

УДК 665.613:665.6.033.28

СОСТАВ СМОЛИСТО-АСФАЛЬТЕНОВЫХ И МАСЛЯНЫХ КОМПОНЕНТОВ ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЕЙ

Герасимова Наталья Николаевна¹,
dm@ipc.tsc.ru

Чешкова Татьяна Викторовна¹,
chtv12@mail.ru

Коваленко Елена Юрьевна¹,
kovalenko@ipc.tsc.ru

Сагаченко Татьяна Анатольевна¹,
dissovet@ipc.tsc.ru

Мин Раиса Сергеевна¹,
lgosn@ipc.tsc.ru

Огородников Владимир Данилович¹,
ovod@ipc.tsc.ru

¹ Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук,
Россия, 634055, г. Томск, пр. Академический, 4.

Актуальность работы обусловлена необходимостью расширения объема данных о смолисто-асфальтеновых веществах и масляных компонентах тяжелых нефтей, доля которых в составе добываемого и перерабатываемого углеводородного сырья неуклонно растет. Высокое содержание асфальтенов, смол и гетероатомных соединений осложняет переработку таких нефтей по существующим базовым технологиям. Для разработки инновационных технических решений рационального использования тяжелых нефтей большое значение имеет информация о составе и строении их компонентов. Это связано, в первую очередь, с тем, что смолы и асфальтены считаются важным резервом углубленной переработки нефтяного сырья, а масла – основой для производства товарных нефтепродуктов.

Цель: изучение структурно-группового состава макромолекул асфальтенов и смол и молекулярного состава масел тяжелых нефтей, отобранных в различных нефтегазоносных провинциях и различающихся возрастом вмещающих отложений и содержанием смолисто-асфальтеновых и масляных компонентов.

Методы: жидкостно-адсорбционная хроматография, элементный анализ, криоскопия в бензоле, ¹H ЯМР спектроскопия, структурно-групповой анализ, хроматомасс-спектрометрия.

Результаты. Приведена сравнительная характеристика состава и структуры макромолекул смолисто-асфальтеновых веществ и молекулярного состава масел тяжелых нефтей Ашальчинского (I), Усинского (II) и Нурлатского (III) месторождений, различающихся возрастом вмещающих отложений (пермь, пермо-карбон и девон, соответственно), содержанием этих компонентов и гетероатомов. Установлено, что содержание асфальтенов и смол в ряду тяжелых нефтей I–II–III возрастает. При этом снижается их средняя молекулярная масса и становятся меньше общие размеры их усредненных молекул. Это обусловлено снижением количества структурных блоков, которые становятся более компактными за счет уменьшения общего количества колец в нафтеноароматической системе, главным образом нафтеновых. При этом число атомов углерода в парафиновых фрагментах структурных блоков усредненных молекул возрастает. Наблюдаемые изменения структурных параметров молекул наиболее ярко проявляются для смолисто-асфальтеновых компонентов нефти из девонских отложений. Показано, что масла тяжелых нефтей характеризуются сходным набором насыщенных углеводородов, но различаются по составу идентифицированных ароматических углеводородов и гетероорганических соединений. Особенностью масел нефти III является более широкий набор моно- и бициклических аренов и кислородсодержащих структур.

Ключевые слова:

Нефть, асфальтены, смолы, масла, структурно-групповой состав, молекулярный состав.

Введение

Интенсивная разработка месторождений легких и средних нефтей привела к резкому снижению их запасов. В связи с этим проблема дефицита нефтяного сырья решается сегодня за счет освоения нетрадиционных источников углеводородов, в частности тяжелых и сверхтяжелых нефтей, на долю которых приходится до 70 % от общих запасов жидких углеводородов [1, 2]. От кондиционных нефтей эти нефти отличаются повышенной плотностью и вязкостью и, как правило, высоким содержанием смолисто-асфальтеновых веществ

(СAB) и гетероатомных соединений. Такая особенность состава значительно осложняет переработку тяжелых нефтей по существующим базовым технологиям, создаваемым главным образом на основе традиционного углеводородного сырья. В сложившейся ситуации актуальными становятся исследования, направленные на получение и обобщение информации о химической природе и свойствах тяжелых нефтей, имеющей значение для разработки инновационных технических решений их рационального использования. В рамках таких исследований особый

интерес представляют работы по изучению состава и структуры молекул САВ и состава масляных компонентов тяжелых нефтей. Это связано, в первую очередь, с тем, что смолы и асфальтены считаются важным резервом углубленной переработки нефтяного сырья, а масла – основой для производства товарных нефтепродуктов. Направленность превращений смолисто-асфальтовых и масляных компонентов в термических и термокаталитических процессах, определяющих глубину переработки тяжелого углеводородного сырья и качество получаемых нефтепродуктов, во многом зависит от их состава и строения [3–8].

В данной работе обсуждаются особенности структуры макромолекул асфальтенов и смол и молекулярного состава масел тяжелых нефтей, отобранных из различных нефтегазоносных провинций и различающихся возрастом вмещающих отложений и содержанием САВ и масляных компонентов.

Для характеристики асфальтенов и смол использовали метод структурно-группового анализа (СГА) [9], который в последнее время широко применяется в исследовательской практике для оценки структуры САВ горючих сланцев, нефтей, остаточных нефтяных фракций и продуктов превращений нефтяных дисперсных систем в термических и термокаталитических процессах [8, 10–15]. Основу метода составляют результаты интегрирования спектров ПМР тяжелых нефтяных компонентов в сочетании с измеренными значениями средних молекулярных масс анализируемых соединений и данными определения их элементного состава. С помощью СГА можно оценить общие размеры и степень ароматичности молекул смол и асфальтенов, определить число ароматических и нафтеновых колец в их нафтеноароматической системе и среднее число атомов углерода в боковых алкильных заместителях.

Анализ масляных компонентов осуществляли методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектором (ГХ-МС).

Экспериментальная часть

Исследовали асфальтены, смолы и масла тяжелых нефтей месторождений Ашальчинское (I, $\rho=978 \text{ кг/м}^3$), Усинское (II, $\rho=972 \text{ кг/м}^3$) и Нурлатское (III, $\rho=964 \text{ кг/м}^3$). Нефти отобраны из палеозойского комплекса пермских и девонских отложений Волго-Уральской (I и III) и пермо-карбоновой залежи Тимано-Печорской (II) нефтегазоносных провинций и различаются по содержанию компонентов и гетероатомов. Так в ряду нефтей I–II–III возрастает содержание асфальтенов (6,40–7,60–11,09 % мас.) и смол (18,39–19,10–25,04 % мас.) (табл. 1). Максимальными концентрациями серы ($S=4,70$ % мас.) и азота ($N=0,73$ % мас.) характеризуется нефть III. В нефти I содержание этих гетероатомов ниже ($S=3,89$ и $N=0,67$ % мас.). В нефти II наблюдается наименьшее количество серы и азота (1,98 и 0,64 % мас., соответственно), но наибольшее количество кислорода ($O=3,24$ против 1,51 и 0,33 % мас., соответственно, в нефтях I и III).

Асфальтены (А) выделяли из нефтей путем осаждения 40-кратным (по объему) избытком н-гексана. Смесь выдерживали в течение 12 часов. Выпавший осадок отделяли фильтрованием, помещали в бумажный картридж и экстрагировали н-гексаном в аппарате Сокслета в течение 16–18 часов для удаления соосажденных смол и углеводородов. Очищенные А вымывали из картриджа толуолом, растворитель отгоняли. Для получения смол (См) и масел (М) деасфальтенизованную нефть разделяли методом колонной жидкостно-адсорбционной хроматографии на активированном силикагеле марки АСК при отношении адсорбента к разделяемому образцу 100 к 1 по массе. Сначала элюировали М смесью н-гексана с бензолом в объемном отношении 7:3, а затем См – смесью этанола с бензолом в объемном отношении 1:1.

Элементный состав образцов определяли на автоматическом анализаторе С, Н, S, N «Vario EL Cube». Абсолютная погрешность прибора не превышала $\pm 0,1$ % для каждого определяемого элемента. Содержание кислорода оценивали по разности между 100 % и суммой элементов С, Н, N, S.

Молекулярные массы (ММ) измеряли методом криоскопии в бензоле.

Спектры ^1H ЯМР снимали на спектрометре ЯМР-Фурье «AVANCE AV 400» фирмы «Bruker», используя в качестве растворителя CDCl_3 , а в качестве стандарта – тетраметилсилан. Исходя из площадей сигналов в соответствующих областях полученных спектров, определяли основные параметры распределения водородных атомов в различных структурных фрагментах молекул САВ [16, 17].

Расчет структурно-групповых параметров усредненных молекул исследуемых образцов А и См осуществлен по программе, зарегистрированной в Роспатенте (Федеральная служба России по интеллектуальной собственности) [18]. В ходе проведенных расчетов определены: число атомов углерода в ароматических (C_a), нафтеновых (C_n) и парафиновых (C_p) структурах усредненной молекулы; число структурных блоков в усредненной молекуле (m_a), которые представляют собой нафтеноароматические образования, обрамленные алкильными заместителями; общее число (K_o^*), число ароматических (K_a^*) и нафтеновых (K_n^*) циклов в структурном блоке; общее число (C^*) и число атомов углерода в парафиновых фрагментах (C_p^*) структурного блока; количество атомов углерода, находящихся в α -положении к ароматическим ядрам (C_a^*) и количество атомов углерода в не связанных с ароматическими ядрами терминальных метильных группах (C_γ^*).

ГХ-МС анализ выполнен на приборе DFS (*Thermo Scientific*). Условия получения спектров приведены в работе [19]. Реконструкцию молекулярно-массового разделения (масс-хроматограмм) различных типов соединений проводили с использованием характеристических ионов на основе хроматограмм по полному ионному току с помощью программы *Xcalibur*. Для идентификации индивидуальных соединений использовали литературные данные и компьютерную библиотеку масс-спектров Национального института стандартов и технологий (*NIST*).

Результаты и их обсуждение

Асфальтены

Как следует из данных табл. 1, содержание А в ряду тяжелых нефтей I–II–III возрастает. При этом снижается ММ усредненных молекул А и становятся меньше их общие размеры (С). Наблюдаемые изменения обусловлены уменьшением числа атомов углерода в ароматических (С_а) и нафтеновых (С_н) структурных фрагментах усредненных молекул и, как следствие, снижением их общей цикличности за счет снижения как ароматических (К_а), так и нафтеновых колец (К_н) (табл. 1). По числу атомов С в парафиновых фрагментах выделяется усредненная молекула А нефти III. Количество углеродных атомов в ее алкильных заместителях почти в три раза больше, чем количество таких атомов в структуре усредненных молекул А нефтей I и II.

По расчетным данным исследуемые асфальтеновые компоненты всех нефтей состоят преимущественно из трехблочных молекул ($m_a=3,35, 2,93$ и $2,61$ для нефти I, II и III, соответственно) (табл. 1). При этом в составе А нефти I присутствует 35 % молекул, имеющих четырехблочное строение, а в составе А нефти III – 39 % молекул, имеющих двухблочное строение. Структурные блоки усредненных молекул всех образцов А близки по общим размерам (С*), но различаются по кольцевому составу нафтеноароматической системы и числу атомов углерода в алкильных заместителях. При практически равном количестве ароматических циклов (К_а*=3,37, 3,24 и 3,07) количество нафтеновых циклов в полициклических образованиях структурных блоков А в ряду нефтей I–II–III снижается (К_н*=6,02, 5,45 и 3,47), а число углеродных атомов в парафиновых фрагментах увеличивается (С_п*=1,59, 1,69 и 5,32).

С ароматическим ядром в структурных блоках усредненных молекул А всех нефтей соединено более четырех алифатических атомов углерода (С_а*=5,57, 5,02 и 4,84), что предполагает его внутреннее расположение в нафтеноароматической системе [20].

Что касается распределения парафиновых атомов углерода, то в алкильных фрагментах структурных блоков А нефтей I и II они содержатся практически в равных количествах (С_п*=1,59 и 1,69 для А нефти I и II, соответственно) и входят в состав только метильных заместителей (С_γ*=С_п*). Содержание атомов углерода в парафиновых фрагментах структурного блока А нефти III в три раза превышает их содержание в алкильных заместителях структурных блоков А нефтей I и II. При этом на долю метильных групп в их составе приходится лишь треть парафиновых атомов С (С_γ*/С_п*·100=34 %).

Из сопоставления вышеприведенных данных следует, что структурные блоки усредненных молекул А нефтей I и II близки по общей цикличности (К_о*=9,39 и 8,69) и их нафтеноароматическая система более развита по сравнению с нафтеноароматической системой структурного блока усредненной молекулы А нефти III (К_о*=6,54). В то же время структурный блок усредненной молекулы А нефти III имеет более раз-

витое алкильное обрамление (С_п*=5,32 против 1,59 и 1,69).

Таблица 1. Физико-химические характеристики и средние структурные параметры смолисто-асфальтеновых компонентов тяжелых нефтей

Table 1. Physicochemical characteristics and average structural parameters of resin-asphaltene components of heavy oils

Показатели Indicators	Нефть I Oil I		Нефть II Oil II		Нефть III Oil III	
	A/A	См/R	A/A	См/R	A/A	См/R
Массовая доля Mass fraction, %	6,40	18,39	7,60	19,10	11,09	25,04
ММ, а.е.м./MW, a.m.u.	1655	866	1405	877	1226	680
Элементный состав, % мас. /Elemental composition, wt. %						
C	80,51	79,89	80,03	81,14	79,56	77,76
H	6,98	9,20	6,99	9,35	7,81	9,80
N	1,52	1,14	1,41	1,08	1,65	0,90
S	5,41	5,46	3,77	2,51	7,38	6,05
O	5,58	4,31	7,80	5,37	3,60	5,49
Число атомов в усредненной молекуле Number of atoms in a mean molecule						
C	111,04	57,81	93,70	59,30	81,28	44,06
H	114,6	77,75	97,43	82,22	98,88	66,11
N	1,80	0,71	1,42	0,68	1,44	0,44
S	2,80	1,48	1,66	0,81	2,84	1,29
O	5,77	2,30	6,85	2,94	2,50	2,33
Число атомов С различного типа в усредненной молекуле Number of C atoms of various types in a mean molecule						
С _а	43,56	18,13	37,15	17,27	30,65	11,84
С _н	62,14	23,34	51,60	22,66	36,75	9,73
С _п	5,34	16,34	4,96	19,37	13,88	22,50
С _α	18,66	8,82	14,72	8,15	12,63	6,19
С _γ	5,34	4,49	4,96	4,62	4,77	4,02
Число колец в усредненной молекуле Number of rings in a mean molecule						
К _о	31,48	10,27	25,48	9,75	17,04	5,42
К _а	11,29	4,52	9,51	4,21	8,00	2,95
К _н	20,19	5,76	15,97	5,54	9,04	2,47
Число структурных блоков в усредненной молекуле Number of structural blocks in a mean molecule						
m _a	3,35	1,86	2,93	1,79	2,61	1,49
Параметры среднего структурного блока Parameters of medium structural block						
К _о *	9,39	5,53	8,69	5,46	6,54	3,64
К _а *	3,37	2,43	3,24	2,36	3,07	1,98
К _н *	6,02	3,10	5,45	3,10	3,47	1,66
С*	33,13	31,10	31,96	33,19	31,17	29,57
С _п *	1,59	8,79	1,69	10,84	5,32	15,10
С _а *	5,57	4,75	5,02	4,56	4,84	4,16
С _γ *	1,59	2,42	1,69	2,59	1,83	2,70
N*	0,54	0,38	0,48	0,38	0,55	0,30
S*	0,84	0,80	0,57	0,45	1,09	0,87
O*	1,72	1,24	2,34	1,64	0,96	1,56

Следует отметить, что структурные блоки усредненных молекул исследуемых А близки по содержанию азота, но различаются по содержанию серы и кислорода. На долю азотсодержащих структурных блоков приходится 48–55 % от общего числа блоков в усредненных молекулах А. Серой богаче структурные блоки А нефти III, а кислородом – структурные блоки А нефти II. При этом каждый структурный блок усредненной молекулы А нефти III содержит один атом серы, а 34 % структурных блоков усредненной молекулы А нефти II могут содержать по три атома кислорода.

Смоли

Наблюдаемые для См тяжелых нефтей I, II и III изменения содержания, средних значений ММ и общих размеров усредненных молекул аналогичны изменению этих характеристик для асфальтеновых компонентов (табл. 1). При близких значениях этих параметров для См нефтей I и II, для См нефти III характерно самое высокое их содержание, наименьшее значение средней ММ и наименьшие размеры усредненной молекулы (С).

Как следует из табл. 1, углеродный скелет смолистых компонентов нефтей I и II имеет достаточно развитую циклическую структуру усредненных молекул ($K_o=10,27$ и $9,75$), состоящую из четырех-пяти ароматических ($K_a=4,52$ и $4,21$) и пяти-шести нафтеновых колец ($K_n=5,76$ и $5,54$). В алкильном обрамлении таких усредненных молекул находится $16,34$ и $19,37$ углеродных атомов (C_n) соответственно. Состоят См нефтей I и II преимущественно из двублочных молекул ($m_a=1,86$ и $1,76$). Согласно расчетным данным, в каждом их структурном блоке сконденсировано по два ароматических ($K_a^*=2,43$ и $2,36$) и три нафтеновых ($K_n^*=3,10$ и $3,10$) кольца. Значения C_a^* , превышающие 4 ($C_a^*=4,75$ и $4,56$), могут свидетельствовать о том, что полиареновое ядро располагается внутри гибридной нафтеноароматической системы структурных блоков См нефтей I и II. В алкильных заместителях этих структурных блоков содержится до десяти атомов углерода ($C_n^*=8,79$ и $10,84$). При этом значения $C_7^*=2,42$ и $2,59$ составляют незначительную долю (28 и 24 %) от C_n , что указывает на линейный или слаборазветвленный характер преобладающей части алкильных цепей, находящихся в структурных блоках См нефтей I и II.

Усредненная молекула См нефти III менее циклична. Она состоит только из пяти-шести колец ($K_o=5,42$), среди которых преимущественно три бензольные ($K_a=2,95$) и два, реже три, насыщенные ($K_n=2,47$). Такая нафтеноароматическая система имеет в своем окружении $22,50$ алкильных углеродных атомов (C_n). Особенностью усредненной молекулы См нефти III является меньшее количество структурных блоков ($m_a=1,49$) и их меньшие размеры. Структурный блок См нефти III представлен тетрациклическим нафтеноароматическим образованием ($K_o^*=3,64$), в котором сочетаются преимущественно два ароматических ($K_a^*=1,98$) и один или два ($K_n^*=1,66$) нафтеновых цикла. Значение C_a^* , близкое к 4 ($4,16$), свидетельствует о том, что в случае наличия двух насыщенных колец ароматическое ядро размещается в центре нафтеноароматической системы [20]. На каждый структурный блок См нефти III приходится в среднем пятнадцать парафиновых атомов углерода ($C_n^*=15,10$). Большая их часть входит в состав длинных алкильных заместителей, имеющих линейное или слаборазветвленное строение ($C_7^*=2,70$).

Распределение гетероатомов по структурным блокам усредненных молекул исследуемых См аналогично их распределению по структурным блокам усредненных молекул А. Так, по распределению азота структурные блоки См различаются незначительно.

Доля азотсодержащих структурных блоков в них составляет 30–38 %. Серусодержащими структурными блоками богаче усредненная молекула См нефти III, а кислородсодержащими – структурные блоки усредненной молекулы См нефти II. Атом серы содержат 87 % структурных блоков См нефти III, а 64 % структурных блоков См нефти II содержат по два атома кислорода. Структурные блоки См нефти I близки к структурным блокам См нефти III по содержанию серы, а структурные блоки См нефти III близки к структурным блокам См нефти II по содержанию кислорода.

Масла

По данным ГХ-МС анализа, в составе М тяжелых нефтей I, II и III присутствуют алканы, нафтены, ароматические углеводороды (АУ) и гетероорганические соединения (ГОС).

Насыщенные УВ изученных образцов представлены н-алканами (m/z 71), н-алкилциклопентанами (m/z 68), н-алкилциклогексанами (m/z 82), три-, тетра- и пентациклическими терпанами (C_{23} – C_{29} хейлантами, C_{24} тетрациклическим терпаном, C_{27} – C_{35} гопанами, m/z 191) и C_{27} – C_{29} стеранами (m/z 217). Для н-алканов и моноциклических нафтенов масляных компонентов нефти III наблюдается тенденция к увеличению в их составе доли высокомолекулярных гомологов. В качестве примера на рисунке приведено молекулярно-массовое распределение н-алканов в изученных маслах.

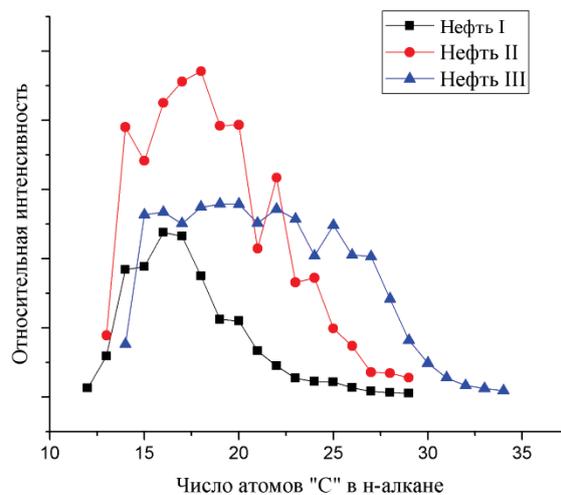


Рисунок. Молекулярно-массовое распределение n-алканов в маслах тяжелых нефтей месторождений: Ашальчинское (I), Усинское (II) и Нурлатское (III)

Figure. Molecular weight distribution of n-alkanes in oil components of heavy oils sampled in the Ashalchinskoe (I), Usinskoe (II), and Nurlatskoe (III) oilfields

По набору идентифицированных АУ и ГОС масляные компоненты нефтей I–III существенно различаются (табл. 2, 3) Так, при наличии во всех образцах алкилтриметилбензолов, дифенилов, нафталинов, фенантронов и флуоренов, АУ масел нефти III характеризуются более широким набором моно- и бициклических аренов (н-алкил- и н-алкилметилбензолов, триметил- и тетраметил(фенилалкил)бензолов), а АУ

масел нефти II присутствием в их составе фенолза- и тетра- и пентациклических соединений (хризенов, мещенных структур (фенилнафталинов и терфенилов) бензо[с]флуоренов, периленов) (табл. 2).

Таблица 2. Состав ароматических углеводородов в маслах тяжелых нефтей

Table 2. Composition of aromatic hydrocarbons in oil components of heavy oils

Общая формула, m/z General formula, m/z	Соединения Compounds	Нефть I Oil I	Нефть II Oil II	Нефть III Oil III
Моноциклические ароматические углеводороды/Monocyclic aromatic hydrocarbons				
C_nH_{2n-6} , 92	н-алкилбензолы/n-alkylbenzenes	н.о./n.i.*	н.о./n.i.	$C_{14}-C_{28}$
C_nH_{2n-6} , 105	н-алкилметилбензолы/n-alkylmethylbenzenes	н.о./n.i.	н.о./n.i.	$C_{14}-C_{30}$
C_nH_{2n-6} , 119	н-алкилдиметилбензолы/n-alkyldimethylbenzenes	$C_{17}-C_{21}$	н.о./n.i.	$C_{14}-C_{28}$
C_nH_{2n-6} , 133	н-алкилтриметилбензолы/n-alkyltrimethylbenzenes	$C_{13}-C_{26}$	$C_{11}-C_{25}$	$C_{13}-C_{26}$
Бициклические ароматические углеводороды/Bicyclic aromatic hydrocarbons				
C_nH_{2n-12} , 128+14n	нафталины/naphthalenes	C_0-C_4	C_0-C_4	C_2-C_4
C_nH_{2n-14} , 133	триметил(фенилалкил)бензолы trimethyl(phenylalkyl)benzenes	н.о./n.i.	н.о./n.i.	$C_{18}-C_{25}$
C_nH_{2n-14} , 147	тетраметил(фенилалкил)бензолы tetramethyl(phenylalkyl)benzenes	н.о./n.i.	н.о./n.i.	$C_{20}-C_{22}$, C_{25}
C_nH_{2n-14} , 154+14n	дифенилы/biphenyls	C_0-C_4	C_0-C_4	C_0-C_1
Трициклические ароматические углеводороды/Tricyclic aromatic hydrocarbons				
C_nH_{2n-18} , 178+14n	фенантроны/phenanthrenes	C_0-C_4	C_0-C_4	C_0-C_3
C_nH_{2n-16} , 166+14n	флуорены/fluorenes	C_0-C_1	C_0-C_1	C_1
C_nH_{2n-20} , 204+14n	фенилнафталины/phenylnaphthalenes	н.о./n.i.	C_0-C_3	н.о./n.i.
C_nH_{2n-22} , 230	терфенилы/terphenyls	н.о./n.i.	C_0	н.о./n.i.
Тетрациклические ароматические углеводороды/Tetracyclic aromatic hydrocarbons				
C_nH_{2n-24} , 228+14n	хризены/chrysenes	н.о./n.i.	C_0-C_2	н.о./n.i.
C_nH_{2n-22} , 216	бензо[с]флуорен/benzo[с]fluorene	н.о./n.i.	C_0	н.о./n.i.
Пентациклические ароматические углеводороды/Pentacyclic aromatic hydrocarbons				
C_nH_{2n-28} , 252+14n	перилены/perylene	н.о./n.i.	C_0-C_2	н.о./n.i.

*н.о. – здесь и далее не обнаружены/*n.i. – here and further not identified.

Таблица 3. Состав гетероорганических соединений в маслах тяжелых нефтей

Table 3. Composition of heteroorganic compounds in oil components of heavy oils

Общая формула, m/z General formula, m/z	Соединения/Compounds	Нефть I Oil I	Нефть II Oil II	Нефть III Oil III
Серусодержащие соединения/Sulfur compounds				
$C_nH_{2n-2}S$, 183	бициклические терпеноидные сульфиды bicyclic terpenoid sulfides	н.о./n.i.	н.о./n.i.	$C_{12}-C_{20}$
$C_nH_{2n-10}S$, 162+14n	бензотиофены/benzothiophenes	C_2-C_4	C_2-C_4	C_2-C_5
$C_nH_{2n-16}S$, 184+14n	дибензотиофены/dibenzothiophenes	C_0-C_4	C_0-C_4	C_0-C_4
$C_nH_{2n-22}S$, 234+14n	нафтобензотиофены/naphthobenzothiophenes	C_0-C_1	C_0-C_2	C_0-C_1
Азотсодержащие соединения/Nitrogen compounds				
$C_nH_{2n-15}N$, 167+14n	карбазолы/carbazoles	н.о./n.i.	C_0-C_5	н.о./n.i.
$C_nH_{2n-21}N$, 231+14n	бензокарбазолы/benzocarbazoles	н.о./n.i.	н.о./n.i.	C_1-C_6
$C_{18}H_{21}N$, 251	7-метил-1,2,3,4,8,9,10,11- октагидробензо[с]акридин 7-methyl-1,2,3,4,8,9,10,11- octahydrobenzo[с]acridine	н.о./n.i.	н.о./n.i.	C_1
Кислородсодержащие соединения/Oxygen compounds				
$C_nH_{2n}O$, 58	н-алкан-2-оны/n-alkan-2-ones	н.о./n.i.	н.о./n.i.	$C_{10}-C_{23}$
$C_nH_{2n}O$, 72	н-алкан-3-оны/n-alkan-3-ones	н.о./n.i.	н.о./n.i.	$C_{11}-C_{22}$
$C_nH_{2n}O$, 86	н-алкан-4-оны/n-alkan-4-ones	н.о./n.i.	н.о./n.i.	$C_{12}-C_{17}$
$C_nH_{2n}O$, 85	н-алкан-5-оны/n-alkan-5-ones	н.о./n.i.	н.о./n.i.	$C_{12}-C_{17}$
$C_nH_{2n}O$, 99	н-алкан-6-оны/n-alkan-6-ones	н.о./n.i.	н.о./n.i.	$C_{14}-C_{17}$
$C_nH_{2n}O$, 113	н-алкан-7-оны/n-alkan-7-ones	н.о./n.i.	н.о./n.i.	$C_{14}-C_{17}$
$C_{18}H_{36}O$, 268	6,10,14-триметил-2-пентадеканон 6,10,14-trimethyl-2-pentadecanone	н.о./n.i.	н.о./n.i.	C_{18}
C_nH_{2n-16} , 182+14n	бензофеноны/benzophenones	н.о./n.i.	н.о./n.i.	C_0-C_2
$C_nH_{2n-18}O$, 180+14n	Флуорен-9-оны/fluoren-9-ones	н.о./n.i.	C_0-C_1	C_0-C_1
C_nH_{2n-16} , 168+14n	дибензофураны/dibenzofurans	н.о./n.i.	C_0-C_2	C_0-C_1
C_nH_{2n-24} , 244+14n	фенилдибензофураны/phenyldibenzofurans	н.о./n.i.	н.о./n.i.	C_0-C_1

Что касается ГОС, то во всех исследуемых маслах они представлены ароматическими сернистыми соединениями – бензо-, дибензо- и нафтобензотиофенами (табл. 3). В маслах нефти II дополнительно идентифицированы карбазолы, флуореноны и дибензофураны, в маслах нефти III – бициклические терпеноидные сульфиды, бензокарбазолы, октагидробензо-

акридин, алканоны нормального строения с различным положением функциональной группы и гомолог состава C_{18} с углеродным скелетом изопреноидного строения, флуореноны, бензофеноны, дибензофураны и фенилдибензофураны.

Выявленные различия в составе масляных компонентов тяжелых нефтей могут быть связаны как с

глубиной катагенных превращений нефтяных систем, так и с природой исходного нефтематеринского вещества.

Заключение

Проведено сравнительное изучение структуры смолисто-асфальтовых веществ и молекулярного состава масел тяжелых палеозойских нефтей Ашальчинского, Усинского и Нурлатского месторождений Волго-Уральской и Тимано-Печорской нефтегазоносных провинций, различающихся возрастом вмещающих отложений (пермь, пермо-карбон и девон, соответственно), содержанием компонентов и гетероатомов.

Показано, что при переходе от пермских к девонским отложениям средняя молекулярная масса асфальтенов и смол снижается, меньше становятся и общие размеры их усредненных молекул. Это связано со снижением в их составе количества структурных блоков, которые становятся более компактными за счет снижения общего числа колец в нафтеноароматической системе, главным образом нафтеновых. При этом возрастает число атомов углерода в парафиновых фрагментах структурных блоков их усредненных молекул. Наиболее ярко изменения структурных параметров молекул проявляются для смолисто-асфальтовых компонентов нефти из девонских отложений. Значительные количества гетероатомов в составе структурных блоков усредненных молекул асфальтенов и смол указывают на то, что гетероароматические ядра играют важную роль в формировании смолисто-асфальтовых компонентов тяжелых нефтей. Количественные значения всех структурных параметров молекул асфальтенов и смол согласуются с установленными ранее для высокомолекулярных соединений палеозойских нефтей других нефтегазоносных провинций [20, 21].

Исследованные масла характеризуются сходным набором насыщенных углеводородов (н-алканов, моно- и полициклоалканов), но различаются по составу

идентифицированных ароматических углеводородов и гетероорганических соединений. Особенностью ароматических углеводородов масел нефти из пермокарбоновой залежи является присутствие в их составе фенилзамещенных, тетра- и пентациклических структур, а особенностью ароматических углеводородов масел нефти из девонских отложений – более широкого набора моно- и бициклических аренов. При наличии в маслах всех палеозойских нефтей ароматических сернистых соединений (бензо-, дибензо- и нафтобензотиофенов) в маслах нефти из пермокарбоновых отложений дополнительно идентифицированы карбазолы, флуореноны и дибензофураны, а в маслах нефти из отложений девона – бициклические терпеноидные сульфиды, бензокарбазолы, октагидробензоакридин, алканы нормального строения с различным положением функциональной группы и гомолог состава C_{18} с углеродным скелетом изопреноидного строения, флуореноны, бензофеноны, дибензофураны и фенилдибензофураны.

Результаты проведенного исследования указывают на важную роль природы исходного нефтематеринского вещества и катагенных превращений нефтяных систем в формировании состава и структуры нефтяных компонентов.

Полученные данные могут быть использованы при создании новых технических решений их переработки и прогнозировании качества нефтепродуктов.

Авторы выражают благодарность канд. хим. наук, ст. науч. сотр. лаборатории природных превращений нефти ИХН СО РАН Кадычагову Петру Борисовичу за регистрацию хроматомасс-спектров, вед. инженеру лаборатории физико-химических методов исследования ИХН СО РАН Томсон Галине Александровне за определение элементного состава образцов.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (НИОКТР 121031200185-6).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Effectiveness of different transition metal dispersed catalysts for in situ heavy oil upgrading / A. Al-Marshed, A. Hart, G. Leeke, M. Greaves, J. Wood // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2015. – V. 54. – P. 10645–10655.
2. Integrated process for partial oxidation of heavy oil and in-situ reduction of red mud / D. Wang, Y. Li, L. Jin, K. Hao, B. Wei, D. Yao, H. Hu // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2019. – V. 258. – № 5. – 117944.
3. Ancheyta H. Modeling of processes and reactors for upgrading of heavy petroleum. – Boca-Raton: CRC Press, 2013. – 524 p.
4. Inductive effect of basic nitrogen compounds on coke formation during the catalytic cracking process / X.B. Chen, T. Li, L. Xin, Y.Q. Yang, H.H. Shan, C.H. Yang // *Catalysis Communications*. – 2016. – V. 74. – P. 95–98.
5. Thermal cracking and catalytic hydrocracking of a Colombian vacuum residue and its maltenes and asphaltene fractions in toluene / A.Y. Leon, A. Guzman, D. Laverde, R.V. Chaudhari, B. Subramaniam, J.J. Bravo-Suarez // *Energy & Fuels*. – 2017. – V. 31. – № 4. – P. 3868–3877.
6. Hydroconversion behavior of asphaltene under liquid-phase hydrogenation conditions / N. Jin, G. Wang, S. Han, Y. Meng, C. Xu, J. Gao // *Energy & Fuels*. – 2016. – V. 30. – № 4. – P. 2594–2603.
7. Taheri-Shakib J., Shekarifard A., Naderi H. Heavy crude oil upgrading using nanoparticles by applying electromagnetic technique // *Fuel*. – 2018. – V. 232. – P. 704–711.
8. Корнеев Д.С., Певнева Г.С., Воронцов Н.Г. Влияние состава и молекулярной структуры асфальтенов тяжелых нефтей на их реакционную способность в термодеструктивных процессах // *Нефтехимия*. – 2021. – Т. 61. – № 2. – С. 172–183.
9. Камьянов В.Ф., Большаков Г.Ф. Определение структурных параметров при структурно-групповом анализе компонентов нефти // *Нефтехимия*. – 1984. – Т. 24. – № 4. – С. 450–459.
10. Копытов М.А., Головкин А.К. Изменения структурно-групповых характеристик смол и асфальтенов тяжелых нефтей в процессе первичной переработки // *Нефтехимия*. – 2017. – Т. 57. – № 1. – С. 41–48.
11. Влияние асфальтенов на направленность термических превращений углеводородов тяжелой нефти / Н.Г. Воронцов, Г.С. Певнева, Д.С. Корнеев, А.К. Головкин // *Нефтехимия*. – 2020. – Т. 60. – № 2. – С. 183–191.
12. Structural group characteristics of resins and asphaltene of high-sulfur natural asphaltite and products of its conversion in supercritical water / V.R. Antipenko, O.N. Fedyaeva, A.A. Vostrikov, A.A. Grin'ko // *Petroleum Chemistry*. – 2020. – V. 60. – № 6. – P. 668–674.

13. Свириденко Н.Н., Кривцов Е.Б., Головки А.К. Изменение структуры молекул смол и асфальтенов природного битума в процессе термокрекинга // *Химия в интересах устойчивого развития*. – 2018. – Т. 26. – № 2. – С. 193–201.
14. Головки А.К., Гринько А.А. Структурные превращения нефтяных смол и их фракций при термоллизе // *Нефтехимия*. – 2018. – Т. 58. – № 4. – С. 391–398.
15. Resins and asphaltenes of light and heavy oils: their composition and structure / T.V. Cheshkova, V.P. Sergun, E.Y. Kovalenko, N.N. Gerasimova, T.A. Sagachenko, R.S. Min // *Energy & Fuels*. – 2019. – V. 33. – № 9. – P. 7971–7982.
16. Fergoug T., Bouhadda Y. Determination of Hassi Messaoud Asphaltene Aromatic Structure from ¹H & ¹³C NMR Analysis // *Fuel*. – 2014. – V. 115. – № 1. – P. 521–526.
17. Molecular structure and solubility determination of asphaltenes / S. Ok, M. Mahmoodinia, N. Rajasekaran, M.A. Sabti, A. Lervik, T.S. van Erp, R. Cabriolu // *Energy & Fuels*. – 2019. – V. 33. – № 9. – P. 8259–8270.
18. Дмитриев Д.Е., Головки А.К. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ QMR № 2010612415 от 06.04.10 г.
19. Characteristics of products of thermal decomposition of heavy oil asphaltenes under supercritical conditions / E.Y. Kovalenko, N.N. Gerasimova, T.A. Sagachenko, R.S. Min, Y.F. Patrakov // *Energy & Fuels*. – 2020. – V. 34. – № 8. – P. 9563–9572.
20. Головки А.К., Камьянов В.Ф., Огородников В.Д. Высокомолекулярные гетероатомные компоненты нефтей Тимано-Печорского нефтегазоносного бассейна // *Геология и геофизика*. – 2012. – Т. 53. – № 12. – С. 1786–1795.
21. Головки А.К., Горбунова Л.В., Камьянов В.Ф. Закономерности в структурно-групповом составе высокомолекулярных гетероатомных компонентов нефтей // *Геология и геофизика*. – 2010. – Т. 51. – № 3. – С. 364–374.

Поступила 15.06.2022 г.

Информация об авторах

Герасимова Н.Н., кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории гетероорганических соединений нефти, Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук.

Чешкова Т.В., кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории гетероорганических соединений нефти, Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук.

Коваленко Е.Ю., кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории гетероорганических соединений нефти, Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук.

Сагаченко Т.А., доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории гетероорганических соединений нефти, Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук.

Мин Р.С., доктор химических наук, заведующая лабораторией гетероорганических соединений нефти, Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук.

Огородников В.Д., кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории физико-химических методов исследования, Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук.

UDC 665.613:665.6.033.28

COMPOSITION OF RESIN-ASPHALTENE AND OIL COMPONENTS OF HEAVY OILS**Natalia N. Gerasimova**¹,
dm@ipc.tsc.ru**Tatyana V. Cheshkova**¹,
chvtv12@mail.ru**Elena Yu. Kovalenko**¹,
kovalenko@ipc.tsc.ru**Tatyana A. Sagachenko**¹,
dissovet@ipc.tsc.ru**Raisa S. Min**¹,
lgnosn@ipc.tsc.ru**Vladimir D. Ogorodnikov**¹,
ovod@ipc.tsc.ru¹ Institute of Petroleum Chemistry of Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,
4, Akademicheskoy avenue, Tomsk, 634055, Russia.

The relevance of the work is caused by the need to expand the amount of data on resin-asphaltene substances and oil components of heavy oils, which share in the volume of the extracted and processed hydrocarbon raw materials is steadily growing. The refining of oils with high content of asphaltenes, resins, and heteroatomic compounds using existing basic technologies is hard and costly. Hence, information on the composition and structure of the heavy oil components is of great importance for the development of innovative technical solutions of their rational use. This is due, first of all, to the fact that resins and asphaltenes are considered the important reserve for the advanced processing of crude oil, while oil components are considered the basis for the production of commercial petroleum products.

The purpose of the work is to study the structural-group composition of asphaltene and resin macromolecules and the molecular composition of oil components of heavy oils sampled in various oil and gas provinces and differing in the age of the enclosing deposits and the content of resin-asphaltene and oil components.

Methods: liquid adsorption chromatography, elemental analysis, cryoscopy in benzene, ¹H NMR spectroscopy, structural group analysis, combined gas chromatography mass-spectrometry.

Results. A comparative description of the composition and structure of macromolecules of resin-asphaltene substances and the molecular composition of oil components of heavy oils from the Ashalchinskoe (I), Usinskoe (II) and Nurlatskoe (III) fields is given. These oils differ in the content of these components and heteroatoms and in the age of the enclosing deposits (Permian, Permian–Carboniferous, and Devonian). It has been found out that the content of asphaltenes and resins increases in the series of heavy oils I–II–III. At the same time, their average molecular weight decreases and the overall sizes of their mean molecules become smaller. This is due to a decrease in the number of structural blocks, which become more compact because of decreasing total number of rings in the naphthenoaromatic system, mainly naphthenic ones. In this case, the number of carbon atoms in the paraffin fragments of the structural blocks of mean molecules increases. The observable changes in the structural parameters of molecules are most pronounced for the resin-asphaltene components of oil from Devonian deposits. It is shown that oil components of heavy oils are characterized by a similar set of saturated hydrocarbons, but differ in the composition of identified aromatic hydrocarbons and heteroorganic compounds. A feature of oil components in the oil III is a wider range of mono- and bicyclic arenes and oxygen-containing structures.

Key words:

Oil, asphaltenes, resins, oils, structural group composition, molecular composition.

The authors acknowledge Petr B. Kadychagov, Cand. Sc., senior researcher, oil natural conversion laboratory IPCh SB RAS, for recording chromatography mass-spectrum, Galina A. Tomson, chief engineer of the laboratory of physical-chemical research methods IPCh SB RAS, for determining elemental composition of samples.

The research was carried out within the State assignment of the IPCh SB RAS funded by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (NIOKTR 121031200185-6).

REFERENCES

- Al-Marshed A., Hart A., Leeke G., Greaves M., Wood J. Effectiveness of Different Transition Metal Dispersed Catalysts for in situ Heavy Oil Upgrading. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2015, vol. 54, pp. 10645–10655.
- Wang D., Li Y., Jin L., Hao K., Wei B., Yao D.H. Hu Integrated process for partial oxidation of heavy oil and in-situ reduction of red mud. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, vol. 258, no. 5, 117944.
- Ancheyta H. *Modeling of processes and reactors for upgrading of heavy petroleum*. Boca-Raton, CRC Press, 2013. 524 p.
- Chen X.B., Li T., Xin L., Yang Y.Q., Shan H.H., Yang C.H. Inductive effect of basic nitrogen compounds on coke formation during the catalytic cracking process. *Catalysis Communications*, 2016, vol. 74, pp. 95–98.
- Leon A.Y., Guzman A., Laverde D., Chaudhari R.V., Subramaniam B., Bravo-Suarez J.J. Thermal cracking and catalytic hydrocracking of a Colombian vacuum residue and its maltenes and

- asphaltenes fractions in toluene. *Energy & Fuels*, 2017, vol. 31, no. 4, pp. 3868–3877.
6. Jin N., Wang G., Han S., Meng Y., Xu C., Gao J. Hydroconversion behavior of asphaltenes under liquid-phase hydrogenation conditions. *Energy & Fuels*, 2016, vol. 30, no. 4, pp. 2594–2603.
 7. Taheri-Shakib J., Shekarifard A., Naderi H. Heavy Crude Oil Upgrading Using Nanoparticles by Applying Electromagnetic Technique. *Fuel*, 2018, vol. 232, pp. 704–711.
 8. Korneev D.S., Pevneva G.S., Voronetskaya N.G. Effects of the composition and molecular structure of heavy oil asphaltenes on their reactivity in thermal decomposition processes. *Petroleum Chemistry*, 2021, vol. 61, no. 2, pp. 152–161.
 9. Kam'yanov V.F., Bol'shakov G.F. Determination of structural parameters in the structural and group analysis of oil components. *Petroleum Chemistry*, 1984, vol. 24, no. 4, pp. 450–459. In Rus.
 10. Kopytov M.A., Golovko A.K. Changes in structural-group characteristics of resins and asphaltenes of heavy oils in the primary distillation process. *Petroleum Chemistry*, 2017, vol. 57, no. 1, pp. 39–47.
 11. Voronetskaya N.G., Pevneva G.S., Korneev D.S., Golovko A.K. Influence of asphaltenes on the direction of thermal transformation of heavy oil hydrocarbons. *Petroleum Chemistry*, 2020, vol. 60, no. 2, pp. 166–173.
 12. Antipenko V.R., Fedyayeva 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. *Petroleum Chemistry*, 2020, vol. 60, no. 6, pp. 668–674.
 13. Sviridenko N.N., Krivtsov Ye.B., Golovko A.K. Changes in the Molecular Structure of Resins and Asphaltenes of Natural Bitumen during Thermal Cracking. *Chemistry for Sustainable Development*, 2018, vol. 26, no. 2, pp. 179–186. In Rus.
 14. Golovko A.K., Grin'ko A.A. Structural transformations of petroleum resins and their fractions by thermolysis. *Petroleum Chemistry*, 2018, vol. 58, no. 8, pp. 599–606.
 15. Cheshkova T.V., Sergun V.P., Kovalenko E.Y., Gerasimova N.N., Sagachenko T.A., Min R.S. Resins and asphaltenes of light and heavy oils: their composition and structure. *Energy & Fuels*, 2019, vol. 33, no. 9, pp. 7971–7982.
 16. Fergoug T., Bouhadda Y. Determination of Hassi Messaoud asphaltene aromatic structure from ^1H & ^{13}C NMR analysis. *Fuel*, 2014, vol. 115, no. 1, pp. 521–526.
 17. Ok S., Mahmoodinia M., Rajasekaran N., Sabti M.A., Lervik A., van Erp T.S., Cabriolu R. Molecular Structure and Solubility Determination of Asphaltenes. *Energy & Fuels*, 2019, vol. 33, no. 9, pp. 8259–8270.
 18. Dmitriev D.E., Golovko A.K. *Svidetelstvo o gosudarstvennoy registratsii programmy dlya EVM QMR* [Certificate of state registration of the QMR computer program]. № 2010612415 from 06.04.10.
 19. Kovalenko E.Y., Gerasimova N.N., Sagachenko T.A., Min R.S., Patrakov Y.F. Characteristics of products of thermal decomposition of heavy oil asphaltenes under supercritical conditions. *Energy & Fuels*, 2020, vol. 34, no. 8, pp. 9563–9572.
 20. Golovko A.K., Kam'yanov V.F., Ogorodnikov V.D. High-molecular heteroatomic components of crude oils of the Timan-Pechora petroliferous basin. *Russian Geology and Geophysics*, 2012, vol. 53, Iss. 12, pp. 1374–1381.
 21. Golovko A.K., Gorbunova L.V., Kam'yanov V.F. Regularities in the structural and group composition of high-molecular heteroatomic components of oils. *Geology and Geophysics*, 2010, vol. 51, no. 3, pp. 364–374. In Rus.

Received: 15 June 2022.

Information about the authors

Natalia N. Gerasimova, Cand. Sc., senior researcher, Institute of Petroleum Chemistry of Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences.

Tatyana V. Cheshkova, Cand. Sc., senior researcher, Institute of Petroleum Chemistry of Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences.

Elena Yu. Kovalenko, Cand. Sc., senior researcher, Institute of Petroleum Chemistry of Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences.

Tamyana A. Sagachenko, Dr. Sc., chief researcher, Institute of Petroleum Chemistry of Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences.

Raisa S. Min, Dr. Sc., head of the Laboratory of Heteroorganic Petroleum Compounds, Institute of Petroleum Chemistry of Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences.

Vladimir D. Ogorodnikov, Cand. Sc., senior researcher, Institute of Petroleum Chemistry of Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences.