



На правах рукописи

ГРИНЬКО АНДРЕЙ АЛЕКСЕЕВИЧ

**СЕРУСОДЕРЖАЩИЕ СТРУКТУРНЫЕ ФРАГМЕНТЫ
СМОЛИСТО-АСФАЛЬТЕНОВЫХ КОМПОНЕНТОВ
НЕФТИ**

02.00.13 – нефтехимия

**АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук**

Томск - 2011

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук
Институте химии нефти Сибирского отделения РАН
(ИХН СО РАН)

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Головко Анатолий Кузьмич

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Юсупова Татьяна Николаевна

кандидат химических наук
Сергун Валерий Петрович

Ведущая организация: Российский государственный университет
нефти и газа им. И.М. Губкина

Защита состоится «7» декабря 2011 г. в 14 часов на заседании диссертационно-
го совета Д 003.043.01 при Учреждении Российской академии наук Институте
химии нефти СО РАН по адресу: 634021, г. Томск, пр. Академический, 4, ИХН
СО РАН, конференц-зал.

Факс: (3822) 491-457. E-mail: dissovet@ipc.tsc.ru

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке
Института химии нефти СО РАН.

Автореферат разослан «___» ноября 2011 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Сагаченко Т.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы.

В настоящее время наметилась устойчивая тенденция к снижению разведанных запасов и добычи легких и средних нефтей, но в то же время мировая потребность в нефти растет. Проблему дефицита нефтяного сырья можно решить путем вовлечения в переработку нетрадиционных источников углеводородов (тяжелых нефтей, природных битумов и др.) и увеличения глубины переработки нефти. Повышение глубины переработки и использование в качестве сырья тяжелых нефтей приведут к росту выхода тяжелых нефтяных остатков, содержащих значительные количества неуглеводородных высокомолекулярных гетероатомных соединений (ВМГС) – смол и асфальтенов. Эти соединения усложняют переработку нефти, так как способствуют образованию кокса и дезактивируют катализаторы. Тяжелое углеводородное сырьё (тяжелые нефти, природные битумы) содержит в своем составе до 45 % и более смол и асфальтенов, в молекулах которых концентрируется большая часть гетероатомов, присутствующих в сырье.

Чтобы найти новые подходы к переработке тяжелого углеводородного сырья, необходимо обладать информацией о структуре и составе молекул смол и асфальтенов, об их поведении в процессах термической и термокаталитической переработки. Значительное влияние на термическую стабильность асфальтенов и смол оказывает количество гетероатомов, содержащихся в их молекулах, в частности, атомов серы, которые могут находиться в различных функциональных состояниях. Для определения типов серусодержащих структурных фрагментов в молекулах асфальтенов и смол и оценки их количества используют различные методы химической деструкции вещества, спектроскопические и другие. Наиболее доступным и позволяющим достаточно полно оценить количественное содержание различных структурных фрагментов в молекулах смол и асфальтенов, в том числе фрагментов, содержащих атомы серы, является метод последовательной термической деструкции ВМГС при различных температурах с отбором и анализом образующихся продуктов при данных температурах. Обладая информацией о типе и количестве гетеросодержащих структурных фрагментов в молекулах смол и асфальтенов и их превращениях в термических процессах, можно разрабатывать новые способы (термические, термокаталитические, радиационно-термические и др.) переработки тяжелого нефтяного сырья.

Целью настоящей работы являлось установление состава серусодержащих структурных элементов в молекулах смол и асфальтенов и исследование зависимости их термодинамической устойчивости от количества и функционального типа серы.

Для достижения поставленной цели потребовалось решить следующие **задачи**:

- выделить из нефти ВМГС и разделить их на узкие фракции, содержащие разные концентрации гетероатомов;
- провести термолиз ВМГС, а также их фракций при разных температурах;
- установить состав и структурные характеристики исходных смол и асфальтенов, их фракций и продуктов их термических превращений;
- установить состав серусодержащих соединений и углеводородов, образующихся при термолизе смол и асфальтенов нефти и их фракций;
- на основе экспериментальных и литературных данных установить природу серусодержащих фрагментов молекул смол и асфальтенов и вскрыть направления превращений ВМГС нефти в процессах термической переработки.

Основные положения, выносимые на защиту:

- закономерности термических превращений смол и асфальтенов нефти;
- связь термодинамической стабильности молекул смол и асфальтенов нефти с количественным содержанием в них различных функциональных типов серы;
- серусодержащие и углеводородные структурные фрагменты, из которых образованы молекулы смол и асфальтенов.

Научная новизна работы состоит в:

- установлении основных серусодержащих и углеводородных структурных элементов молекул смол и асфальтенов (на примере тяжелой усинской нефти);
- получении новых сведений о закономерностях термических превращений нефтяных смол и асфальтенов и количественных данных о структурных фрагментах молекул смол и асфальтенов нефти;
- установлении реальных температур начала термической деструкции нефтяных смол и асфальтенов, обусловленных функциональным типом серы в молекуле;
- выявлении зависимости степени деструктивного разложения смол и асфальтенов от количества и типа серусодержащих фрагментов в их молекулах.

Практическая значимость работы заключается в получении новых данных, необходимых для изучения строения, механизмов образования молекул смол и асфальтенов и их фазовых превращений, разработки способов предотвращения осадкообразования при добыче и транспорте нефти, выбора условий облагораживания тяжелого нефтяного сырья и разработки новых технологий его переработки.

Апробация работы. Основные результаты исследований доложены и обсуж-

дены на: VII международной конференции «Химия нефти и газа» (Томск, 2009); XLVIII международной научной студенческой конференции «Студент и научно-технический прогресс» (Новосибирск, 2010); XI всероссийской научно-практической конференции студентов и аспирантов «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2010); всероссийской научной молодежной школы - конференции «Химия под знаком СИГМА. Исследования, инновации, технологии» (Омск, 2010); V всероссийской научно-практической конференции «Добыча, подготовка, транспорт нефти и газа» (Томск, 2010); 19-ой научной конференции «Структура, вещество, история литосферы Тимано-Североуральского сегмента» (Сыктывкар 2010); XII всероссийской научно-практической конференции студентов и молодых ученых с международным участием «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2011); 25th International meeting on organic geochemistry IMOG (Interlaken, Switzerland, 2011 г.); международной научно-технической конференции «Нефть и газ Западной Сибири», посвященной 55-летию ТИИ - ТюмГНГУ (Тюмень, 2011).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 12 работ, в том числе 3 статьи в журналах, включенных в список ВАК, материалы 9 докладов в трудах международных и всероссийских конференций.

Личный вклад автора. Диссертантом наработаны необходимые для исследований количества смол и асфальтенов, проведено их фракционирование; проведены эксперименты по термолизу исходных асфальтенов и смол, а также их фракций; изучены полученные продукты - определены молекулярные массы, установлен состав методами хроматографии, хромато-масс-спектрометрии и обработаны ЯМР спектры. Соискателем обобщены результаты исследований, сформулированы основные положения и выводы работы.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 4 глав, выводов и списка используемых источников из 286 наименования. Объем диссертации составляет 179 страниц, включая 54 рисунка и 57 таблиц.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы, сформулированы цель и задачи исследования, отмечены научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

В первой главе представлен обзор литературных данных о классификации, современном состоянии запасов тяжелых нефтей. Дана оценка их запасов в мире и на территории России. Также приведен обзор проблем добычи, транспортировки и пере-

работки тяжелых нефтей. Рассмотрены современные представления о составе и структуре ВМГС тяжелых нефтей – смол и асфальтенов. Проанализированы различные современные методы исследования структуры ВМГС нефти, а также типов и количеств, входящих в их состав гетеросодержащих структурных фрагментов. Отдельно рассмотрены методы идентификации и количественной оценки серусодержащих структурных фрагментов ВМГС нефти. Рассмотрено поведение ВМГС нефти в термических процессах.

Во второй главе приведены характеристика объектов и методы исследования.

Объектами исследования являлись смолы и асфальтены сборной нефти Усинского месторождения, которое находится в Тимано-Печорской нефтегазоносной провинции (Россия). Данная нефть является тяжелой ($\rho^{20} = 966,7 \text{ кг/м}^3$), высоковязкой (при $20 \text{ }^\circ\text{C}$ кинематическая вязкость $3852,4 \text{ мм}^2/\text{с}$), характеризуется высоким содержанием асфальтенов (8,1 %), смол (18,0 %), гетероатомов ($S = 1,98$; $N = 0,63$; $O = 0,47 \text{ %}$), низким содержанием твердых парафинов (1,24 %) и фракций моторных топлив (до $350 \text{ }^\circ\text{C}$ выкипает 33,0 % мас.).

Выделение и наработку необходимого для исследований количества асфальтенов из нефти проводили осаждением 40-кратным избытком гексана в течение 24 ч. с последующей очисткой от смол и масел в аппарате Сокслета в течение 16–18 часов. Смолы отделяли от масел методом жидкостно-адсорбционной колоночной хроматографии на силикагеле марки АСК. С целью более детального изучения структуры молекул смол и асфальтенов проведено их разделение на фракции с близкими свойствами по растворимости (асфальтены) и полярности (смолы).

Фракционирование асфальтенов осуществляли методом дробного осаждения, смол - методом ЖАХ смесями растворителей и элюентов различной полярности (рис. 1). Растворители и элюенты выбирали исходя из их различной растворяющей способности по отношению к асфальтенам и различной элюирующей способности по отношению к смолам. Воспроизводимость фракционирования асфальтенов и смол в среднем составила 5–6 %. Погрешность фракционирования смол составила менее 0,5 %, расчет выхода фракций проводился на количество исходных смол, загруженных в колонку.

Разделение продуктов термолиза проводили по схеме, приведенной на рис. 2. Эксперименты по термолизу исходных ВМГС нефти и их фракций проводили в течение 1 часа при заданной температуре в интервале $160\text{--}650 \text{ }^\circ\text{C}$ (от начала термического разложения до практически полной деструкции).

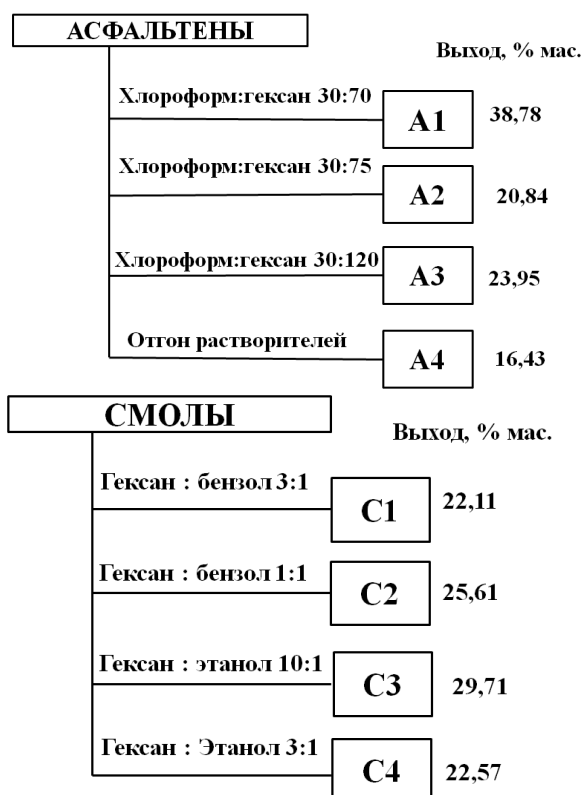


Рисунок 1 - Схемы фракционирования асфальтенов и смол

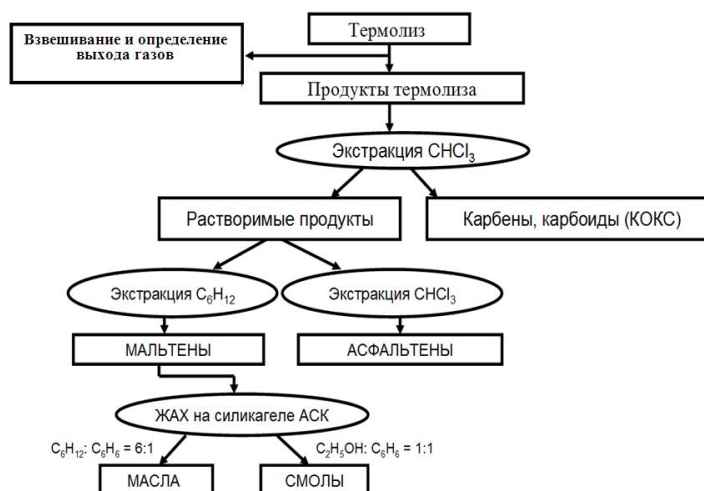


Рисунок 2 - Схема разделения продуктов реакции термолиза ВМС нефти

Для фракций асфальтенов и смол термолиз проводился при температурах, соответствующих двум максимумам скоростей их термического разложения, определенных методом пиролитического анализа в варианте -

«Rock – Eval», а также методом дериватографии на приборе «Q-1000».

Температуры термолиза для фракций асфальтенов А1, А2, А4 – 175 °С, для А3 – 210 °С, для всех фракций - 455 и 650 °С (температура завершения деструкции). Температуры термолиза для фракций смол: С1 – 235 и 455 °С; С2 – 245 и 470 °С, С3 – 230 и 470 °С, С4 – 245 и 495 °С. Флэш-пиролиз фракций ВМС нефти проводили при 650 °С в течение 20 с. Пиролитическая ячейка присоединялась непосредственно к инжектору газового хроматографа HP 6890, что позволяло проводить анализ летучих продуктов пиролиза в режиме «on-line» методом ГЖХ-МС. Исходные смолы и асфальтены, их фракции, а также продукты термолиза анализировали методами ИК-, ЯМР-спектроскопии, хроматографии, хроматомасс-спектрометрии, для них определены элементный состав и молекулярные массы (ММ). Для всех образцов смол и асфальтенов проведен структурно-групповой анализ (СГА). Для расчета структурно-групповых параметров использовались данные элементного анализа, ПМР-спектрометрии, молекулярных масс. На основе этих данных и рассчитанных структурно-групповых параметров построены структуры средних молекул исходных асфальтенов и смол, их фракций, остаточных асфальтенов и смол по программе, разработанной в ИХН СО РАН. Идентификацию в маслах термолиза органических соединений проводили с использованием библиотек масс-спектров и литературных данных.

В третьей главе представлены результаты фракционирования и термолиза асфальтенов и смол, а также результаты анализа образцов исходных асфальтенов и смол, их фракций и продуктов термолиза.

Таблица 1 - Характеристика исходных смол и асфальтенов и их фракций

Образец	Содержание, %					ММ, а.е.м.
	C	H	N	S	O	
A0	78,99	7,83	1,13	3,95	8,10	1405
A1	38,37	37,79	36,38	39,00	44,00	1520
A2	20,78	20,81	21,58	20,90	21,30	1291
A3	24,24	24,38	24,16	23,80	20,70	1112
A4	16,61	17,02	17,88	16,30	14,00	955
C0	81,18	9,32	1,07	2,91	5,52	812
C1	22,75	25,41	18,18	25,30	7,77	558
C2	25,63	26,30	30,16	15,60	28,63	640
C3	29,62	29,17	23,60	34,30	30,73	780
C4	22,01	20,03	28,05	24,80	32,87	849

Для фракций асфальтенов A1...A4 и смол C1...C4 содержание рассчитано на исходные асфальтены A0 и смолы C0

Как следует из данных табл. 1 и рис. 1, по мере осаждения фракций асфальтенов снижается их ММ и количество гетероатомов, увеличивается водородонасыщенность, ММ смол от фракции C1 к C4 возрастает. Анализ структурно-групповых характеристик смол, асфальтенов и их фракций (табл. 2) показывает, что от фракции A1 к A4 снижаются ароматичность и число атомов алкильного углерода, число насыщенных колец

возрастает; от фракции C1 к C4 увеличиваются ароматичность и число насыщенных колец, снижается число атомов алкильного углерода.

Таблица 2 - Структурно-групповые параметры асфальтенов, смол и их фракций

Параметры	Асфальтены и их фракции					Смолы и их фракции				
	A0	A1	A2	A3	A4	C0	C1	C2	C3	C4
Число атомов в средней молекуле:										
C	92,48	98,99	84,73	74,09	63,56	54,93	38,84	43,32	52,60	56,01
H	109,14	115,06	100,15	87,92	76,84	75,08	57,18	60,76	70,80	69,66
N	1,13	1,15	1,08	0,91	0,84	0,62	0,35	0,58	0,47	0,81
S	1,73	1,89	1,60	1,37	1,17	0,74	0,58	0,35	0,82	0,85
O	7,11	8,73	6,69	4,87	4,11	2,80	0,68	2,47	2,78	4,27
H/C	1,18	1,16	1,18	1,19	1,21	1,37	1,47	1,40	1,35	1,24
m_a	3,07	3,32	2,85	2,52	2,14	1,78	1,36	1,51	1,63	1,80
K_o	15,75	16,27	14,61	13,85	13,12	8,89	5,67	6,76	10,02	12,56
K_a	10,60	11,90	9,62	7,88	5,91	4,20	2,42	3,08	3,55	4,27
$K_{нас}$	5,16	4,37	4,99	5,97	7,21	4,68	3,25	3,68	6,47	8,30
C_n	29,81	34,66	26,64	18,27	10,40	18,38	14,86	15,17	11,85	4,70
C_a	13,64	15,17	11,67	10,60	8,85	7,42	4,60	4,97	6,97	8,42
C_γ	5,64	5,25	5,00	4,49	4,95	5,07	4,04	3,95	4,34	3,84

C_n – углерод в алифатических цепях; C_a – углерод в α положении к циклическому кольцу; C_γ – углерод в терминальных метильных группах; K_o – общее количество колец; K_a – количество ароматических колец; $K_{нас}$ – количество нафтеновых колец; m_a – число структурных блоков в средней молекуле

Фракция C2 характеризуется минимальным содержанием серы и максимальным - азота, C1 - минимальным содержанием азота и кислорода, фракции C3 и C4 - наибольшим количеством серы. Для средней молекулы соединений фракции C1 харак-

терно наименьшее число ароматических и насыщенных циклов, максимальное отношение Н/С. Средняя молекула соединений фракции С2 состоит приблизительно из одинакового количества ароматических и насыщенных циклов, для них характерна максимальная степень ароматичности и количество алкильного углерода. Для соединений фракции С4 характерны максимальные количества гетероатомов в средней молекуле, ароматических и насыщенных колец, но наименьшее число атомов углерода в алкильных структурных фрагментах. Средние молекулы соединений фракции С3 содержат больше ароматических и насыщенных колец, но меньшее число атомов N и алкильного углерода по сравнению с С2. Количество структурных блоков в средней молекуле соединений при переходе от фракции С1 к С4 возрастает. Доля атомов углерода в α -положении (C_α) возрастает от фракции С1 к С4. В молекулах смол С3, С4 нафтеновых циклов практически в два раза больше, чем ароматических по сравнению с С1, С2. Длина алкильных цепей от фракции С1 к С4 уменьшается, максимальное количество алкильного углерода содержится в средней молекуле исходных смол (С0).

Фракция асфальтенов А1, наиболее высокомолекулярная, содержит самое высокое количество гетероатомов, ароматических циклов, алкильных атомов углерода, количество структурных блоков в молекулах. Отличительная особенность фракции А4 – преобладание насыщенных колец над ароматическими. Молекулы фракций А3 и А4 состоят из меньшего числа ароматических и нафтеновых циклов, содержат меньше гетероатомов, но имеют сопоставимые с молекулами фракций А1 и А2 количество алкильного углерода в гамма-положении к циклическим структурам. Во всех образцах, за исключением фракции А4, количество ароматических циклов превышает количество нафтеновых. В молекулах асфальтенов фракции А4 число насыщенных циклов более чем в 1,2 раза превышает ароматические, содержится меньше алкильных цепочек, но более коротких и разветвленных по сравнению с исходными и остальными фракциями асфальтенов. Длина алкильных цепочек при переходе от фракции А1 к А4 уменьшается.

Таким образом, исходные смолы и асфальтены, состоящие из множества различных молекул, разделены на различающиеся своими характеристиками отдельные фракции, которые состоят из близких по химическим свойствам и структуре молекул.

При термолизе исходных асфальтенов наблюдается 2 максимума образования масел, и, соответственно, 2 максимума термической деструкции – при температурах 160 и 450 °С (табл. 3). При термолизе до температуры 300 °С происходит укрупнение молекул (рост количества асфальтенов) в результате их сшивки за счет рекомбинации радикалов, образующихся при разрыве слабых мостиковых связей кислорода и серы.

Таблица 3 - Состав продуктов термоллиза исходных асфальтенов и смол

Т, °С	Выход, % мас.					Конверсия, %
	мас-ла	смо-лы	асфаль-тены	кокс	газ	
Асфальтены						
160	6,88	0,80	90,83	0,06	1,43	9,17
200	2,96	0,74	92,56	0,04	3,70	7,44
250	0,81	0,60	94,14	0,07	4,38	5,86
300	2,28	1,97	93,42	0,04	2,29	6,58
450	12,82	1,97	28,33	36,70	20,18	71,67
650	1,20	1,40	0,00	72,90	24,50	100
Смолы						
160	0,00	58,52	15,86	23,83	1,79	41,48
200	10,30	50,79	6,56	27,31	5,04	49,21
250	5,22	62,68	5,49	25,17	1,44	37,32
300	3,94	51,85	5,22	31,85	7,14	48,15
450	19,51	3,14	0,00	54,55	22,80	96,86
650	3,34	0,80	0,00	62,30	33,56	99,20

Также наблюдается увеличение ММ, количества гетероатомов, числа ароматических и насыщенных колец. Начиная с 300 °С отмечается снижение ММ за счет более глубокой деструкции молекул асфальтенов. Остаточные асфальтены, полученные при 450 °С, имеют максимальную ароматичность и минимальное количество алкильных атомов углерода. При 650 °С асфальтены претерпевают полное разложение с образованием, в основном, кокса и газа.

Из литературных данных известно, что алкилсульфидные фрагменты молекул ВМГС нефти термически устойчивы до 450 °С, тиациклановые – до 650 °С, ароматические структурные фрагменты практически не разрушаются. Следовательно, по уменьшению относительного содержания серы в процессе термоллиза при 450 и 650 °С можно количественно оценить содержание алкилсульфидных структурных фрагментов ($S_{\text{алк.сульф}}$), тиациклановых ($S_{\text{тиац}}$) и тиофеновых ($S_{\text{аром}}$): $S_{\text{алк.сульф}} = 100 - S_{\text{ост.асф-450}} - S_{\text{кокс-450}} - S_{\text{смо-450}}$; где $S_{\text{ост.асф-450}}$ – относительное содержание серы в продуктах термоллиза исходных асфальтенов - остаточных асфальтенах, коксе и смолах, полученных при 450 °С, в пересчете на исходные асфальтены. Содержание $S_{\text{тиац}}$ рассчитывается следующим образом: $S_{\text{тиац}} = 100 - S_{\text{кокс-650}} - S_{\text{алк.сульф}}$, где $S_{\text{кокс-650}}$ – относительное содержание серы в коксе, полученном термоллизом исходных асфальтенов при 650 °С. Тогда содержание серы в ароматических фрагментах в асфальтенах составит: $S_{\text{аром}} = 100 - S_{\text{алк.сульф}} - S_{\text{тиац}}$. Рассчитанные количества алкилсульфидной, тиациклановой и ароматической типов серы в исходных асфальтенах составляют: $S_{\text{алк.сульф}} = 25,80$ % мас., $S_{\text{тиац}} = 42,20$ % мас., $S_{\text{аром}} = 32,00$ % мас.

Основные типы серусодержащих соединений (СС), а также их количество в маслах термоллиза исходных асфальтенов приведены в табл. 4. В продуктах, полученных при 160 °С, бензотиофены (БТ), дибензотиофены (ДБТ) и бензонафтоотиофены (БНТ) отсутствуют. С 250 °С в продуктах термоллиза наблюдается небольшое образование ДБТ. При 450 °С количество всех СС возрастает. Максимумы содержания ДБТ и БНТ в продуктах термоллиза приходятся на 650 °С.

При всех температурах термолитза доминирующими соединениями в маслах термолитза исходных асфальтенов являются ДБТ. Более детальный анализ СС в маслах термолитза асфальтенов приведен в табл. 5. При температуре термолитза 650 °С в составе сернистых соединений масел (МА₆₅₀) появляются бензо[б]нафто[1,2-d]- (4) и бензо[б] -

Таблица 4 – Ароматические СС в маслах термолитза асфальтенов












Т, °С	Содержание, % мас.		
	БТ	ДБТ	БНТ
250	0	0,0017	0
300	0	0,017	0
450	0,079	0,10	0,0053
650	0	0,20	0,10

нафто[2,3-d]-тиофены (5). Кроме того, при 650 °С асфальтены генерируют полициклоароматические серусодержащие соединения (ПЦАСС), включающие в молекулу пять и шесть бензольных колец, которые могут быть представлены трифенилено[1,12-bcd]- (6), динафто[2,3-b:2',3'-d]- (7) и перило[1,12-bcd]-тиофенами (8). Относительное содержание голоядерных три-, тетра-, пента- и гексациклических серусодержащих фрагментов, идентифицированных в МА₆₅₀, составляет 49,8:41,9:7,0:1,3 соответственно. Преобладают в МА₆₅₀ дибензотиофен и бензо[б]нафто[2,1-d]тиофен.

В составе сернистых соединений масел (МА₆₅₀) установлены голоядерные структуры с 2 атомами серы в молекуле (9,10) и фенилпроизводные ДБТ (11) (табл. 5). Фенильный заместитель в производных ДБТ находится в положениях 2-, 3- и 4-, 1-фенил-ДБТ не обнаружен. Характер распределения идентифицированных изомеров практически одинаков - 1,7:1,7:1,8. Не исключено, что эти соединения не только входят в структуру асфальтенов, но и являются вторичными продуктами. Так, образование фенил-ДБТ может быть связано с взаимодействием фенильных радикалов, генерируемых асфальтенами (а также смолами) в процессе термолитза, с дибензотиофеном. При этом, отсутствие в составе продуктов 1-фенил-ДБТ обусловлено, как его меньшей термодинамической стабильностью по сравнению с другими изомерами, так и способностью к внутримолекулярной циклизации с образованием трифенилено[1,12-bcd]тиофена. К образованию соединений с двумя атомами серы приводит взаимодействие фенилзамещенных ароматических серусодержащих соединений с восстановленными формами серы.

Совокупность опубликованных и полученных нами данных может свидетельствовать о том, что идентифицированные структуры являются фрагментами молекул асфальтеновых веществ. В составе ПЦАСС масел, полученных при термолитзе асфальтенов, кроме голоядерных структур, присутствуют и алкилгомологи би- и трициклических соединений. Появление алкилзамещенных бензо- и дибензотиофенов фиксируется на масс-хроматограммах масел, выделенных из продуктов термолитза, начиная с 200 °С. В интервале температур 200–300 °С это С₁ДБТ, при 450 °С – (С₁–С₄)-бензотиофены (БТ) и (С₁–С₃)ДБТ, при 650 °С – опять только С₁ДБТ. Во всех про-

Таблица 5 - Содержание ПЦАСС в маслах термолиза исходных асфальтенов и смол

№	Структура	Соединение, брутто-формула, m/z	Содержание, % отн. ¹			
			МА ₄₅₀ ²	МА ₆₅₀ ³	МС ₄₅₀ ²	МС ₆₅₀ ³
1		Дибензотиофен C ₁₂ H ₈ S, 184	61,4	49,8	56,9	47,0
2		Фенантро[4,5-bcd] тиофен C ₁₄ H ₈ S, 208	6,3	10,1	7,2	10,0
3		Бензо[b]нафто[2,1-d]тиофен C ₁₄ H ₁₀ S, 234	32,3	17,7	35,9	16,6
4		Бензо[b]нафто[1,2-d]тиофен C ₁₄ H ₁₀ S, 234	отс.	4,1	отс.	3,9
5		Бензо[b]нафто[2,3-d]тиофен C ₁₄ H ₁₀ S, 234	отс.	3,4	отс.	4,1
6		Трифенилено[1,12-bcd] тиофен C ₁₈ H ₁₀ S, 258, сумма изомеров	отс.	3,0	отс.	4,6
7		Динафто[2,3-b:2',3'-d]тиофен C ₂₀ H ₁₂ S, 284, сумма изомеров	отс.	3,0	отс.	0,8
8		Перило[1,12-bcd]тиофен C ₂₀ H ₁₀ S, 282	отс.	1,3	отс.	0,9
9		Бензотиено[3,2-b] бензотиофен C ₁₄ H ₈ S ₂ , 240	отс.	1,4	отс.	2,7
10		Бензо[1,2-b:3,4-b']бис- бензотиофен C ₁₈ H ₁₀ S ₂ , 290, сумма изомеров	отс.	1,0	отс.	3,3
11		Фенилдибензотиофены C ₁₈ H ₁₂ S, 260, сумма изомеров	отс.	5,2	отс.	6,1

1 - содержание на сумму идентифицированных серосодержащих соединений; 2 - МА₄₅₀ и МС₄₅₀; 3 - МА₆₅₀ и МС₆₅₀ - образцы масел, полученных термолизом асфальтенов (МА) и смол (МС) при температурах 450 и 650 °С соответственно

дуктах, полученных при 450 и 650 °С, в незначительных количествах присутствует С₁-фенантро[4,5-bcd]тиофен. (С₁-С₄)-БТ в маслах продуктов термолиза асфальтенов представлены метил-, диметил-, этил-, этилметил-, триметил-, этилдиметил- и тетраметилзамещенными структурами. Максимум в их распределении приходится на гомологи С₂- и С₃-, в составе которых доминируют соединения только с метильными заместителями в молекуле.

При термолизе исходных смол (табл. 3) также наблюдаются два максимума выхода масел: при 200 (10,30 %) и при 450 °С (19,51 %). При этом выходы масел при

этих температурах превышают таковые для асфальтенов при 160 и 450 °С. Температура термолита 250 °С, также как и в случае асфальтенов, является точкой минимальной конверсии смол. С 300 °С начинается интенсивный процесс деструкции углеродного каркаса их молекул. Стоит отметить также, что степень конверсии смол при всех температурах термолита выше, чем у асфальтенов, за исключением температуры 650 °С, что говорит о том, что смолы в условиях проводимого термолита легче деструктируют, чем асфальтены. При температуре термолита 160 °С практически не происходит выделения масел, но ММ смол при этом возрастают. Это свидетельствует о разрыве слабых гетероатомных мостиковых связей, что приводит к образованию радикалов, которые, (вероятно, преобладает этот процесс) при рекомбинации образуют более крупные молекулы. С 200 °С ММ смол начинает снижаться, так как, по всей вероятности, уже доминируют процессы деструкции их молекул. Начиная с 450 °С, ММ смол снижается практически в два раза, что меньше, чем в случае асфальтенов (молекулярная масса асфальтенов падает в 2,77 раза). Содержание N и S в продуктах в процессе термолита смол снижается, количество кислорода в них проходит через максимумы при 160 и 300 °С. Также в процессе термолита смол в структуре средних молекул продуктов по сравнению с исходными только при 160 °С наблюдается увеличение ММ, а также числа насыщенных и ароматических циклов, гетероатомов, алкильного углерода и структурных блоков. Для остаточных смол, полученных при 200 °С, характерно наименьшее число нафтеновых колец по сравнению со смолами, полученными при 160, 250, 300 °С. При повышении температуры термолита до 450 – 650 °С наблюдается значительное снижение ММ, увеличение ароматичности молекул и количества парафиновых и насыщенных структур в составе молекул остаточных смол.

По уменьшению содержания серы в процессе термолита смол было рассчитано содержание основных структурных типов серы в исходных смолах. Количество $S_{\text{алк.сульф}}$ в смолах приблизительно в 2 раза выше по сравнению с асфальтенами, $S_{\text{тиац}}$ – примерно в 2,4 раза ниже, и составляют 53,54 и 17,35 % мас. соответственно. В ароматических структурных фрагментах молекул смол содержится серы 29,12 % мас., что сравнимо с их количеством в асфальтенах (32,00 %). Более высокое содержание $S_{\text{алк.сульф}}$ и меньшее $S_{\text{тиац}}$ по сравнению с асфальтенами обуславливает меньшую термическую стабильность молекул смол.

Содержание основных типов СС в маслах термолита смол приведено в табл. 6. При 450 °С доминируют БТ, в отличие от масел термолита асфальтенов, полученных при той же температуре (табл. 4). Более детальный состав СС смол приведен в табл. 5.

Таблица 6 - Ароматические сернистые соединения в маслах термолиза смол

Т, °С	Содержание, % мас.		
	БТ	ДБТ	БНТ
450	0,027	0,014	0,0088
650	0	0,49	0,26

При термолизе смол образуется тот же спектр идентифицированных СС, как и в случае термолиза асфальтенов, но ПЦАСС образуются в несколько больших количествах. В маслах термолиза смол, полученных при 650 °С, как и в случае асфальтенов, содержится самый большой набор СС. Среди три- (и выше) ПЦАСС доминируют соединения дибензотиофенового ряда при всех температурах термолиза. Соотношение голоядерных три-, тетра-, пента- и гексациклических серусодержащих фрагментов, идентифицированных в МС₆₅₀, снижается в данном ряду и составляет 47,0:43,4:8,7:0,9. При этом в МС₆₅₀ (как и в МА₆₅₀) преобладают дибензотиофен и бензо[*b*]нафто[2,1-*d*]тиофен. В составе сернистых соединений МС₆₅₀ (как и в МА₆₅₀) установлены также голоядерные структуры с 2 атомами серы в молекуле (9, 10) и фенилпроизводные ДБТ (11), содержание которых в МС₆₅₀ выше, чем в МА₆₅₀. Распределение идентифицированных изомеров в обоих продуктах практически одинаково, но в МС₆₅₀ доля каждого изомера несколько выше (2,0:1,9:2,2), чем в МА₆₅₀. Также в маслах МС₆₅₀ обнаружена элементарная сера S₈ в количестве 0,015 % мас. (в маслах МА₆₅₀ она присутствует в следовых количествах), что объясняет довольно низкие концентрации сероводорода и меркаптанов в газовой фазе термолиза смол и асфальтенов [(1,6–8,0)•10⁻⁶ % об.], а также образование ПЦАСС с двумя атомами серы (9, 10). Стоит отметить, что при термолизе исходных асфальтенов происходит выделение H₂S, метил- и этилмеркаптанов, начиная с 200 °С, при термолизе исходных смол – с 160 °С, что свидетельствует о начале распада алкилсульфидных мостиковых связей уже при данных температурах. В газовых фазах термолиза как асфальтенов, так и смол, наибольший спектр газообразных компонентов от метана до гексанов отмечается при 450 °С, включая водород и углекислый газ, а также непредельные соединения. Преобладают метан, этан и пропан. При 650 °С значительно увеличивается количество метана.

Таким образом, установлено содержание алкилсульфидной, тиациклановой и ароматической серы в составе молекул асфальтенов и смол. Идентифицированы и количественно оценены ПЦАСС, по всей вероятности, являющиеся структурными фрагментами молекул смол и асфальтенов. Установлено, что при невысоких температурах термолиза смол и асфальтенов преобладают процессы укрупнения молекул, вероятно, за счет сшивки радикалов, образующихся за счет разрыва слабых кислородных и сульфидных мостиковых связей. При 450 и 650 °С происходит обрыв алкильных цепей и ароматизация молекул асфальтенов и смол. Установлено, что смолы обладают меньшей термической стабильностью по сравнению с асфальтенами вследст-

вие большего содержания алкилсульфидной серы.

В четвертой главе приведены результаты исследования фракций асфальтенов и смол методом термической деструкции при различных температурах. При невысоких температурах термолиза фракций асфальтенов (175–210 °С) наблюдаются меньшие выходы масел, чем для исходных асфальтенов при температуре 160 °С. При термолизе асфальтенов для каждой фракции максимальный выход масел наблюдается при 455 °С (табл. 7). Стоит отметить, что при термолизе фракции А1 количество образующихся масел превышает количество масел, получающихся при термолизе исходных асфальтенов при 450 °С, что обусловлено концентрацией во фракции асфальтенов менее термодинамически стабильных структур.

Таблица 7 - Состав продуктов термолиза фракций асфальтенов

Продукты термолиза фракций		Выход продуктов (% мас.) термолиза при температуре, °С			
		175	210	455	650
А1	газ	5,83	-	16,60	23,35
	кокс	0,32	-	63,16	74,61
	масла	1,83	-	17,06	1,10
	смолы	2,37	-	2,52	0,94
	асфальтены	89,65	-	0,66	0,00
А2	газ	0,65	-	18,67	21,39
	кокс	0,05	-	55,03	76,82
	масла	0,52	-	9,29	1,14
	смолы	2,49	-	10,79	0,64
	асфальтены	96,29	-	6,22	0,00
А3	газ	-	8,96	37,00	27,04
	кокс	-	0,15	48,96	71,33
	масла	-	0,70	6,85	0,99
	смолы	-	0,95	1,44	0,64
	асфальтены	-	89,24	5,75	0,00
А4	газ	0,18	-	40,32	31,85
	кокс	0,16	-	48,71	66,80
	масла	2,03	-	3,77	0,83
	смолы	2,88	-	2,92	0,52
	асфальтены	94,75	-	4,28	0,00

По мере уменьшения ММ фракции количество выделяющихся масел при 455 и 650 °С в общем снижается, также как и выход кокса, но увеличивается выход газообразных продуктов, причем для фракции низкомолекулярных А3, А4 спектр образуемых газообразных компонентов уже, чем для высокомолекулярных фракций А1 и А2, что может быть обусловлено меньшей длиной алкильной цепи в молекулах фракций А3, А4. В составе газовых фаз термолиза фракций асфальтенов присутствуют те же соединения, что и в газовой фазе термолиза исходных асфальтенов. Также при повышении температуры наблюдается увеличение доли метана и, в общем, снижение доли остальных компонен-

тов, за исключением водорода для фракций А1, А3, А4 и этана для А3, А4. Молекулярная масса остаточных асфальтенов – продуктов термолиза фракций А1...А4 при температурах 175, 210 и 455 °С – минимальна для образца А1_175 (1982 а.е.м.) по сравнению с образцами А2_455, А3_455, А4_455 (2769, 2518, 2037 а.е.м. соответственно). Это может быть связано с тем, что молекулы фракции А1 содержат меньше алкилсульфидной серы, что, в свою очередь, приводит к меньшему образованию ра-

дикалов вследствие разрыва слабых мостиковых связей сульфидной серы, и, как следствие, к меньшей рекомбинации радикалов, приводящей к укрупнению молекул асфальтенов. При 455 °С ММ остаточных асфальтенов снижается, наибольшее уменьшение молекулярной массы наблюдается для фракции асфальтенов А1 (с 1520 до 662 а.е.м.). Этот факт можно объяснить тем, что молекулы фракции А1 содержат больше алкильных фрагментов и структурных блоков, которые связаны между собой более длинными алкильными цепочками по сравнению с молекулами остальных фракций. По уменьшению относительного содержания серы в процессе термолиза фракций асфальтенов при 455 и 650 °С рассчитаны количества $S_{\text{алк.сульф}}$, $S_{\text{тиац}}$ и $S_{\text{аром}}$ – структурных фрагментов (рис. 3).

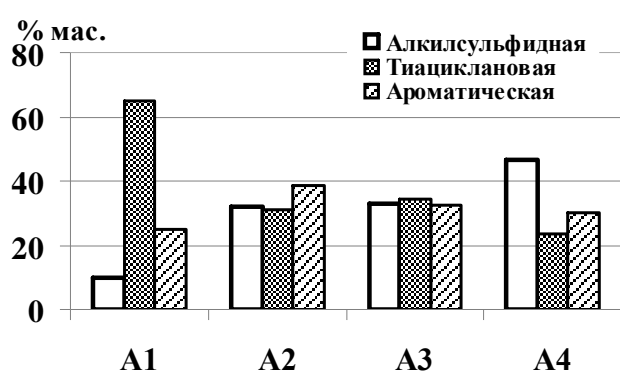


Рисунок 3 – Относительное содержание серосодержащих соединений в молекулах фракций асфальтенов

Как видно из рис. 3, распределение различных типов серы по фракциям асфальтенов неравномерно. Содержание $S_{\text{алк.сульф}}$ максимальное в наиболее водородонасыщенной фракции А4, минимальное – в высокомолекулярной фракции А1. $S_{\text{тиац}}$ доминирует в молекулах более высокомолекулярной фракции А1, фракции с меньшей молекулярной массой обладают

более низким содержанием данного функционального типа серы. Количество $S_{\text{аром}}$ максимально для фракции асфальтенов А2. Значения $S_{\text{алк.сульф}}$, $S_{\text{тиац}}$ и $S_{\text{аром}}$, рассчитанные как средние с учетом выхода каждой фракции, практически равны значениям, полученным для исходных асфальтенов. Для фракции А4 в результате термолиза при 175 °С отношение молекулярной массы остаточных асфальтенов к исходным (2,13) больше такового при термолизе остальных фракций асфальтенов, что можно объяснить тем, что фракция А4 содержит больше алкилсульфидной серы по сравнению с остальными фракциями. Максимальные значения структурно-групповых характеристик приходятся на остаточные асфальтены А2_175 и А3_210. При повышении температуры термолиза фракций асфальтенов до 455 °С снижается количество алкильных цепей в средних молекулах остаточных асфальтенов, возрастает их ароматичность.

Содержание основных СС в маслах термолиза фракций асфальтенов приведено в табл. 8. Более детальный состав СС в маслах термолиза фракций асфальтенов представлен в табл. 9-11. Согласно данным табл. 8–10, максимальное содержание дибензотиофеновых соединений (по сравнению со всеми образцами масел при всех

температурах термолита фракций асфальтенов, исходных асфальтенов и исходных смол) характерно для масел, выделенных из продуктов термолита фракции асфальтенов А2 при 650 °С. Также в данном образце максимально содержание бензонафто-тиофеновых соединений.

Таблица 8 - Содержание основных СС в маслах термолита фракций асфальтенов

Образец масел	Содержание, % мас.		
	БТ	ДБТ	БНТ
M ^{A1} _175	-	-	-
M ^{A2} _175	-	следы	-
M ^{A3} _210	-	следы	-
M ^{A4} _175	0,044	0,0065	-
M ^{A1} _455	0,087	0,064	0,0017
M ^{A2} _455	0,012	0,044	-
M ^{A3} _455	-	0,020	следы
M ^{A4} _455	-	0,010	0,0031
M ^{A1} _650	-	0,88	0,75
M ^{A2} _650	0,0067	2,53	1,69
M ^{A3} _650	-	0,60	0,35
M ^{A4} _650	-	0,48	0,24
<i>M^{A1}_175 ... M^{A4}_650 - образцы масел, полученных термолитом фракций А1..А4 при температурах 175 ... 650 °С</i>			

Для образцов масел, полученных термолитом при данных температурах фракций асфальтенов А1–А3, практически отсутствуют все функциональные типы сернистых соединений, за исключением дибензотиофенов, содержащихся в них в следовых количествах.

В маслах термолита фракции асфальтенов А4, полученных при 175 °С, удалось определить БТ и ДБТ, которые в маслах термолита исходных асфальтенов при температурах 160–200 °С не были найдены.

Из приведенных данных следует, что, по всей вероятности, бензо- и дибензотиофеновые структурные фрагменты связаны в молекулах асфальтенов слабыми, наиболее вероятно, алкилсульфидными мостиковыми связями с гетеросодержащими полициклонафтеноароматическими (ГПЦНА) блоками молекул асфальтенов. В маслах термолита фракций асфальтенов при всех температурах термолита преобладают дибензотиофеновые структуры, за исключением масел, полученных термолитом фракции А1 при 455 °С, где относительное содержание дибензотиофенов несколько меньше бензотиофенов. Содержание бензонафто-тиофеновых соединений значительно возрастает в маслах при повышении температуры термолита и при 650 °С сравнимо с содержанием дибензотиофенов (табл. 11).

Таблица 9 - СС в маслах термолита фракций асфальтенов при 175 - 210 °С

Соединение	Содержание, % отн.			
	M ^{A1}	M ^{A2}	M ^{A3}	M ^{A4}
ΣБТ, 134	-	-	-	87,1
С1- БТ	-	-	-	22,4
С2- БТ	-	-	-	1,30
ΣДБТ, 184	-	100	100	12,9

Наибольшее содержание БТ приходится на образец масел M^{A1}_455 – 0,087 % мас., оно превышает их содержание в маслах термолита исходных асфальтенов при 450 °С (0,079 % мас.). Как видно из табл. 8, 9, полиядерные серусодержащие ароматические компоненты отсутствуют в маслах термолита фракций асфальтенов при 175 – 210 °С.

Таблица 10 - ПЦАСС в маслах, полученных термолизом фракций асфальтенов при 455 °С

Соединение	Содержание, % отн.			
	M ^{A1}	M ^{A2}	M ^{A3}	M ^{A4}
Бензотиофены, C ₈ H ₆ S	56,8	22,2	-	-
С ₀ -БТ	1,6	0,7	-	-
С ₁ -БТ	11,6	-	-	-
С ₂ -БТ	18,0	-	-	-
С ₃ -БТ	18,1	21,5	-	-
С ₄ -БТ	7,5	-	-	-
Дибензотиофены, C ₁₂ H ₈ S	41,8	77,8	76,0	76,2
С ₀ -ДБТ	6,0	0,4	40,9	9,0
С ₁ -ДБТ	7,0	11,0	35,1	67,2
С ₂ -ДБТ	19,4	37,8	-	-
С ₃ -ДБТ	9,4	28,6	-	-
Фенантро[4,5-bcd]тиофены, C ₁₄ H ₈ S	0,3	-	24,0	-
С ₀ -ФТ	0,3	-	11,8	-
С ₁ -ФТ	-	-	12,2	-
Бензо[b]нафтотиофены, C ₁₄ H ₁₀ S	1,1	-	-	23,8

Таблица 11 - ПЦАСС в маслах, полученных термолизом фракций асфальтенов при 650 °С

Соединение, брутто-формула	Содержание, % отн.			
	M ^{A1}	M ^{A2}	M ^{A3}	M ^{A4}
Бензотиофены, C ₈ H ₆ S	-	0,1	-	-
Дибензотиофены, C ₁₂ H ₈ S	32,9	37,9	41,2	42,3
С ₀ -ДБТ	30,2	32,2	37,4	36,3
С ₁ -ДБТ	2,7	5,7	3,8	6,0
Фенантро[4,5-bcd]тиофены, C ₁₄ H ₈ S	9,5	11,8	8,9	10,3
С ₀ -ФТ	9,3	11,3	8,5	9,5
С ₁ -ФТ	0,2	0,5	0,4	0,8
Бензо[b]нафтотиофены, C ₁₄ H ₁₀ S	27,9	25,3	23,8	21,0
[2,1-d]	18,1	16,6	17,1	14,1
[1,2-d]	4,5	4,2	3,1	3,1
[2,3-d]	5,3	4,5	3,6	3,8
Бензо[b]тиофено[2,3,4,5-d.e.f] фенантрен, C ₁₈ H ₁₀ S	7,4	4,0	6,0	4,3
Динафто[2,3-b:2',3'-d]тиофены, C ₂₀ H ₁₂ S	6,8	5,6	4,0	3,9
Перило[1,12]тиофены, C ₂₀ H ₁₀ S	2,6	1,1	2,4	1,1
Бензотиено [3,2-b] бензотиофены, C ₁₄ H ₈ S ₂	2,2	2,8	2,4	2,5
Бензо[1,2-b:3,4-b']bis-бензотиофены, C ₁₈ H ₁₀ S ₂	7,0	6,9	6,9	10,2
Фенилдибензотиофены, C ₁₈ H ₁₂ S	3,7	4,5	4,2	4,4
1-ФДБТ	-	-	-	-
4-ФДБТ	1,2	1,3	1,3	1,3
2-ФДБТ	1,2	1,7	1,5	1,5
3-ФДБТ	1,3	1,6	1,4	1,6

При 650 °С происходит полное разложение фракций асфальтенов, в основном, до кокса и газа. В маслах термолиза при всех температурах преобладают соединения дибензотиофенового ряда.

Таким образом, при термолизе фракций асфальтенов наблюдается сначала укрупнение молекул при 175–210 °С, затем при повышении температуры термолиза до 455 °С происходит значительное снижение молекулярной массы и ароматизация молекул асфальтенов. Молекулы фракции A1 являются наиболее высокомолекулярными и содержат меньше алкилсульфидной серы, но в максимальном количестве содержат триацклановые структурные фрагменты по сравнению с остальными фракциями асфальтенов. С повышением температуры термолиза фракций смол (табл. 12) выход масел увеличивается только для фракций С2 и С3, для С1 и С4 – значительно повышается выход газа и кокса. Максимальное образование масел

Таблица 12 - Состав продуктов термоллиза фракций смол

Т, °С фракций смол	Выход, % мас.					Кон- вер- сия %	
	Смо- лы	Асфаль- тены	Масла	Газ	Кокс		
С1	235	80,35	1,05	16,24	2,34	0,03	19,65
	455	10,69	4,62	10,10	70,78	3,80	89,31
С2	245	91,24	5,07	2,29	1,36	0,04	8,76
	470	1,50	0,16	4,53	43,90	43,90	98,50
С3	230	78,37	1,99	9,21	2,21	8,21	21,63
	470	4,31	0,01	10,65	20,13	64,90	95,69
С4	245	83,23	0,84	11,31	3,37	1,25	16,77
	495	2,19	0,22	8,90	37,64	51,05	97,81

происходит при термоллизе фракции С1 (16,24 %) при температуре 235 °С, вероятно, обусловленное тем, что молекулы фракции С1 содержат максимальное количество слабых мостиковых гетероатомных связей, разрыв которых при данной температуре приводит к образова-

нию компонентов масел. Наибольшая конверсия в продукты реакции наблюдается для фракции С2 при 470 °С и для наиболее высокомолекулярной фракции С4 при 495 °С. При более низких температурах (230–245 °С) наибольшему превращению подвергается фракция С3.

В газовой фазе термоллиза фракций смол при температурах выше 450 °С преобладают метан, этан и пропан, присутствуют непредельные соединения. Водород, сероводород и меркаптаны присутствуют в количествах, сравнимых с таковыми, для газовых фаз термоллиза фракций асфальтенов. При повышении температуры термоллиза до первого максимума термического разложения (230–245 °С) для наиболее высокомолекулярных фракций смол (С3 и С4) происходит увеличение ММ, что схоже с поведением исходных смол, исходных асфальтенов, а также их фракций при термоллизе в интервале температур 160–210 °С. Несколько снижается ММ для фракции С2 при повышении температуры до 245 °С и практически в 1,45 раза снижается ММ для фракции С1 при термоллизе при 230 °С. Значительное снижение ММ (в 1,7 и более раза) для каждой фракции происходит при возрастании температуры термоллиза до 455–495 °С вследствие интенсивного крекинга молекул смол. По уменьшению серы в процессе термоллиза фракций смол при 455 °С оценивалось количество $S_{\text{алк.сульф.}}$ и серы, входящей в состав циклических структурных фрагментов молекул фракций смол (рис. 4).

Распределение основных функциональных типов серы по фракциям смол неравномерно. Максимальное содержание $S_{\text{алк.сульф.}}$ приходится на фракцию смол с минимальной молекулярной массой С1. Сера, входящая в циклические структурные фрагменты молекул смол, не сильно разнится для фракций С2, С3 и минимальна для фракции С1. Среднее значения $S_{\text{алк.сульф.}}$ во фракциях смол, рассчитанное с учетом

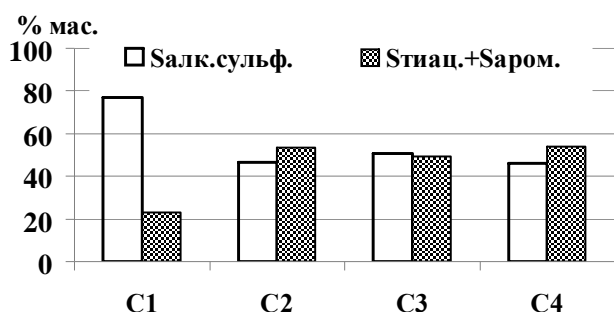


Рисунок 4 – Относительное содержание основных типов серы во фракциях смол

С3, С4 возрастает отношение Н/С. При повышении температуры до 455 – 495 °С значительно увеличивается ароматичность, снижается содержание гетероатомов и алкильных структурных фрагментов.

Содержание основных СС в маслах термолиза фракций смол приведено в табл.13, где М^{С1}235... М^{С4}495 – образцы масел, полученных термолизом фракций смол при температурах 235 – 495 °С. При невысоких температурах термолиза только в маслах образца М^{С4}245 наблюдается присутствие БТ, причем их количество превышает содержание ДБТ. Для образца масел М^{С2}245 наблюдается следовое количество БНТ структур.

Таблица 13 - Содержание основных СС в маслах термолиза смол

Образец масел	Содержание % мас.		
	БТ	ДБТ	БНТ
М ^{С1} 235	-	0,0001	-
М ^{С2} 245	-	0,0001	следы
М ^{С3} 230	-	0,0003	-
М ^{С4} 245	0,0012	0,0006	-
М ^{С1} 455	0,024	0,015	0,0043
М ^{С2} 470	0,016	0,012	0,0049
М ^{С3} 470	1,44	0,56	0,23
М ^{С4} 495	0,17	0,057	0,020

В маслах термолиза, полученных в интервале 455–495 °С, также как и для образцов масел термолиза фракций асфальтенов при 455 °С, отмечено увеличение количества бензо-, дибензотиофенов и бензонафтотиофенов с повышением молекулярной массы фракции, генерирующей масла в результате термолиза.

Более детальный состав и количественная оценка серусодержащих соединений в маслах термолиза фракций смол, полученных при обоих температурных максимумах разложения, приведены в табл. 14–16.

В маслах, полученных при невысоких температурах термолиза фракций смол (230–245 °С), были определены бензотиофены, дибензотиофены и бензо[в]нафтотиофены, которые не были обнаружены в маслах термолиза исходных смол при 200–250 °С. Можно сделать вывод, что СС соединены с ГПЦНА слабыми, наиболее вероятно, алкилсульфидными связями. В отличие от масел термолиза исходных асфальтенов и их фракций в маслах термолиза фракций смол (также как и в маслах термолиза исходных смол) при 455–495 °С преобладают соединения бензотиофенового ряда. При этом голаядерный бензотиофен отсутствует. Чуть меньше содержится

Таблица 14 - ПЦАСС в маслах термолиза фракций смол при 230 - 245 °С

Соединение, брутто-формула, m/z	Содержание, % отн. в образцах масел			
	M ^{C1} 235	M ^{C2} 245	M ^{C3} 230	M ^{C4} 245
Бензотиофен, C ₈ H ₆ S, 134	-	-	-	-
C ₁ -БТ	-	-	-	8,6
C ₂ -БТ	-	-	-	26,7
C ₃ -БТ	-	-	-	18,8
C ₄ -БТ	-	-	-	12,4
Всего:	-	-	-	66,5
Дибензотиофен, C ₁₂ H ₈ S, 184	100	96,1	100	14,8
C ₁ -ДБТ	-	-	-	18,7
Всего:	100	96,1	100	33,5
Бензо[b] наф-тотиофены C ₁₄ H ₁₀ S, 234	-	3,9	-	-

дибензотиофенов и минимальное количество приходится на тетрациклические серусодержащие ароматические соединения.

Стоит также отметить, что в маслах термолиза исходных смол и асфальтенов, фракций асфальтенов

и смол не были обнаружены сульфиды, за исключением одного образца масел – M^{C4}245. В нем идентифицированы полициклические сульфиды (табл. 16) в суммарном количестве 0,0088 % мас.

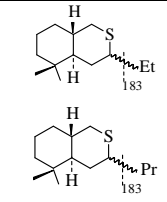
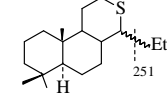
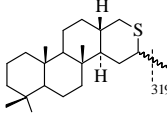
Таким образом, при термолизе фракций смол в интервале температур 230–245 °С укрупнение молекул наблюдается только для высокомолекулярных фракций С3 и С4. В данном температурном интервале термолиза фракций смол происходит большее образование масел, чем при температурах 455–495 °С, в отличие от термолиза исходных смол, асфальтенов и фракций асфальтенов.

При повышении температуры термолиза фракций смол до 455–495 °С наблюдается значительное снижение серы, связанное с разрушением сульфидных структурных фрагментов молекул. При данных температурах термолиза смол и их фракций при 450 °С по сравнению с термолизом при температурах 230–245 °С происходит

Таблица 15 - Содержание ПЦАСС в маслах термолиза фракций смол при 455 - 495 °С

Сернистые соединения (СС)	m/z	Содержание в % отн. в образцах масел			
		M ^{C1} 455	M ^{C2} 470	M ^{C3} 470	M ^{C4} 495
∑ бициклических		55,3	48,7	64,6	68,8
Бензотиофен	134	-	-	-	-
C ₁ -БТ	148	1,9	4,2	10,4	10,5
C ₂ -БТ	162	12,8	15,1	22,5	21,6
C ₃ -БТ	176	19,8	18	19,9	22,8
C ₄ -БТ	190	14,9	9	9,3	9,4
C ₅ -БТ	204	5,9	2,4	2,5	4,5
∑ трициклических		34,7	36,4	25,2	23,2
Дибензотиофен	184	3,5	4,4	2,9	3,3
C ₁ -ДБТ	198	7,9	10,1	5,6	6,6
C ₂ -ДБТ	212	13,1	13,9	9,7	7,7
C ₃ -ДБТ	226	10,2	8	7	5,6
∑ тетрациклических		10,0	14,9	10,2	8,0
Фенантропиофен	208	0,5	1,2	0,9	1,0
C ₁ -ФТ	222	-	-	1,2	1,2
Бензонафтопиофены:	234				
[2,1-d]		1,6	2,9	1,0	0,9
[1,2-d]		0,2	0,9	0,2	0,3
[2,3-d]		0,4	1,0	0,5	0,3
C ₁	248	4,2	6,0	3,9	2,6
C ₂	262	3,1	2,9	2,5	1,7

Таблица 16 - Содержание полициклических сульфидов в образце масел М^{С4}245

Сульфиды	Структура	m/z	Содержание*, % отн.
Бициклические C ₁₃ H ₂₄ S, 4-Этил-7,7-диметил-3-тиабицикло [4,4,0]декан C ₁₃ H ₂₄ S, 4-Пропил-7,7-диметил- 3-тиабицикло[4,4,0]декан		183	63,6 19,3
Трициклические C ₁₈ H ₃₂ S, 5-Этил-10,10,14-триметил-4-тиа- трицикло[8,4,0,0 ^{9,14}]тетрадекан		251	4,0
Тетрациклические C ₂₃ H ₄₀ S, 4-Этил-7,11,11,15-тетраметил-3- тиатетрацикло 12,4,0,0 ^{7,15,0^{10,16}}]окадекан		319	13,1
* – содержание относительно суммарного количества полициклических сульфидов			

выделение большего числа серосодержащих ароматических соединений, среди которых, в отличие от масел термолиза асфальтенов и их фракций, доминируют соединения бензотиофенового ряда. Также стоит отметить, что в маслах термолиза смол и асфальтенов, были идентифицированы полицик-

лоароматические углеводороды (ПЦАУ), являющиеся структурными аналогами упоминавшихся выше ПЦАСС. Такие углеводороды являются структурными блоками или фрагментами структуры молекул смол и асфальтенов. Полный их спектр генерируется при термолизе исходных смол при 650 °С. Содержание ПЦАУ в 6–8 раз превышает содержание ПЦАСС.

ХМС-анализ летучих продуктов флэш-пиролиза асфальтенов и смол и их фракций показал, что фрагментами исследуемых компонентов являются также алканы и алкены (α-олефины) от C₄ до C₃₅, изопреноидные алканы от C₁₀ до C₂₀, алкилциклогексаны от C₆ до C₂₅, хейлантаны от C₁₉ до C₂₉, гопаны от C₂₇ до C₃₄, гопены состава C₂₇ и C₃₀, прегнаны состава C₂₁ и C₂₂, стераны состава C₂₇, C₂₈, C₂₉, моно-, ди-, три- и тетразамещенные бензолы от C₇ до C₂₅, нафталины, фенантроны с общим числом атомов углерода в заместителях ароматического цикла от 0 до 4, а также антрацен и 2-метилантрацен.

ВЫВОДЫ

1. На примере тяжелой усинской нефти впервые установлены основные структурные элементы молекул смол и асфальтенов: **серосодержащие**: (C₀-C₁₅)-алкилбензотиофены, (C₀-C₄)-алкилдибензотиофены, (C₀-C₁)-алкилфенантро[4,5-bcd]-, (C₀-C₂)-алкилбензо[b]нафто-, трифенилено[1,12-bcd]-, динафто[2,3-b:2',3'-d]-, перило[1,12-bcd]-, бензотиено[3,2-b]бензо-, бензо[1,2-b:3,4-b']бисбензо-, фенилдибензотиофены, би-, три- и тетрациклические сульфиды; **углеводородные**: алканы от C₄ до C₃₅, алкилциклогексаны от C₆ до C₂₅, хейлантаны от C₁₉ до C₂₉, гопаны от C₂₇ до C₃₄, прегнаны состава C₂₁ и C₂₂, стераны состава C₂₇, C₂₈, C₂₉, моно-,

ди-, три- и тетразамещенные бензолы от C_7 до C_{25} , би- и трициклические конденсированные ароматические углеводороды и их (C_1 – C_4)-алкилпроизводные, тетра-, пента-, гексациклические и фенилзамещенные (дифенил, фенилнафталины, терфенилы, фенилфенантрены) соединения. Показано, что в маслах, полученных термоллизом смол и асфальтенов, доминируют три- и тетрациклические структуры, представленные, главным образом, фенантренами и пиренами, дибензо- и бензонафто-тиофенами.

2. Установлено, что смолы усинской нефти представлены структурами с молекулярными массами от 200 до 1598 (средние значения = 812), асфальтены – от 250 до 2000 а.е.м. (средние значения = 1405). Смолы отличаются от асфальтенов большим содержанием водорода (в 1,15-1,25 раза). В смолах более половины общего содержания серы находится в алкильных фрагментах, примерно 30 % - в ароматических и до 20 % - в насыщенных циклах. В асфальтенах доля тиациклановой серы составляет более 40 %, алкилсульфидной – немногим более 25 %, ароматической – более 30 %.
3. Показано, что в структурных блоках молекул смол в среднем содержится 28-32 углеродных атома, объединенных преимущественно в пентациклические нафтеароматические структуры, включающие би-, а не менее 30 % в трициклические ароматические ядра. В ароматических структурах молекул находится более трети общего числа углеродных атомов. На каждое ароматическое ядро в блоках молекул смол приходится в среднем по 2-3 нафтеновых кольца. Алифатические фрагменты в молекулах смол достаточно развиты. В алкильных структурах содержится в среднем около 10 углеродных атомов, распространены длинные алкильные цепи линейного (до 35 углеродных атомов) или слабо разветвленного строения. Около 40 % молекул смол не содержат азота, более 25 % – серы, практически все молекулы содержат кислород и в 50-60 % молекул содержится по 2 атома кислорода.
4. Установлено, что наиболее существенные различия в составе смол и асфальтенов усинской нефти состоят в том, что асфальтены построены из большего числа полициклических структурных единиц, в основе которых, как правило, лежат более крупные три- и тетрациклические конденсированные ароматические ядра. Как и в смолах, структурные блоки асфальтенов построены в среднем из 29-32 углеродных атомов. В алифатических структурах содержится в среднем около 10 углеродных атомов, максимальная длина алкильных цепей может достигать 30 атомов уг-

лерода. Асфальтены содержат намного больше серы и кислорода, чем смолистые вещества. Из трех блоков, входящих в состав большинства асфальтеновых молекул, азотсодержащим может быть, как правило, лишь один, более половины блоков содержат по два кислородных атома и более.

5. Установлено количественное распределение функциональных типов серы в молекулах асфальтенов и смол, а также их фракций. Смолы характеризуются большим содержанием алкилсульфидной серы по сравнению с асфальтенами, но меньшим – циклической (тиациклановой и ароматической). Выявлена общая закономерность для смол и асфальтенов: уменьшение молекулярной массы сопровождается увеличением количества алкилсульфидной серы и снижением циклической (тиациклановой и ароматической).
6. Установлена зависимость термодинамической устойчивости и реакционной способности асфальтенов и смол: определены температуры термической устойчивости молекул нефтяных смол и асфальтенов, обусловленные архитектурой их средних молекул и определенным функциональным типом серы в них. Показано, что с повышением содержания алкилсульфидной серы и уменьшением циклической (тиациклановой и ароматической) снижается термодинамическая стабильность молекул асфальтенов и смол.
7. Найдены температурные интервалы максимумов термической деструкции ВМГС нефти и их фракций: для асфальтенов и их фракций – 160 – 210 °С и 455 °С; для смол и их фракций – 200 – 300 °С и 450 – 495 °С. Деструкция молекул смол и асфальтенов при 160 – 300 °С происходит за счет разрыва слабых (мостиковых) алкилсульфидных и кислородсодержащих связей, что приводит к увеличению молекулярных масс асфальтенов (160 – 250 °С) и смол (160 °С) в процессе их термолиза. В диапазоне температур 450 – 495 °С происходит более глубокое термическое разложение смол и асфальтенов с максимальными выходами масел вследствие деструкции углеродного каркаса молекул, алкилсульфидных и кислородсодержащих структурных фрагментов. При 650 °С асфальтены и смолы практически полностью превращаются, в основном, в кокс и газ.

Основное содержание диссертации опубликовано в работах:

1. Гринько А.А. Фракционирование смол и асфальтенов и исследование их состава и структуры на примере тяжелой нефти Усинского месторождения / А.А. Гринько, А.К. Головки // Нефтехимия.– 2011.– Т.51, № 3. – С. 204–213.
2. Гринько А.А. Исследование стабильности нефтяных асфальтенов методом термической деструкции / А.А. Гринько, А.К. Головки // Химия в интересах устойчивого

- развития. – 2011. –Т.19. –С. 327 – 334.
3. Антипенко В.Р. Сравнительная характеристика состава продуктов флэш-пиролиза фракций смол и асфальтенов усинской нефти / В.Р. Антипенко, А.А. Гринько, В.Н. Меленевский // Известия Томского политехнического университета. – 2011. – Т. 319, №3.–С. 129–133.
 4. Гринько А.А. Фракционирование нефтяных асфальтенов для установления структуры молекул / А.А. Гринько, А.К. Головки // Материалы VII международной конференции «Химия нефти и газа». Томск: Изд-во Института оптики атмосферы СО РАН, 2009. – С. 282–286.
 5. Гринько А.А. Фракционирование нефтяных смол для установления структуры молекул // Материалы XLVIII международной научной студенческой конференции «Студент и научно-технический прогресс». Новосибирск: НГУ, 2010. – С. 46.
 6. Гринько А.А. Исследование влияния содержания и типа серы на термодеструкцию смол и асфальтенов тяжелых нефтей / А.А. Гринько, А.К. Головки // Материалы XI всероссийской научно-практической конференции студентов и аспирантов «Химия и химическая технология в XXI веке». Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2010. – С. 38 – 40.
 7. Гринько А.А. Расчет структур молекул фракций нефтяных асфальтенов на основе данных структурно-группового анализа / А.А. Гринько, Д.Е. Дмитриев, А.К. Головки // Материалы всероссийской научной молодежной школы - конференции «Химия под знаком «СИГМА»: Исследования, инновации, технологии». Омск: ИППУ СО РАН, ИК СО РАН, 2010. – С. 205–207.
 8. Гринько А.А. Определение содержания сульфидной серы в нефтяных асфальтенах методом термической деструкции / А.А. Гринько, А.К. Головки // Материалы V всероссийской научно-практической конференции «Добыча, подготовка, транспорт нефти и газа». Томск: Изд-во Института оптики атмосферы СО РАН, 2010. – С. 274–277.
 9. Гринько А.А. Фракционирование и термолиз асфальтенов усинской нефти / А.А. Гринько, А.К. Головки // Материалы 19-ой научной конференции «Структура, вещество, история литосферы Тимано-Североуральского сегмента». Сыктывкар: Изд-во Института геологии Коми научного центра УрО РАН, 2010. – С. 34 –38.
 10. Гринько А.А. Термолиз смол тяжелой нефти для определения функционального типа серы / А.А. Гринько, А.К. Головки // Материалы XII всероссийской научно-практической конференции студентов и молодых ученых с международным участием «Химия и химическая технология в XXI веке». Томск: Изд-во Томского по-

литехнического университета, 2011. – С. 146 – 147.

11. Grinko Andrei. Sulfur compounds in liquid products of the thermolysis of heavy oil asphaltenes. /Andrei Grinko, Anatoly Golovko, Raisa Min, Tatyana Sagachenko // Book of abstracts The 25th International Meeting on Organic Geochemistry, Interlaken, Switzerland, September 18 – 23, 2011. – P. 487.

Автор выражает благодарность научному руководителю д-ру хим. наук, профессору Головки А.К., д-ру хим. наук, профессору Антипенко В.Р., а также сотрудникам лаборатории углеводородов и высокомолекулярных соединений нефти и лаборатории гетероорганических соединений нефти ИХН СО РАН за помощь в выполнении исследований и полезные советы.