

УДК 665.613+617:550.84

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ НЕФТИ КРАПИВИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ (СООБЩЕНИЕ 5)

Чешкова Татьяна Викторовна¹,
chtv12@mail.ru

Коваленко Елена Юрьевна¹,
kovalenko@ipc.tsc.ru

Сагаченко Татьяна Анатольевна¹,
dissovet@ipc.tsc.ru

Мин Раиса Сергеевна¹,
lgosn@ipc.tsc.ru

¹ Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук,
Россия, 634055, г. Томск, пр. Академический, 4.

Актуальность. Накопление данных о строении асфальтенов метанонафтенной нефти месторождения Крапивинское из верхнеюрских отложений на территории Томской области является одним из условий, необходимых для решения проблем, связанных с ее добычей, транспортом и переработкой.

Цель: изучить состав асфальтенов нефти Крапивинского месторождения с использованием реакции окисления, катализируемой ионами рутения.

Объект: высокомолекулярная фракция асфальтенов, составляющих основную массу асфальтеновых компонентов крапивинской нефти (87,9 % отн.).

Методы: селективная химическая деструкция связей $C_{ар}-C$ с использованием реакции окисления, катализируемой ионами рутения, хроматомасс-спектрометрия.

Результаты. Установлено, что в составе высокомолекулярных асфальтенов метанонафтенной нефти присутствуют фрагменты, связанные с ядром их молекул через мостики $C_{ар}-C$, и окклюдируемые соединения. Ковалентно связанные фрагменты представлены *n*-алканами состава C_5-C_{18} , ароматическими структурами бифенильного типа и нафталинами, расположенными в периферийной части асфальтеновых молекул. Среди окклюдируемых соединений идентифицированы *n*-алканы, алкилциклоалканы, стераны, терпаны, алкилбензолы, нафталины, фенантрены, флуорены, пирен, хризен, флуорантен, дифенилы, фенилнафталины, дибензотиофены, бензонафтоотиофены, индол, карбазол, хинолин, бензохинолины, фенолы, дибензофураны и бензонафтофураны. Насыщенные УВ – типичные биологические маркеры, захвачены в полые ячейки макромолекулярных образований асфальтенов в процессе крекинга керогена. Ароматические УВ и гетероорганические соединения являются продуктами термической деструкции асфальтенов-родоначальников и блокируются геомacroмолекулами на более поздних стадиях формирования их макроструктуры. Полученная информация расширяет представления о строении асфальтенов нефтяных дисперсных систем и может быть использована для построения гипотетической модели их молекул.

Ключевые слова:

Высокомолекулярные асфальтены, окисление, ионы рутения, структурные фрагменты, окклюдируемые соединения, состав.

Введение

Настоящая работа является продолжением исследований по характеристике молекулярной структуры асфальтеновых компонентов метанонафтенной нефти Крапивинского месторождения Томской области, которое является одним из наиболее крупных в регионе (балансовые запасы 36,5 млн т [1]) и в настоящее время активно разрабатывается. Интерес к таким исследованиям обусловлен главным образом тем, что состав и строение нефтяных асфальтенов в значительной степени определяют эффективность процессов добычи, транспортировки и переработки жидких углеводородов. Для описания химической природы асфальтенов широко используют элементный и микроэлементный анализы [2], рентгеновскую дифракцию [3, 4], ядерный магнитный резонанс [5–8], инфракрасную спектроскопию [8–10] и различные варианты масс-спектрометрии высокого разрешения [11–13]. Однако получить детальную информацию о структуре молекул асфальтенов с помощью физико-химических методов практиче-

ски невозможно. Поэтому на современном этапе для углубленного исследования состава и строения асфальтенов все большее распространение получают методы, которые позволяют направленно расщеплять их макромолекулы на фрагменты, поддающиеся идентификации, но хранящие информацию об исходной структуре, а в некоторых случаях и о форме связанности. К таким методам относится деструкция с использованием селективных химических реакций [14]. Метод позволяет установить детали строительных «блоков» геомacroмолекул, в частности получить данные о составе фрагментов, связанных в их макроструктуре посредством $C-S$, $C-O$ и $C_{ар}-C$ мостиков [14–18]. Результаты таких исследований имеют значение для развития представлений о химической природе асфальтеновых веществ и их роли в построении нано- и макроструктур углеродсодержащих систем и будут способствовать более глубокому пониманию процессов, происходящих при добыче, транспортировке и переработке углеводородного сырья.

Ранее нами было показано, что в составе асфальтенов метанонафтеновой нефти Крапивинского месторождения присутствуют высоко- и низкомолекулярные компоненты и соединения, адсорбированные и/или окклюдируемые их молекулами [1]. Изучен состав «S- и O-связанных» фрагментов в структуре асфальтенов различной молекулярной массы и установлено, что основными представителями «серосвязанных» и «эфиро-связанных» соединений являются алканы нормального и разветвленного строения, моноциклические и полициклические нафтены, моно-, би-, три-, тетра- и пентациклические ароматические углеводороды, дибензотиофены и n-алкановые кислоты.

Цель настоящего исследования – изучение состава асфальтенов нефти Крапивинского месторождения с использованием реакции окисления, катализируемой ионами рутения – «Ru ion catalyzed oxidation» (RICO) [17, 19–25].

Суть RICO заключается в избирательном окислении углерода ароматических циклов до CO₂ и/или карбоксильных групп без нарушения структурной целостности алифатических и нафтеновых фрагментов. Анализ продуктов RICO позволяет получить информацию о наличии и длине n-алкильных фрагментов, связанных с ароматическим ядром молекул асфальтенов (C_{ар.}-C), о наличии и длине алкильных мостиков между ароматическими блоками, наличии нафтоароматических фрагментов, а также о характере конденсации ароматических колец (рис. 1).

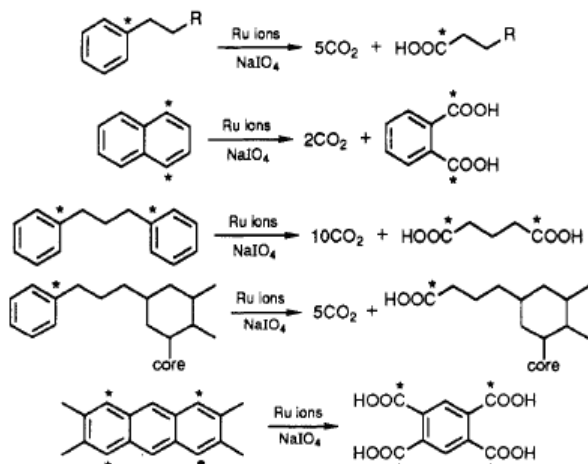


Рис. 1. Типичные реакции RICO для ароматических углеводородов [17, 19–25]

Fig. 1. RICO reactions, characteristic for aromatic hydrocarbons [17, 19–25]

Кроме того, в результате изучения реакции может быть получена информация о составе соединений, захваченных в межслоевое пространство асфальтенов в процессе формирования нефтяных систем [14].

Экспериментальная часть

Объект исследования – фракция высокомолекулярных асфальтенов, составляющих основную массу асфальтеновых компонентов крапивинской нефти (87,9 отн. %) [1].

RICO асфальтенов проводили путем перемешивания смеси асфальтенов (0,3 г), четыреххлористого углерода (20 мл), ацетонитрила (20 мл), воды (20 мл), метапериодата натрия (3,4 г) и трихлорида рутения (10 мг) в течение 24 часов при комнатной температуре. По окончании реакции смесь органической и водной фаз разделяли на делительной воронке. Водную фазу экстрагировали четыреххлористым углеродом до исчезновения окрашивания растворителя. Экстракт объединяли с органической фазой, полученный раствор промывали водой, осушали сульфатом натрия, растворитель отгоняли. Концентрат органических соединений метилировали раствором BF₃/MeOH (12 %) по методике, описанной в работе [24].

Состав продуктов метилирования определяли методом хроматомасс-спектрометрии (ГХ–МС). Исследования осуществляли на приборе Hewlett Packard 6890/5973. Разделение соединений проводили на кварцевой капиллярной колонке (l=30 м, d=0,25 мм, газ носитель – гелий) с неподвижной фазой HP-1-MS в режиме программированного подъема температуры от 100 (изотерма в течение 3 мин) до 310 °С со скоростью 3 град/мин и выдержкой при этой температуре 30 мин. Масс-спектры получали при ионизирующем напряжении 70 эВ и температуре источника 250 °С.

Качественную идентификацию соединений проводили путем реконструкции структур с использованием молекулярных и характеристических фрагментных ионов, а также с привлечением литературных данных и данных компьютерной библиотеки масс-спектров Национального института стандартов и технологий (NIST).

Результаты и их обсуждение

Анализ ГХ–МС продуктов RICO высокомолекулярных асфальтенов крапивинской нефти показывает, что они представлены смесью окисленных и неокисленных соединений.

В составе окисленных соединений определены метиловые эфиры n-алкановых кислот, ароматические монокарбоновые кислоты, фталевый ангидрид (1,3-изобензофурандион) и его метил- и диметилпроизводные.

Большую часть окисленных соединений составляют предельные монокарбоновые кислоты, идентифицированные в форме метиловых эфиров, состава C₆–C₁₉ (рис. 2). Их наличие в анализируемой смеси свидетельствует о том, что в структуре высокомолекулярных асфальтенов крапивинской нефти присутствуют алкильные группы, непосредственно присоединенные к ароматическому ядру их молекул (рис. 1). В качестве таких групп выступают линейные парафиновые цепи с числом атомов углерода от 5 до 18.

Ароматические монокарбоновые кислоты, идентифицированные в продуктах окисления, представлены бензойными кислотами (рис. 2, 3). Их образование указывает на наличие в молекулярной структуре исследуемых асфальтенов ароматических фрагментов бифенильного типа [17]. Присутствие данного типа кислот в свободном виде может быть связано с особенностями используемого для метилирования раствора BF₃/MeOH. В работе [25] сообщается, что реак-

ционная способность данного метилирующего агента в отношении ароматических кислот ниже, чем в отношении жирных кислот. Установленные монокарбоновые кислоты ароматического ряда представлены бензойной (M^+ , m/z 122, рис. 3, а, пик 1), 3-метил- (M^+ , m/z 136, рис. 3, а, пик 2) и 4-метилбензойными

кислотами (M^+ , m/z 136, рис. 3, а, пик 3). Их идентификация основана на наличии в соответствующих масс-спектрах характеристических ионов, образующихся в результате последовательного выброса из M^+ частиц OH , CO и C_2H_2 [пики с m/z 119, 91 и 65 для 3-метилбензойной кислоты] (рис. 3, б) [26].

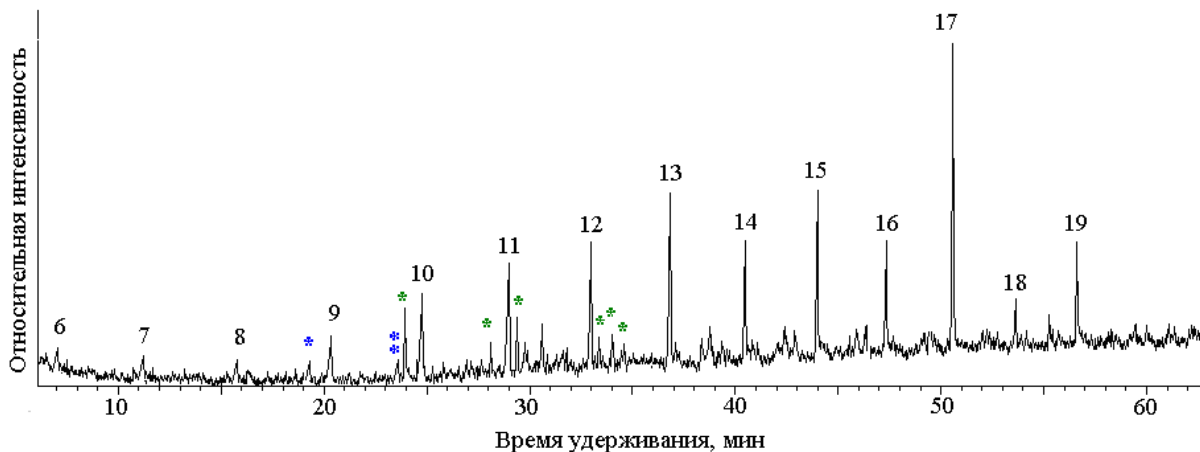


Рис. 2. Масс-хроматограмма по полному ионному току продуктов RICO высокомолекулярных асфальтенов крапивинской нефти; 6–19 – метиловые эфиры алифатических монокарбоновых кислот (цифры – количество атомов углерода; * – бензойная и метилбензойные кислоты; * – фталевый ангидрид, метил- и диметилпроизводные фталевого ангидрида)

Fig. 2. Total ion current (TIC) mass-chromatogram of RICO products of high molecular weight asphaltenes of Krapivinskaya oil; 6–19 – methyl esters of aliphatic monocarboxylic acids (numerical symbol is the number of carbon atoms; * – benzoic and methylbenzoic acids; * – phthalic anhydride, methyl and dimethyl derivatives of phthalic anhydride)

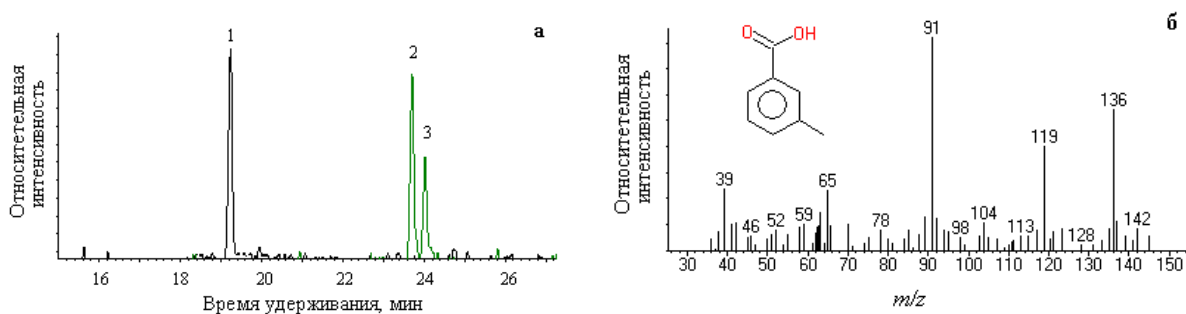


Рис. 3. Масс-хроматограмма продуктов разрушения связей $C_{ar}-C$ в макромолекулах высокомолекулярных асфальтенов по ионам m/z 105 и m/z 119 (а), пики 1–3 – бензойная, 3-метил- и 4-метилбензойные кислоты) и индивидуальный масс-спектр 3-метилбензойной кислоты (б)

Fig. 3. Mass-chromatogram of the products of destruction of $C_{ar}-C$ bonds in macromolecules of high molecular weight asphaltenes for m/z 105 and m/z 119 ions (а, peaks 1–3 – benzoic, 3-methyl- and 4-methyl benzoic acids) and individual mass spectrum of 3-methylbenzoic acid (b)

Присутствие в составе продуктов RICO фталевого ангидрида (рис. 2) свидетельствует об образовании ароматической двухосновной кислоты, содержащей две карбоксильные группы в орто-положении одна к другой. В условиях ГХ–МС анализа 1,2-бензолдикарбоновая кислота, которая считается основным продуктом окисления нафталина [19, 21], подвергается дегидратации с образованием 1,3-изобензофурандиона [26, 27]. Он легко идентифицируется благодаря наличию пиков ионов с массой ($M-44$) и ($M-72$). Эта пара пиков, соответствующих отрыву CO_2 и C_2O_3 , может появиться лишь в спектре ангидрида кислоты [28]. Наличие интенсивных фрагментных ионов m/z 104, 118 и 132 в масс-спектрах соединений 1, 2–3 и 4–6, соответственно, позволило

идентифицировать в составе окисленных продуктов 1,3-изобензофурандион (M^+ , m/z 148), его метил- (M^+ , m/z 162) и диметилпроизводные (M^+ , m/z 176, рис. 4). Эти масс-спектры были использованы для установления структуры ароматических дикарбоновых кислот: 1,2-бензолдикарбоновой кислоты, 3- и 4-метил-, 4,5-диметил-, 3,6-диметил- и 3,4-диметил-1,2-бензолдикарбоновых кислот.

Неокисленные продукты RICO представлены смесью насыщенных и ароматических УВ и гетероорганических соединений. В составе насыщенных УВ идентифицированы n-алканы от C_{14} до C_{37} , алкилциклопентаны и алкилциклогексаны от C_{16} до C_{27} и от C_{18} до C_{26} соответственно, $C_{27}-C_{30}$ стераны и $C_{27}, C_{29}-C_{33}$

терпаны, в составе ароматических УВ – C_{10} – C_{26} н-алкилбензолы, C_0 – C_3 дифенилы, C_2 – C_3 нафталины, фенилнафталины, C_0 – C_1 фенантрены, C_0 – C_1 флуорены, хризен, пирен и флуорантен. Среди гетероорганиче-

ских соединений определены C_0 – C_1 дибензотиофены, бензонафтотиофены, индол, карбазол, хинолин и бензохинолины, C_0 – C_2 фенолы, C_0 – C_2 дибензофураны, бензонафтофураны.

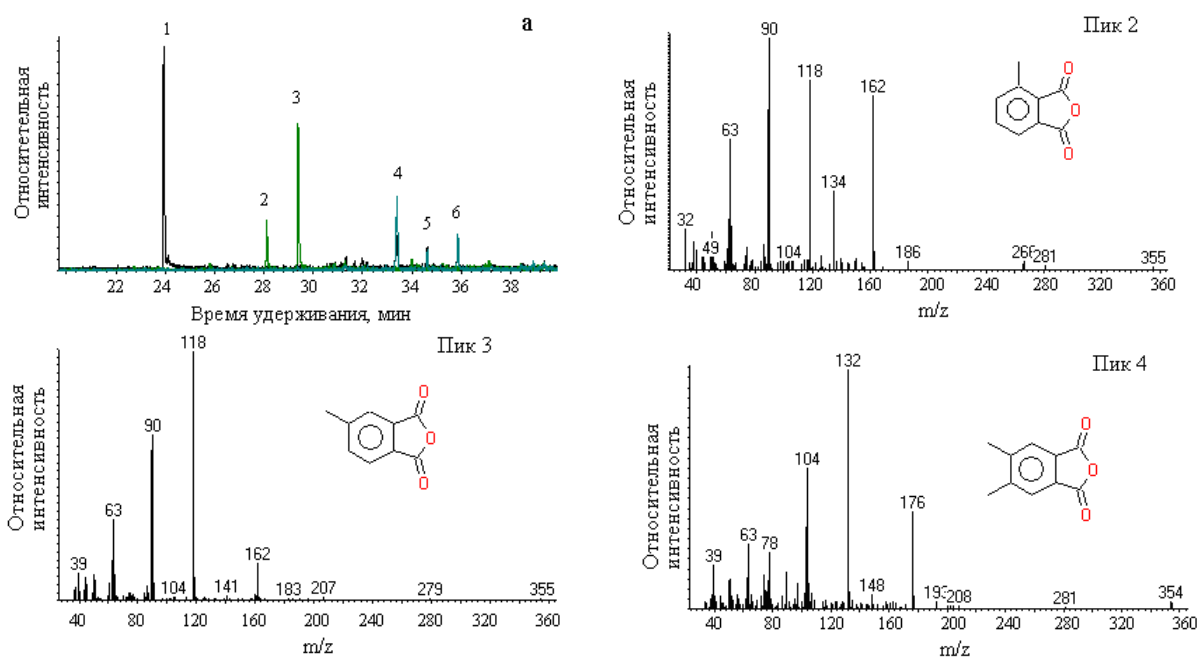


Рис. 4. Масс-хроматограмма продуктов разрушения связей C_{ar} – C в макромолекулах высокомолекулярных асфальтенов по ионам с m/z 104, 118 и 132 (а). Пики: 1 – фталевый ангидрид; 2, 3 – 3- и 4-метилфталевые ангидриды; 4–6 – 4,5-, 5,6- и 4,7-диметил-1,3-изобензофурандионы и масс-спектры 3-метилфталевого ангидрида (пик 2); 4-метилфталевого ангидрида (пик 3); 5,6-диметил-1,3-изобензофурандиона (пик 4)

Fig. 4. Mass-chromatogram of the products of destruction of C_{ar} – C bonds in macromolecules of high molecular weight asphaltenes for m/z 104, 118, and 132 ions (a). Peaks: 1 – phthalic anhydride; 2, 3 – 3-, 4-methylphthalic anhydrides; 4–6 – 4,5-, 5,6- and 4,7-dimethyl-1,3-isobenzofurandione and mass spectra of 3-methylphthalic anhydride (peak 2); 4-methylphthalic anhydride (peak 3); 5,6-dimethyl-1,3-isobenzofurandione (peak 4)

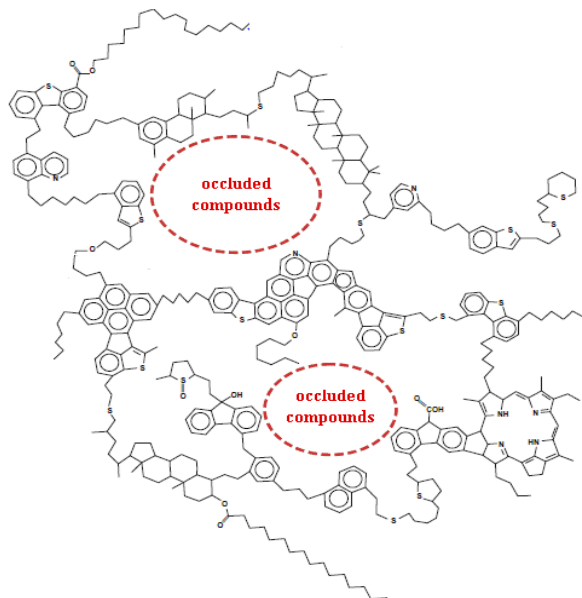


Рис. 5. 2D рисунок ковалентно связанных фрагментов, содержащих мономер асфальтена, показывающий потенциальные местоположения окклюдируемых молекул [14]

Fig. 5. 2D drawing of covalently bonded fragments containing asphaltene monomer showing potential locations of occluded molecules [14]

Идентифицированные соединения не участвуют в образовании ковалентной связи. Они захвачены в свободные пространства сложной макромолекулярной структуры асфальтенов (рис. 5).

Окисление, катализируемое ионами рутения, разрушает структурную сетку геомакромолекул, способствуя тем самым высвобождению окклюдируемых соединений [1, 29]. Блокированные молекулы в значительной степени защищены от влияния каталитических, микробиальных и химических процессов, протекающих в нефтяной системе [14], что делает их полезными геохимическими маркерами для характеристики условий осадконакопления материнских пород, отслеживания путей миграции нефтей и выявления процессов их преобразований в коллекторе [30]. Соединения-«гости» имеют сложное происхождение. Часть из них является продуктом термического разложения керогена и захвачена асфальтенами – структурными фрагментами керогена – на ранних стадиях своего образования. Эти окклюдируемые соединения наследуют природу исходной биомассы. К биологическим маркерам традиционно относят н-алканы, н-алкилциклогексаны, стераны и терпаны. Их наличие установлено среди окклюдируемых компонентов таких геомакромолекул, как кероген, асфальтены и природные битумы [9, 29–33].

Присутствующие в неокисленных продуктах *RICO* ароматические УВ и гетероорганические соединения, вероятнее всего, являются продуктами термического разложения геомакромолекул при температуре залегающей нефти [34] и, как следствие, захвачены асфальтенами на более поздних стадиях формирования их макроструктуры [29].

Заключение

Таким образом, использование *RICO* позволило установить, что в составе высокомолекулярных асфальтенов метаноафтеновой нефти Крапивинского месторождения присутствуют фрагменты, соединенные с ароматическим ядром их молекул посредством мостиков $C_{ар}-C$, и соединения, захваченные (окклюдируемые) в межслоевое пространство асфальтенов на различных стадиях формирования их макроструктуры. Ковалентно связанные фрагменты представлены н-алканами состава C_5-C_{18} , ароматическими структурами бифенильного типа и нафталинами, расположенными в периферийной части геомакромолекул. Среди окклю-

дированных соединений идентифицированы алифатические углеводороды, состав которых отражает природу исходной биомассы, ароматические углеводороды, серо-, азот- и кислородсодержащие гетероциклические соединения, являющиеся продуктами термической деградации асфальтенов-родоначальников.

Информация, полученная в результате проведенного исследования, расширяет представления о строении асфальтенов нефтяных дисперсных систем и может быть использована для построения гипотетической модели их молекул. Результаты работы имеют значение для прогнозирования состава светлых фракций продуктов термокрекинга тяжелых нефтяных остатков и более глубокого понимания путей катагенетического преобразования органического вещества в осадочной толще.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (НИОКТР 121031200185-6).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Химический состав нефти Крапивинского месторождения (сообщение 3) / В.П. Сергун, Т.В. Чешкова, Т.А. Сагаченко, Р.С. Мин // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2017. – Т. 328. – № 7. – С. 59–66.
2. Zuo P., Qu S., Shen W. Asphaltene: separations, structural analysis and applications // *Journal of Energy Chemistry*. – 2019. – V. 34. – P. 186–207.
3. Changes in asphaltene structure during thermal cracking of residual oils: XRD study / F.S. Alhumaidan, A. Hauser, M.S. Rana, H.M.S. Lababidi, M. Behbehani // *Fuel*. – 2015. – V. 150. – P. 558–564.
4. Structure comparison of asphaltene aggregates from hydrothermal and catalytic hydrothermal cracking of C5-isolated asphaltene / N.T. Nguyen, K.H. Kang, C.W. Lee, G.T. Kim, S. Park, Y.K. Park // *Fuel*. – 2019. – V. 235. – P. 677–686.
5. Toward the asphaltene structure by electron paramagnetic resonance relaxation studies at high fields (3.4 T) / G.V. Mamin, M.R. Gafurov, R.V. Yusupov, I.N. Gracheva, Yu.M. Ganeeva, T.N. Yusupova, S.B. Orlinkii // *Energy Fuels*. – 2016. – V. 30. – № 9. – P. 6942–6946.
6. Групповой состав углеводородов и гетероатомных соединений в продуктах ступенчатого термолитического разложения асфальтенов нефти Усинского месторождения / Д.С. Корнеев, В.Н. Меленевский, Г.С. Певнева, А.К. Головкин // *Нефтехимия*. – 2018. – Т. 58. – № 2. – С. 130–136.
7. Structural group characteristics of resins and asphaltene of high-sulfur natural asphaltite and products of its conversion in supercritical water / V.R. Antipenko, O.N. Fedyeva, A.A. Grin'ko, A.A. Vostrikov // *Petroleum Chemistry*. – 2020. – V. 60. – № 6. – P. 668–674.
8. Study on the formation of olefinic-bond-containing asphaltene during thermal cracking of vacuum residue / F. Wang, H. Liu, Y. Yu, S. Jiao, B.W. Biney, U.-K. Ibrahim, K. Chen, A. Guo, D. Xia, Z. Wang // *Fuel*. – 2021. – V. 304. – P. 121365.
9. Features of the composition of compounds trapped in asphaltene of oils and bitumens of the Bavly oil field / Y.M. Ganeeva, E.E. Barskaya, E.S. Okhotnikova, T.N. Yusupova // *Energy Fuels*. – 2021. – V. 35. – № 3. – P. 2493–2505.
10. Asemani M., Rabbani A.R. Detailed FTIR spectroscopy characterization of crude oil extracted asphaltene: Curve resolve of overlapping bands // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. – 2020. – V. 185. – P. 106618.
11. Exploring occluded compounds and their interactions with asphaltene networks using high-resolution mass spectrometry / M.L. Chacon-Patino, S.J. Vesga-Martinez, C. Blanco-Tirado, J.A. Orrego-Ruiz, A. Gomez-Escudero, M.Y. Combariza // *Energy Fuels*. – 2016. – V. 30. – № 6. – P. 4550–4561.
12. Thermal analysis coupled to ultrahigh resolution mass spectrometry with collision induced dissociation for complex petroleum samples: heavy oil composition and asphaltene precipitation effects / C.P. Ruger, A. Neumann, M. Sklorz, T. Schwemer, R. Zimmermann // *Energy Fuels*. – 2017. – V. 31. – № 12. – P. 13144–13158.
13. Integrative mass spectrometry strategy for fingerprinting and tentative structural characterization of asphaltene / H.H.F. Koolen, A.F. Gomes, L.G.M. de Moura, F. Marcano, F.M.R. Cardoso, C.F. Klitzke, R. Wojcik, J. Binkley, J.S. Patrick, R.F. Swarthout, P.T.V. Rosa, F.C. Gozzo // *Fuel*. – 2018. – V. 220. – P. 717–724.
14. The organic geochemistry of asphaltene and occluded biomarkers / L.R. Snowdon, J.K. Volkman, Z. Zhang, G. Tao, P. Liu // *Organic Geochemistry*. – 2016. – V. 91. – № 1. – P. 3–15.
15. Антипенко В.Р., Чешкова Т.В. Состав соединений, связанных через эфирные и сульфидные мостики в маслах природного битума Ашальчинского месторождения // *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*. – 2014. – Т. 324. – № 3. – С. 16–19.
16. Состав структурных фрагментов, содержащих сульфидные и эфирные связи в молекулах высоко- и низкомолекулярных асфальтенов тяжелой нефти месторождение Усинское / В.П. Сергун, Т.В. Чешкова, Т.А. Сагаченко, Р.С. Мин // *Нефтехимия*. – 2016. – Т. 56. – № 3. – С. 119–126.
17. Ruthenium ion-catalyzed oxidation for petroleum molecule structural features: a review / Q. Shi, J.W. Wang, X.B. Zhou, C.M. Xu, S.Q. Zhao, K.H. Chung // *Structure and Modeling of Complex Petroleum Mixtures. Structure and Bonding*. – D.M.P. Mingos, Springer, 2016. – V. 168. – P. 71–92.
18. Resins and asphaltene of light and heavy oils: their composition and structure / T.V. Cheshkova, V.P. Sergun, E.Y. Kovalenko, N.N. Gerasimova, T.A. Sagachenko, R.S. Min // *Energy Fuels*. – 2019. – V. 33. – № 9. – P. 7971–7982.
19. Structural features of Alberta oil sand bitumen and heavy oil asphaltene / T.W. Mojelsky, T.M. Ignasiak, Z. Frakman, D.D. McIntyre, E.M. Lown, D.S. Montgomery, O.P. Strausz // *Energy Fuels*. – 1992. – V. 6. – № 1. – P. 83–96.
20. Alkyl side chains connected to aromatic units in dagang vacuum residue and its Supercritical Fluid Extraction and Fractions (SFEFs) / Z.G. Zhang, S.H. Guo, S. Zhao, G.X. Yan, L.Q. Song, L.B. Chen // *Energy Fuels*. – 2009. – V. 23. – № 1. – P. 374–385.
21. Strausz O.P., Mojelsky T.W., Lown E.M. Structural features of boscan and duri asphaltene // *Energy Fuels*. – 1999. – V. 13. – № 2. – P. 228–247.
22. Oxidation of polynuclear aromatic hydrocarbons using ruthenium ions catalyzed oxidation: the role of arovtic ring number in reaction kinetic and product distribution / E. Nowicka, T.J. Clarke, M. Sankar, R.L. Jenkins, D.W. Knight, S. Golunski,

- G.J. Hutchings, D.J. Willock, M. Francisco, S.H. Taylor // Chemistry European Journal. – 2018. – V. 24. – P. 655–662.
23. Ali M.F., Siddiqui M.N., Al-Hajji A.A. Structural studies on residual fuel oil asphaltene by RICO method // Petroleum Science and Technology. – 2004. – V. 22. – № 5–6. – P. 631–645.
24. Chemical structure and biomarker content of Jinghan asphaltene and kerogens / P. Peng, A. Morales-Izquierdo, E.M. Lown, O.P. Strausz // Energy Fuels. – 1999. – V. 13. – № 1. – P. 248–265.
25. Ruthenium – ions catalyzed oxidation of an immature asphaltene: structural features and biomarker distribution / P. Peng, J. Fu, G. Sheeng, A. Morales-Izquierdo, E.M. Lown, O.P. Strausz // Energy Fuels. – 1999. – V. 13. – № 2. – P. 266–277.
26. Вульфсон Н.С., Заикин В.Г., Микая А.И. Масс-спектрометрия органических соединений. – М.: Химия, 1986. – 312 с.
27. Benoit F., Holmes J.L., Isaacs N.S. The Mass spectra of carboxylic acids. I: Fragmentation mechanisms in maleic and fumaric acids and related compounds // Organic Mass Spectrometry. – 1969. – V. 2. – № 6. – P. 591–601.
28. Бейнон Дж. Масс-спектрометрия и её применение в органической химии. – М.: Мир, 1964. – 704 с.
29. Geochemical evolution of occluded hydrocarbons inside geotracromolecules: a review / B. Cheng, J. Zhao, C.P. Yang, Y.K. Tian, Z.W. Liao // Energy Fuels. – 2017. – V. 31. – P. 8823–8832.
30. Каширцев В.А. Углеводороды, окклюдируемые асфальтенами // Геология и геофизика. – 2018. – Т. 59. – № 8. – С. 1211–1219.
31. Multiple-sourced features of marine oils in the tarim basin, NW China – geochemical evidence from occluded hydrocarbons inside asphaltene / Y.K. Tian, J. Zhao, C.P. Yang, Z.W. Liao, L.H. Zhang, H.Z. Zhang // Journal of Asian Earth Sciences. – 2012. – V. 54 –55. – P. 174–181.
32. Multiple charges to sinian reservoirs in the Middle Sichuan Basin, SW China, insight from the adsorbed/occluded hydrocarbons in solid bitumens / B. Cheng, Z.W. Liao, T.S. Wang, H. Liu, Y.K. Tian, S. Yang // Journal of Petroleum Science and Engineering. – 2015. – V. 127. – P. 359–366.
33. Thermal evolution of adsorbed/occluded hydrocarbons inside kerogens and its significance as exemplified by one low-matured kerogen from santanghu basin, Northwest China / B. Cheng, J. Du, Y. Tian, H. Liu, Z. Liao // Energy Fuels. – 2016. – V. 30. – № 6. – P. 4529–4536.
34. Особенности распределения углеводородов-биомаркеров в продуктах термолитиза асфальтенов разнообразного фракционного состава (на примере нефтей карбонатных отложений месторождений республики Татарстан) / Г.Н. Гордадзе, М.В. Гируц, В.Н. Кошелев, Т.Н. Юсупова // Нефтехимия. – 2015. – Т. 55. – № 1. – С. 25–34.

Поступила 14.09.2021 г.

Информация об авторах

Чешкова Т.В., кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории гетероорганических соединений нефти, Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук.

Коваленко Е.Ю., кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории гетероорганических соединений нефти, Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук.

Сагаченко Т.А., доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории гетероорганических соединений нефти, Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук.

Мин Р.С., доктор химических наук, заведующая лабораторией гетероорганических соединений нефти, Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук.

UDC 665.613+617:550.84

CHEMICAL COMPOSITION OF PETROLEUM FROM KRAPIVINSKOE OILFIELD (MESSAGE 5)**Tatyana V. Cheshkova**¹,
chtv12@mail.ru**Elena Yu. Kovalenko**¹,
kovalenko@ipc.tsc.ru**Tatyana A. Sagachenko**¹,
dissovet@ipc.tsc.ru**Raisa S. Min**¹,
lgosn@ipc.tsc.ru¹ Institute of petroleum chemistry Siberian branch Russian academy of science,
4, Akademicheskyy avenue, Tomsk, 634055, Russia.

The relevance. Accumulation of data on the structure of asphaltenes of methane-naphthenic oil of the Krapivinskoe oil field from the Upper Jurassic deposits in the territory of the Tomsk region is one of the conditions necessary for solving problems associated with its production, transportation, and processing.

The purpose of the work is to study the composition of asphaltenes in oil from the Krapivinskoe oil field using the oxidation reaction catalyzed by ruthenium ions.

The object of investigation is the fraction of high molecular weight asphaltenes that make up the bulk of asphaltene components of the Krapivinskoe oil (87,9 % rel.).

Methods: selective chemical destruction of C_{ar}-C bonds using the oxidation reaction catalyzed by ruthenium ions and gas chromatography-mass spectrometry.

Results. It was found out that the composition of high-molecular-weight asphaltenes of methane-naphthene oil contains fragments bound to the cores of their molecules through the C_{ar}-C bridges and occluded compounds. Covalently bound fragments are represented by C₅-C₁₈ n-alkanes, aromatic structures of the biphenyl type, and naphthalenes located at the periphery of asphaltene molecules. Among the occluded compounds n-alkanes, alkylcycloalkanes, steranes, terpanes, alkylbenzenes, naphthalenes, phenanthrenes, fluorenes, pyrene, chrysene, fluoranthene, biphenyls, phenylnaphthalenes, dibenzothiophenes, benzonaphthothiophenes, indole, carbazol, quinoline, benzoquinolines, phenols, dibenzofurans, and benznaphtofurans were identified. Saturated hydrocarbons are typical biological markers; they are trapped in hollow cells of macromolecular formations of asphaltenes during kerogen cracking. Aromatic hydrocarbons and heteroorganic compounds are products of thermal destruction of parent asphaltenes; they are blocked by geomacromolecules at later stages of the formation of their macrostructure. The information obtained expands the understanding of the structure of asphaltenes in oil dispersed systems, so it may be used to construct a hypothetical model of their molecules.

Key words:

High molecular weight asphaltenes, oxidation, ruthenium ions, structural fragments, occluded compounds, composition.

The research was carried out within the State task of IPCh SB RAS, financed by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (NIOKTR 121031200185-6).

REFERENCES

- Sergun V.P., Cheshkova T.V., Sagachenko T.A., Min R.S. Chemical composition of petroleum from Krapivinskoe oilfield (message 3). *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2017, vol. 328, no. 7, pp. 59–66. In Rus.
- Zuo P., Qu S., Shen W. Asphaltenes: separations, structural analysis and applications. *Journal of Energy Chemistry*, 2019, vol. 34, pp. 186–207.
- Alhumaidan F.S., Hauser A., Rana M.S., Lababidi H.M.S., Behbehani M. Changes in asphaltene structure during thermal cracking of residual oils: XRD study. *Fuel*, 2015, vol. 150, pp. 558–564.
- Nguyen N.T., Kang K.H., Lee C.W., Kim G.T., Park S., Park Y.K. Structure comparison of asphaltene aggregates from hydrothermal and catalytic hydrothermal cracking of C₅-isolated asphaltene. *Fuel*, 2019, vol. 235, pp. 677–686.
- Mamin G.V., Gafurov M.R., Yusupov R.V., Gracheva I.N., Ganeeva Yu.M., Yusupova T.N., Orlinskii S.B. Toward the asphaltene structure by electron paramagnetic resonance relaxation studies at high fields (3.4 T). *Energy Fuels*, 2016, vol. 30, no. 9, pp. 6942–6946.
- Korneev D.S., Melenevskii V.N., Pevneva G.S., Golovko A.K. Group composition of hydrocarbons and hetero compounds in stepwise-thermolysis products of asphaltenes from Usa oil. *Petroleum Chemistry*, 2018, vol. 58, no. 3, pp. 179–185. In Rus.
- Antipenko V.R., Fedyaeva O.N., Grin'ko A.A., Vostrikov A.A. Structural group characteristics of resins and asphaltenes of high-sulfur natural asphaltite and products of its conversion in supercritical water. *Petroleum Chemistry*, 2020, vol. 60, no 6, pp. 668–674.
- Wang F., Liu H., Yu Y., Jiao S., Biney B.W., Ibrahim U.-K., Chen K., Guo A., Xia D., Wang Z. Study on the formation of olefinic-bond-containing asphaltenes during thermal cracking of vacuum residue. *Fuel*, 2021, vol. 304, 121365.
- Ganeeva Y.M., Barskaya E.E., Okhotnikova E.S., Yusupova T.N. Features of the composition of compounds trapped in asphaltenes of oils and bitumens of the Bavly oil field. *Energy Fuels*, 2021, vol. 35, no. 3, pp. 2493–2505.
- Asemani M., Rabbani A.R. Detailed FTIR spectroscopy characterization of crude oil extracted asphaltenes: curve resolve of overlapping bands. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2020, vol. 185, 106618.
- Chacon-Patino M.L., Vesga-Martinez S.J., Blanco-Tirado C., Orrego-Ruiz J.A., Gomez-Escudero A., Combariza M.Y. Exploring occluded compounds and their interactions with asphaltene networks using high-resolution mass spectrometry. *Energy Fuels*, 2016, vol. 30, no. 6, pp. 4550–4561.

12. Ruger C.P., Neumann A., Sklorz M., Schwemer T., Zimmermann R. Thermal analysis coupled to ultrahigh resolution mass spectrometry with collision induced dissociation for complex petroleum samples: heavy oil composition and asphaltene precipitation effects. *Energy Fuels*, 2017, vol. 31, no. 12, pp. 13144–13158.
13. Koolen H.H.F., Gomes A.F., De Moura L.G.M., Marcano F., Cardoso F.M.R., Klitzke C.F., Wojcik R., Binkley J., Patrick J.S., Swarouth R.F., Rosa P.T.V., Gozzo F.C. Integrative mass spectrometry strategy for fingerprinting and tentative structural characterization of asphaltenes. *Fuel*, 2018, vol. 220, pp. 717–724.
14. Snowdon L.R., Volkman J.K., Zhang Z., Tao G., Liu P. The organic geochemistry of asphaltenes and occluded biomarkers. *Organic Geochemistry*, 2016, vol. 91, no. 1, pp. 3–15.
15. Antipenko V.R., Cheshkova T.V. Composition of the compounds bonded via ether, ester and sulfide linkages in oils of natural bitumen from Ashalchinskoye deposit. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2014, vol. 324, no. 3, pp. 16–19. In Rus.
16. Sergun V.P., Cheshkova T.V., Sagachenko T.A., Min R.S. Structural units with sulfur and ether/ester bonds in molecules of high- and low-molecular-weight asphaltenes of Usa heavy oil. *Petroleum Chemistry*, 2016, vol. 56, no. 1, pp. 10–15. In Rus.
17. Shi Q., Wang J.W., Zhou X.B., Xu C.M., Zhao S.Q., Chung K.H. Ruthenium ion-catalyzed oxidation for petroleum molecule structural features: a review. *Structure and Modeling of Complex Petroleum Mixtures. Structure and Bonding*. Mingos, Springer, 2016. Vol. 168, pp. 71–92.
18. Cheshkova T.V., Sergun V.P., Kovalenko E.Y., Gerasimova N.N., Sagachenko T.A., Min R.S. Resins and asphaltenes of light and heavy oils: their composition and structure. *Energy Fuels*, 2019, vol. 33, no. 9, pp. 7971–7982.
19. Mojelsky T.W., Ignasiak T.M., Frakman Z., Mcintyre D.D., Lown E.M., Montgomery D.S., Strausz O.P. Structural features of Alberta oil sand bitumen and heavy oil asphaltenes. *Energy Fuels*, 1992, vol. 6, no. 1, pp. 83–96.
20. Zhang Z.G., Guo S.H., Zhao S., Yan G.X., Song L.Q., Chen L.B. Alkyl side chains connected to aromatic units in dagang vacuum residue and its Supercritical Fluid Extraction and Fractions (SFEFs). *Energy Fuels*, 2009, vol. 23, no. 1, pp. 374–385.
21. Strausz O.P., Mojelsky T.W., Lown E.M. Structural features of Boscan and Duri asphaltenes. *Energy Fuels*, 1999, vol. 13, no. 2, pp. 228–247.
22. Nowicka E., Clarke T.J., Sankar M., Jenkins R.L., Knight D.W., Golunski S., Hutchings G.J., Willock D.J., Francisco M., Taylor S.H. Oxidation of polynuclear aromatic hydrocarbons using ruthenium – ions catalyzed oxidation: the role of aromatic ring number in reaction kinetic and product distribution. *Chemistry European Journal*, 2018, vol. 24, pp. 655–662.
23. Ali M.F., Siddiqui M.N., Al-Hajji A.A. Structural studies on residual fuel oil asphaltenes by RICO method. *Petroleum Science and Technology*, 2004, vol. 22, no. 5–6, pp. 631–645.
24. Peng P., Morales-Izquierdo A., Lown E.M., Strausz O.P. Chemical structure and biomarker content of Jinghan asphaltenes and kerogens. *Energy Fuels*, 1999, vol. 13, no. 1, pp. 248–265.
25. Peng P., Fu J., Sheeng G., Morales-Izquierdo A., Lown E.M., Strausz O.P. Ruthenium-ions catalyzed oxidation of an immature asphaltene: structural features and biomarker distribution. *Energy Fuels*, 1999, vol. 13, no. 2, pp. 266–277.
26. Vulfson N.S., Zaikin V.G., Mikaya A.I. *Mass-spektrometriya organicheskikh soedineniy* [Mass-spectrometry of organic compounds]. Moscow, Khimiya Publ., 1986. 312 p.
27. Benoit F., Holmes J.L., Isaacs N.S. The mass spectra of carboxylic acids. I: Fragmentation mechanisms in maleic and fumaric acids and related compounds. *Organic Mass Spectrometry*, 1969, vol. 2, no. 6, pp. 591–601.
28. Beinson D. *Mass-spektrometriya i primeneniye v organicheskoy khimii* [Mass-spectrometry and its application in organic chemistry]. Moscow, Mir Publ., 1964. 704 p.
29. Cheng B., Zhao J., Yang C.P., Tian Y.K., Liao Z.W. Geochemical evolution of occluded hydrocarbons inside geomacromolecules: a review. *Energy Fuels*, 2017, vol. 31, pp. 8823–8832.
30. Kashirtsev V.A. Hydrocarbons occluded by asphaltenes. *Russian Geology and Geophysics*, 2018, vol. 59, no. 8, pp. 975–982. In Rus.
31. Tian Y.K., Zhao J., Yang C.P., Liao Z.W., Zhang L.H., Zhang H.Z. Multiple-sourced features of marine oils in the Tarim Basin, NW China – geochemical evidence from occluded hydrocarbons inside asphaltenes. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2012, vol. 54–55, pp. 174–181.
32. Cheng B., Liao Z.W., Wang T.S., Liu H., Tian Y.K., Yang S. Multiple Charges to sinian reservoirs in the Middle Sichuan Basin, SW China, insight from the adsorbed/occluded hydrocarbons in solid bitumens. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2015, vol. 127, pp. 359–366.
33. Cheng B., Du J., Tian Y., Liu H., Liao Z. Thermal evolution of adsorbed/occluded hydrocarbons inside kerogens and its significance as exemplified by one low-matured kerogen from Santanghu Basin, Northwest China. *Energy Fuels*, 2016, vol. 30, no. 6, pp. 4529–4536.
34. Gordadze G.N., Giruts M.V., Koshelev V.N., Yusupova T.N. Distribution features of biomarker hydrocarbons in asphaltene thermolysis products of different fractional compositions (using as an example oils from carbonate deposits of Tatarstan oilfields). *Petroleum Chemistry*, 2015, vol. 55, no. 1, p. 22–31. In Rus.

Received: 14 September 2021.

Information about the authors

Tatyana V. Cheshkova, Cand. Sc., senior researcher, Institute of petroleum chemistry Siberian branch Russian academy of science.

Elena Yu. Kovalenko, Cand. Sc., senior researcher, Institute of petroleum chemistry Siberian branch Russian academy of science.

Tatyana A. Sagachenko, Dr. Sc., leading researcher, Institute of petroleum chemistry Siberian branch Russian academy of science.

Raisa S. Min, Dr. Sc., head of the laboratory, Institute of petroleum chemistry Siberian branch Russian academy of science.