

УДК 665.613+617:550.84

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ НЕФТИ КРАПИВИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ (СООБЩЕНИЕ 3)

Серун Валерий Петрович¹,

sergun@ipc.tsc.ru

Чешкова Татьяна Викторовна¹,

chtv12@mail.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 работы обусловлена необходимостью получения информации о составе и строении асфальтеновых компонентов метанонафтеновой нефти месторождения Крапивинское из верхнеуральских отложений на территории Томской области для решения проблем, связанных с ее добычей, транспортом и переработкой.

Цель работы: охарактеризовать состав асфальтенов нефти Крапивинского месторождения и структурных фрагментов, связанных в их молекулах через сульфидные и эфириные мостики.

Методы исследования: экстракция, жидкостно-адсорбционная хроматография, селективная химическая деструкция сульфидных и эфириных связей, ИК спектроскопия, хроматомасс-спектрометрия.

Результаты. Установлено, что в составе асфальтенов метанонафтеновой нефти присутствуют высоко- и низкомолекулярные компоненты и соединения, адсорбированные или окклюдированные их молекулами («мальтены»). В структуру асфальтенов входят фрагменты, связанные между собой или с ядром молекул асфальтеновых веществ эфириными и сульфидными группами. Основными представителями таких фрагментов являются нормальные и разветвленные алканы, алкены с четным числом атомов углерода в цепи,mono- и полициклоалканы, моно-, би-, три-, тетра- и пентациклические ароматические углеводороды, дibenзотиофены и жирные кислоты. Среди соединений, адсорбированных/окклюдированных макромолекулами исследуемых асфальтеновых компонентов, установлены нормальные и разветвленные алканы, алкены с четным числом атомов углерода в цепи, алкилциклогептаны и алкилциклогексаны, стераны и терпаны, моно-, би- и тризамещенные алкилбензолы, нафталины, фenantрены, бензо- и дibenзотиофены, дibenзофураны, бензо- и дibenзокарбазолы. Присутствие идентифицированных соединений в составе «мальтенов» может быть обусловлено как их сорбцией на макромолекулярных образованиях асфальтенов, так и кратиацией сnanoагрегатами асфальтенов, захватившими эти соединения в полые ячейки своих структур на ранних стадиях формирования нефтяных систем.

Ключевые слова:

Высоко- и низкомолекулярные асфальтены, «мальтены», селективная химическая деструкция, структурные фрагменты, состав, насыщенные и ароматические углеводороды, гетероорганические соединения.

Введение

Предлагаемая работа является продолжением исследований [1, 2] метанонафтеновой нефти месторождения Крапивинское (Томская область, оцениваемые запасы 36,5 млн тонн, активно эксплуатируется с 2010 г.). В предыдущих сообщениях приведены физико-химические характеристики нефти, рассчитаны важнейшие структурные параметры молекул смолисто-асфальтеновых веществ, определен состав насыщенных и ароматических углеводородов (УВ) и гетероорганических соединений масляных компонентов. В настоящей работе внимание уделено изучению асфальтеновых компонентов крапивинской нефти. Интерес к характеристике этих высокомолекулярных соединений обусловлен главным образом тем, что качественный состав асфальтенов в значительной степени определяет поведение нефтяных дисперсных систем (НДС) при их добыче, транспортировке и переработке. Асфальтены играют существенную роль в образовании твердых отложений, способ-

ных закупоривать скважины, трубопроводы, наземное оборудование и поры вмещающих коллекторов [3–5], влияют на устойчивость нефтяных эмульсий и эффективность катализаторов процессов нефтепереработки [6–8]. Исследование асфальтеновых веществ представляет собой достаточно трудную задачу, так как асфальтены являются наиболее сложными по строению компонентами НДС, представляющими собой непрерывный ряд соединений с различной молекулярной массой, полярностью и растворимостью [9–12]. В отличие от остальных компонентов нефти, асфальтены более склонны к образованию молекулярных ассоциатов в виде коллоидных частиц значительных размеров. В составе таких частиц собственно асфальтенные молекулы образуют ядра, на поверхности которых адсорбируются молекулы гетероатомных и углеводородных компонентов нефтяных дистиллятов [13]. В последнее время для характеристики химической природы асфальтенов широко используют методы экстракции и селективной химиче-

ской деструкции [14–17], позволяющие разделить асфальтеновые компоненты по молекулярной массе и установить детали «строительных блоков», участвующих в формировании макромолекул асфальтенов. В частности, получить информацию о наличии и составе структурных фрагментов, связанных между собой или с поликонденсированным ядром макромолекул асфальтенов эфирными и сульфидными мостиками.

Цель работы – получение данных о фракционном составе асфальтенов нефти Крапивинского месторождения и составе структурных фрагментов, связанных в их молекулах сульфидными и эфирными группами.

Экспериментальная часть

Исходные асфальтены (содержание в нефти 2,6 % мас.) осаждали по стандартной методике 40-кратным количеством петролейного эфира с температурой кипения 40–70 °C. Основу исследования их состава составила схема [18], предусматривающая разделение асфальтеновых веществ экстракцией горячим ацетоном на экстракт и высокомолекулярные компоненты, обработку экстракта гексаном с получением растворимых («мальтены») и нерастворимых (низкомолекулярные асфальтены) продуктов, хроматографическое разделение «мальтенов» на фракции относительно малополярных и полярных соединений, элюируемых смесями гексана с бензолом (1:1 по объему, фракция А) и метанола с хлороформом (1:4 по объему, фракция В).

Для разрушения эфирных и сульфидных мостиков использовали трибромид бора и борид никеля [19]. Жидкие продукты селективных реакций разделяли на силикателе АСК (100/160) на неполярную и полярную фракции, применяя для десорбции алкилбромидов смеси н-гексана и бензола (7:3 по объему) и спирта и бензола (1:1 по объему), а для десорбции растворимых продуктов десульфуризации – смеси н-гексана и бензола (1:1 по объему) и метанола и хлороформа (1:4 по объему). Алкилбромиды неполярной фракции восстанавливали алюмогидридом лития.

Продукты восстановления алкилбромидов, неполярную фракцию, содержащую продукты десульфуризации, и фракцию А «мальтенов» анализировали методом хроматомасс-спектрометрии (ГХ-МС).

Состав фракции В охарактеризован методом ИК спектроскопии.

Хроматомасс-спектры получали на DFS приборе фирмы Thermo Scientific. Условия получения спектров, их обработка и подходы к идентификации соединений приведены в работе [20].

ИК спектры в области 4000–400 cm^{-1} регистрировали на FT-IR спектрометре Nicolet 5700 Томского регионального центра коллективного пользования ТНЦ СО РАН.

Результаты и их обсуждение

Анализ результатов фракционирования асфальтенов крапивинской нефти показал, что характер распределения их соединений по молекулярной массе типичен для асфальтеновых компонентов НДС [21, 22]. Основной вклад в состав исследуемых асфальтенов вносят высокомолекулярные асфальтены (ВМА, 87,9 % отн.). На долю низкомолекулярных асфальтенов (НМА) и «мальтены» приходится лишь 5,4 и 6,7 % отн.

Химическая деструкция сульфидных связей в молекулах высоко- и низкомолекулярных асфальтенов нефти месторождения Крапивинское

Выход растворимых в гексане продуктов десульфуризации молекул ВМА крапивинской нефти существенно ниже (24,1 %), чем выход растворимых продуктов деструкции сульфидных связей в молекулах ее НМА (46,3 %). Аналогичный характер распределения растворимых продуктов хемолиза был установлен для асфальтеновых компонентов тяжелой нефти месторождения Усинское [23] и может свидетельствовать о большем количестве «серосвязанных» соединений в структуре низкомолекулярных асфальтенов НДС.

По данным ГХ-МС анализа, в составе растворимых продуктов химической деструкции сульфидных связей в молекулах асфальтенов обеих фракций присутствуют алканы, алкены, моно- и полициклоалканы, моно- и полициклические ароматические углеводороды (АУ) и гетероорганические соединения.

«Серосвязанные» алканы в молекулах ВМА представлены нормальными алканами C_{14} – C_{35} , моно-метилзамещенными алканами C_{14} – C_{32} , изопренOIDНЫМИ алканами C_{19} и C_{20} и 1-алкенами от C_{16} до C_{34} с четным числом атомов углерода в молекуле (рис. 1).

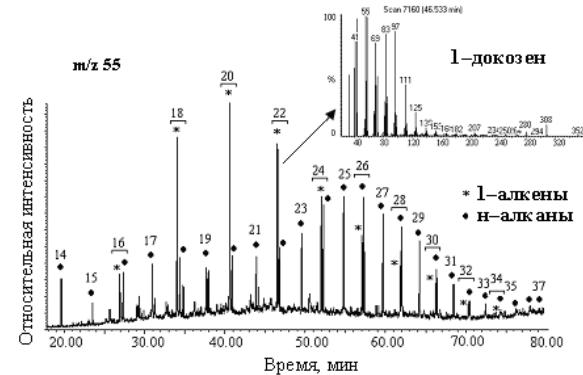


Рис. 1. Распределение 1-алкенов в продуктах деструкции сульфидных связей в молекулах высокомолекулярных асфальтенов при сканировании по иону m/z 55 и масс-спектр 1-докозена. Здесь и далее цифрами обозначено число атомов углерода в молекуле

Fig. 1. Distribution of 1-alkenes in the products of sulfide bonds destruction in molecules of high molecular asphaltenes at scanning on the ion m/z 55 and mass spectra of 1-docosene. Here in after the numbers denote the amount of carbon atoms in the molecule

В составе моноциклических нафтенов идентифицированы алкилцикlopентаны C_{15} – C_{24} (m/z 68, 69) и алкилциклогексаны C_{17} – C_{21} (m/z 82, 83), в составе полициклических нафтенов – терпаны (m/z 191), среди которых установлены хейлантаны состава C_{23} , ряд предельных гопанов от C_{27} до C_{33} и непредельные гопаны состава C_{30} (рис. 2, 3). Наличие углеводородов-биомаркеров в жидким продукте десульфуризации ВМА отмечено нами и в аналогичном продукте хемолиза ВМА тяжелой усинской нефти [23]. По данным авторов [18, 19], их связь с ядром молекул асфальтенов может осуществляться как через один, так и через два атома серы.

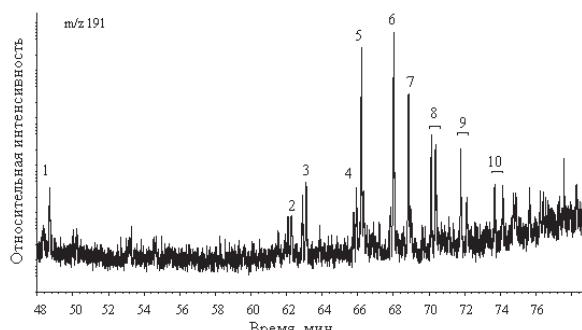


Рис. 2. Масс-хроматограмма терпанных углеводородов по иону m/z 191 продуктов деструкции сульфидных связей в молекулах высокомолекулярных асфальтенов (1 – C_{23} трициклический терпан; 2, 3 – C_{27} триснорнеогопаны; 5 – C_{29} норгопан; 6 – C_{30} гопан; 4, 7 – C_{30} гопены; 8–10 – C_{31} – C_{33} гопаны)

Fig. 2. Mass-chromatogram of terpane hydrocarbons for ion m/z 191 for the products of sulfide bonds destruction in molecules of high-molecular asphaltenes (1 – C_{23} tricyclic terpane; 2, 3 – C_{27} trisnorhopanes; 5 – C_{29} norhopane; 6 – C_{30} hopane; 4, 7 – C_{30} hopenes and 8–10 – C_{31} – C_{33} hopanes)

Моноарены в продукте десульфуризации ВМА представлены C_{15} – C_{32} н-алкилбензолами (m/z 92), C_{15} – C_{23} алкилтолуолами (m/z 105) и C_{15} – C_{21} алкилтриметилбензолами (m/z 133). В составе полициклических АУ установлены C_0 – C_2 бифенилы (m/z 154..182), C_2 – C_5 нафталины (m/z 156..196), C_0 – C_3 флуорены (m/z 166..194), C_0 – C_1 антрацены

(m/z 178, 192), C_0 – C_4 фенантрены (m/z 178..234), C_0 – C_2 флуорантены, пирены (m/z 202..230), C_0 – C_2 трифенилены, хризены (m/z 228..256), C_0 – C_2 перилены, бензофлуорантены, бензо[а]пирены (m/z 252..270), C_0 – C_2 бензо[g,h,i]перилены, дibenzoхризены (m/z 276..304) и C_0 – C_1 дibenзопирены (m/z 302, 316). Среди гетероорганических соединений идентифицирован дibenзотиофен (m/z 184), его C_1 – C_3 -алкилпроизводные (m/z 198..226) и ряд алифатических кислот от C_{15} до C_{19} в форме метиловых эфиров (m/z 74).

Анализ растворимого продукта десульфуризации НМА показал, что через сульфидные мостики в структуре их молекул связаны нормальные и монометилзамещенные алканы, 1-алкены, алкилцикlopентаны, алкилциклогексаны, моно-, би- и трициклические АУ и жирные кислоты, распределение которых практически совпадает с распределением этих соединений в продукте десульфуризации ВМА, а также незамещенный дibenзотиофен, 2-алкены C_{14} – C_{22} с четным числом атомов углерода в молекуле, стераны (m/z 217), представленные pregnанами C_{21} , C_{22} , диастеранами от C_{27} до C_{28} и стеранами от C_{27} до C_{29} , и терпаны состава C_{23} – C_{24} , C_{27} , C_{29} – C_{35} .

Химическая деструкция эфирных связей в молекулах высоко- и низкомолекулярных асфальтенов нефти месторождения Крапивинское

Выход растворимых продуктов, образующихся при разрушении эфирных связей в молекулах ВМА и НМА крапивинской нефти, ниже (12,8 и 33,6 %) выхода растворимых продуктов десульфуризации обеих фракций асфальтенов (24,1 и 46,3 %). Это указывает на то, что наиболее существенный вклад в структуру асфальтенов метанонафтеноевой нефти вносят фрагменты, содержащие сульфидные связи. В то же время более высокий выход продукта хемолиза НМА по сравнению с выходом аналогичного продукта для ВМА свидетельствует о большем количестве «эфирсвязанных» соединений в составе их молекул. По данным ГХ-МС анализа в молекулах асфальтенов обеих фракций через эфирные мостики связаны н-алка-

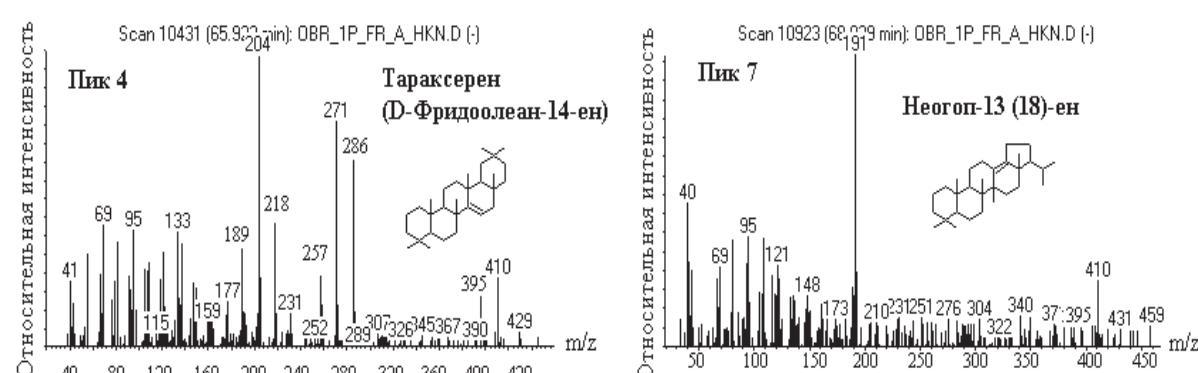


Рис. 3. Масс-спектры терпеновых углеводородов с ионом m/z 410 (номера пиков соответствуют таковым на рис. 2)

Fig. 3. Mass spectra of terpene hydrocarbons with an ion m/z 410 (the peak numbers correspond to those in Fig. 2)

ны C_{14} – C_{37} , терпаны C_{27} , C_{29} – C_{34} и стераны C_{27} – C_{29} . В составе продуктов хемолиза ВМА дополнительно присутствуют алкилцикlopентаны C_{17} – C_{26} , алкилциклогексаны C_{17} – C_{25} , алкилбензолы C_{18} – C_{30} и алкилтолуолы C_{18} – C_{29} , а в составе продуктов хемолиза НМА – монометилзамещенные алканы C_{16} – C_{32} , изопреноиды C_{18} – C_{20} и алифатические спирты (m/z 55) состава C_{14} , C_{16} . Хотя набор соединений, идентифицированных в продуктах разрушения эфирных мостиков в структуре исследуемых асфальтенов, существенно уже набора фрагментов, установленных в продуктах их десульфуризации, следует отметить, что по молекулярно-массовому распределению все идентифицированные «эфирсвязанные» фрагменты практически идентичны одноименным «серосвязанным» структурам.

Состав «мальтенов»

Согласно результатам хроматографического разделения, большую часть «мальтенов» асфальтеновых компонентов крапивинской нефти (60,6 %) составляют полярные соединения фракции В. По данным качественной ИК спектроскопии, часть этих соединений представлена структурами, содержащими функциональные группы кислот (3300...3100, 1727, 1709...1700 cm^{-1}), амидов (1700...1600 cm^{-1}) и сульфоксидов (1040...1010 cm^{-1}). Наличие кислот и сульфоксидов в полярных продуктах фракционирования «мальтенов» отмечено в [17–19].

ГХ-МС анализ фракции А (39,4 %) показал, что малополярные соединения исследуемых «мальтенов» – это сложная смесь насыщенных и ароматических УВ и гетероатомных компонентов. В составе насыщенных УВ присутствуют н-алканы C_{14} – C_{32} , монометилалканы C_{16} – C_{32} с различным положением замещающего радикала, 2,6,10-триметил- и 2,6,10,14-тетраметилалканы состава C_{15} – C_{28} , 1- и 2-алкены от C_{14} до C_{22} с четным числом атомов углерода в молекуле (рис. 4), алкилцикlopентаны C_{14} – C_{24} , алкилциклогексаны C_{14} – C_{28} , програны C_{21} – C_{22} , диахолестаны C_{27} – C_{28} , холестаны C_{27} – C_{30} , хейлантаны C_{23} – C_{24} , тетрациклический терпан состава C_{24} и гопаны состава C_{27} , C_{29} – C_{35} .

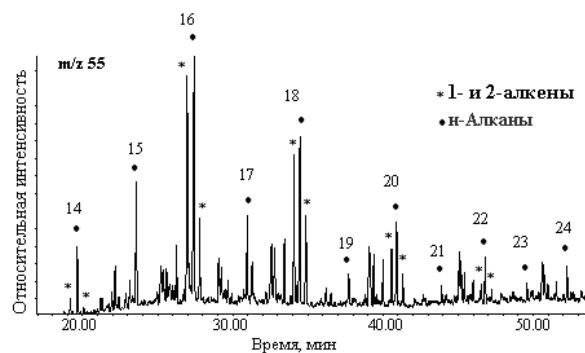


Рис. 4. Распределение 1- и 2-алкенов в «мальтенах» при сканировании по иону m/z 55

Fig. 4. Distribution of 1- and 2-alkenes in «maltens» at scanning for ion m/z 55

АУ представлены моно-, би- и трициклическими структурами. Среди моноаренов присутствуют моно-, би- и тризамещенные алкилбензолы, в составе которых идентифицированы н-алкилбензолы от C_{14} до C_{28} , н-алкилтолуолы от C_{15} до C_{28} и н-алкилксилолы от C_{16} до C_{28} . Реконструкция масс-фрагментограмм по характеристическим ионам с m/z 92, 106 и 120 свидетельствует о присутствии в составе бензолов фитанил-, метил- и диметилфитанилбензолов. Среди бициклических АУ установлены нафталины C_1 – C_5 (m/z 142...198), среди трициклических АУ – ряд фенантренов от C_0 до C_2 (m/z 178 ...206).

В составе гетероатомных компонентов идентифицированы C_3 – C_5 бензотиофены (m/z 176...204), C_0 – C_3 дibenзотиофены (m/z 184...226), C_0 – C_2 дibenзофураны (m/z 168...196), C_0 – C_4 бензокарбазолы (m/z 217...273) и C_0 – C_2 дibenзокарбазолы (m/z 267...295).

Результаты сравнительного анализа показывают, что часть идентифицированных в «мальтенах» соединений, главным образом алканы, алкены, нафтены, моно- и полициклические АУ, входит также в структуру молекул низко- и высокомолекулярных асфальтенов, имеет сходное с ними молекулярно-массовое распределение, но отличается по характеру концентрационного распределения. В качестве примера на рис. 5 приведено распределение н-алканов, установленных в составе «мальтенов» (а) и «серосвязанных» фрагментов в структуре молекул низко- (б) и высокомолекулярных (с) асфальтенов.

Заключение

Таким образом, проведенное исследование показало, что в составе асфальтенов метанонафтено-вой нефти Крапивинского месторождения присутствуют высоко- и низкомолекулярные компоненты и соединения, адсорбированные или окклюдируемые их молекулами. Установлено, что часть структурных фрагментов связана в молекулах высоко- и низкомолекулярных асфальтенов эфирными и сульфидными группами. Представителями «серосвязанных» и «эфирсвязанных» фрагментов являются нормальные и разветвленные алканы, алкены с четным числом атомов углерода в цепи, моно- и полициклоалканы, моно-, би-, три-, тетра- и пентациклические АУ, дibenзотиофены и жирные кислоты. Связь алканов, циклоалканов, большей части моноароматических УВ и гетероатомных компонентов осуществляется как через эфирные, так и через сульфидные мостики, а связь полициклических АУ – только через сульфидные. Следует отметить, что по характеру распределения идентифицированных соединений продукты хемолиза обеих фракций асфальтенов различаются незначительно. Наиболее существенный вклад в структуру асфальтенов метанонафтено-вой нефти вносят «серосвязанные» фрагменты.

Среди соединений, адсорбированных/окклюдируемых макромолекулами исследуемых асфальтеновых компонентов, установлены нормаль-

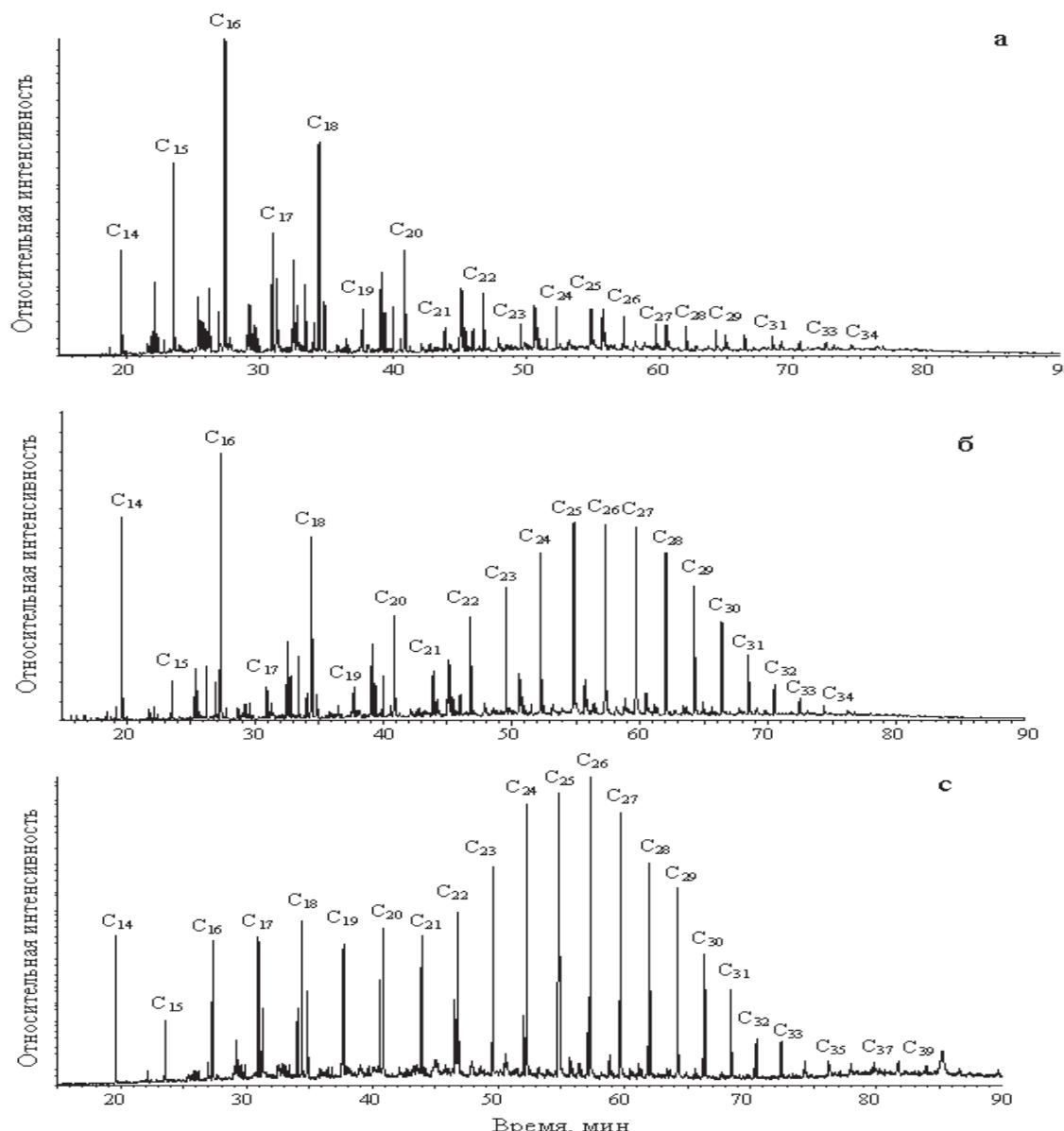


Рис. 5. Распределение н-алканов в «мальтенах» (а) и составе «серосвязанных» фрагментов низко- (б) и высокомолекулярных (с) асфальтенов при сканировании по иону m/z 71

Fig. 5. Distribution of *n*-alkanes in «maltenes» (a), low- (b) and high molecular (c) asphaltenes at scanning for ion m/z 71

ные и разветвленные алканы, алкены с четным числом атомов углерода в цепи, алкилцикlopентаны и алкилциклогексаны, стераны и терпаны, моно-, би- и тризамещенные алкилбензолы, нафталины, фенантрены, бензо- и дibenзотиофены, дibenзофураны, бензо- и дibenзокарбазолы. Часть этих соединений, главным образом алканы, алкены, нафталины, моно- и полициклические АУ, имеет сходное молекулярно-массовое распределение с одноименными соединениями высоко- и низкомолекулярных асфальтенов, но отличается от них по характеру концентрационного распределения. Присутствие идентифицированных соединений в составе «мальтенов» может быть обусловлено как их сорбцией на макромолекулярных образованиях ас-

фальтенов, так и клатрацией сnanoагрегатами асфальтенов, захватившими эти соединения в полые ячейки своих структур на ранних стадиях формирования нефтяных систем.

Полученные результаты имеют значение для углубления представлений о составе и структуре асфальтеновых молекул и установления механизма образования гетероатомных компонентов нефти и формирования надмолекулярных структур в НДС, что, с одной стороны, является ключом к палеореконструкции условий осадконакопления, а с другой – позволит предупреждать негативное влияние асфальтеновых веществ на процессы добычи, транспортировки и переработки углеводородного сырья.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Химический состав нефти Крапивинского месторождения / А.Э. Торломоева, Т.В. Чешкова, Е.Ю. Коваленко, Т.А. Сагаченко // Известия Томского политехнического университета. – 2015. – Т. 326. – № 2. – С. 48–53.
2. Химический состав нефти Крапивинского месторождения (сообщение 2) / Е.Ю. Коваленко, С.С. Яновская, Р.С. Мин, Т.А. Сагаченко // Известия Томского политехнического университета. Инженеринг георесурсов. – 2016. – Т. 327. – № 5. – С. 116–123.
3. Buckley J.S., Wang J. Crude oil and asphaltene characterization for prediction of wetting alteration // Journal of Petroleum Science and Engineering. – 2002. – V. 33. – № 1–3. – P. 195–202.
4. Asphaltenes – problematic but rich in potential (review) / K. Akbarzadeh, A. Hammami, A. Kharrat, D. Zhang, S. Allenson, J. Creek, S. Kabir, A. Jamaluddin, A.G. Marshall, R.P. Rodgers, O.C. Mullins, T. Solbakken // Oilfield Review. – 2007. – V. 19. – № 2. – P. 22–43.
5. Laser-Based Mass Spectroscopic assessment of asphaltene molecular weight, molecular architecture and nanoaggregate weight / A.E. Pomerantz, Q. Wu, O.C. Mullins, R.N. Zare // Energy Fuels. – 2016. – V. 29. – № 5. – P. 2833–2842.
6. Зависимость состава асфальтосмолопарафиновых отложений от степени обводненности нефти / Е.В. Кирбижекова, И.В. Прозорова, Н.А. Небогина, А.А. Гринько, Н.В. Юдина // Нефтехимия. – 2016. – Т. 56. – № 5. – С. 539–544.
7. Структурные превращения асфальтенов в процессе гидроконверсии гудрона с рециркуляцией остатка дистилляции гидрогенизата (рисайкла) / Х.М. Кадиев, О.В. Зайцева, Э.Э. Магомадов, Е.А. Чернышева, Н.В. Окнина, А.Е. Батов, М.Х. Кадиева, В.М. Капустин, С.Н. Хаджиев // Нефтехимия. – 2015. – Т. 55. – № 4. – С. 337–346.
8. Перераспределение фракций асфальтенов в процессе термолиза остаточного нефтяного сырья / Б.П. Туманян, С.А. Синичин, Н.Н. Петрухина, А.В. Припахайло // Технология нефти и газа. – 2014. – № 2. – С. 29–35.
9. Evdokimov I.N., Fesan A.A., Losev A.P. New Answers to the Optical Interrogation of Asphaltenes: Monomers and Primary Aggregates from Steady-State Fluorescence Studies // Energy Fuels. – 2016. – V. 30. – № 6. – P. 4494–4503.
10. Grin'ko A.A., Golovko A.K. Thermolysis of petroleum asphaltenes and their fractions // Petroleum Chemistry. – 2014. – V. 54. – № 1. – P. 42–47.
11. 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. Orlinskii // Energy Fuels. – 2016. – V. 30. – № 9. – P. 6942–6946.
12. Advances in asphaltene science and the Yen-Mullins model / O.C. Mullins, H. Sabbah, J. Eyssautier, A.E. Pomerantz, L. Barré, A.B. Andrews, Y. Ruiz-Morales, F. Mostowfi, R. McFarlane, L. Goual, R. Lepkowicz, T. Cooper, J. Orbulescu, R.M. Leblanc, J. Edwards, R.N. Zare // Energy and Fuels. – 2012. – V. 26. – № 7. – P. 3986–4003.
13. Antipenko V.R., Grin'ko A.A., Melenevskii V.N. Composition of products of analytical pyrolysis of resin and asphaltene fractions of USA oil // Petroleum Chemistry. – 2014. – V. 54. – № 3. – P. 178–186.
14. A critique of asphaltene fluorescence decay and depolarization-based claims about molecular weight and molecular architecture / O.P. Shrausz, I. Safarik, E.M. Lown, A. Morales-Izquierdo // Energy and Fuels. – 2008. – V. 22. – № 2. – P. 1156–1166.
15. The organic geochemistry of asphaltenes and occluded biomarkers / L.R. Snowdon, J.K. Volkman, Z. Zhang, G. Tao, P. Liu // Organic Geochemistry. – 2016. – V. 91. – P. 3–15.
16. Особенности углеводородного состава асфальтитов Спиридоновского месторождения (Татарстан) и природного битума озера «Пич-Лейк» (Греннада и Тобаго) / Г.П. Каюкова, Б.В. Успенский, И.М. Абдрафикова, Р.З. Мусин // Нефтехимия. – 2016. – Т. 56. – № 4. – С. 337–345.
17. 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.
18. Molecular structure of Athabasca asphaltene: sulfide, ether, and ester linkages / P. Peng, A. Morales-Izquierdo, A. Hogg, O.P. Strauz // Energy and Fuels. – 1997. – V. 11. – № 5. – P. 1171–1187.
19. Chemical structure and biomarker content of Jinghan asphaltenes and kerogens / P. Peng, A. Morales-Izquierdo, E.M. Lown, O.P. Strauz // Energy and Fuels. – 1999. – V. 13. – № 1. – P. 248–265.
20. Состав низкомолекулярных соединений асфальтенов тяжелой нефти месторождения Усинское / В.П. Сергун, Е.Ю. Коваленко, Т.А. Сагаченко, Р.С. Мин // Нефтехимия. – 2014. – Т. 54. – № 2. – С. 1–5.
21. Химическая природа масляных и смолисто-асфальтеновых компонентов природного битума Ашальчинского месторождения Татарстана / Т.А. Сагаченко, В.П. Сергун, Т.В. Чешкова, Е.Ю. Коваленко, Р.С. Мин // Химия твердого топлива. – 2015. – № 6. – С. 12–18.
22. Особенности структуры макромолекул асфальтенов тяжелой нефти Усинского месторождения / Е.Ю. Коваленко, В.П. Сергун, Р.С. Мин, Т.А. Сагаченко // Химия и технология топлив и масел. – 2013. – № 6. – С. 40–44.
23. Структурные фрагменты, содержащие сульфидные и эфирные связи в молекулах высоко- и низкомолекулярных асфальтенов тяжелой нефти месторождения Усинское / В.П. Сергун, Т.В. Чешкова, Т.А. Сагаченко, Р.С. Мин // Нефтехимия. – 2016. – Т. 56. – № 1. – С. 13–18.

Поступила 25.05.2017 г.

Информация об авторах

Сергун В.П., кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории гетероорганических соединений нефти Института химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук.

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

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

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

UDC 665.613+617:550.84

CHEMICAL COMPOSITION OF PETROLEUM FROM KRAPIVINSKOE OILFIELD (MESSAGE 3)

Valeriy P. Sergun¹,
sergyn12@ipc.tsc.ru

Tatyana V. Cheshkova¹,
chtv12@mail.ru

Tatyana A. Sagachenko¹,
dissovet@ipc.tsc.ru

Raisa S. Min¹,
lgosn@ipc.tsc.ru

¹ Institute of petroleum chemistry Siberian branch Russian academy of science,
4, Akademichesky Avenue, Tomsk, 634055, Russia.

Relevance of the research is caused by the need in information on composition and structure of the asphaltene components in the Upper Jurassic methanonaphthenic oil from the Krapivinskoe oilfield located in Tomsk region to solve the problems related to oil production, transportation and processing.

The aim of the work is to characterize the composition of asphaltenes in the Krapivinskoe oil and structural fragments bound in their molecules through sulfide and ether bridges.

Research methods: extraction, liquid-adsorption chromatography, selective chemical destruction of sulfide and ether bonds, IR spectroscopy, chromatography-mass spectrometry.

Results. It was ascertained that asphaltenes of methanonaphthene oil contain high- and low-molecular components and compounds adsorbed or occluded by their molecules («maltenes»). The structure of asphaltenes includes the fragments connected with each other or with a nucleus of asphaltene molecules by ether and sulfide groups. Normal and branched alkanes, alkenes with even number of carbon atoms in the chain, mono- and polycycloalkanes, mono-, bi-, tri-, tetra- and pentacyclic aromatic hydrocarbons, dibenzothiophenes and fatty acids are the main representatives of such fragments. Among the compounds, adsorbed/occluded by the macromolecules of the asphaltene components under study, normal and branched alkanes, alkenes with an even number of carbon atoms in the chain, alkylcyclopentanes and alkylcyclohexanes, steranes and terpanes, mono-, bi- and trisubstituted alkylbenzenes, naphthalenes, phenanthrenes, benzo- and dibenzothiophenes, dibenzofurans, benzo- and dibenzocarbazoles were identified. The presence of the identified compounds in «maltenes» can be caused by both their sorption on macromolecular formations of asphaltenes and clathration with nanoaggregates particles of asphaltenes that have captured these compounds in the hollow cells of their structures at the early stages of oil systems formation.

Key words:

High- and low molecular asphaltenes, «maltenes», selective chemical destruction, structural fragments, composition, saturated and aromatic hydrocarbons, heteroorganic compounds.

REFERENCES

1. Torlomoyeva, A.E., Cheshkova T.V., Kovalenko E.Yu., Sagachenko T.A. Chemical composition of petroleum of Krapivinskoe oilfield. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2015, vol. 326, no. 2, pp. 48–55. In Rus.
2. Kovalenko E.Yu., Yanovskaya S.S., Min R.S., Sagachenko T.A. Chemical composition of petroleum from Krapivinskoye oilfield (message 2). *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2016, vol. 327, no. 5, pp. 116–123. In Rus.
3. Buckley J.S., Wang J. Crude oil and asphaltene characterization for prediction of wetting alteration. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2002, vol. 33, no. 1–3, pp. 195–202.
4. Akbarzadeh K., Hammami A., Kharrat A., Zhang D., Allenson S., Creek J., Kabir S., Jamaluddin A., Marshall A.G., Rodgers R.P., Mullins O.C., Solbakken T. Asphaltenes – problematic but rich in potential (Review). *Oilfield Review*, 2007, vol. 19, no. 2, pp. 22–43.
5. Pomerantz A.E., Wu Q., Mullins O.C., Zare R.N. Laser-Based Mass Spectroscopic assessment of asphaltene molecular weight, molecular architecture and nanoaggregate weight. *Energy Fuels*, 2016, vol. 29, no. 5, pp. 2833–2842.
6. Kirbizhekova E.V., Prozorova I.V., Nebogina N.A., Grinko A.A., Yudina N.V. Dependence of the composition of asphalt and smolar paraffin deposits on the degree of water cut in oil. *Petroleum Chemistry*, 2016, vol. 56, no. 5, pp. 539–544. In Rus.
7. Kadiev Kh.M., Zaytseva O.V., Magomadov E.E., Chernysheva E.A., Oknina N.V., Batov A.E., Kadieva M.Kh., Kapustin V.M., Khadzhiev S.N. Structural transformations of asphaltenes in the process of hydroconversion of tar with recirculation of the distillation residue of hydrogenated (recycle). *Petroleum Chemistry*, 2015, vol. 55, no. 4, pp. 337–346. In Rus.
8. Tumanyan B.P., Sintsin S.A., Petrukhina N.N., Pripakhaylo A.V. Redistribution of fractions of asphaltenes in the process of thermolysis of residual oil feedstock. *Oil and Gas Technologies*, 2014, no. 2, pp. 29–35. In Rus.
9. Evdokimov I.N., Fesan A.A., Losev A.P. New Answers to the Optical Interrogation of Asphaltenes: Monomers and Primary Aggregates from Steady-State Fluorescence Studies. *Energy Fuels*, 2016, vol. 30, no. 6, pp. 4494–4503.
10. Grin'ko A.A., Golovko A.K. Thermolysis of petroleum asphaltenes and their fractions. *Petroleum Chemistry*, 2014, vol. 54, no. 1, pp. 42–47.
11. Mamin G.V., Gafurov M.R., Yusupov R.V., Gracheva I.N., Ganeva 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 Fuel*, 2016, vol. 30, no. 9, pp. 6942–6946.

12. Mullins O.C., Sabbah H., Eyssautier J., Pomerantz A.E., Barre L., Andrews A.B., Ruiz-Morales Y., Mostowfi F., McFarlane R., Goual L., Lepkowicz R., Cooper T., Orbulescu J., Leblanc R. M., Edwards J., Zare R.N. Advances in asphaltene science and the Yen-Mullins model. *Energy and Fuels*, 2012, vol. 26, no. 7, pp. 3986–4003.
13. Antipenko V.R., Grin'ko A.A., Melenevskii V.N. Composition of products of analytical pyrolysis of resin and asphaltene fractions of USA oil. *Petroleum Chemistry*, 2014, vol. 54, no. 3, pp. 178–186.
14. Shrausz O.P., Safarik I., Lown E.M. Morales-Izquierdo A. A critique of asphaltene fluorescence decay and depolarization-based claims about molecular weight and molecular architecture. *Energy and Fuels*, 2008, vol. 22, no. 2, pp. 1156–1166.
15. 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, pp. 3–15.
16. Kayukova G.P., Uspenskiy B.V., Abdrafikova I.M., Musin R.Z. Features of the hydrocarbon composition of the asphaltenes of the Spiridonovsky deposit (Tatarstan) and natural bitumen of Lake Peach Lake (Trinidad and Tobago). *Petroleum Chemistry*, 2016, vol. 56, no. 4, pp. 337–345. In Rus.
17. 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.
18. Peng P., Morales-Izquierdo A., Hogg A., Strauaz O.P. Molecular structure of Athabasca asphaltene: sulfide, ether, and ester linkages. *Energy and Fuels*, 1997, vol. 11, no. 5, pp. 1171–1187.
19. Peng P., Morales-Izquierdo A., Lown E.M., Strauaz O.P. Chemical structure and biomarker content of Jinghan asphaltenes and kerogens. *Energy and Fuels*, 1999, vol. 13, no. 1, pp. 248–265.
20. Sergun V.P., Kovalenko E.Yu., Sagachenko T.A., Min R.S. Low-molecular-mass asphaltene compounds from Usa Heavy Oil. *Petroleum Chemistry*, 2014, vol. 54, no. 2, pp. 1–5. In Rus.
21. Sagachenko T.A., Sergun V.P., Cheshkova T.V., Kovalenko E.Yu., Min R.S. Khimicheskaya priroda maslyanykh i smolisto-asfaltenovykh komponentov prirodnogo bituma Ashalchinskogo mestorozhdeniya Tatarstana [Chemical nature of oil and tar-asphaltene components of natural bitumen from the Ashalchinsk deposit of Tatarstan]. *Solid Fuel Chemistry*, 2015, no. 6, pp. 12–18.
22. Kovalenko E.Yu., Sergun V.P., Min R.S., Sagachenko T.A. Peculiarities of the structure of macromolecules of heavy oil asphaltenes in the Usa Heavy Oil. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 2013, no. 6, pp. 40–44. In Rus.
23. 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. 13–18. In Rus.

Received: 25 May 2017.

Informatuin about the authors

Valeriy P. Sergun, Cand. Sc., researcher, Institute of petroleum chemistry Siberian branch Russian academy of science.

Tatyana V. Cheshkova, 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.