

УДК 665.6.028:543.57:543.54:543.51:547.62:547.63

## Состав ароматических углеводородов продуктов термолiza смол и асфальтенов тяжелого углеводородного сырья

А. А. ГРИНЬКО, Р. С. МИН, Т. А. САГАЧЕНКО, А. К. ГОЛОВКО

*Институт химии нефти Сибирского отделения РАН,  
проспект Академический, 4, Томск 634021 (Россия)**E-mail: lgosn@ipc.tsc.ru*

(Поступила 04.05.11; после доработки 23.06.11)

### Аннотация

Изучен состав полициклических ароматических углеводородов, образующихся в процессе термолiza (160–650 °С) смолисто-асфальтеновых компонентов тяжелой нефти из пермокарбоновой залежи месторождения Усинское (Республика Коми). Показано, что молекулы смол и асфальтенов нефти содержат одинаковый набор ароматических фрагментов. В их составе идентифицированы би- и трициклические конденсированные ароматические углеводороды и их (C<sub>1</sub>–C<sub>3</sub>)-алкилпроизводные, тетра-, пента-, гекса-циклические и фенилзамещенные (дифенил-, фенилнафталины, терфенилы, фенилфенантрены) соединения. Преобладают три- и тетрациклические ароматические углеводороды, которые станут основой состава масляных фракций, получаемых при термической переработке тяжелого углеводородного сырья.

**Ключевые слова:** смолы, асфальтены, термолиз, ароматические углеводороды, состав, структура

### ВВЕДЕНИЕ

В последние годы в общем объеме добываемого и перерабатываемого углеводородного сырья неуклонно растет доля тяжелых нефтей [1], которые характеризуются значительным содержанием смолисто-асфальтеновых компонентов [2].

Трудности, возникающие при переработке таких нефтей, могут быть преодолены благодаря новым технологическим решениям, которые в значительной степени должны базироваться на знании специфических особенностей состава тяжелого углеводородного сырья. В этой связи особое значение имеют работы, направленные на углубленное исследование структуры молекул смол и асфальтенов, их термической стабильности и реакционной способности. Последняя в определенной степени зависит от состава и содержания в молекулах смолисто-асфальтеновых веществ полициклических нафтеновых и ароматических структур, а также структур, содержащих

гетероатом. Образующиеся при деструкции смол и асфальтенов ароматические углеводороды (АУ) и гетероатомные соединения переходят в масляные компоненты нефтей и в дальнейшем оказывают влияние на процессы получения и качество топливных материалов.

В данной работе впервые изучен состав полициклических АУ в маслах, получаемых в процессе термолiza смол и асфальтенов тяжелой нефти.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили смолисто-асфальтеновые компоненты тяжелой нефти пермокарбоновой залежи месторождения Усинское (Республика Коми).

Для выделения асфальтенов и смол из исходной нефти использовали методику, описанную в работе [3]. Характеристика полученных компонентов приведена в табл. 1.

ТАБЛИЦА 1

Характеристика смол и асфальтенов усинской нефти

Образцы	Выход, мас. %	Элементный состав, мас. %					ММ*, а.е.м.
		С	Н	N	S	O	
Смолы	18.0	83.06	9.32	1.07	2.91	3.64	845
Асфальтены	8.1	78.99	6.33	1.13	3.95	9.60	1633

\*ММ – молекулярная масса

Термолиз образцов проводили в течение 1 ч в стальном реакторе вместимостью 12 см<sup>3</sup> в инертной среде (Ar) при заданной температуре: 160, 200, 250, 300, 450, 650 °С. Интервал температур термолиза ограничен значениями температуры начала деструкции смол и асфальтенов (160 °С) и температуры практически полного их разложения (650 °С) [2, 4].

Продукты термолиза экстрагировали хлороформом с получением растворимых и нерастворимых веществ (кокса). Из растворимых продуктов гексаном извлекали мальтены, которые методом жидкостно-адсорбционной хроматографии на силикагеле АСК (соотношение адсорбент : адсорбат = 20 : 1) разделяли на фракции масел и смол, последовательно используя в качестве элюентов гексан-бензолную (4 : 1) и спиртобензолную (1 : 1) смеси.

Анализ масел проводили методом хромато-масс-спектрометрии (ХМС) с использованием прибора Shimadzu GSMS-QP5050 по методу МІМ (multiple ion monitoring), сканируя масс-хроматограммы по характеристичным ионам в режиме программирования температуры. Хроматограф снабжен кварцевой капиллярной колонкой DB5-MS длиной 30 м и диаметром 0.32 мм. Газ-носитель – гелий. Идентификацию соединений осуществляли по времени удерживания путем сравнения полученных масс-фрагментограмм с масс-спектрами, имеющимися в библиотеке систем NIST и WILEY и опубликованными данными [5–8]. Количественную оценку содержания компонентов в маслах проводили по площади соответствующих пиков. Относительную распространенность каждого типа соединений рассчитывали как отношение его суммарной интенсивности к сумме площадей всех изучавшихся соединений.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты ХМС-анализа масел смол (МС) и асфальтенов (МА) свидетельствуют о том, что в составе МС, образовавшихся при температурах термолиза 160, 200, 250 и 300 °С, АУ представлены только голоядерными структурами нафталина (C<sub>n</sub>H<sub>2n-12</sub>) и фенантрена (C<sub>n</sub>H<sub>2n-14</sub>), а в МА – только голоядерными структурами фенантрена.

Начиная с температуры термолиза 450 °С набор генерируемых голоядерных структур АУ существенно расширяется (табл. 2). В МС, полученных при этой температуре (МС<sub>450</sub>), помимо нафталинов и фенантренов обнаружены антрацен (C<sub>n</sub>H<sub>2n-18</sub>), пирен (C<sub>n</sub>H<sub>2n-22</sub>), трифенилен и хризен (C<sub>n</sub>H<sub>2n-24</sub>), перилен (C<sub>n</sub>H<sub>2n-28</sub>); в образцах МА<sub>450</sub> помимо фенантренов установлено наличие всех указанных соединений и флуорантена (C<sub>n</sub>H<sub>2n-22</sub>). Среди идентифицированных голоядерных структур МС<sub>450</sub> и МА<sub>450</sub> преобладают трициклические соединения (8.2 и 14.6 отн. % соответственно).

Анализ масел, полученных при 650 °С, дает более полную информацию о фрагментах молекул, представленных голоядерными АУ. При этой температуре смолы и асфальтены дополнительно генерируют в значительных количествах соединения, содержащие в структуре пять и шесть бензольных циклов (см. табл. 2). В их составе могут присутствовать бензофлуорантены (C<sub>n</sub>H<sub>2n-28</sub>), бензопилены (C<sub>n</sub>H<sub>2n-28</sub>), дибензоантрацены (C<sub>n</sub>H<sub>2n-30</sub>), бензохризены (C<sub>n</sub>H<sub>2n-30</sub>), дибензофенантрены (C<sub>n</sub>H<sub>2n-30</sub>), бензоперилены (C<sub>n</sub>H<sub>2n-32</sub>), дибензозамещенные хризены (C<sub>n</sub>H<sub>2n-32</sub>) и пирены (C<sub>n</sub>H<sub>2n-34</sub>).

Характер распределения АУ, идентифицированных в МС<sub>650</sub> и МА<sub>650</sub> голоядерных структур, свидетельствует о том, что моле-

ТАБЛИЦА 2

Содержание ароматических углеводородов в маслах смол и асфальтенов, отн. %

Соединения	Общая формула	Соединение, <i>m/z</i>	Шифр соединения*			
			МС <sub>450</sub>	МС <sub>650</sub>	МА <sub>450</sub>	МА <sub>650</sub>
		<i>Конденсированные АУ</i>				
<b>1</b>	$C_nH_{2n-12}$	<b>Бициклические АУ</b>	60.2	0.8	41.1	1.5
		Нафталины (Н)				
		$C_0H$ , $C_{10}H_8$ , 128	3.4	0.1	4.1	1.1
		$C_1H$ , $C_{11}H_{10}$ , 142	10.0	0.3	6.3	0.4
		$C_2H$ , $C_{12}H_{12}$ , 156	25.4	0.2	15.4	Отс.
		$C_3H$ , $C_{13}H_{14}$ , 170	21.5	0.2	15.3	Отс.
<b>2</b>	$C_nH_{2n-18}$	<b>Трициклические АУ</b>	34.7	23.8	38.2	24.6
		Фенантрены (Ф)				
		$C_0Ф$ , $C_{14}H_{10}$ , 178	5.5	19.9	13.1	21.2
		$C_1Ф$ , $C_{15}H_{12}$ , 192	12.8	0.8	9.9	1.1
		$C_2Ф$ , $C_{16}H_{14}$ , 206	6.9	3.0	8.7	2.4
		$C_3Ф$ , $C_{17}H_{16}$ , 220	3.5	0.1	3.3	Отс.
		Антрацены (А)				
		$C_0A$ , $C_{14}H_{10}$ , 178	2.7	0.8	1.5	1.1
		$C_1A$ , $C_{15}H_{12}$ , 192	3.4	Отс.	1.7	Отс.
<b>3</b>		<b>Тетрациклические АУ</b>	4.3	31.8	15.1	34.2
	$C_nH_{2n-22}$	$C_{16}H_{10}$ , 202	0.8	25.2	12.5	26.3
	$C_nH_{2n-24}$	$C_{18}H_{12}$ , 228	0.8	7.1	2.6	7.9
<b>4</b>		<b>Пентациклические АУ</b>	0.7	21.2	3.1	21.8
	$C_nH_{2n-28}$	$C_{20}H_{12}$ , 252	0.7	18.7	3.1	19.6
	$C_nH_{2n-30}$	$C_{22}H_{14}$ , 278	Отс.	2.5	Отс.	2.2
<b>5</b>		<b>Гексациклические АУ</b>	Отс.	10.9	Отс.	9.3
	$C_nH_{2n-32}$	$C_{22}H_{12}$ , 276	Отс.	7.8	Отс.	6.3
	$C_nH_{2n-34}$	$C_{24}H_{14}$ , 302	Отс.	3.1	Отс.	3.0
		<i>Фенилзамещенные АУ</i>				
<b>6</b>	$C_nH_{2n-14}$	Дифенил	Отс.	1.4	0.9	1.1
		$C_{12}H_{10}$ , 154				
<b>7</b>	$C_nH_{2n-20}$	Фенилнафталины (ФН), $C_{16}H_{12}$ , 204	Отс.	5.7	1.7	4.2
<b>7а</b>		<i>пара</i> -ФН	Отс.	0.9	Отс.	0.8
<b>7б</b>		<i>орто</i> -ФН	Отс.	4.8	1.7	3.4
<b>8</b>	$C_nH_{2n-22}$	Терфенилы (Тф), $C_{18}H_{14}$ , 230	Отс.	0.9	Отс.	0.5
<b>8а</b>		<i>орто</i> -Тф	Отс.	0.1	Отс.	0
<b>8б</b>		<i>мета</i> -Тф	Отс.	0.6	Отс.	0.3
<b>8в</b>		<i>пара</i> -Тф	Отс.	0.3	Отс.	0.2
<b>9</b>	$C_nH_{2n-26}$	Бинафтилы (Бн), $C_{20}H_{14}$ , 254	Отс.	0.8	Отс.	0.6
		1,2'-Бн	Отс.	0.2	Отс.	0.1
		2,2'-Бн	Отс.	0.6	Отс.	0.5
<b>10</b>	$C_nH_{2n-26}$	Фенилфенантрены (Фф), $C_{20}H_{14}$ , 254	Отс.	2.9	Отс.	2.4
		9-Фф	Отс.	0.2	Отс.	0.2
		1-Фф	Отс.	0.1	Отс.	0.1
		2-Фф	Отс.	1.3	Отс.	1.0
		3-Фф	Отс.	1.3	Отс.	1.1

\* МС<sub>450</sub>, МС<sub>650</sub>, МА<sub>450</sub>, МА<sub>650</sub> – масла, полученные из исходных смол и асфальтенов при соответствующих температурах, °С.

кулы смол и асфальтенов тяжелой усинской нефти практически не различаются по составу фрагментов, в структуру которых входят конденсированные ароматические циклы. Главные элементы смолисто-асфальтеновых компонентов исследуемой нефти – три- (21.2 и 23.6 для  $MC_{650}$  и  $MA_{650}$  соответственно) и тетрациклические соединения (35.2 и 36.3 отн. % соответственно) с максимальной концентрацией фенантронов (20.2 и 22.5 отн. % соответственно) и пиренов (19.0 и 19.7 отн. % соответственно). Следует отметить также достаточно высокое содержание в  $MC_{650}$  и  $MA_{650}$  пента- и гексациклических соединений, среди которых максимальной концентрацией характеризуются АУ, представленные соединениями с общими формулами  $C_nH_{2n-28}$  ( $m/z$  252, 18.7 и 19.6 отн. % соответственно) и  $C_nH_{2n-32}$  ( $m/z$  276, 7.8 и 6.3 отн. % соответственно) (см. табл. 2).

Наряду с конденсированными структурами в  $MC_{650}$  и  $MA_{650}$  в значительных количествах (11.7 и 8.8 отн. % соответственно) присутствуют фенилзамещенные АУ. Их появление зафиксировано в МА уже при 450 °С, однако при этой температуре они представлены только дифенилом и *o*-фенилнафталином. В состав фенилзамещенных соединений  $MC_{650}$  и  $MA_{650}$  (см. табл. 2 и рис. 1) входит представительный набор АУ, содержащих в структуре фенильный заместитель (в скобках указаны номера соединений, см. табл. 2): дифенил (**6**), 1- и 2-фенилнафталины (**7а, б**), *o*-, *m*- и *n*-терфенилы (**8а-в**), 1,2'- и 2,2'-бинафтилы (**9а, б**), 9-, 1-, 2- и 3-фенилфенантроны (**10а-г**).

В обоих продуктах доминируют фенилзамещенные нафталины (5.7 и 4.2 отн. % соот-

ветственно) и фенантроны (2.9 и 2.4 отн. % соответственно). Содержание бифенилов, терфенилов и бинафтилов ниже: для  $MC_{650}$  их доля составляет 1.4, 0.9 и 0.8 отн. % соответственно, а для  $MA_{650}$  – 1.1, 0.5 и 0.6 отн. %. Максимум в распределении фенилнафталинов, терфенилов, бинафтилов и фенилфенантронов приходится на *o*-, *m*-, 2,2'-, 2- и 3-изомеры соответственно. Идентифицированные фенилзамещенные АУ заслуживают внимания, так как не исключено, что они не только входят в структуру молекул смолисто-асфальтеновых веществ, но и являются вторичными продуктами. Так, фенилзамещенные АУ были идентифицированы как в геологических образцах [5], так и в каменноугольной смоле [6, 7] и в продуктах разложения органического вещества [8].

Начиная с температуры термоллиза 450 °С в составе АУ появляются алкилзамещенные структуры. На хроматограммах  $MC_{450}$  и  $MA_{450}$  фиксируются пики ( $C_1$ - $C_3$ )-нафталинов, ( $C_1$ - $C_3$ )-фенантронов,  $C_1$ -антрацена (см. табл. 2). Преобладают алкилнафталины (56.8 и 38.0 отн. % для образцов  $MC_{450}$  и  $MA_{450}$  соответственно), в составе которых повышено содержание гомологов  $C_2$ - $C_3$  (46.9 и 31.5 отн. % соответственно). Относительное содержание алкилфенантронов в образцах  $MC_{450}$  и  $MA_{450}$  составляет 23.2 и 22.4 % соответственно, алкилантраценов – 3.4 и 1.7 % соответственно. Максимальной концентрацией в обоих продуктах характеризуются  $C_1$ -фенантроны (12.8 и 10.2 отн. % соответственно). С повышением температуры термоллиза характер распределения идентифицированных углеводородов нарушается. Так, в образце  $MC_{650}$  резко снижается концентра-

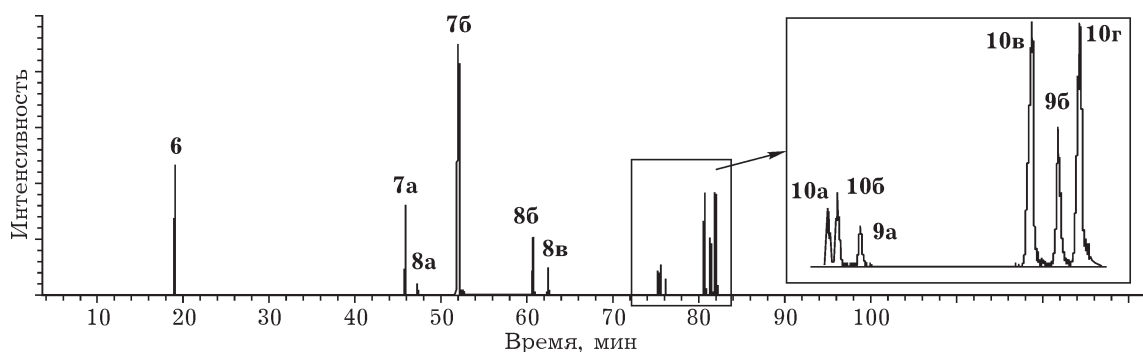


Рис. 1. Распределение ароматических углеводородов в  $MC_{650}$ : **6** – дифенил,  $m/z$  154; **7а,б** – фенилнафталины,  $m/z$  204; **8а-в** – терфенилы,  $m/z$  230; **9а,б** – бинафтилы,  $m/z$  254; **10а-г** – фенилфенантроны,  $m/z$  254.

ция ( $C_1$ - $C_3$ )-нафталинов (до 0.7 отн. %) и ( $C_1$ - $C_2$ )-фенантронов (до 3.1 отн. %), исчезают  $C_3$ -фенантрен и  $C_1$ -антрацен. Образец МА<sub>650</sub> содержит только  $C_1$ -изомеры нафталина (0.4 отн. %) и фенантрена (2.4 отн. %).

Детальный анализ алкилзамещенных АУ позволил установить, что в их составе присутствуют 2- и 1-метил-, диметил-, этилметил-, триметилнафталины, 2-, 3-, 9-, 1-метил, диметил- и триметилфенантроны, 2-метилантрацен. В маслах смол и асфальтенов, полученных при температурах 450 и 650 °С, преобладают термодинамически устойчивые соединения – 2-метилнафталин и 2-, 3-метилфенантроны [9].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, на основании анализа масел, образующихся при термолизе смол и асфальтенов, получены данные о полициклических ароматических углеводородах, которые могут входить в состав высокомолекулярных компонентов тяжелой нефти. Молекулы смол и асфальтенов тяжелой усинской нефти содержат один и тот же набор фрагментов, представленных конденсированными ароматическими циклами, с максимальным содержанием в обоих случаях три- и тетрациклических соединений – фенантронов и пиренов. Следовательно, эти соединения преимуще-

ственно будут составлять ароматические углеводороды масляных фракций, получаемых при термической переработке тяжелого углеводородного сырья.

Полученные данные по составу полициклических ароматических углеводородов смолисто-асфальтеновых компонентов и характеру их превращений при термической деструкции необходимо учитывать при решении вопросов, связанных с переработкой тяжелых нефтей и получением на их основе высококачественных нефтепродуктов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Гарушев А. Р., Маликова М. Ю., Сташок Ю. И. // Нефтяное хоз-во. 2007. № 11. С. 70–71.
- 2 Поконова Ю. В. Химия высокомолекулярных соединений нефти. Л.: Изд-во ЛГУ, 1980. 172 с.
- 3 Современные методы исследования нефтей: справ.-метод. пособие / Под ред. А. И. Богомолова, М. Б. Темянка, Л. И. Хотынцевой. Л.: Недра, 1984. 431 с.
- 4 Сергиенко С. Р., Таимова Б. А., Талалаев Е. И. Высокомолекулярные неуглеводородные соединения нефти. М.: Наука, 1979. 269 с.
- 5 Marynowski L., Czechowski F., Simoneit B. R. T. // Organ. Geochem. 2001. Vol. 32. P. 69–85.
- 6 R. Meyer zu Reckendorf // Chromatographia. 1997. Vol. 45. P. 173–182.
- 7 R. Meyer zu Reckendorf // Chromatographia. 2000. Vol. 52. P. 67–76.
- 8 Marynowski L., Pieta M. and Janeczek J. // Geol. Quarterly. 2004. Vol. 48, No 2. P. 169–179.
- 9 Петров Ал. А. Углеводороды нефти. М.: Наука, 1984. 264 с.