

УДК 665.613:543.631:(543.57+543.54+543.51)

## СОСТАВ «СВЯЗАННЫХ» СОЕДИНЕНИЙ В МАСЛАХ БИОДЕГРАДИРОВАННЫХ НЕФТЕЙ ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ИХ «ON-LINE» ФЛЭШ-ПИРОЛИЗА

**Антипенко Владимир Родионович,**

д-р хим. наук, проф., ведущ. науч. сотр. лаборатории гетероорганических соединений нефти Института химии нефти СО РАН, Россия, 634055, г. Томск, пр. Академический, 4. E-mail: avr@ipc.tsc.ru

**Баканова Ольга Сергеевна,**

аспирант лаборатории гетероорганических соединений нефти Института химии нефти СО РАН, Россия, 634055, г. Томск, пр. Академический, 4. E-mail: olgapushkar@mail.ru

**Меленевский Василий Николаевич,**

канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотр. лаборатории геохимии нефти и газа Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН, Россия, 630090, г. Новосибирск, пр. Акад. Коптюга, 3. E-mail: vmelenevsky@yandex.ru

**Ельчанинова Елена Александровна,**

канд. хим. наук, мл. науч. сотр. лаборатории природных превращений нефти Института химии нефти СО РАН, Россия, 634055, г. Томск, пр. Академический, 4; доцент каф. геологии и разработки нефтяных месторождений Института природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, д. 30. E-mail: helene\_tom@rambler.ru

Актуальность работы обусловлена необходимостью получения и обобщения информации о составе и строении масляных и смолисто-асфальтеновых компонентов нетрадиционных источников углеводородного сырья – тяжелых высоковязких нефтей и природных битумов, большинство из которых являются биодegradированными, для выявления путей их генезиса, решения проблем добычи, транспортировки, переработки, а также рационального использования полученных продуктов. Трудности получения информации даже о составе масел перечисленных объектов, в частности, методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектором (ГХ-МС) обусловлены тем, что в хроматограммах, наряду с пиками идентифицируемых соединений, присутствует так называемый «горб», в котором сосредоточено до 90...95 % компонентов масел. Состав компонентов «горба» не поддается идентификации традиционным вариантом ГХ-МС. Кроме того, опубликованные литературные данные указывают на наличие в маслах сложных высокомолекулярных компонентов, в которых некоторые типы соединений находятся в виде химически связанных между собой структурных фрагментов. А также свидетельствуют о перспективности использования деструктивных методов для получения сведений о строении «связанных» фрагментов компонентов масел.

**Цель работы:** получение информации о составе и строении структурных фрагментов, находящихся в сложных высокомолекулярных компонентах масел биодegradированных нефтей и природных битумов в «связанном» виде.

**Методы исследования:** методы ЯМР <sup>1</sup>H и хроматомасс-спектрометрии (ГХ-МС), аналитический пиролиз масел в вариантах Rock-Eval и сочетания двухступенчатого флэш-пиролиза при 300 и 600 °С с ГХ-МС анализом летучих продуктов термической деструкции в режиме «on-line».

**Результаты.** Термический крекинг компонентов масел биодegradированных нефтей и природных битумов в условиях двухступенчатого «on-line» флэш-пиролиза позволяет получить дополнительную информацию о составе нефтяных масел, которая недоступна при их прямом ГХ-МС-анализе. Полученные результаты свидетельствуют о наличии «связанных» форм алканов, алкилциклогексанов, гомогепанов и алкилбензотиофенов в составе высокомолекулярных компонентов изученных масел.

### **Ключевые слова:**

Биодegradированные нефти, природный битум, масла, аналитический пиролиз, «связанные» соединения, состав.

### **Введение**

Информация о составе компонентов (масел, смол и асфальтенов) тяжелых высоковязких нефтей и природных битумов, большинство из которых являются биодegradированными, необходима для выявления путей их генезиса [1], решения проблем их добычи, транспортировки, переработки и рационального использования, в частности,

при производстве смазочных масел [1]. Для перечисленных объектов даже анализ масел методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектором (ГХ-МС) дает ограниченную информацию. Это обусловлено тем, что в хроматограммах, наряду с пиками идентифицируемых соединений, присутствует так называемый «горб», в котором сосредоточено до 90...95 % компонентов

масел. Состав этих соединений, названных в [2–5] «неразделяемая сложная смесь», не поддается идентификации традиционным вариантом ГХ-МС. Некоторый прогресс в изучении состава компонентов «неразделяемой сложной смеси» был достигнут при использовании более эффективных вариантов ГХ-МС. В частности, сочетанием двухмерной газовой хроматографии с времяпролетным масс-спектрометром в качестве детектора [6–9]. В то же время даже такая современная техника не даёт возможности получить информацию о составе сложных высокомолекулярных компонентов нефтяных масел, содержащих, как это предполагается в [5], химически связанные формы некоторых соединений. Использование селективных химических реакций для разрыва сульфидных и эфирных мостиков в компонентах масел природного битума Ашальчинского месторождения с последующим анализом полученных продуктов позволило установить [10], что алкилтриметилбензолы, алкилциклогексаны, хейлтанты, гопаны и фенантрены присутствуют в маслах Ашальчинского природного битума не только в молекулярной форме, но и в виде химически связанных структурных фрагментов в составе сложных высокомолекулярных компонентов. Отдельные структурные фрагменты в таких компонентах масел могут быть связаны не только через сульфидные и эфирные мостики, но и полиметиленовыми мостиками. В [11, 12] установлено заметное изменение относительного содержания и состава гопанов, алкилбензолов, нафталинов, дибензотиофенов в летучих продуктах флэш-пиролиза масел природного асфальтита Ивановского месторождения при изменении температуры пиролиза от 400 до 650 °С. Эти результаты указывают на наличие в маслах изученного асфальтита высокомолекулярных компонентов, в которых перечисленные типы соединений находятся в виде структурных фрагментов в химически связанной форме. Представленная информация также свидетельствует о перспективности использования методов химической и термической деструкции для получения сведений о строении «связанных» фрагментов высокомолекулярных компонентов масел. В самом деле, сопоставительный анализ методом ГХ-МС состава соединений в исходных маслах и продуктах их пиролиза при температурах, соответствующих термической деструкции лабильных (S–S, C–S) и прочных (C–O, C–C) химических связей, может дать информацию о химической природе структурных фрагментов, находящихся в составе сложных высокомолекулярных компонентов масел в химически связанном виде.

Целью настоящей работы является получение информации о составе и строении структурных фрагментов, находящихся в сложных высокомолекулярных компонентах масел биодegradированных нефтей и природных битумов в химически связанном виде.

### Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования были выбраны масла природного битума Ашальчинского месторождения (МАБ), масла нефти Ай-Яунского месторождения (МАЯН), а также масла нефти Вахского месторождения, подвергнутой глубокой биодegradации в лабораторных условиях [13] (МВБН).

Вахское нефтяное месторождение расположено в пределах Западно-Сибирской нефтегазоносной провинции на территории Васюганской нефтегазоносной области [14]. Исходная нефть Вахского месторождения по данным [13] отобрана из отложенной верхней юры с глубины 2235 м, по своим характеристикам [13, 15] легкая (0,849 г/см<sup>3</sup>), со сравнительно невысоким содержанием смолисто-асфальтеновых веществ (10,1 мас. %), малосернистая (0,4 мас. %). Характеризуется высоким выходом фракций с температурой кипения до 200 (29 %) и 300 °С (50 %). Лабораторная биодegradация вахской нефти осуществлялась [13] аборигенной пластовой микрофлорой, для стимуляции которой на 100 г пластовой воды вносили 2 см<sup>3</sup> 10%-го раствора нефтевытесняющей композиции ПАВ в составе (г/дм<sup>3</sup>): неонол АФ<sub>9-12</sub> – 4,0, аммиачная селитра – 32,0, карбамид – 64,0, вода – 900.

Ай-Яунское нефтяное месторождение расположено в пределах Западно-Сибирской нефтегазоносной провинции на территории Каймысовской нефтегазоносной области [14]. Нефть отобрана из отложений сеномана (пласт ПК<sub>1</sub>) с глубин 1030...1035 м. Нефть по данным [14, 16, 17] характеризуется аномально высокой плотностью (0,957 г/см<sup>3</sup> [16], 0,968 г/см<sup>3</sup> [17]), высоким суммарным содержанием смолисто-асфальтеновых веществ (27,0 мас. % [17]), является сернистой (1,54 мас. % [16], 1,70 мас. % [17]). Фракции с температурой кипения до 200 °С отсутствуют. Суммарное содержание фракций, выкипающих до 300 °С, по разным данным составляет 6,6 [14] или 4,0 % [17].

Ашальчинское нефтебитумное месторождение расположено в пределах Волго-Уральской нефтегазоносной провинции на западном склоне Южно-Татарского свода [1]. Образец отобран из пермских отложений с глубины 82 м. Он, по данным [1], является высокосернистым (4,67 мас. %), характеризуется высокой плотностью (0,978 г/см<sup>3</sup>), высоким суммарным содержанием смолисто-асфальтеновых веществ (36,9 мас. %), что позволяет, согласно классификации [18], отнести его к природному битуму класса мальт. Фракции с температурой кипения до 200 °С отсутствуют. По классификации [19] обе нефти и природный битум относятся к химическому типу B<sup>2</sup> или B<sup>1</sup>. Что подтверждает факт их биодegradации в пластовых или лабораторных условиях.

Масла выделены из нефтей и мальты по методике, представленной в [20]. Методика включает осаждение асфальтенов 40-кратным избытком гекса-

на, последующее разделение деасфальтенизата адсорбционной хроматографией на силикагеле на масла, элюированные смесью гексана и бензола (70:30 по объему) и смолы, элюированные смесью этанола и бензола (50:50 по объему).

Исходные МАБ, МАЯН, МВБН были проанализированы с помощью методов ЯМР  $^1\text{H}$ -спектроскопии и ГХ-МС. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  регистрировали с помощью ЯМР-Фурье спектрометра AVANCE AV 300 фирмы «Bruker» при 300 МГц в растворах  $\text{CDCl}_3$ . В качестве стандарта использовали тетраметилсилан. Относительное содержание протонов в различных структурных фрагментах рассчитано исходя из площади сигналов в соответствующих областях спектра: для  $H_{ar}$  – (6,6...8,5 м.д.),  $H_\alpha$  – (2,2...4,0 м.д.),  $H_\beta$  – (1,1...2,1 м.д.),  $H_\gamma$  – (0,3...1,1 м.д.) [21]. Где  $H_{ar}$  – доля протонов, содержащихся в ароматических структурах;  $H_\alpha$  – доля протонов у атома углерода в  $\alpha$ -положении алифатических заместителей ароматических структур;  $H_\beta$  и  $H_\gamma$  – доля протонов в метиленовых и в концевых метильных группах алифатических фрагментов молекул, соответственно.

ГХ-МС-анализ проводили с использованием масс-спектрометра высокого разрешения DFS, TermoElectron. 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 град/мин и затем в течение 30 мин при конечной температуре. Газ носитель – гелий. Сканирование масс-спектров веществ, элюированных из колонки, осуществлялось каждую секунду в диапазоне масс до 500 а.е.м. Реконструкцию молекулярно-массового распределения различных типов соединений проводили с использованием характеристических ионов на основе хроматограмм по полному ионному току с помощью программы Xcalibur. Идентификацию соединений проводили с использованием литературных данных и компьютерной библиотеки масс-спектров NIST 02.

Пиролитический анализ проводили в варианте «Rock-Eval» [22], а также путем сочетания двухступенчатого флэш-пиролиза и ГХ-МС продуктов деструкции в режиме «on line».

Для выбора режима флэш-пиролиза масел были использованы результаты их пиролитического анализа в варианте «Rock-Eval». Анализ проводили на пиролизаторе SR Analyzer™ (Humble Instruments & Services, Inc.) с использованием следующей температурной программы нагрева: изотермический (150 °С) нагрев в течение 3 мин, затем линейный нагрев со скоростью 25 °С/мин до 600 °С и выдержка при этой температуре в течение 1 мин.

Флэш-пиролиз масел проводили последовательно в две ступени при 300 и 600 °С в течение 15 с каждая. Анализ летучих продуктов в режиме «on-line» осуществляли на системе: газовый хроматограф HP 6890, масс-селективный датчик MSD 5975С. В газовом хроматографе использовали ко-

лонку HP-5MS длиной 30 м, внутренним диаметром 0,25 мм и толщиной нанесенной фазы 0,25 мкм. Температурная программа: изотерма при 40 °С (4 мин), нагрев со скоростью 5 °С/мин до 290 °С с выдержкой при этой температуре в течение 10 мин.

### Результаты и их обсуждение

Сходство и различие изученных образцов проявляется по результатам их анализа с помощью ЯМР  $^1\text{H}$ . Как видно из табл. 1, в ароматических структурах находится лишь каждый двадцатый протон. Отношение  $H_\beta/H_\gamma$ , которое может отражать длину алкильных заместителей или степень их разветвленности, у изученных образцов не отличается. В то же время отношение  $H_\alpha/H_{ar}$ , которое при прочих равных условиях должно возрастать при увеличении числа заместителей в ароматических ядрах и уменьшаться при увеличении степени их конденсированности, заметно выше у МАБ.

**Таблица 1.** Относительное содержание протонов в различных структурных фрагментах изученных масел

**Table 1.** Content ratio of protons in different structure fragments of the examined oils

Образец Sample	$H_{ar}$	$H_\alpha$	$H_\beta$	$H_\gamma$	$H_\beta/H_\gamma$	$H_\alpha/H_{ar}$
	(% )					
МАБ/BAD*	4,47	13,32	59,43	22,78	2,61	2,98
МАЯН/OAYaP**	4,74	9,15	62,02	24,08	2,58	1,93
МВБН/OVDP***	5,16	10,22	61,04	23,59	2,59	1,98

\*битум Ашальчинского месторождения – bitumen of Ashalchinskoe deposit (BAD)

\*\*масла нефти Ай-Яунского месторождения – oil of Ay-Yaunskoe deposit petroleum (OAYaP)

\*\*\*масла нефти Вахского месторождения – oil of Vakhskoe deposit petroleum (OVDP)

Хроматограммы по полному ионному току МАБ и МВБН (рис. 1) представляют собой «горбы», на фоне которых четко проявляются и идентифицируются по масс-спектрам пики алканов изопреноидного строения: пристана ( $Pr$ ) и фитана ( $Ph$ ). В правой части хроматограммы МАБ также видны и идентифицируются пики гопанов. На хроматограмме МАЯН пики перечисленных соединений отсутствуют. Идентификация других пиков на хроматограммах по полному ионному току по их масс-спектрам затруднительна.

Более детальная информация о составе различных типов соединений получена при использовании характеристических ионов для анализа результатов ГХ-МС. Как показано в [13], 50...80 %-я деструкция углеводородов нефти Вахского месторождения при лабораторной биодеградации резко снижает возможности определения группового и молекулярного состава масел. По результатам ГХ-МС анализа МВБН [13] по сравнению с маслами исходной нефти существенно меняется состав алканов, алкилбензолов, нафталинов и фенантронов. В частности, происходит резкое увеличение отно-

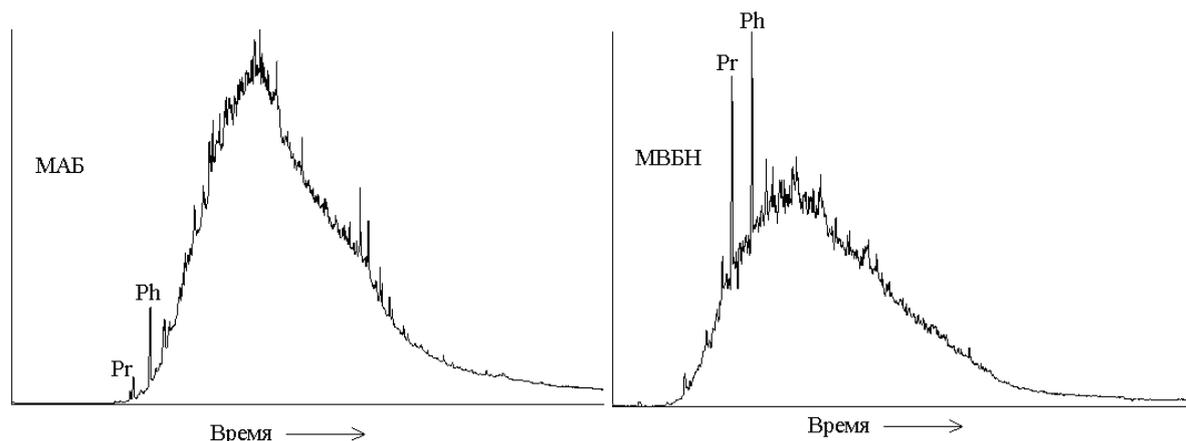


Рис. 1. Хроматограммы по полному ионному току МАБ и МВБН

Fig. 1. Chromatograms by total ion current of BAD and OVDP

сительной интенсивности пиков *Pr* и *Ph* на фоне слабых пиков *n*-алканов. Не удается идентифицировать моноциклические нафтенy (алкилциклогексаны). По сравнению с «горбом» заметно снижается интенсивность пиков всех групп алкилбензолов, что затрудняет их идентификацию за исключением пиков фитанилпроизводных. За счет биодegradации в групповом составе би- и трициклических ароматических углеводородов (АУ) резко снижается относительная интенсивность пиков незамещенных структур, метил- и диметилзамещенных гомологов, либо они совсем исчезают. В то же время состав тетрациклических АУ не меняется. Также не возникает проблем с идентификацией состава хейлантанов и гопанов, прегнанов и стеранов.

По результатам ГХ-МС анализа МАЯН в них удается идентифицировать нормальные и изопреноидные алканы, хейлантаны, гопаны состава  $C_{27}$  и  $C_{29}$ – $C_{35}$  с максимумом на  $C_{30}$ . Есть прегнаны состава  $C_{21}$ ,  $C_{22}$  и стераны  $C_{27}$ – $C_{29}$ , в том числе диастераны.

Выявлено три типа алкилбензолов, причем монозамещенные бензолы – это, преимущественно, соединения с разветвленными алкильными заместителями: изомеры фенилалканов состава  $C_{16}$ – $C_{19}$ , аналогичные идентифицированным в [23, 24].

В целом, относительное содержание бициклических АУ в МАЯН очень низкое. Тем не менее, удалось идентифицировать незамещенный нафталин и его гомологи до  $C_4$ -нафталина, аценафтен и бифенил. Характерной особенностью МАЯН является явное (в 12,5 раз) преобладание бифенила над нафталином. Содержание аценафтена в 2 раза меньше, чем содержание нафталина.

Также низким является относительное содержание трициклических АУ. Среди них идентифицированы гомологи от фенантрена до  $C_4$ -фенантрена с преобладанием  $C_3$ -фенантрена. Содержание тетрациклических АУ в МАЯН еще ниже, чем трициклических.

Среди сераорганических ароматических соединений идентифицированы только дибензотиофен (ДБТ) и его гомологи до  $C_4$  с преобладанием  $C_3$ -ДБТ. Бензотиофены и бензонафтоотиофены в МАЯН не найдены.

По результатам ГХ-МС анализа МАБ среди алканов преобладают изопреноидные, причем содержание фитана явно выше, чем содержание пристана. Наличие *n*-алканов начиная с  $C_{14}$ , не вызывает сомнения, но их гораздо меньше, чем пристана, фитана и других изопреноидов. Нафтенyе углеводороды представлены алкилциклогексанами, прегнанами, стеранами, хейлантанами и гопанами.

Среди гопанов присутствуют гомологи состава  $C_{27}$  и  $C_{29}$ – $C_{35}$  с максимумом на  $C_{29}$ . Среди алкилбензолов преобладают тетразамещенные (алкилтриметилбензолы) с молекулярно-массовым распределением от  $C_{18}$  до  $C_{26}$  и максимумом на  $C_{20}$ .

В МАБ не удалось надежно доказать наличие бициклических АУ. В то же время наличие три(фенантрен и его гомологи до  $C_4$ -фенантрена) и тетрациклических АУ (флуорантен, пирен, хризен, бензантрацен) не вызывает сомнений. Среди сераорганических ароматических соединений идентифицированы только дибензотиофен (ДБТ) и его гомологи до  $C_4$ -ДБТ. Бензотиофены и бензонафтоотиофены в МАБ не идентифицированы.

Таким образом, из результатов, полученных с использованием ГХ-МС, следует, что некоторые соединения не выявляются при прямом анализе изученных образцов.

Для выбора режима флэш-пиролиза масел были использованы результаты их пиролитического анализа в варианте «Rock-Eval». Как следует из рис. 2, на пирограммах изученных масел наблюдается три этапа термических превращений образца. Интервал 150...220 °C ( $S_1$ ) соответствует испарению образца. В интервале 220...400 °C ( $S_2$ ) продолжается испарение и начинается деструкция лабильных связей (энергия разрыва C–S и S–S связей – 272 и 226 кДж/моль, соответственно [25]). В интервале

400...600 °C (S<sub>2</sub>) осуществляется деструкция прочных связей (энергия разрыва С–С и С–О связей – 348 и 358 кДж/моль, соответственно [25]). В этом температурном интервале находится температура максимальной скорости деструкции образцов, соответствующая третьему максимуму на пирограммах. Температура 600 °C соответствует завершению деструкции образца. Суммарный выход летучих продуктов из изученных образцов за счет испарения и термической деструкции представлен в табл. 2. За исключением МВБН он близок к 100 %.

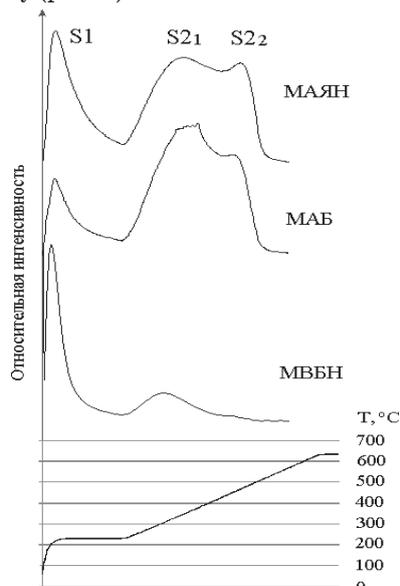
**Таблица 2.** Выход летучих продуктов при Rock-Eval-анализе изученных масел

**Table 2.** Volatile yield at Rock-Eval-analysis of the examined oils

Образец Sample	S <sub>1</sub>	S <sub>2</sub> +S <sub>2</sub>	Суммарный выход Total yield
	мг/г (mg/g)		
МАБ/BAD	137	810	947
МАЯН/ОАУаР	194	606	800
МВБН/OVDP	353	190	543

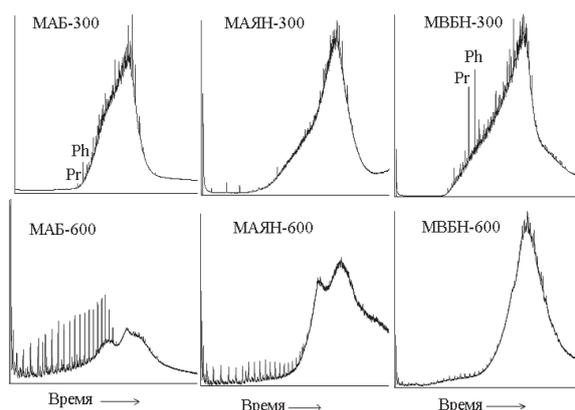
На основе полученных результатов был выбран температурный режим первой и второй ступени проведения флэш-пиролиза масел – 300 и 600 °C. Первая температура является переходной между режимом испарения и деструкции образца, вторая соответствует завершению его деструкции.

Как правило, состав большинства соединений, выявленных методом ГХ-МС в летучих продуктах флэш-пиролиза изученных образцов при 300 °C, практически не отличается от состава соответствующих соединений в исходных образцах масел. Более существенное отличие характерно для летучих продуктов, полученных при 600 °C. Что заметно уже на хроматограммах по полному ионному току (рис. 3).



**Рис. 2.** «Rock-Eval» пирограммы изученных образцов масел

**Fig. 2.** «Rock-Eval» pyrograms of the studied oil samples



**Рис. 3.** Хроматограммы по полному ионному току летучих продуктов флэш-пиролиза МАБ, МАЯН и МВБН при 300 и 600 °C

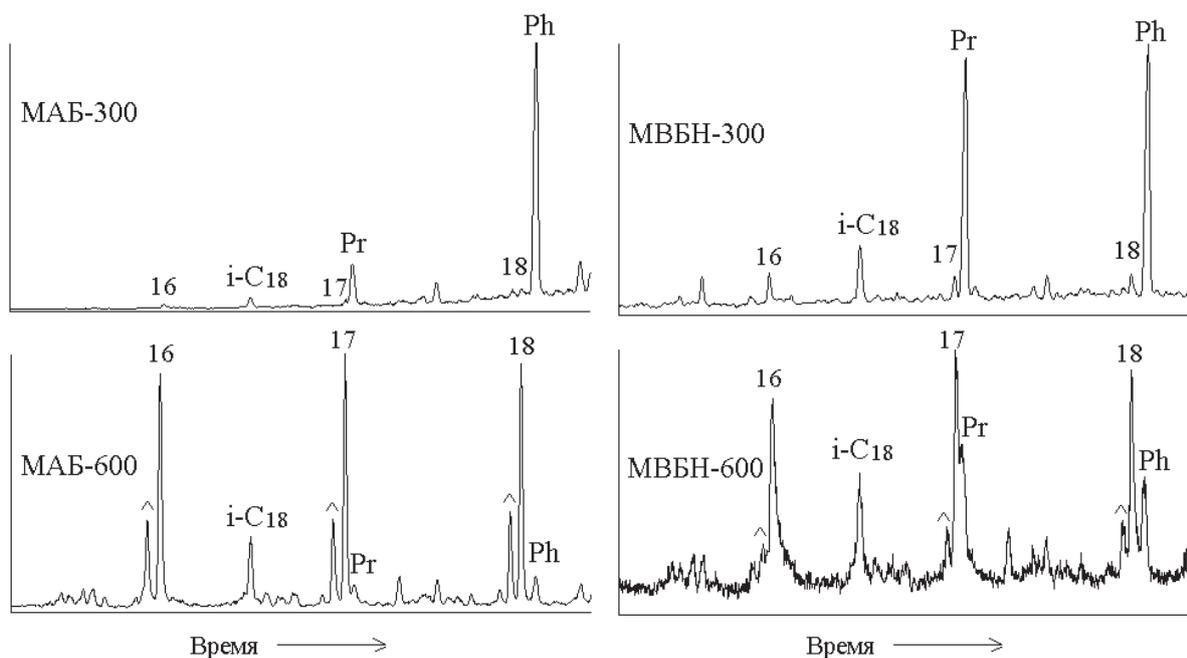
**Fig. 3.** Chromatograms by total ion current of volatile of BAD, ОАУаР and OVDP flash-pyrolysis at 300 and 600 °C

На фоне сохранившегося и изменившего свою форму «горба» возросла относительная интенсивность пиков алканов. Как следует из рис. 3 и 4, появились низкомолекулярные гомологи n-алканов и α-олефинов, в пользу n-алканов изменилось отношение Pr/n-C<sub>17</sub> и Ph/n-C<sub>18</sub>, возросли отношения Pr/Ph, i-C<sub>18</sub>/Pr и i-C<sub>18</sub>/Ph. Все перечисленные изменения являются результатом крекинга при 600 °C соответствующих структурных фрагментов и соединений, сосредоточенных в сложных высокомолекулярных компонентах масел.

Как следует из рис. 5, результаты ГХ-МС-анализа летучих продуктов флэш-пиролиза изученных масел при 600 °C свидетельствуют о наличии алкилциклогексанов в качестве структурных фрагментов в сложных высокомолекулярных компонентах масел.

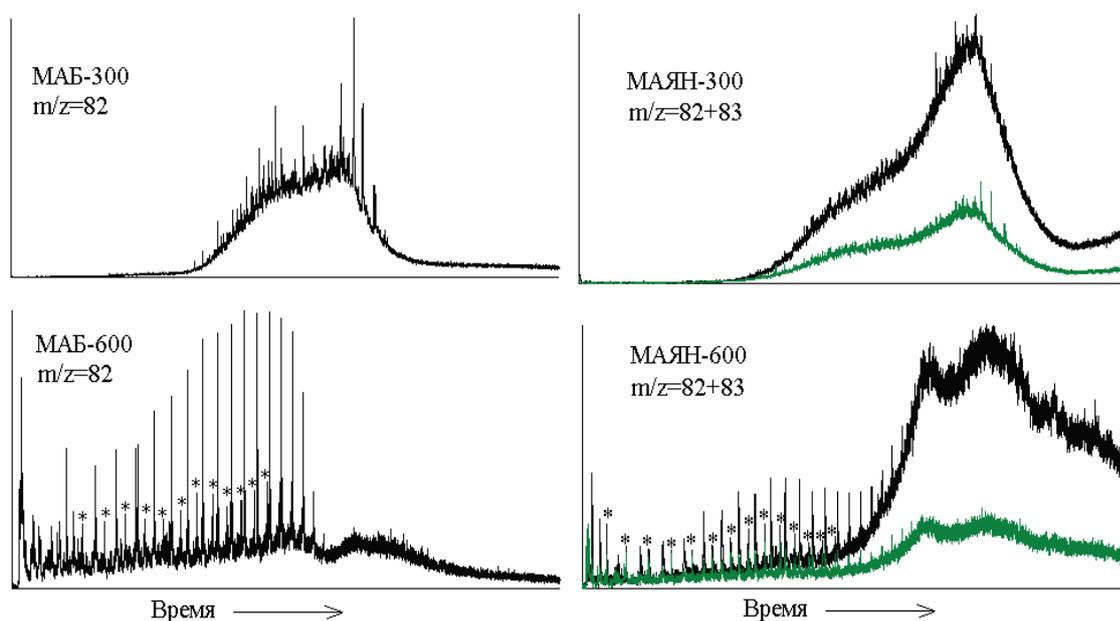
Как видно из рис. 6, при увеличении температуры флэш-пиролиза от 300 до 600 °C среди гопанов во всех без исключения образцах резко увеличилась доля гомологов состава С<sub>31</sub>–С<sub>35</sub>. Причем, она существенно превышает долю гомологов состава С<sub>27</sub>, С<sub>29</sub>, С<sub>30</sub>, которые преобладали в исходных маслах и летучих продуктах их флэш-пиролиза при 300 °C. Аналогичные изменения наблюдались при повышении температуры флэш-пиролиза масел асфальтита Ивановского месторождения от 400 до 650 °C [11, 12].

Единственным источником «высокомолекулярных» гопанов в продуктах высокотемпературной ступени флэш-пиролиза могли быть только сложные высокомолекулярные компоненты масел, в которых эти структурные фрагменты находились в химически связанном состоянии. Термическая деструкция не дает возможности однозначно определить характер этой связи. С учетом того, что соединения, которые не были выявлены в исходных образцах, идентифицируются только в летучих продуктах флэш-пиролиза при 600 °C, логично предположить, что это углерод-углеродная связь (С–С).



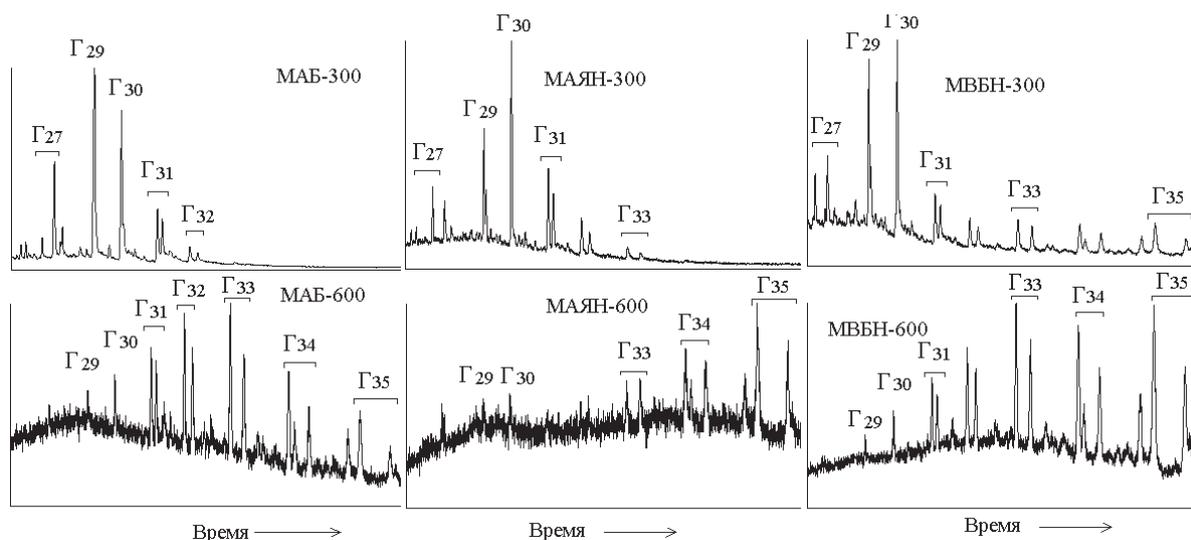
**Рис. 4.** Участок масс-хроматограмм по иону с  $m/z=57$  летучих продуктов флэш-пиролиза МАБ и МВБН при 300 и 600 °С. Pr, Ph – пристан и фитан. ^ –  $\alpha$ -олефины. Цифры соответствуют общему числу атомов углерода в молекуле n-алканов и изопреноидов

**Fig. 4.** Section of mass-chromatograms by the ion with  $m/z=57$  of volatiles of BAD and OVDP flash-pyrolysis at 300 and 600 °C. Pr, Ph are the pristane and phytane. ^ is the  $\alpha$ -olefins. The numbers correspond to the total amount of carbon atoms in a molecule of n-alkanes and isoprenoids



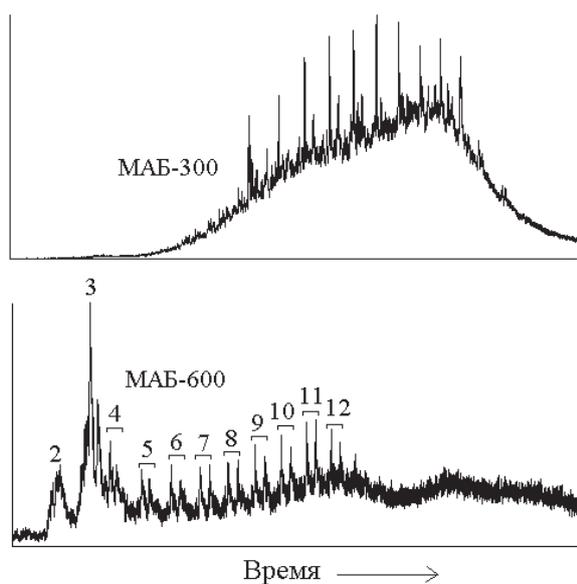
**Рис. 5.** Масс-хроматограммы по ионам с  $m/z=82, 83$  летучих продуктов флэш-пиролиза МАБ и МАЯН при 300 и 600 °С. \* – пики алкилциклогексанов

**Fig. 5.** Mass-chromatograms by ions with  $m/z=82, 83$  of volatiles of BAD and OAYaP flash-pyrolysis at 300 and 600 °C. \* are the peaks of alkyl-cyclohexane



**Рис. 6.** Масс-хроматограммы по иону с  $m/z=191$  (гопаны) летучих продуктов флэш-пиролиза МАБ, МАЯН и МВБН при 300 и 600 °С. Цифры соответствуют общему числу атомов углерода в молекуле гопанов

**Fig. 6.** Mass-chromatograms by ion with  $m/z=191$  (hopanes) of volatiles of BAD, OAYaP and OVDP flash-pyrolysis at 300 and 600 °C. The numbers correspond to the total amount of carbon atoms in a hopane molecule



**Рис. 7.** Масс-хроматограммы по иону с  $m/z=161$  (бензотиофены) летучих продуктов флэш-пиролиза МАБ при 300 и 600 °С. Цифры соответствуют общему числу атомов углерода в алкильных заместителях бензотиофенового ядра

**Fig. 7.** Mass-chromatograms by the ion with  $m/z=161$  (benzothiophenes) of volatiles of BAD flash-pyrolysis at 300 and 600 °C. The numbers correspond to the total amount of carbon atoms in alkyl substituents of benzothiophene series

Как следует из рис. 7, в отличие от МАБ и МАБ-300, в летучих продуктах их флэш-пиролиза при 600 °С появились бензотиофены с общим числом атомов углерода в алкильных заместителях ароматического ядра от 2 до 12. Это свидетельствует о наличии алкилбензотиофенов в качестве химически связанных структурных фрагментов в сложных высокомолекулярных компонентах масел.

#### Заключение

Термический крекинг компонентов масел биодegradированных нефтей и природных битумов в условиях двухступенчатого флэш-пиролиза в сочетании с ГХ-МС-анализом летучих продуктов в режиме «on-line» позволяет получить дополнительную информацию о составе нефтяных масел, которая недоступна при их прямом ГХ-МС-анализе. Полученные результаты свидетельствуют о том, что алканы, алкилциклогексаны, гомогопаны и алкилбензотиофены присутствуют в изученных маслах не только в молекулярной форме, но и в виде химически связанных структурных фрагментов в составе сложных высокомолекулярных компонентов.

Авторы благодарят Томский региональный центр коллективного пользования ТНЦ СО РАН за предоставленные приборы (ЯМР-Фурье спектрометр AVANCE AV 300; масс-спектрометр высокого разрешения DFS, TermoElectron).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Химия и геохимия пермских битумов Татарстана / Г.П. Каюкова, Г.В. Романов, Р.Х. Муслимов, Н.П. Лебедев, Г.А. Петров. – М.: Наука, 1999. – 304 с.
2. Tomson S.T., Eglinton G. Composition and sources of pollutant hydrocarbons in Severn Estuary // *Marine pollution bulletin*. – 1978. – № 9. – P. 134.
3. Gough M.A., Rowland S.J. Characterization of unresolved complex mixtures of hydrocarbons in petroleum // *Nature*. – 1990. – V. 334. – № 6267. – P. 648–650.
4. Killips S.D., Aljuboori M. Characterization of the unresolved complex mixtures (UCM) in the gas chromatograms of biodegraded petroleum // *Organic geochemistry*. – 1990. – V. 15. – № 2. – P. 147–160.
5. Van Dongen B.E., Schouten S., Sinnighe Damsté J.S. Sulfurization of carbohydrates in a sulfur-rich, unresolved complex mixture in kerogen pyrolysates // *Energy & Fuels*. – 2003. – V. 17. – № 4. – P. 1109–1118.
6. Analysis of unresolved complex mixture of hydrocarbons extracted from Late Archean sediments by comprehensive two-dimensional gas chromatography (GC-GC) / G.T. Ventura, F. Kenig, C.M. Reddy, G.S. Frysinger, R.K. Nelson, Mooy BenVan, R.B. Gaines // *Organic geochemistry*. – 2008. – V. 39. – № 7. – P. 846–867.
7. Resolving the unresolved complex mixture in motor oils using high-performance liquid chromatography followed by comprehensive two-dimensional gas chromatography / Mao D., H. van De Weghe, R. Lookman, G. Vanermen, N. de Bruker, L. Diels // *Fuel*. – 2009. – V. 88. – № 2. – P. 312–318.
8. Use of comprehensive two-dimensional gas chromatography/time-of-flight mass spectrometry for the characterization of biodegradation and unresolved complex mixtures in petroleum / T.C. Tran, G.A. Logan, E. Grosjean, D. Ryan, P.J. Marriott // *Geochimica et cosmochimica acta*. – 2010. – V. 74. – № 22. – P. 6438–6484.
9. The composition, origin and fate of complex mixtures in the maltene fractions of hydrothermal petroleum assessed by comprehensive two-dimensional gas chromatography / G.T. Ventura, B.R.T. Simoneit, R.K. Nelson, C.M. Reddy // *Organic geochemistry*. – 2012. – V. 45. – № 4. – P. 48–65.
10. Антипенко В.Р., Чешкова Т.В. Состав соединений, связанных через эфирные и сульфидные мостики в маслах природного битума Ашальчинского месторождения // *Известия Томского политехнического университета*. – 2014. – Т. 324. – № 3. – С. 16–21.
11. Антипенко В.Р., Меленевский В.Н. Флэш-пиролиз природного асфальтита, его смолисто-асфальтеновых и масляных компонентов // *Известия Томского политехнического университета*. – 2009. – Т. 315. – № 3. – С. 87–91.
12. Антипенко В.Р., Меленевский В.Н. Состав летучих продуктов флэш-пиролиза природного асфальтита, его смолисто-асфальтеновых и масляных компонентов // *Нефтехимия*. – 2012. – Т. 52. – № 6. – С. 403–412.
13. Сваровская Л.И., Ельчанинова Е.А. Индикаторы окисления углеводородов нефти микрофлорой глубинных вод Вахской залежи // *Вода: химия и экология*. – 2014. – № 7. – С. 75–80.
14. Нестеров И.И., Салманов Ф.К., Шпильман К.А. Нефтяные и газовые месторождения Западной Сибири. – М.: Недра. – 1971. – 464 с.
15. Требин Г.Ф., Чарыгин Н.В., Обухова Т.М. Нефти месторождений Советского Союза. Справочник. – М.: Недра. – 1980. – 583 с.
16. Рыльков А.В., Потеряева В.В. Нафтеносные нефти мира (распространение, генезис, применение) // *Нефть и газ*. – 2013. – № 1. – С. 32–43.
17. Гончаров И.В. Геохимия нефтей Западной Сибири. – М.: Недра, 1987. – 181 с.
18. Клубов Б.А. Природные битумы Севера. – М.: Наука, 1983. – 203 с.
19. Петров Ал.А. Углеводороды нефти. – М.: Наука, 1984. – 264 с.
20. Современные методы исследования нефтей (справочно-методическое пособие) / под ред. А.И. Богомолова, М.Б. Темьянко, Л.И. Хотынцевой. – Л.: Недра, 1984. – 431 с.
21. Огородников В.Д. ЯМР-спектроскопия как метод исследования химического состава нефтей // *Инструментальные методы исследования нефти* / под ред. Г.В. Иванова. – Новосибирск: Наука, 1987. – С. 49–67.
22. Peters K. Guidelines for evaluating petroleum source rock using programmed pyrolysis // *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*. – 1986. – V. 70. – № 3. – P. 318–329.
23. Особенности состава моноциклических ароматических углеводородов асфальтита Ивановского месторождения / В.Р. Антипенко, О.А. Голубина, И.В. Гончаров, С.В. Носова // *Известия Томского политехнического университета*. – 2006. – Т. 309. – № 5. – С. 90–96.
24. Особенности состава моноциклических ароматических углеводородов асфальтита Ивановского месторождения / В.Р. Антипенко, О.А. Голубина, И.В. Гончаров, С.В. Носова, С.Б. Остроухов // *Нефтехимия*. – 2007. – Т. 47. – № 3. – С. 172–180.
25. Горонковский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф. Краткий справочник по химии. – Киев: Наукова думка, 1974. – 992 с.

Поступила 03.03.2015 г.

UDC 665.613:543.631:(543.57+543.54+543.51)

## «BONDED» COMPOUNDS COMPOSITION IN THE OILS OF BIODEGRADATED PETROLEUM USING THEIR «ON-LINE» FLASH PYROLYSIS

**Vladimir R. Antipenko,**

Institute of Petroleum Chemistry SB RAS, 4, Akademicheskiiy Avenue,  
Tomsk, 634055, Russia. E-mail: avr@ipc.tsc.ru

**Olga S. Bakanova,**

Institute of Petroleum Chemistry SB RAS, 4, Akademicheskiiy Avenue, Tomsk,  
634055, Russia. E-mail: olgapushkar@mail.ru

**Vasiliy N. Melenevskiy,**

Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics,  
SB RAS, 3, Prosp. Acad. Koptuga, Novosibirsk, 630090, Russia.  
E-mail: vmelenevsky@yandex.ru

**Elena A. Elchaninova,**

Institute of Petroleum Chemistry SB RAS, 4, Akademicheskiiy Avenue,  
Tomsk, 634055, Russia; National Research Tomsk Polytechnic University,  
30, Lenin Avenue, Tomsk, 634050, Russia. E-mail: helene\_tom@rambler.ru

The relevance of the discussed issue is caused by the necessity to obtain and summarize the information on the composition and structure of oily and resin-asphaltene components from unconventional hydrocarbon sources – heavy high-viscosity oils and natural bitumen, most of which are biodegraded, for revealing their genesis, solving the problem of their production, transportation and processing, as well as rational use of the products obtained. The difficulties in obtaining information even about the compositions of oily components in the objects mentioned above, in particular by gas chromatography with a mass spectrometric detector (GC/MS), are caused by the fact that in the chromatograms, along with the peaks of the identified compounds, there is a so-called «hump», in which up to 90...95 % of the oily components is concentrated. The compositions of the components in the «hump» cannot be identified by a conventional GC/MS version. Besides, the published literature data indicate the presence of complex high-molecular components in petroleum oils, in which some types of compounds are chemically bonded. They also indicate that it is promising to use destructive methods to obtain information about the structure of the «bonded» fragments in oily components.

**The main aim of the study** is to obtain the information on the composition of «bonded» structural fragments in complex high-molecular oily components of the biodegraded oils and natural bitumen.

**The methods used in the study:** methods of NMR <sup>1</sup>H and gas chromatography-mass spectrometry (GC/MS), analytical pyrolysis of oils (Rock-Eval and combination two-stage flash pyrolysis at 300 and 600 °C with «on-line» GC/MS analysis of volatile products of thermal destruction).

**The results.** Thermal cracking of oil components in the biodegraded oils and natural bitumen under the conditions of a two-stage «on-line» flash pyrolysis provides additional information on the compositions of petroleum oils (mineral oils), which is unavailable at their direct GC/MS analysis. The data obtained indicate the presence of «bonded» forms of alkanes, alkylcyclohexanes, homohopanes and alkylbenzotiofenenes in the compositions of the complex high-molecular components of oily studied.

### Key words:

Biodegraded petroleum, natural bitumen, oils, analytical pyrolysis, «bonded» compounds, composition.

The authors thanks Tomsk regional sharing computing center TNTs SB RAS for the devices (NMR-Fourier spectrometer AVANCE AV 300; high resolution mass-spectrometer DFS, TermoElectron).

### REFERENCES

1. Kayukova G.P., Romanov G.V., Muslimov R.Kh., Lebedev N.P., Petrov G.A. *Khimiya i geokhimiya permskikh bitumov Tatarstana* [Permian bitumens of Tatarstan. Chemistry and Geochemistry]. Moscow, Nauka Publ., 1999. 304 p.
2. Tomson S.T., Eglinton G. Composition and sources of pollutant hydrocarbons in Severn Estuary. *Marine pollution bulletin*, 1978, no. 9, p. 134.
3. Gough M.A., Rowland S.J. Characterization of unresolved complex mixtures of hydrocarbons in petroleum. *Nature*, 1990, vol. 334, no. 6267, pp. 648–650.
4. Killops S.D., Aljuboori M. Characterization of the unresolved complex mixtures (UCM) in the gas chromatograms of biodegraded petroleum. *Organic geochemistry*, 1990, vol. 15, no. 2, pp. 147–160.
5. Van Dongen B.E., Schouten S., Sinninghe Damsté J.S. Sulfurization of carbohydrates in a sulfur-rich, unresolved complex mixture in kerogen pyrolysates. *Energy & Fuels*, 2003, vol. 17, no. 4, pp. 1109–1118.
6. Ventura G.T., Kenig F., Reddy C.M., Frysinger G.S., Nelson R.K., Mooy BenVan, Gaines R.B. Analysis of unresolved complex mixture of hydrocarbons extracted from Late Archean sediments by comprehensive two-dimensional gas chromatography (GC-GC). *Organic geochemistry*, 2008, vol. 39, no. 7, pp. 846–867.
7. Mao D., Van De Weghe H., Lookman R., Vanermen G., De Bruker N., Diels L. Resolving the unresolved complex mixture in

- tor oils using high-performance liquid chromatography followed by comprehensive two-dimensional gas chromatography. *Fuel*, 2009, vol. 88, no. 2, pp. 312–318.
8. Tran T.C., Logan G.A., Grosjean E., Ryan D., Marriott P.J. Use of comprehensive two-dimensional gas chromatography/time-of-flight mass spectrometry for the characterization of biodegradation and unresolved complex mixtures in petroleum. *Geochimica et cosmochimica acta*, 2010, vol. 74, no. 22, pp. 6438–6484.
  9. Ventura G.T., Simoneit B.R.T., Nelson R.K., Reddy C.M. The composition, origin and fate of complex mixtures in the maltene fractions of hydrothermal petroleum assessed by comprehensive two-dimensional gas chromatography. *Organic geochemistry*, 2012, vol. 45, no. 4, pp. 48–65.
  10. Antipenko V.R., Cheshkova T.V. Sostav soedineniy, svyazannykh cherez efirnye i sulfidnye mostiki v maslakh prirodnogo bituma Ashalchinskogo mestorozhdeniya [Composition of the compounds bonded via ether, ester and sulfide linkages in oils of natural bitumen from Ashalchinskoe deposit]. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2014, vol. 324, no. 3, pp. 16–21.
  11. Antipenko V.R., Melenevskii V.N. Flesh piroliz prirodnogo asfaltita, ego smolisto-asfaltenovykh i maslyanykh komponentov [Flash pyrolysis of natural asphaltite and its resin-asphaltene and oil components]. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2009, vol. 315, no. 3, pp. 87–91.
  12. Antipenko V.R., Melenevskii V.N. Composition of volatile products of flash pyrolysis of natural asphaltite and its resin-asphaltene and oil components. *Petroleum Chemistry*, 2012, vol. 52, no. 6, pp. 373–382.
  13. Svarovskaya L.I., Elchaninova E.A. Indikatory okisleniya uglevodorodov nefiti mikrofloroy glubinnykh vod Vakhskoy zalezhi [Indicators of petroleum hydrocarbons oxidation by microflora of Vakhskaya deposit deep-water]. *Voda: khimiya i ekologiya – Water: chemistry and ecology*, 2014, no. 7, pp. 75–80.
  14. Nesterov I.I., Salmanov F.K., Shpilman K.A. *Neftyanye i gazovye mestorozhdeniya Zapadnoy Sibiri* [Oil and gas fields of Western Siberia]. Moscow, Nedra Publ., 1971. 464 p.
  15. Trebin G.F., Charygin N.V., Obukhova T.M. *Nefti mestorozhdeniy Sovetskogo Soyuz. Spravochnik* [Oils of the fields of the Soviet Union. Reference manual]. Moscow, Nedra Publ., 1980, 583 p.
  16. Rylkov A.V., Poteryaeva V.V. Naftenovye nefiti mira (rasprostraneniye, genesis, primeneniye) [Global naphthene-base crudes (propagation, genesis, application)]. *Neft i gaz – Oil and gas*, 2013, no. 1, pp. 32–43.
  17. Goncharov I.V. *Geokhimiya neftey Zapadnoy Sibiri* [Geochemistry of the oils of Western Siberia]. Moscow, Nedra Publ., 1987. 181 p.
  18. Klubov B.A. *Prirodnye bitумы Severa* [Natural bitumens of the North]. Moscow, Nauka Publ., 1983. 203 p.
  19. Petrov A.I. *Uglevodorody nefiti* [Hydrocarbons of crude oil]. Moscow, Nauka Publ., 1984. 264 p.
  20. *Sovremennyye metody issledovaniya neftey (spravochno-metodicheskoe posobie)* [A Manual of Modern Oil Investigation Techniques]. Eds. A.I. Bogomolov, M.B. Temyanko, L.I. Khotyntseva. Leningrad, Nedra Publ., 1984. 431 p.
  21. Ogorodnikov V.D. YAMR-spektroskopiya kak metod issledovaniya khimicheskogo sostava neftey [NMR-spectroscopy as method of oil chemical composition study]. *Instrumentalnye metody issledovaniya nefiti* [Instrumental methods of oil study]. Ed. by G.V. Ivanov. Novosibirsk, Nauka Publ., 1987. pp. 49–67.
  22. Peters K. Guidelines for evaluating petroleum source rock using programmed pyrolysis. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 1986, vol. 70, no. 3, pp. 318–329.
  23. Antipenko V.R., Golubina O.A., Goncharov I.V., Nosova S.V. Osobennosti sostava monotsiklicheskikh aromaticheskikh uglevodorodov asfaltita Ivanovskogo mestorozhdeniya [Specifics of the composition of monocyclic aromatic hydrocarbons in asphaltite from the Ivanovskoye deposit]. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2006, vol. 309, no. 5, pp. 90–96.
  24. Antipenko V.R., Golubina O.A., Goncharov I.V., Nosova S.V., Ostroukhov S.B. Specifics of the composition of monocyclic aromatic hydrocarbons in asphaltite from the Ivanovskoye deposit. *Petroleum Chemistry*, 2007, vol. 47, no. 3, pp. 154–161.
  25. Goronovskiy I.T., Nazarenko Yu.P., Nekryach E.F. *Kratkiy spravochnik po khimii* [Short chemical manual]. Kiev, Naukova dumka Publ., 1974. 992 p.

Received: 03 March 2015.