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: 10.17223/9785946217408/375

**СОСТАВ И СТРУКТУРА СОЕДИНЕНИЙ, ОККЛЮДИРОВАННЫХ
АСФАЛЬТЕНАМИ ТЯЖЕЛОЙ НЕФТИ**

Сергун В.П., Коваленко Е.Ю., Сагаченко Т.А., Мин Р.С.
Институт химии нефти СО РАН, Томск, Россия

Основными фрагментами молекул асфальтенов являются конденсированные полициклические ароматические структуры и алифатические цепи, которые либо присоединены к поликонденсированному ядру молекулы асфальтенов, либо выступают в качестве мостиков, связывающих ароматические фрагменты между собой [1]. Такие конструктивные особенности позволяют асфальтенам окклюдировать (захватывать) сравнительно низкомолекулярные компоненты, присутствующие в нефтях на стадиях формирования их состава [2]. Окклюдированные соединения не подвергаются воздействию каталитических, микробиальных и химических процессов, протекающих в сырой нефти. В связи с этим их состав отражает состав нефти на ранних стадиях диагенеза и способствует более глубокому пониманию их генезиса. С некоторой долей условности, определить компоненты, которые не были затронуты различными превращениями, можно в процессе сравнительного изучения состава соединений, окклюдированных молекулами асфальтенов, и соединений, присутствующих в нефтях (масляных компонентах).

В данной работе представлены результаты исследования, выполненные на асфальтеновых и масляных компонентах тяжелой ($\rho > 934 \text{ кг/м}^3$) высокосернистой (2.04 % мас.) нефти нафтенно-ароматического типа (месторождение Усинское).

Асфальтены осаждали 40-кратным количеством петролейного эфира с температурой кипения 40–70 °С. Масла получали из деасфальтенизированной нефти методом жидкостно-адсорбционной хроматографии на силикагеле, используя для их десорбции смесь н-гексана и бензола (70:30 по объему). Для выделения окклюдированных соединений исходные асфальтены экстрагировали горячим ацетоном [3]. Экстракт разделяли избытком н-гексана на растворимые и нерастворимые в нем соединения. Растворимые в н-гексане соединения хроматографировали на силикагеле (100/160) на фракции относительно малополярных (МПС) и полярных соединений, элюированных смесями н-гексана и бензола (50:50 по объему) и хлороформа и метанола (4:1 по объему). Масла и фракцию МПС анализировали методом хроматомасс-спектрометрии (ГХ-МС) на приборе DFS фирмы «Thermo Scientific» [3].

По данным ГХ-МС анализа в составе масел и соединений, окклюдированных молекулами асфальтенов, присутствует сложная смесь насыщенных и ароматических углеводородов (УВ) и гетероорганических соединений (ГОС).

Установлено, что в составе масел нефти Усинского месторождения и соединений, окклюдированных макромолекулами ее асфальтеновых компонентов, присутствуют нормальные и разветвленные алканы, алкилциклопентаны и алкилциклогексаны, прегнаны, холестаны и гопаны, фенилалканы, тетраалкилбензолы, нафталины, фенантрены, фенил- и нафтенпроизводные ароматических углеводородов (АУ), бензо-, дибензо- и нафтобензотиофены, флуореноны, дибензофураны и карбазолы. Особенностью фракции МПС является наличие в ее составе более широкого набора АУ и ГОС, представленных моно-, би- и триалкилбензолами, фитанилбензолами, инданами и тетралинами, пиренами и флуорантенами, бензокарбазолами и этиловыми эфирами алкановых кислот. При этом в распределении ряда одноименных соединений выявлены различия. Так насыщенные УВ фракции МПС характеризуются более широким молекулярно-массовым распределением нормальных и разветвленных алканов, преобладанием н-алканов $> C_{20}$, в то время как в маслах содержится больше легких УВ (рисунок). Относительное содержание отдельных групп н-алканов в маслах и во фракции МПС составляет соответственно: $C_{12} \div C_{14}$ – 25,95 и 0,67 %; $C_{15} \div C_{20}$ – 65,91 и 50,14%; $C_{21} \div C_{25}$ – 6,77 и 28,24%; $C_{26} \div C_{30}$ – 1,33 и 19,23 %; $> C_{30}$ – 0,05 и 1,72%.

Рисунок. Распределение н-алканов в маслах (а) и во фракции МПС (б)

При практически одинаковом качественном составе нафталинов, фенантронов, бензо- и дибензотиофенов и дибензофуранов, полициклические АУ и ГОС фракции МПС и масел, различаются по распределению их отдельных гомологов.

Результаты сравнительного анализа позволяют предположить, что присутствие в составе асфальтеновых компонентов соединений, идентифицированных во фракции МПС, обусловлено их клатрацией с макромолекулярными образованиями асфальтенов, захватившими эти соединения в полые ячейки своих структур на ранних стадиях формирования нефтяных систем. Наиболее ярко эти эффекты выражены для алифатических и моноциклических УВ, ряда полициклических АУ и ГОС. Следует отметить, что наличие четных гомологов этиловых эфиров н-алкановых кислот и подобное молекулярно-массовое распределение н-алканов были установлены ранее при изучении соединений, окклюдированных А сырых нефтей северо-запада Китая [4] и Венесуэлы [5]. Авторами [6] показано, что в составе окклюдированных соединений могут присутствовать фенантроны и пирены.

Полученные данные о составе и структуре асфальтеновых молекул вносят вклад в развитие нового подхода к нефтяной системе с позиций супрамолекулярной химии и имеют значение как для развития научных основ генезиса нефти, так и для разработки рациональных способов использования углеводородного сырья.

Литература

1. Mullins O.C., Sabbah H., Eyssautier J., Pomerantz A.E., Barré L., Andrews A.B., Ruiz.-Morales Y., Mostowfi F., McFarlane R., Goual L., Lepkowicz R., Cooper T., Orbulescu J., Leblanc R.M., Edwards J., Zare R.N. *Advances in Asphaltene Science and the Yen-Mullins Model* // *Energy and Fuels*. 2012. V. 26. № 7. P. 3986–4003.
2. Snowdon L.R., Volkman J.K., Zhang Z.R., Tao G.L., Liu P. *The Organic Geochemistry of Asphaltenes and Occluded Biomarkers* // *Organic Geochemistry*. 2016. V. 91. №1. P.3-15.
3. Sergun V.P., Kovalenko E.Yu., Sagachenko T.A., Min R.S. *Low-molecular-mass Asphaltene Compounds from Usa Heavy Oil* // *Petroleum Chemistry*. 2014. V. 54. № 2. P. 83–87.
4. Yang C., Liao Z., Zhang L., Creux P. *Some Biogenic-Related Compounds Occluded inside Asphaltene Aggregates* // *Energy and Fuels*. 2009. V. 23. № 1-2. P. 820–827.
5. Liao Z., Geng A., Graciaa A., Creux P., Chrostowska A., Zhang L. *Saturated Hydrocarbons Occluded Inside Asphaltene Structures and their Geochemical Significance, as Exemplified by Two Venezuelan Oils* // *Organic Geochemistry*. 2006. V. 37. № 3. P. 291–303.
6. Derakhshesh M., Bergmann A., Gray M.R. *Occlusion of Polyaromatic Compounds in Asphaltene Precipitates Suggests Porous Nanoaggregates* // *Energy and Fuels*. 2013. V. 27. № 4. P. 1748-1751.