

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

**МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
«Перспективные материалы с иерархической структурой
для новых технологий и надежных конструкций»**

**X МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
«Химия нефти и газа»**

Томск

Издательский Дом ТГУ

2018

DOI: 10.17223/9785946217408/373

СОСТАВ И СТРУКТУРА СМОЛ НЕФТЕЙ РАЗЛИЧНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ

Мин Р.С., Герасимова Н.Н., Чешкова Т.В., Коваленко Е.Ю., Сагаченко Т.А.

Институт химии нефти СО РАН, Томск, Россия

Смолы относятся к высокомолекулярным неуглеводородным компонентам нефтей и во многом определяют их физические свойства и химическую активность. Углеводородный скелет смолистых компонентов содержит крупные фрагменты (нафтеновые, ароматические и гетероароматические циклы с алифатическими боковыми заместителями), которые могут быть связаны между собой мостиками (метиленовыми) и гетероатомами [1]. Содержание гетероатомов в структуре смол достаточно высоко. На их долю может приходиться до 90 % гетероэлементов, присутствующих в нефтях, что значительно осложняет протекание каталитических процессов переработки нефтяного сырья, отрицательно влияет на качество товарных нефтепродуктов, окружающую среду и здоровье человека [2]. В связи с тем, что смолы составляют значительную долю добываемого и перерабатываемого нефтяного сырья [3] изучение особенностей состава и структуры смолистых компонентов нефтей различной химической природы, их термической стабильности и реакционной способности и функционального состояния гетероатомов (S, N, O) является важной и актуальной задачей. Получаемая информация имеет большое значение для разработки и совершенствования технологий переработки нефтей и остаточных фракций. Особое значение исследования в этом направлении получили в последнее время, что связано с неуклонным ростом в составе разведанных и извлекаемых запасов тяжелых нефтей, которые отличаются от традиционных нефтей высоким содержанием смолистых веществ.

В работе приведены результаты сравнительного изучения состава и строения смол малосмолистой нефти (месторождение Крапивинское, Западно-Сибирский нефтегазоносный бассейн, Россия) и высокосмолистой нефти (месторождение Усинское, Тимано-Печорский нефтегазоносный бассейн, Россия).

Смолы выделяли из деасфальтенизатов нефтей с помощью адсорбционной хроматографии на силикагеле, используя для десорбции смесь спирта и бензола (50:50 по объему) после предварительного элюирования масел смесью н-гексана и бензола (70:30 по объему). Низкомолекулярные азотистые основания (НМ АО) экстрагировали из нефтяных смол уксуснокислым раствором серной кислоты [4]. Для характеристики смол и НМ АО использовали комплекс физико-химических методов, подробно описанных в [5].

По данным структурно-группового анализа средние молекулы смол высокосмолистой нефти крупнее. Они содержат два структурных блока, построенных из двух или трех ароматических циклов и трех нафтеновых колец. В их алкильном замещении может находиться от 10 до 11 атомов углерода. В средних молекулах малосмолистой нефти одно или два ароматических кольца, сконденсированные с двумя или тремя нафтеновыми, образуют только один структурный блок, в алкильном замещении которого находится от 8 до 9 углеродных атомов.

Методом селективной химической деструкции установлено, что в молекулах смол обеих нефтей присутствуют фрагменты, связанные через сульфидные и эфирные мостики. Среди «эфиросвязанных» и «серосвязанных» соединений идентифицированы нормальные и разветвленные алканы, фенилалканы, алкилциклопентаны, алкилциклогексаны, моно-, би-, три- и тетраалкилбензолы.

Особенностью молекул смол высокосмолистой нефти является наличие в составе «эфиросвязанных» фрагментов низкомолекулярных стеранов (прегнанов) и трициклических терпанов (хейлантанов), полициклических ароматических углеводородов (C₀–C₄ нафталинов и C₀–C₂ фенантронов) и гетероорганических соединений (ГОС), среди которых установлены C₂–C₅ бензотиофены, C₀–C₄ дибензотиофены и алифатические спирты нормального строения состава C₁₂, C₁₄, C₁₆, C₁₈ [5].

Секция 10. Материалы и реагенты для повышения нефтеотдачи, транспортировки нефти и переработки углеводородного сырья

Особенностью молекул смол малосмолистой нефти является присутствие в составе «серосвязанных» фрагментов стеранов, три- и пентациклических терпанов, близких по составу к «эфиросвязанным» аналогам, и более широкого спектра гетероорганических соединений [6]. Среди последних, кроме алкановых кислот, установлены этиловые эфиры алкановых кислот, алифатические спирты и бициклические сульфиды.

Несмотря на высокое содержание азота в исследуемых смолах (0.56 и 1.08 % мас.), в продуктах их хемоллиза не были обнаружены азоторганические соединения нейтрального и основного характера. Следовательно, можно предположить, что они не являются периферийными фрагментами молекул смолистых компонентов. Согласно [7], часть азота смол является составной частью сравнительно низкомолекулярных соединений, которые либо сорбируются на макромолекулярных образованиях смолистых веществ за счет донорно-акцепторных взаимодействий, либо захватываются полыми ячейками их структур.

Методом кислотной экстракции [4] показано, что по содержанию НМ АО изученные смолы практически не различаются (1.9 % мас. и 2.3 % мас., в случае смол малосмолистой и высокосмолистой нефтей соответственно). По данным ГХ-МС анализа в их составе присутствуют хинолины и бензохинолины, среди которых идентифицированы 2,3,4-триметил- и 2,4,6-триметилхинолин и 2,4-диметилбензо(н)хинолин и 2,4,6-триметилбензо(н)хинолин. Данные изомеры широко представлены в маслах нефтей [8]. Поэтому можно предположить, что их присутствие в составе смол исследуемых нефтей обусловлено адсорбцией на поверхности макромолекул смолистых компонентов.

Проведенный сопоставительный анализ позволил выявить сходства и различия в составе и структуре смол малосмолистой и высокосмолистой нефтей. Полученные результаты расширяют существующие представления о химической природе смолистых компонентов нефтей и имеют значение для выбора рациональных схем их переработки.

Литература

1. Demirbas A., Taylan O. Removing of resins from crude oils // *Petroleum Science and Technology*. 2016. V. 34. № 8. P. 771-777.
2. Prado G.H.C., Rao Y., de Klerk A. Nitrogen Removal from Oil: A Review // *Energy and Fuels*. 2017. V. 31. № 1. P. 14–36.
3. Li T., Xu J., Zou R., Feng H., Li L., Wang J.Y., Stuart M.A.C., Guo XH. Resin from Liaohe Heavy Oil: Molecular Structure, Aggregation Behavior, and Effect on Oil Viscosity // *Energy and Fuels*. 2018. V. 32. № 1. P. 306-313.
4. Kovalenko E.Y., Gerasimova N.N., Sagachenko T.A., Golushkova E.B. Nitrogen-containing bases of heavy petroleum from the Van-Eganskoe field // *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. 2001. V. 37. № 4. P. 265-268.
5. Cheshkova T.V., Kovalenko E.Yu., Gerasimova N.N., Sagachenko T.A., Min R.S. Composition and structure of resinous components of heavy oil from the Usa oilfield // *Petroleum Chemistry*. 2017. V. 57. № 1. P. 31–38.
6. Чешкова Т.В., Герасимова Н.Н., Сагаченко Т.А., Мин Р.С. Химический состав нефти Крапивинского месторождения (сообщение 4) // *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*. 2017. Т. 328. № 8. С. 6-15.
7. Гальперн Г.Д. Гетероатомные компоненты нефти // *Успехи химии*. 1976. Т. 45. № 8. С. 1395–1427.
8. Коваленко Е.Ю., Яновская С.С., Сагаченко Т.А., Мин Р.С. Химический состав нефти Крапивинского месторождения (сообщение 2) // *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*. 2016. Т. 327. № 5. С. 116-123.