

**СОСТАВ СОЕДИНЕНИЙ, СВЯЗАННЫХ ЧЕРЕЗ СУЛЬФИДНЫЕ МОСТИКИ В МОЛЕКУЛАХ
СМОЛ МАЗУТА В ПРОЦЕССЕ ТЕРМООБРАБОТКИ**

А. Д Арышева

Научный руководитель: к.х.н м.н.с., Т.В Чешкова ,

к.х.н ст.н.с., М.А Копытов

Национальный исследовательский Томский

политехнический университет,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: arysheva.a.d@gmail.com

**THE COMPOSITION OF THE CONNECTIONS CONNECTED THROUGH SULFIDE BRIDGES IN
THE RESIN MOLECULES OF THE OIL IN THE HEAT TREATMENT PROCESS**

Arusheva Anastasiya Dmitrievna

Scientific Supervisor: Dr. M.A Kopytov, T.V Cheshkova

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenina str., 30, 634050

E-mail: arysheva.a.d@gmail.com

Abstract. *Conversions of the resins of the black oil fuel of the Usinsk oil (Komi Republic) during thermal cracking at temperature of 450 ° C were investigated. Fragments of resins macromolecules fixed via C-S bonds in the initial samples and samples obtained after thermolysis were determined using IR spectrometry. It was found that these fragments contain aromatic and aliphatic structures, as well as heteroatomic compounds (amides, sulfoxides, phenols, carboxylic acids, alcohols, aldehydes and ketones).*

Введение. Вследствие истощения разведанных запасов легких нефтей остро возникает необходимость добычи и переработки, тяжелых нефтей и мазута. Одной из причин трудности переработки тяжелого нефтяного сырья является высокое содержание (суммарно до 45 мас. %) смол и асфальтенов, в молекулах которых концентрируется большая часть металлов и гетероатомов, присутствующих в исходном сырье. Эти соединения имеют высокую молекулярную массу, склонны к «уплотнению» и образованию кокса при переработке, дезактивируют катализаторы, что усложняет переработку тяжелого сырья. Наиболее перспективными методами исследования смолисто-асфальтеновых веществ (САВ) считаются методы химической деструкции макромолекул смол и асфальтенов. С помощью метода селективной химической деструкции можно установить детали «блоков», участвующих в построении макромолекул САВ, в частности, получить информацию о наличии и составе структурных фрагментов, присоединенных к остову макромолекул сульфидными связями. По мнению авторов [3] наличие последних в структуре САВ в определенной степени положительно влияет на переработку тяжелых нефтей. Из-за низкой энергии диссоциации связи C-S в сульфидах молекулы смол и асфальтенов при термических методах воздействия легко разрушаются по связующим мостикам и практически теряют способность к агрегированию, приводящему к образованию кокса.

Целью работы являлось исследование фрагментов, связанных через сульфидные мостики в смолах, выделенных из мазута тяжелой нефти Усинского месторождения до и после термолиза.

Экспериментальная часть. Эксперименты по термолизу мазута проводили в автоклаве фирмы Autoclave Engineers (США) объемом 100 см³ с перемешиванием (2000 об/мин), выдерживающим

давление до 20 МПа при температурах 450°C в течение 2 ч. Масса загружаемого мазута составляла 50 г, аналогично литературным данным [1]. Выделение смол и асфальтенов из исходного и термолизованного мазута проводилось по стандартной методике [2]. Разрушение сульфидных связей проводили методом химической деструкции [3]. Полученные результаты ряда исследований определены на основе измерительного метода - ИК-Фурье спектроскопии.

Результаты и обсуждения. По данным ИК-спектроскопии в составе фрагментов разрыва сульфидных мостиков исходных смол мазута и смол после термолиза, присутствуют как алифатические структуры, так и ароматические. На присутствие алифатических структур смол указывают полосы валентного (2982, 2859, 2729 см^{-1}) и деформационного (1462, 1377 см^{-1}) колебания С-Н в CH_2 - CH_3 – группах. Также в смеси находятся ароматические соединения, о чем свидетельствуют полосы поглощения, характеризующие деформационное колебание С=C в бензольном кольце (1605 см^{-1}) и полосы «ароматического триплета» (881, 815, 745 см^{-1}). Среди гетероорганических соединений присутствует амиды (1667 см^{-1}), кислоты (1725 см^{-1}), связанные фенолы (1290, 1262, 1120 см^{-1}), простые эфиры (колебания связи С-О-С при 1071, 1074 см^{-1}), сульфооксиды (1037 см^{-1} характерные для валентного колебания S=O – группы).

После проведения термолиза во фрагментах связанных через сульфидные связи наблюдается, значительное изменение «картины» ИК-спектра. Появляется полоса поглощения в области 3685 см^{-1} , которая может относиться к свободной ОН группе спиртов, фенолов и кислот. На наличие данных соединений так же указывают полосы поглощения в области деформационных колебаний С=О (1725 см^{-1}) принадлежащих к алифатическим кислотам и связи -С-О (1215 см^{-1}) в свободных фенолах. В результате получили различный состав кислородных соединений.

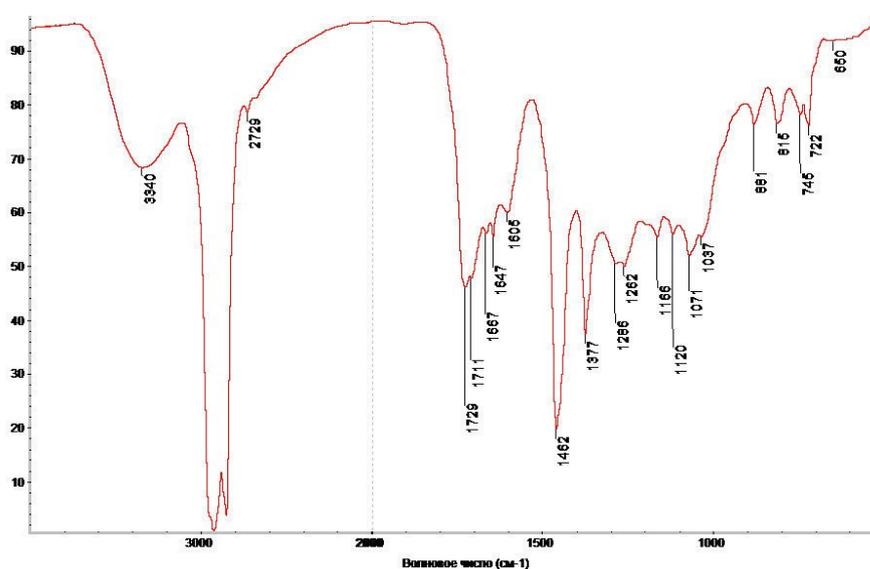


Рис.1 Разрыв С-S связи в смолах мазута УН

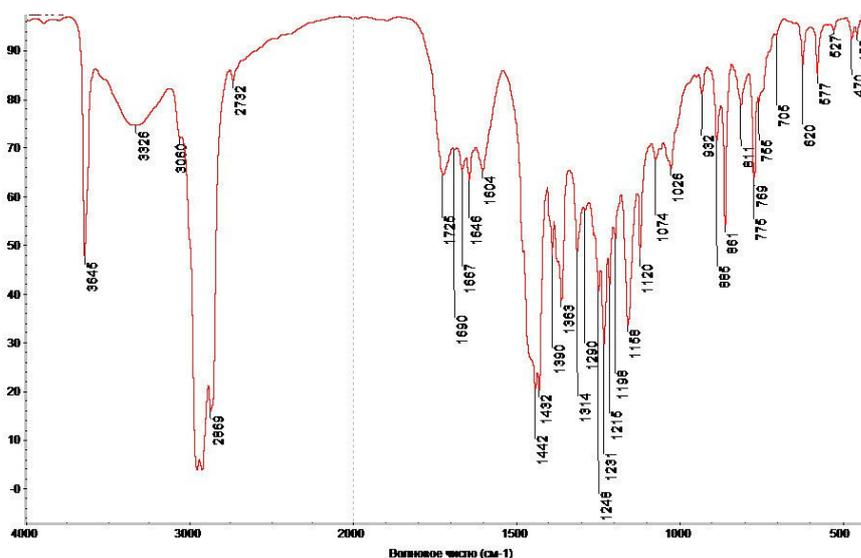


Рис.2 Разрыв C-S связи в термолизованных смолах мазута УН

Заключение. Таким образом, на основании проведенных исследований установлено, что в структуру смол мазута Усинского месторождения до и после термолиза входят фрагменты, связанные сульфидными мостиками. В составе таких фрагментов присутствуют алифатические и ароматические гетероатомные соединения.

Полученные данные расширяют представления о строении высокомолекулярных компонентов мазута и имеют значение для решения вопросов, связанных с прогнозом состава дистиллятных фракций, получаемых на его основе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Копытов М.А., Головкин А.К. // Известия Томского политехнического университета. 2009. Т. 315. № 3. С. 83.
2. А.И. Богомолова, М.Б. Темянко, и др. Современные методы исследования нефтей—Л: Недра, 1984. – 431с.
3. Коваленко Е.Ю., Сагаченко Т.А. Кислород- и азотсодержащие структурные фрагменты макромолекул смол и асфальтенов тяжелой нефти месторождения Усинское. // Химия в интересах устойчивого развития. – 2013. – Т.21. - №3. – С. 349 – 356.
4. Копытов М.А., Головкин А.К. Термический крекинг мазута в присутствии магнитных фракций микросфер энергетических зол. Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2009. Т. 315. № 3. С. 83-86.
5. Головкин А.К., Аншиц А.Г., Копытов М.А., Дмитриев Д.Е., Созонова Т.Г., Кирик Н.П. Способ переработки мазута и тяжелых нефтей в дистиллятные фракции.. RUS 2426765 14.08.2009