<sub>3</sub>. В качестве стандарта использовали тетраметилсилан. По спектрам ЯМР <sup>1</sup>H 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.

Методика СГА [16–18] основана на совместном использовании данных о молекулярной массе, элементном составе и распределении протонов между различными фрагментами молекул высокомолекулярных соединений, установленном с помощью ЯМР <sup>1</sup>H-спектроскопии. Используемый подход позволяет рассчитать средние структурные характеристики молекул исследуемых компонентов. В ходе расчетов определены следующие параметры: число атомов углерода в ароматических ( $C_a$ ), парафиновых ( $C_n$ ) и нафтеновых ( $C_{\eta}$ ) структурных фрагментах в средней молекуле смол, в  $\alpha$ -положении к ароматическим ядрам ( $C_a$ ) и в не связанных с ароматическими ядрами терминальных метильных группах ( $C_{\gamma}$ );  $f_a, f_n, f_{\eta}$  – доли атомов углерода в ароматических, нафтеновых и парафиновых структурных фрагментах; общее число ( $K_o$ ), число ароматических ( $K_a$ ) и нафтеновых ( $K_{\eta}$ ) циклов в средней молекуле;  $m_a$  – число ароматических блоков в средней молекуле.

Состав жидких продуктов хемолиза, а также состав НМ АО исследовали методом хромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС) на DFS приборе "Thermo Scientific" при энергии ионизирующих электронов – 70 эВ, температуре ионизационной

камеры – 270°C, температуре интерфейса – 270°C, температуре инжектора – 250°C, на колонке длиной 30 м, диаметром 0.25 мм, с толщиной фазы DB-5MS – 0.25 мкм. Газ-носитель – гелий, при постоянном расходе – 0.8 мл/мин. Программа термостата 80°C – 3 мин – 4°C/мин – 300°C – 30 мин. 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. Относительную распространенность каждого гомолога внутри определенного класса соединений оценивали как отношение его содержания к суммарному содержанию всех гомологов этого класса.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Общая характеристика смол.** Исследуемые смолы, содержание которых в усинской нефти составляет 19.1 мас. %, характеризуются повышенными концентрациями гетероатомов (таблица). Содержание азота и серы в них в 1.7 и 1.5 раза выше, чем в сырой нефти (0.63 и 1.98 мас. % соответственно). Следовательно, в смолах аккумулируется 33% атомов азота и 29% атомов серы, присутствующих в нефти. Соединения, содержащие атом азота, на 51% представлены азоторганическими основаниями ( $N_{очн}$ ).

Согласно данным таблицы, средние молекулы смол усинской нефти содержат 59 углеродных атомов (C), образующих систему, состоящую из ароматических ( $C_a$ ), нафтеновых ( $C_{\eta}$ ) и парафиновых ( $C_n$ ) структурных фрагментов. Большая часть общего числа углеродных атомов (71%) приходится на насыщенные фрагменты ( $f_n + f_{\eta}$ ), доля углерода ароматического характера ( $f_a$ ) составляет 29%. Молекулы смол состоят из двух ароматических структурных блоков ( $m_a = 1.79$ ), построенных из двух или трех бензольных и гетероциклических колец ( $K_n^* = 2.36$ ) с преобладанием (64%) бициклических фрагментов. На каждое ареновое ядро приходится по  $K_n^* = 3.10$  насыщенных колец, и общее число циклов в структурной единице составляет  $K_o^* = 5.46$ . На долю парафиновых фрагментов в структурных блоках смол приходится 10.84 углеродных атомов ( $C_n^*$ ). Большая часть парафиновых атомов углерода входит в состав алкильных заместителей, находящихся на периферии ароматических ядер ( $C_{\alpha}^* = 4.56$ ), при этом только 24% ( $C_{\gamma}^*/C_n^* \times 100$ ) в виде терминальных метильных групп.

Из распределения гетероатомов в структурных блоках смол следует, что в смолистых веществах

## Структурные параметры компонентов нефти Усинского месторождения

Параметры	Компоненты		
	смолы	ВМ АО	НМ АО
Средняя молекулярная масса, а.е.м.	877	1278	365
Элементный состав, мас. %			
C	81.14	79.81	81.13
H	9.45	8.81	10.70
N	1.08	1.36	1.30
N <sub>осн</sub>	0.55	1.17	1.22
S	2.96	3.16	2.69
O	5.37	6.86	4.18
Число атомов в средней молекуле			
C	59.30	85.00	24.68
H	82.22	111.70	38.75
N	0.68	1.24	0.34
S	0.81	1.26	0.31
O	2.94	5.48	0.95
H/C	1.39	1.31	1.57
Количество колец			
K <sub>о</sub>	9.75	11.31	3.46
K <sub>а</sub>	4.21	8.70	1.12
K <sub>н</sub>	5.54	2.61	2.34
Распределение атомов углерода, %			
f <sub>а</sub>	29.12	40.77	21.19
f <sub>н</sub>	38.21	12.18	39.47
f <sub>п</sub>	32.67	47.05	39.34
Число углеродных атомов разного типа в средней молекуле			
C <sub>а</sub>	17.27	34.65	5.23
C <sub>н</sub>	22.66	10.35	9.74
C <sub>п</sub>	19.37	39.99	9.71
C <sub>α</sub>	8.15	12.08	3.21
C <sub>γ</sub>	4.62	6.72	2.80
Число блоков в молекуле			
m <sub>а</sub>	1.79	2.72	1.03
Параметры средних структурных блоков			
K <sub>о</sub> <sup>*</sup>	5.46	4.16	3.35
K <sub>а</sub> <sup>*</sup>	2.36	3.20	1.08
K <sub>н</sub> <sup>*</sup>	3.10	0.96	2.27
C <sup>*</sup>	33.19	31.26	23.92
C <sub>а</sub> <sup>*</sup>	9.67	12.74	5.07
C <sub>н</sub> <sup>*</sup>	12.68	3.81	9.45
C <sub>п</sub> <sup>*</sup>	10.84	14.71	9.41
C <sub>α</sub> <sup>*</sup>	4.56	4.44	3.12
C <sub>γ</sub> <sup>*</sup>	2.59	2.47	2.72

усинской нефти наиболее широко распространены молекулы, в которых 78% структурных блоков содержат 2 атома кислорода ( $O^* = 1.64$ ). Азот присутствует в 24%, а сера — в 13% структурных блоков ( $N^* = 0.38$ ,  $S^* = 0.45$ ). Принимая во внимание литературные данные [9], можно полагать, что сера и кислород находятся в структуре молекул смол усинской нефти, как в полициклической конденсированной структуре, так и в периферийных заместителях в виде функциональных групп или соединительных мостиков.

С использованием методов ИК-спектроскопии для смолистых веществ обнаружена достаточно высокая интенсивность полос поглощения в области 3470–3430, 1730–1700 и при 1660 и 1030  $\text{см}^{-1}$  свидетельствует о том, что гетероатомы участвуют в структуре их молекул в виде функциональных групп кислот, амидов, эфиров и сульфоксидов. Атомы азота входят также в структуру пиридиновых циклов, на что указывает характерный дуплет в области 1580–1560  $\text{см}^{-1}$ . Для молекул исследуемых смол характерно наличие конденсированных сильно замещенных ароматических структур (3030, 1598, 868–746  $\text{см}^{-1}$ ) и насыщенных фрагментов (2921, 2851, 1452, 1375  $\text{см}^{-1}$ ).

**Азотистые основания смол усинской нефти.** Основную массу (37.6%) выделенных из смол азоторганических соединений составляют высокомолекулярные компоненты ( $MM = 1278$  а. е. м.), с которыми связано 47% общего и 80% основного азота смол. На долю низкомолекулярных соединений ( $MM = 365$  а. е. м.) приходится лишь 2.3% и с ними связано только 3% общего и 5% основного азота, содержащегося в смолах. По данным элементного и функционального анализов в составе обоих концентратов преобладают АО. Среди высокомолекулярных соединений их относительное содержание составляет 86%, среди низкомолекулярных — 92%. Общая степень извлечения  $N_{\text{осн}}$  из смол — 85%.

Сравнительный анализ данных СГА (таблица) позволил установить сходства и различия в структуре ВМ АО и НМ АО. Так средние молекулы ВМ АО содержат больше углеродных атомов, чем средние молекулы НМ АО, главным образом, за счет большего количества этих атомов в ароматических ( $C_a$ ) и парафиновых ( $C_p$ ) фрагментах. В средних молекулах ВМ АО в 1.9 раза выше доля углерода ароматического характера ( $f_a$ ), а в средних молекулах НМ АО в 3.2 раза выше доля углерода нафтенового характера ( $f_n$ ). Различия в распределении углерода парафинового типа ( $f_p$ ) не столь существенны. В средних молекулах ВМ АО углеродные атомы образуют почти три, а в средних молекулах НМ АО только один структурный блок ( $m_a = 2.72$  и 1.03 соответственно), представленные полициклическими системами, в которых ароматические кольца сконденсированы с

насыщенными. При незначительном различии в общей цикличности структурных блоков ( $K_o^* = 4.16$  и 3.35), молекулы ВМ АО характеризуются повышенным количеством ароматических колец ( $K_a^* = 3.20$  против 1.08), а молекулы НМ АО — нафтеновых циклов ( $K_n^* = 2.27$  против 0.96). Отличительной особенностью структурных блоков средних молекул ВМ АО является также более высокая доля парафиновых фрагментов ( $C_p^* = 14.71$  против 9.41). Они характеризуются большим числом коротких алкильных заместителей, связанных с ароматическими циклами ( $C_a^*$ ), и большей длиной парафиновых цепей, не примыкающих к бензольным ядрам ( $C_p^* - C_a^*$ ). Степень разветвленности алкильного замещения ( $C_v^*$ ) ароматических блоков средних молекул ВМ АО и НМ АО практически одинакова.

С использованием методов ИК-спектроскопии и ГХ-МС получена более детальная информация о составе НМ АО смол усинской нефти. По данным качественной ИК-спектроскопии они представлены смесью сильно- и слабоосновных соединений. В ИК-спектре концентрата проявляются полосы поглощения бензологов пиридина (перегиб в области 1576  $\text{см}^{-1}$ ) и карбонильной группы амидов (перегиб при 1650  $\text{см}^{-1}$ ), характерных, соответственно, для сильных и слабых АО [5]. Полосы поглощения при 3211 и 1720  $\text{см}^{-1}$  указывают на наличие карбоксилсодержащих азотистых соединений, которые, в зависимости от положения карбоксильной группы по отношению к атому азота, могут проявлять как сильно-, так и слабоосновные свойства [19]. Не исключено присутствие в смеси оснований, содержащих в структуре фенольный гидроксил (поглощение свободной — 3600 и связанной — 3585  $\text{см}^{-1}$  ОН-группы), а также сульфоксидов (1037  $\text{см}^{-1}$ ). Последние достаточно близки по свойствам к слабоосновным соединениям азота [15] и могут экстрагироваться из сложных органических смесей применяемым реагентом [20]. Разделение концентрата НМ АО на силикагеле, модифицированном щелочью [21], позволяет получить фракцию оснований, не содержащих в структуре кислородные функции. По данным ГХ-МС-анализа этой фракции, в составе НМ АО смол усинской нефти присутствуют  $C_1$ – $C_7$ -хинолины ( $m/z$  143, 157, 171, 185, 199, 213, 227),  $C_1$ – $C_5$ -бензохинолины ( $m/z$  193, 207, 221, 235, 249),  $C_0$ – $C_4$ -дibenзохинолины ( $m/z$  229, 243, 257, 271, 285) и  $C_3$ – $C_4$ -азапирены ( $m/z$  245, 259). Основную массу идентифицированных соединений составляют бензо- и дibenзохинолины с максимумом распределения на гомологи  $C_3$  и  $C_{2-3}$  соответственно.

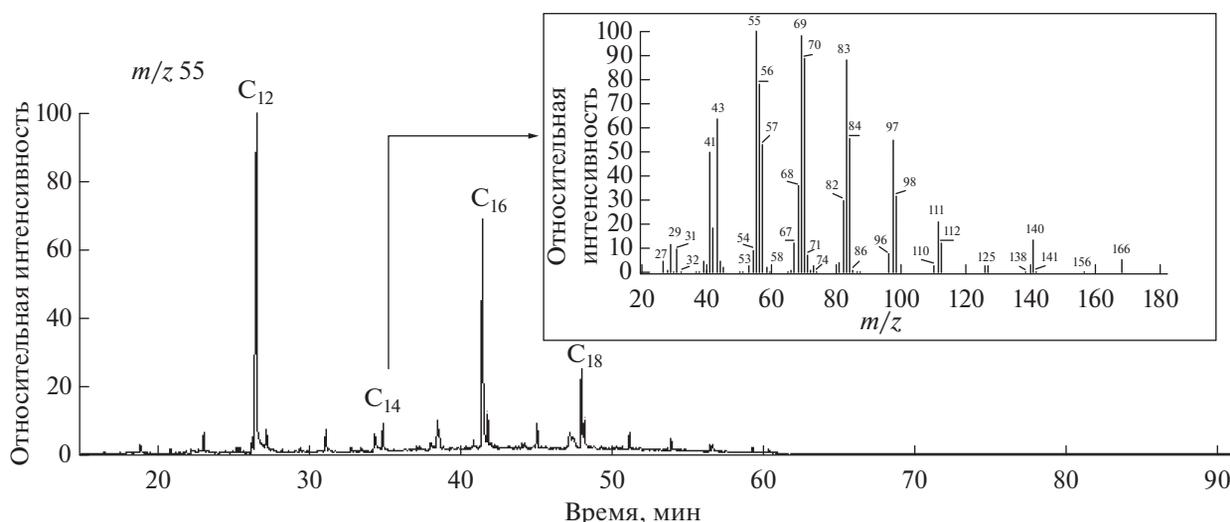


Рис. 1. Масс-фрагментограмма алифатических спиртов по иону  $m/z$  55 продуктов деструкции С–О связей в макромолекулах смол и масс-спектр спирта состава  $C_{14}$ . Здесь и далее цифры на рисунках соответствуют числу атомов углерода в молекуле соединения.

**Фрагменты смол усинской нефти, связанные в молекулах через эфирные и сульфидные мостики.** Результаты ГХ–МС-анализа растворимых продуктов хемоллиза свидетельствуют, что через эфирные мостики в молекулах смол усинской нефти связаны алканы, моноциклоалканы, моно-, би- и трициклические ароматические углеводороды (АУ), алифатические соединения кислорода и ароматические соединения серы.

Алифатические УВ ( $m/z$  71) представлены гомологическими рядами алканов нормального строения ( $C_{10}$ – $C_{30}$ ) с концентрационным максимумом на  $C_{12}$  и разветвленного строения, в составе которых идентифицированы метилзамещенные УВ ( $C_{11}$ – $C_{31}$ ) с различным положением замещающего радикала и изопреноиды, представленные 2,6,10-триметилалканами ( $C_{15}$ – $C_{18}$ ), пристаном и фитаном. Среди нафтенов присутствуют алкилциклопентаны ( $m/z$  68, 69) от  $C_{15}$  до  $C_{25}$  и алкилциклогексаны ( $m/z$  82, 83) от  $C_{12}$  до  $C_{24}$ . В составе моноаренов установлены *n*-алкилбензолы ( $m/z$  91, 92) от  $C_{12}$  до  $C_{26}$ , фитанилбензол ( $m/z$  92,  $C_{26}$ ), фенилалканы ( $m/z$  91)  $C_{16}$ ,  $C_{17}$ ,  $C_{18}$ ,  $C_{19}$  с различным положением фенильного заместителя в алкильной цепи [22], би- ( $m/z$  105), три- ( $m/z$  119) и тетраалкилзамещенные бензолы ( $m/z$  133), представленные, соответственно, алкил-толуолами  $C_{12}$ – $C_{25}$ , метилфитанилбензолом ( $m/z$  106,  $C_{27}$ ), алкилсилолами  $C_{12}$ – $C_{23}$ , диметилфитанилбензолом ( $m/z$  120) и алкилтриметилбензолами  $C_{13}$ – $C_{22}$ .

Полициклические АУ представлены незамещенными нафталином и фенантроном и их ( $C_1$ – $C_4$ )- и ( $C_1$ – $C_2$ )-алкилпроизводными соответствен-

но. В ряду нафталинов повышено содержание  $C_2$ -гомологов, в ряду фенантронов явных различий в содержании гомологов не наблюдается.

Среди гетероатомных соединений присутствуют ( $C_2$ – $C_5$ )-бензотиофены (БТ), незамещенный дибензотиофен, его алкилпроизводные от  $C_1$  до  $C_4$  и алифатические спирты нормального строения состава  $C_{12}$ ,  $C_{14}$ ,  $C_{16}$ ,  $C_{18}$  (рис. 1). Большую часть ароматических соединений составляют дибензотиофены (ДБТ). Доминируют  $C_1$ – $C_2$ -ДБТ. В составе алкилированных серосодержащих структур идентифицированы диметил-, триметил-, этил-, метилэтил-, диметилэтил-, диэтил-, этилпропил-, метилдиэтил-, метилбутил-БТ, метил-, диметил-, триметил-, этил- и этилметил-ДБТ.

В составе жидких продуктов десульфуризации идентифицированы нормальные ( $C_{14}$ – $C_{30}$  с максимумом на  $C_{16}$ ) и разветвленные алканы ( $C_{14}$ – $C_{25}$ ), 2,6,10-триметилалканы ( $C_{15}$ – $C_{18}$ ), пристан и фитан, алкилциклопентаны ( $C_{16}$ – $C_{23}$ ), алкилциклогексаны ( $C_{14}$ – $C_{22}$ ), фенилалканы ( $C_{16}$ – $C_{19}$ ), алкилтолуолы ( $C_{16}$ – $C_{20}$ ), алкилсилолы ( $C_{17}$ – $C_{19}$ ), алкилтриметилбензолы ( $C_{13}$ – $C_{21}$ ) и метиловые эфиры *n*-алкановых кислот состава  $C_{14}$ – $C_{18}$  (рис. 2). Не обнаружены алкилбензолы, фитанилбензолы, нафталины, фенантроны, бензо-, дибензотиофены и *n*-алифатические спирты.

Анализ результатов химической деструкции связей углерод–кислород и углерод–сера выявил сходства и различия в составе фрагментов, связанных через эфирные и сульфидные мостики в структуре смолистых веществ. Так среди насыщенных УВ, связанных в молекулах смол эфирными и сульфидными мостиками, домини-

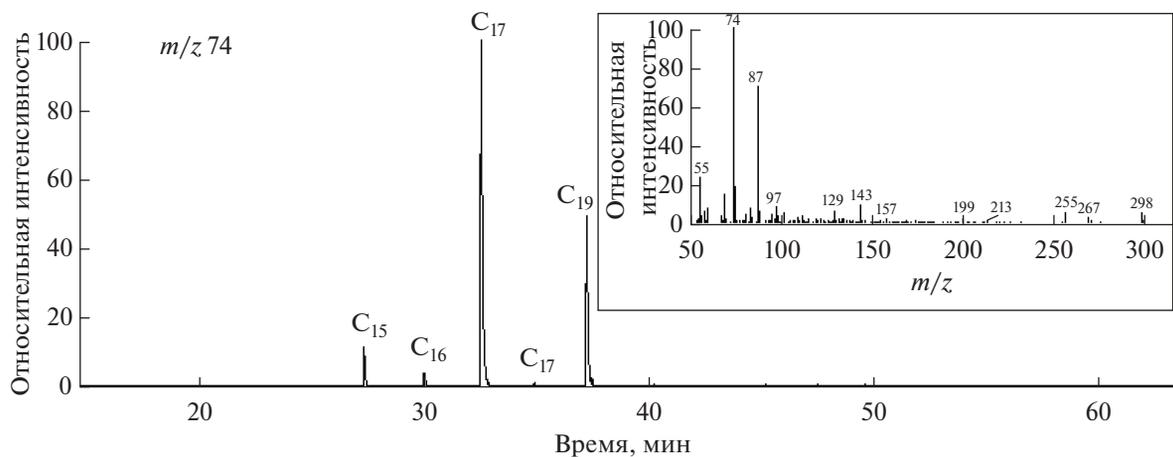


Рис. 2. Масс-фрагментограмма метиловых эфиров высших жирных кислот по иону  $m/z$  74 продуктов деструкции C–S-связей в макромолекулах смол и масс-спектр метилового эфира состава C<sub>19</sub>.

руют *n*-алканы (94.9 и 85.9 отн. % соответственно). При этом в составе “эфирсвязанных” насыщенных УВ в заметных количествах присутствуют четные гомологи *n*-алканов и изоалканов. Основные представители АУ в продуктах деструкции эфирных связей – фенилалканы (34.1% отн.) и алкилтолуолы (28.8% отн.), в продуктах деструкции сульфидных связей – фенилалканы (49.7% отн.) и алкилтриметилбензолы (34.3% отн.). Хотя *n*-алканы и фенилалканы являются основными представителями насыщенных и моноароматических УВ в исследуемых продуктах, доля *n*-алканов выше в продуктах разрушения эфирных связей (рис. 3а), а фенилалканов – в составе “серосвязанных” моноароматических УВ (рис. 3б).

Наличие перечисленных типов соединений в качестве структурных фрагментов в молекулах смолистых компонентов усинской нефти подтверждается их идентификацией в составе жидких продуктов низкотемпературного (160–450°C) термоллиза [23] и летучих продуктов флэш-пиролиза (650°C) смол этого месторождения [24].

По данным [25], распределение насыщенных УВ – биомаркеров (стераны, терпаны, *n*-алканы и изопренаны), присутствующих в структуре смолистых компонентов нефтей, может быть использовано при корреляции в системах нефть–нефть, материнское ОВ–нефть.

Следует отметить, что при достаточно высоком содержании в смолах усинской нефти общего и основного азота, в продуктах хемоллиза нами не были обнаружены азоторганические соединения нейтрального (производные карбазола) и основного характера (производные пиридина). Не установлены они и в продуктах термической деструкции смолистых компонентов этой нефти [24, 26]. Следовательно, можно предположить,

что перечисленные компоненты не являются периферийными фрагментами молекул смол, а находятся в их конденсированных полициклических блоках, что подтверждается результатами выделения из смол АО. Как было показано выше, большую их часть составляют высокомолекулярные компоненты, с которыми связано 47% общего и 80% основного азота исследуемых смолистых веществ.

Таким образом, результаты проведенных исследований свидетельствуют о сложном составе смолистых веществ тяжелой усинской нефти. Структурные блоки их средних молекул представлены, главным образом, пентациклическими фрагментами, содержащими би- или трициклическое ароматическое ядро, сопряженное с тремя нафтеновыми кольцами, и достаточно развитые алкильные заместители (до 11 углеродных атомов) линейного или слаборазветвленного строения. До 78% структурных блоков содержат 2 атома кислорода, азот присутствует в 24%, а сера – в 13% структурных блоков средних молекул смол усинской нефти.

Часть атомов серы и кислорода участвует в структуре молекул смол усинской нефти в виде соединительных мостиков – эфирных и сульфидных. Основные связанные через них фрагменты – нормальные и разветвленные алканы, алкилциклопентаны и алкилциклогексаны, моно-, би-, три- и тетраалкилзамещенные бензолы, нафталины, фенантрены, бензо- и дибензотиофены, алифатические спирты и кислоты. Для полициклических АУ, ароматических соединений серы и алифатических спиртов характерна только форма связывания через эфирную группу, для алифатических кислот – только через сульфидную группу.

Азотистые основания, находящиеся главным образом в конденсированных полициклических

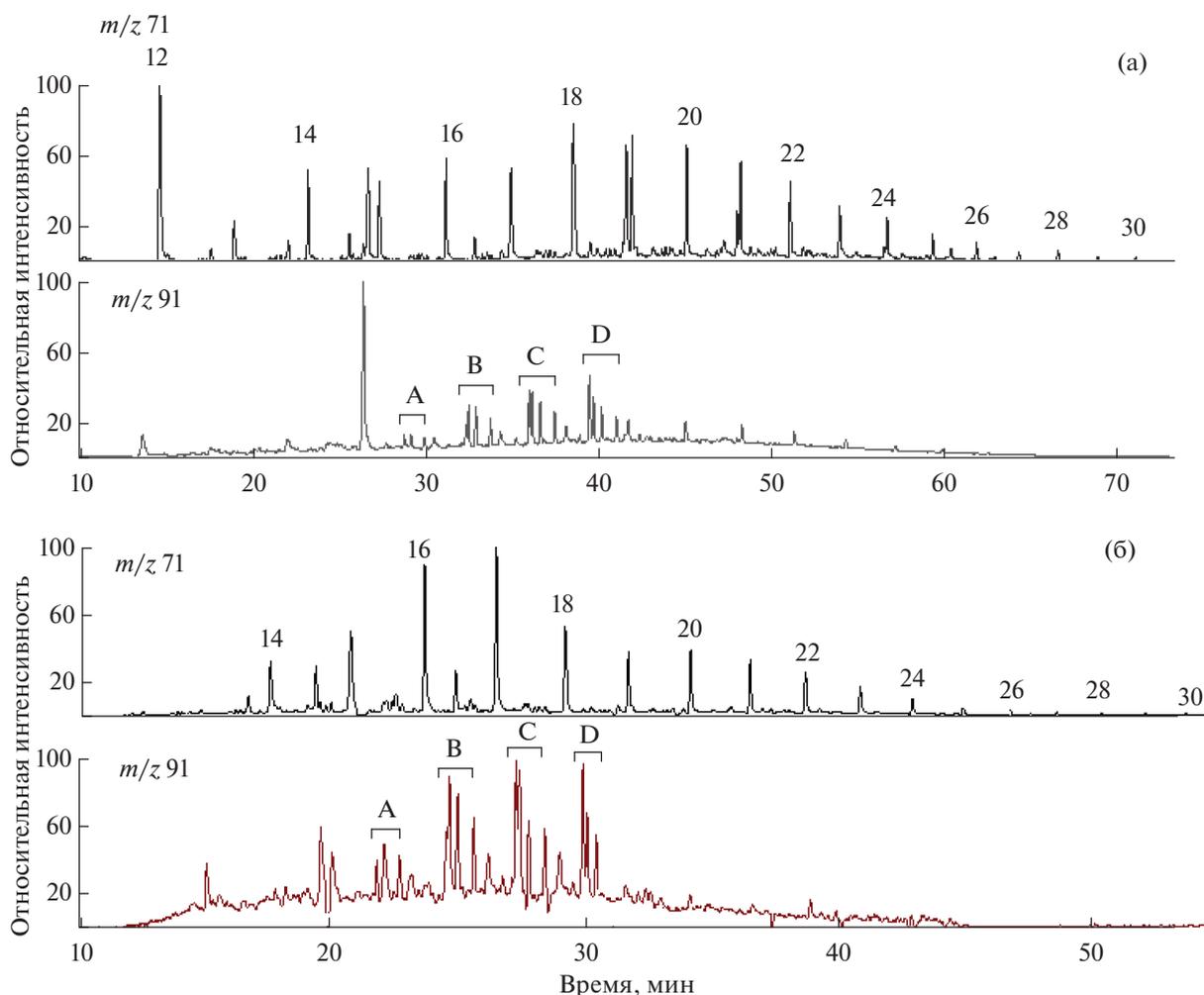


Рис. 3. Распределение *n*-алканов ( $m/z$  71) и фенилалканов ( $m/z$  91) в продуктах деструкции связей C–O (а) и C–S (б) в макромолекулах смол. А, В, С, D – фенилалканы  $C_{16}$ – $C_{19}$ .

блоках из одного нафтенового и трех ароматических циклов, содержат достаточно длинные слабо-разветвленные парафиновые цепи. В структурном блоке относительно низкомолекулярных АО содержится одно ароматическое и два нафтеновых цикла с меньшим числом парафиновых атомов С в алкильном замещении. Основные низкомолекулярные основания – алкилированные хинолины, бензохинолины и азапирены, незамещенный дибензохинолин и его алкилпроизводные.

Совокупность приведенных результатов имеет значение для углубления знаний о химической природе высокомолекулярных компонентов тяжелых нефтяных систем и прогнозирования состава дистиллятных фракций, получаемых в процессе их термической переработки.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сергун В.П., Чешкова Т.В., Коваленко Е.Ю., Мин Р.С., Сагаченко Т.А. // Технологии нефти и газа. 2013. Т. 89. № 6. С. 22.
2. Коваленко Е.Ю., Сергун В.П., Мин Р.С., Сагаченко Т.А. // Химия и технология топлив и масел. 2013. Т. 580. № 6. С. 40. [Chemistry and Technology of Fuels and Oils. 2014. V. 49. № 6. P. 522].
3. Чешкова Т.В., Коваленко Е.Ю., Сагаченко Т.А. // Химия в интересах устойчивого развития. 2013. Т. 21. № 3. С. 349.
4. Сергун В.П., Коваленко Е.Ю., Сагаченко Т.А., Мин Р.С. // Нефтехимия. 2014. Т. 54. № 2. С. 83. [Petrol. Chem. 2014. V. 54. № 2. P. 83].
5. Бейко О.А., Головки А.К., Горбунова Л.В., Камьянов В.Ф. и др. Химический состав нефтей Западной Сибири. Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1988. 288 с.
6. Гальперн Г.Д. // Успехи химии. 1976. Т. 45. № 8. С. 1395.

7. *Strausz O.P., Safarik I., Lown E. M., Morales-Izquierdo A.* // *Energy and Fuels*. 2008. V. 22. № 2. P. 1156.
8. *Porter D.J., Mayer P.M., Fingas M.* // *Energy and Fuels*. 2004. V. 18. № 4. P. 987.
9. *Shi Q., Hou D., Chung K.H., Xu Ch., Zhao S., Zhang Y.* // *Energy and Fuels*. 2010. V. 24. № 4. P. 2545.
10. *Камьянов В.Ф., Аксенов В.С., Титов В.И.* Гетероорганические компоненты нефтей. Новосибирск: Наука, 1983. 238 с.
11. Современные методы исследования нефтей (справочно-методическое пособие). Под ред. Богомолова А.И., Темянко М.Б., Хотынцевой Л.И. Л.: Недра, 1984. 431 с.
12. *Воронова О.С., Герасимова Н.Н., Цой Л.А., Сагаченко Т.А., Бейко О.А., Большаков Г.Ф.* // *Нефтехимия*. 1987. Т. 27. № 4. С. 447. [*Petrol. Chemistry: USSR*. 1987. V. 27. № 3. P. 151].
13. *Peng P., Morales-Izquierdo A., Hogg A., Strausz O.P.* // *Energy and Fuels*. 1997. V. 11. № 6. P. 1171.
14. *Strausz O.P., Mojelsky T.W., Faraji F., Lown E.M., Peng P.* // *Energy and Fuels*. 1999. V. 13. № 2. P. 207.
15. *Гальперн Г.Д., Безингер Н.Н.* Методы анализа органических соединений нефти, их смесей и производных. М.: Изд-во АН СССР, 1960. С. 141–169.
16. *Камьянов В.Ф., Большаков Г.Ф.* // *Нефтехимия*. 1984. Т. 24. № 4. С. 443. [*Petrol. Chemistry*. 1984. V. 24. № 4. P. 443].
17. *Камьянов В.Ф., Большаков Г.Ф.* // *Нефтехимия*. 1984. Т. 24. № 4. С. 450. [*Petrol. Chemistry*. 1984. V. 24. № 4. P. 450].
18. *Камьянов В.Ф., Большаков Г.Ф.* // *Нефтехимия*. 1984. Т. 24. № 4. С. 460. [*Petrol. Chemistry*. 1984. V. 24. № 4. P. 460].
19. *Jewell D.M.* // *Petroleum in the marine environment. Adv. in Chem. N.Y.* 1980. Ser. 185. P. 219.
20. *Каширцев В.А., Коваленко Е.Ю., Мин Р.С., Сагаченко Т.А.* // *Химия твердого топлива*. 2009. № 4. С. 3. [*Solid Fuel Chemistry*. 2009. V. 43. № 4. P. 197].
21. *Коваленко Е.Ю., Герасимова Н.Н., Сагаченко Т.А., Голушкова Е.Б.* // *Химия и технология топлив и масел*. 2001. № 4. С. 33. [*Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. 2001. V. 37. № 4. P. 265].
22. *Антипенко В.Р., Голубина О.А., Гончаров И.В., Носова С.В., Остроухов С.Б.* // *Нефтехимия*. 2007. Т. 47. № 3. С. 172. [*Petrol. Chemistry*. 2007. V. 47. № 3. P. 154].
23. *Гринько А.А., Мин Р.С., Сагаченко Т.А., Головки А.К.* // *Нефтехимия*. 2012. Т. 52. № 4. С. 249. [*Petrol. Chemistry*. 2012. V. 52. № 4. P. 221].
24. *Антипенко В.Р., Гринько А.А., Меленевский В.Н.* // *Нефтехимия*. 2014. Т. 54. № 3. С. 176. [*Petrol. Chemistry*. 2014. V. 54. № 3. P. 178].
25. *Гордадзе Г.Н., Русинова Г.В.* // *Нефтехимия*. 2003. Т. 43. № 5. С. 342. [*Petrol. Chemistry*. 2003. V. 43. № 5. P. 306].
26. *Гринько А.А., Мин Р.С., Сагаченко Т.А., Головки А.К.* // *Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт*. 2012. № 4. С. 24.