

УДК 665.044.7 543.631:(543.88+543.4+543.51+543.54)

DOI: 10.15372/ChUR20150310

## Состав структурных фрагментов, связанных эфирными и сульфидными мостиками в молекулах смолистых веществ природного битума Ашальчинского месторождения (Татарстан)

Т. В. ЧЕШКОВА, Т. А. САГАЧЕНКО, Р. С. МИН

*Институт химии нефти Сибирского отделения РАН,  
проспект Академический, 4, Томск 634055 (Россия)**E-mail: chtv12@mail.ru*

(Поступила 22.09.14; после доработки 22.10.14)

### Аннотация

Показано, что в структуре смол природного битума Ашальчинского месторождения (Татарстан) присутствуют фрагменты, связанные эфирными и сульфидными мостиками. Состав таких фрагментов изучен с использованием методов химической деструкции, жидкостно-адсорбционной хроматографии и хромато-масс-спектрометрии. Установлено, что через эфирные и сульфидные мостики в молекулах смол ашальчинского битума связаны нормальные и разветвленные алканы, алкилциклопентаны и алкилциклогексаны, фенилалканы с различным положением фенильного заместителя, моно-, би-, три- и тетраалкилбензолы, алкилзамещенные нафталины и фенантрены, бензо- и дибензотиофены, алифатические кислоты и эфиры, циклические спирты и бициклические терпеноидные сульфиды. При этом связь насыщенных и ароматических углеводородов, дибензотиофенов, сульфидов и алифатических кислот осуществляется посредством эфирных и сульфидных мостиков. Алифатические эфиры связаны только сульфидными мостиками, а циклические спирты – только эфирными мостиками. Среди идентифицированных соединений преобладают насыщенные углеводороды, в основном нормальные алканы. Присутствие в их составе углеводородов  $C_{20}$  и выше свидетельствует о наличии в структуре смолистых веществ ашальчинского битума длинных алифатических цепей. В ряду ароматических углеводородов доминируют *n*-алкилбензолы, нафталины и фенантрены, а в ряду гетероатомных соединений – алкилдибензотиофены.

**Ключевые слова:** природный битум, смолы, сульфидные и эфирные связи, деструкция, насыщенные и ароматические углеводороды, гетероатомные соединения

### ВВЕДЕНИЕ

Освоение нетрадиционных источников углеводородного сырья, в частности высоковязких нефтей и природных битумов, является одним из направлений наращивания ресурсной базы углеводородов в стране [1, 2]. Разработка эффективных технологий переработки таких углеродсодержащих систем сдерживается недостатком информации об их составе и свойствах. Предлагаемая работа продолжает исследования [3], направленные на углубление представлений о химической природе

высокомолекулярных компонентов нетрадиционных источников углеводородного сырья, и посвящена характеристике смолистых веществ природного битума Ашальчинского месторождения (Татарстан), которое в настоящее время находится в промышленной разработке.

Углеродный скелет смол нефтяных дисперсных систем включает нафтеновые, ароматические и гетероароматические циклы с алифатическими заместителями. Функции отдельных гетероатомов в нативных смолах разнообразны. Так, атомы кислорода встречаются

в молекулах смол в форме гидроксильных (спиртовых и фенольных), карбоксильных, эфирных (простых, сложных, лактонных) и карбонильных групп. Атомы серы могут содержаться в молекулах смолистых веществ в виде сульфидных, тиольных групп и в составе тиофеновых фрагментов, атомы азота – преимущественно в составе гетероароматических фрагментов основного (пиридин и его бензологи) и нейтрального характера (пиррол и его бензологи) [4–7]. Благодаря наличию активных функциональных групп молекулы смол способны к ассоциации между собой. В качестве мостиков, связывающих часть структурных фрагментов смолистых веществ, могут выступать сульфидные и эфирные группы [7].

Цель настоящей работы – изучение состава структурных фрагментов в молекулах смол ашальчинского битума, связанных эфирными и сульфидными группами

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

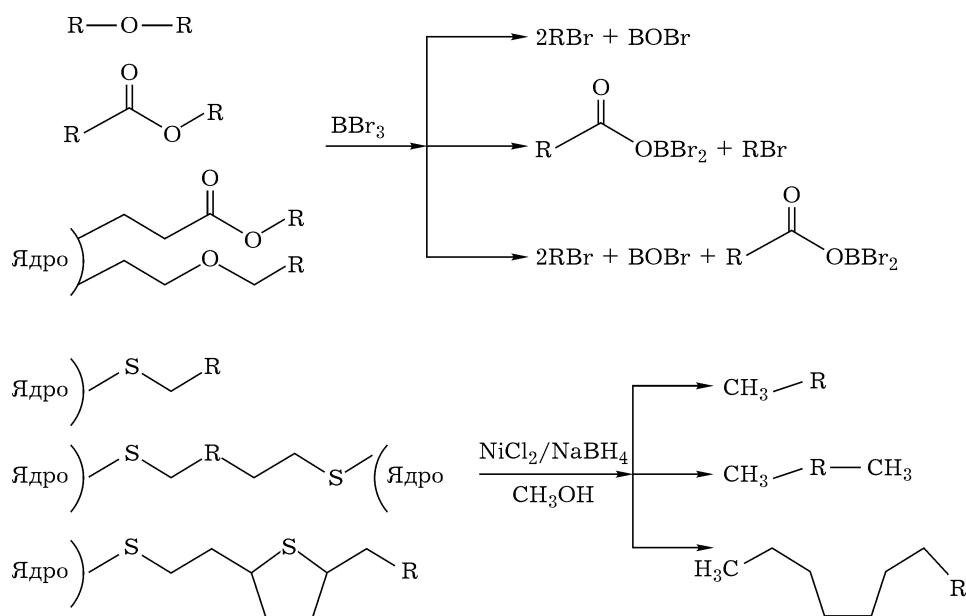
Смолы выделяли из деасфальтизированного битума методом адсорбционной хроматографии на силикагеле (выход 30.3 мас. %).

Десорбцию осуществляли смесью этанола и бензола (1 : 1 по объему) после предварительного элюирования масел смесью гексана и бензола (7 : 3 по объему) [11].

Для разрыва эфирных и сульфидных связей использовали реакции с трибромидом бора [8] и боридом никеля [9] (схема 1).

Жидкие продукты реакции разделяли на полярную и неполярную фракции с использованием жидкостной адсорбционной хроматографии. Неполярную фракцию, содержащую алкилбромиды, восстанавливали алюмогидридом лития. Для установления строения структурных фрагментов R, связанных эфирными и сульфидными группами, продукты восстановления бромидов и неполярную фракцию, содержащую продукты десульфуризации, анализировали методом хромато-масс-спектрометрии на DFS-приборе TERMO-scientific.

В газовом хроматографе использовали кварцевую капиллярную колонку TR5MS длиной 30 м и внутренним диаметром 0.25 мм. Хроматографирование проводили в режиме программированного подъема температуры от 80 до 300 °С со скоростью 4 °С/мин и далее в течение 30 мин при конечной температуре. Газ-носитель – гелий. Сканирование масс-



R – структурный фрагмент

Рис. 1. Схема реакций разрыва связей кислород – углерод и сера – углерод.

спектров осуществлялось каждую секунду в диапазоне масс до 500 а. е. м. Обработку результатов анализа проводили с помощью программы Xcalibur. Идентификацию соединений выполняли с использованием литературных данных и компьютерной библиотеки масс-спектров NIST 02. Содержание каждого типа соединений рассчитывали как отношение суммарной площади идентифицированных пиков различных типов соединений к сумме площадей всех установленных типов соединений.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Из анализа полученных данных следует, что в структуре смол битума имеются фрагменты, связанные эфирными и сульфидными мостиками. В их состав входят алканы, нафтены, моно- и полициклические ароматические углеводороды (АУ), а также алифатические и ароматические гетероатомные соединения. Среди установленных соединений преобладают алканы и нафтены: в продуктах деструкции эфирных связей их доля равна 88.3 отн. %, а в продуктах деструкции сульфидных связей – 93.0 отн. % (табл. 1).

Идентифицированные насыщенные углеводороды (УВ) характеризуются схожим набором структур. Так, алканы ( $m/z$  57, 71) в составе фрагментов, связанных эфирными и сульфидными группами, представлены соединениями  $C_{13}$ – $C_{32}$  нормального и  $C_{13}$ – $C_{28}$  разветвленного строения, нафтены –  $C_{12}$ – $C_{23}$  циклопентанами ( $m/z$  68, 69) и  $C_{12}$ – $C_{25}$  циклогексанами ( $m/z$  82, 83) (рис. 2). Присутствие в продуктах хемоллиза алканов состава  $C_{20}$  и выше свидетельствует о наличии в структуре смолистых веществ длинных алифатических цепей.

ТАБЛИЦА 1

Содержание установленных соединений в продуктах деструкции связей С–О и С–S в молекулах смол ашальчинского битума, отн. %

Соединения	Тип связи	
	С–О	С–S
Насыщенные УВ	88.3	93.0
Ароматические УВ	7.9	5.2
Гетероатомные соединения	3.8	1.9

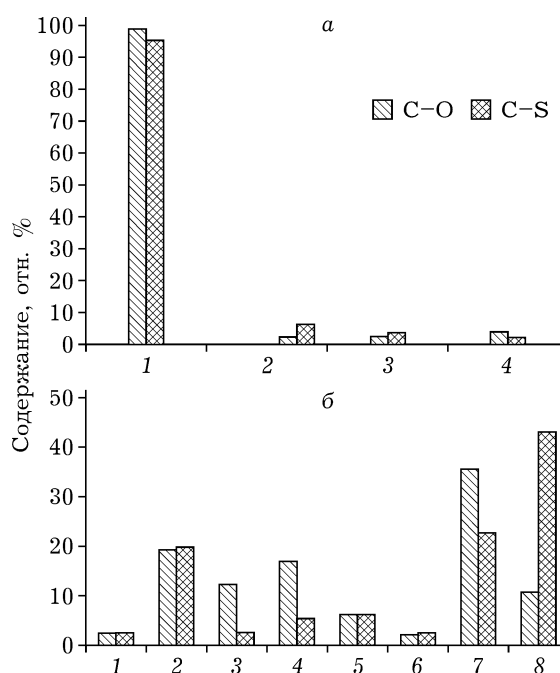


Рис. 2. Относительное содержание насыщенных (а) и ароматических (б) углеводородов в продуктах деструкции связей С–О и С–S в молекулах смол ашальчинского битума: а – алканы (1), изоалканы (2), циклопентаны (3), циклогексаны (4); б – фитанилбензолы (1), *n*-алкилбензолы (2), фенилалканы (3), алкилтолуолы (4), алкилсилолы (5), алкилтриметилбензолы (6), нафталины (7), фенантрены (8).

Среди насыщенных УВ, связанных эфирными и сульфидными мостиками, доминируют *n*-алканы (96.8 и 93.2 отн. %) (см. рис. 2, а). Хотя изоалканов и циклоалканов немного, в составе “серосвязанных” насыщенных УВ содержание разветвленных структур заметно выше (4.5 против 0.3 отн. %). По содержанию циклоалканов продукты хемоллиза практически не различаются (2.3 и 2.9 отн. %), в обоих случаях в них преобладают циклогексаны. По данным [10], идентифицированные типы насыщенных УВ, связанные через эфирные и сульфидные мостики, присутствуют и в маслах ашальчинского битума.

Относительное содержание АУ в продуктах деструкции эфирных связей составляет 7.9, а в продуктах деструкции сульфидных связей – 5.2 % (см. табл. 1). Идентифицированные арены представлены  $C_{27}$ ,  $C_{28}$  фитанилбензолами ( $m/z$  106, 120),  $C_{12}$ – $C_{26}$  *n*-алкилбензолами ( $m/z$  91, 92),  $C_{17}$ – $C_{19}$  фенилалканами ( $m/z$  91) с различным положением фенильного заместителя в алкильной цепи [9],  $C_{12}$ – $C_{27}$  алкилтолуолами ( $m/z$  105),  $C_{12}$ – $C_{23}$

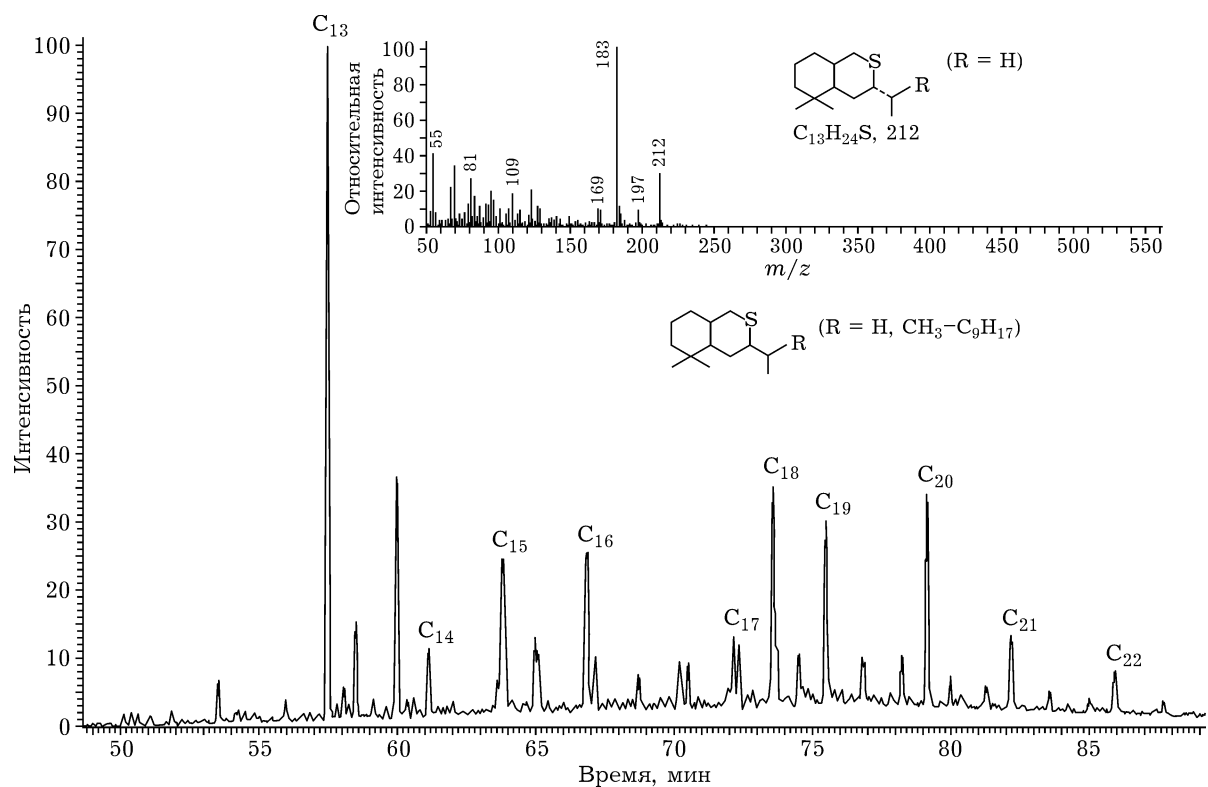


Рис. 3. Распределение бициклических терпеноидных сульфидов в продуктах деструкции связей С-О и С-S в молекулах смол ашальчинского битума при сканировании по иону  $m/z$  183. C<sub>13</sub>-C<sub>22</sub> – число атомов углерода в молекуле сульфида.

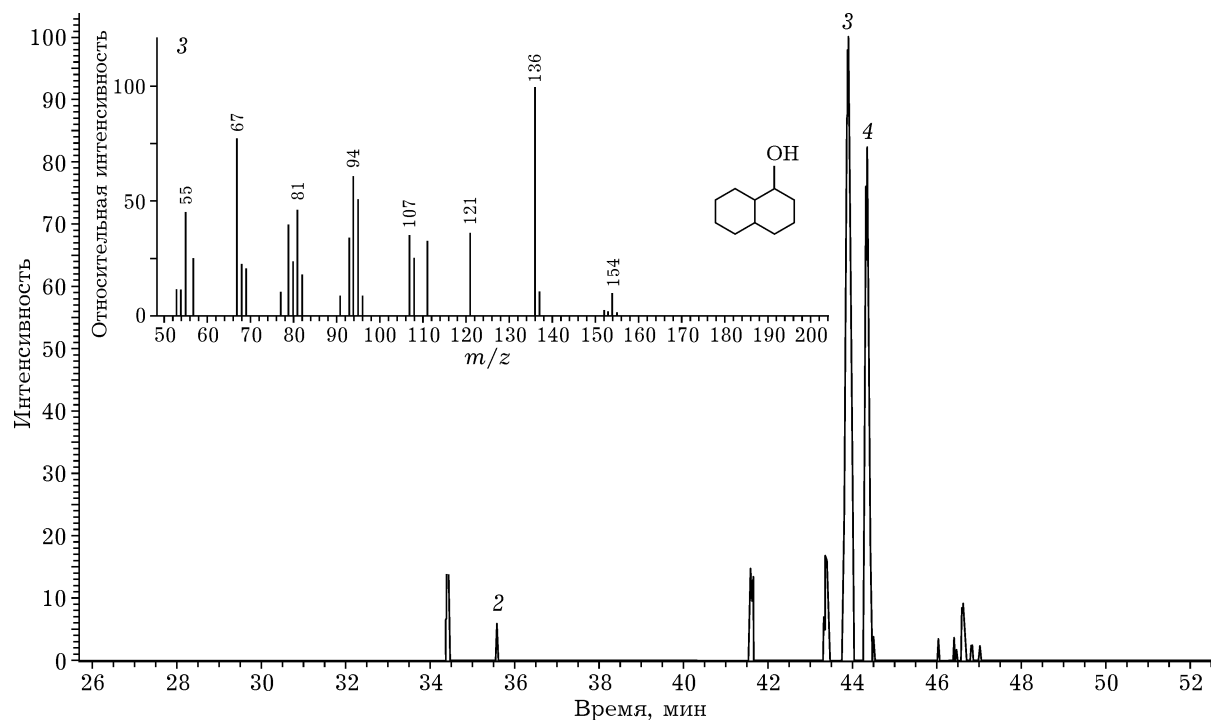


Рис. 4. Масс-хроматограмма продуктов деструкции связи С-О в макромолекулах смол ашальчинского битума по иону  $m/z$  136 (циклические спирты): декагидро-1-нафтолы (пики 1, 2), декагидро-2-нафтолы (пики 3, 4).

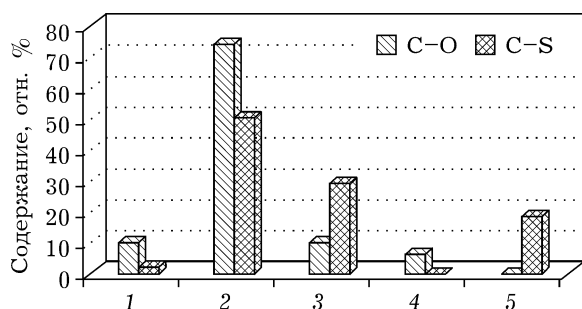


Рис. 5. Относительное содержание гетероциклических соединений в продуктах деструкции связей C-O и C-S в молекулах смол ашальчинского битума: 1 – алифатические жирные кислоты, 2 – дибензотиофены, 3 – бициклические терпеноидные сульфиды, 4 – циклические спирты, 5 – метиловые эфиры жирных кислот.

алкилсилолами ( $m/z$  119),  $C_{12}$ – $C_{21}$  алкилтриметилбензолами ( $m/z$  133),  $C_0$ – $C_5$  нафталинами и  $C_0$ – $C_4$  фенантренами (см. рис. 2, б). Практически нет различий в составе фитанилбензолов, *n*-алкилбензолов, фенилалканов, алкилтолуолов, алкилсилолов и полициклических АУ. Среди тетраалкилзамещенных бензолов, связанных эфирными мостиками, установлены структуры состава  $C_{12}$ – $C_{14}$ , среди “серосвязанных” тетраалкилзамещенных бензолов – состава  $C_{18}$ – $C_{21}$ .

Ароматические углеводороды в продуктах деструкции эфирных связей представлены в основном нафталинами (34.7 отн. %), *n*-алкилбензолами (18.6 отн. %) и алкилтолуолами (16.3 отн. %) (см. рис. 2), а в продуктах деструкции сульфидных связей – фенантренами (42.3 отн. %), нафталинами (22.2 отн. %) и *n*-алкилбензолами (19.1 отн. %).

На долю гетероатомных соединений в продуктах деструкции эфирных и сульфидных связей приходится 3.8 и 1.8 отн. % соответственно (см. табл. 1). Установлено, что через эфирные мостики в молекулах битума связаны дибензотиофены ( $m/z$  184) состава  $C_0$ – $C_3$ , бициклические терпеноидные сульфиды ( $m/z$  183) состава  $C_{13}$ – $C_{22}$  (рис. 3), алифатические кислоты ( $m/z$  60) состава  $C_6$ – $C_{16}$  и циклические спирты – 1-гидросибидицикло[4,4,0]декананы ( $m/z$  111) и декагидронафтенолы ( $m/z$  136) (рис. 4).

Среди “серосвязанных” соединений присутствуют  $C_0$ – $C_4$  дибензотиофены,  $C_{13}$ – $C_{22}$  бициклические сульфиды,  $C_{14}$ ,  $C_{16}$  алифати-

ческие кислоты и метиловые эфиры алифатических кислот ( $m/z$  74) состава  $C_{15}$ – $C_{19}$ . Большую часть идентифицированных в продуктах хемолиза структур составляют дибензотиофены (рис. 5). В составе фрагментов, связанных эфирными и сульфидными группами, на их долю приходится 74.0 и 50.4 отн. % соответственно. Посредством эфирных мостиков связаны также сульфиды (10.0 отн. %) и кислоты (10.0 отн. %), а посредством сульфидных мостиков – сульфиды (29.1 отн. %) и эфиры (18.5 отн. %).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании проведенных исследований установлено, что в структуру смол природного битума Ашальчинского месторождения входят фрагменты, связанные эфирными и сульфидными мостиками. Их состав представлен алканами, нафтенами, моно-, би- и трициклическими ароматическими углеводородами, а также алифатическими и ароматическими гетероатомными соединениями.

Среди идентифицированных соединений преобладают насыщенные углеводороды, в основном нормальные алканы. Наличие в их составе углеводородов  $C_{20}$  и выше свидетельствует о том, что в структуре смолистых веществ ашальчинского битума имеются длинные алифатические цепи.

В ряду ароматических углеводородов преобладают *n*-алкилбензолы, нафталины и фенантрены, а среди гетероатомных соединений – алкилдибензотиофены, циклические сульфиды и алифатические эфиры.

Полученные данные расширяют представления о строении высокомолекулярных компонентов природного битума и могут использоваться при прогнозе состава дистиллятных фракций, получаемых на основе битума.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Рузин Л. М. // Нефт. хоз-во. 2012. № 1. С. 70–73.
- 2 Муслимов Р. Х. // Рациональное освоение недр. 2010. Т. 1. С. 46–52.
- 3 Чешкова Т. В., Коваленко Е. Ю., Сагаченко Т. А. // Химия уст. разв. 2013. Т. 21, № 3. С. 205–209.
- 4 Strausz Otto P., Safarik I., Lown E. M., Morales-Izquierdo A. // Energy & Fuels 2008. Vol. 22. P. 1156–1166.

- 5 Porter D. J., Mayer P. M., Fingas M. // *Energy & Fuels*. 2004. Vol. 18. P. 987–994.
- 6 Quan Shi, Dujie Hou, Keng H. Chung, Chunming Xu, Suoqi Zhao, Yahe Zhang // *Energy & Fuels*. 2010. Vol. 24. P. 2545–2553.
- 7 Камьянов В. Ф., Аксенов В. С., Титов В. И. Гетероатомные компоненты нефтей. Новосибирск: Наука, 1983. 240 с.
- 8 Peng P., Morales-Izquierdo A., Hogg A., Strausz O. P. // *Energy & Fuels*. 1997. Vol. 11. P. 1171–1187.
- 9 Strausz O. P., Mojelsky T. W., Faraji F., Lown E. M., Peng P. // *Energy & Fuels*. 1999. Vol. 13. P. 207–227.
- 10 Антипенко В. Р., Чешкова Т. В. // *Изв. Том. политехн. ун-та*. 2014. Т. 324, № 3. С. 16–21.
- 11 Богомолов А. И., Гайле А. А., Громов В. В. и др.??? *Химия нефти и газа: Учеб. пособие для вузов / под ред. В. А. Проскурякова, А. Е. Дробкина*. СПб: Химия, 1995. 448 с.