

УДК 665.613+617:550.84

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ НЕФТИ КРАПИВИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ (СООБЩЕНИЕ 4)

Чешкова Татьяна Викторовна¹,
chtv12@mail.ru

Герасимова Наталья Николаевна¹,
dm@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,
634055, г. Томск, пр. Академический, 4.

Актуальность работы обусловлена необходимостью получения информации о составе и строении смолистых компонентов верхнеюрской метанонафтеновой нефти месторождения Крапивинское, расположенного на территории Томской области, для решения проблем, связанных с ее добычей, транспортом и переработкой.

Цель работы: охарактеризовать состав азоторганических оснований смол нефти Крапивинского месторождения и структурных фрагментов, связанных в молекулах смолистых веществ через сульфидные и эфирные мостики.

Методы исследования: комплексное образование, экстракция, ИК и ЯМР ¹H спектроскопии, структурно-групповой анализ, селективная химическая деструкция сульфидных и эфирных связей, хроматомасс-спектрометрия.

Результаты. Установлено, что в структуре смол крапивинской нефти присутствуют фрагменты, связанные в их молекулах через сульфидные и эфирные мостики. Среди таких фрагментов установлены нормальные и разветвленные алканы, алкилциклопентаны и алкилциклогексаны, моно-, би-, три- и тетразамещенные алкилбензолы, нафталины, алифатические спирты и эфиры и бициклические сульфиды. Азоторганические основания смол исследуемой нефти представлены высоко- и низкомолекулярными компонентами. Их средние молекулы состоят из полициклических ядер, включающих ароматические и насыщенные циклы с различным алкильным обрамлением. Основной вклад в цикличность средних молекул основных соединений азота различной молекулярной массы вносят нафтеновые кольца. В составе азоторганических оснований смол крапивинской нефти присутствуют алкилпроизводные хинолина, бензо- и дибензохинолинов и азапирена. Большую часть идентифицированных соединений составляют алкилбензохинолины. Показано, что азоторганические основания не участвуют в образовании периферийных фрагментов молекул смол, а являются составной частью их конденсированных полициклических блоков.

Ключевые слова:

Смолы, азоторганические основания, структурно-групповой анализ, хемолиз, структурные фрагменты, состав, насыщенные и ароматические углеводороды, гетероорганические соединения.

Введение

Данное сообщение завершает цикл исследований, посвященных характеристике метанонафтеновой нефти Крапивинского месторождения, одного из крупнейших (прогнозные запасы 36,5 млн т) на территории Томской области, вступившего в промышленную разработку. В ранее опубликованных работах [1–3] приведены данные о составе углеводородов и гетероорганических соединений масляных компонентов крапивинской нефти, рассчитаны важнейшие структурные параметры молекул смол и асфальтенов, и выявлены особенности состава и структуры асфальтеновых веществ. В предлагаемой статье обсуждаются результаты изучения химической природы смолистых компонентов исследуемой нефти.

Смолы составляют значительную долю добычаемого и перерабатываемого нефтяного сырья, и поэтому накопление экспериментальных данных об особенностях состава и структуры смолистых веществ различных нефтяных дисперсных систем имеет значение для выбора эффективных технологий их химической переработки и повышения степени квалифицированного использования.

К смолам традиционно относят компоненты деасфальтенизатов, вымываемые с поверхности адсорбентов спиртобензольной смесью после удаления масляных фракций [4]. Они представляют собой соединения с развитыми углеводородными скелетами, в составе которых концентрируется до 90 % гетероатомов нефтяной системы [5]. Присутствие последних значительно осложняет протекание каталитических процессов переработки нефтяного сырья и отрицательно влияет на качество товарных нефтепродуктов.

Атомы азота встречаются в молекулах смол, главным образом в составе гетероароматических фрагментов основного (пиридин и его бензологи) и нейтрального характера (пиррол и его бензологи). Меньшая часть азота смол входит в состав сравнительно низкомолекулярных соединений, которые либо сорбируются на макромолекулярных образованиях смол за счет донорно-акцепторных взаимодействий, либо захватываются полыми ячейками их структур [6]. Кислород представлен в нефтяных смолах гидроксильными (спиртовыми и фенольными), карбоксильными, карбонильными, эфир-

ными и сложнэфирными функциями. Атомы серы содержатся в молекулах смолистых веществ в гетероциклических фрагментах (тиофеновых, тиацикловых), в тиольных и сульфидных группах [7–10]. Функциональные группы простых и сложных эфиров и алифатических сульфидов могут выступать в качестве мостиков, сшивающих отдельные фрагменты молекул смол между собой или с поликонденсированным ядром их молекул [11].

Цель работы – получение данных о составе азотистых оснований смол крапивинской нефти и структурных фрагментов, связанных в молекулах смолистых веществ эфирными и сульфидными группами.

Экспериментальная часть

Смолы (содержание 8,8 % мас.) выделяли из деасфальтенизированной нефти по стандартной методике [4].

Концентрирование азоторганических оснований (АО) проводили из гексанового раствора смол в соответствии со схемой (рис. 1), включающей стадии осаждения высокомолекулярных оснований газообразным хлористым водородом (К-1), доосаждения растворимых в углеводородной среде хлористоводородных солей АО с помощью диэтиламина (К-2) и экстракции низкомолекулярных АО уксуснокислым раствором серной кислоты (К-3) [7]. Соединения К-1 и К-2 разделяли методом горячей экстракции н-гексаном на растворимые (К-1^{ГР} и К-2^{ГР}) и нерастворимые (К-1^{НС} и К-2^{НС}) в нем компоненты [7].

Анализ образцов осуществляли с привлечением оборудования центра коллективного пользования Томского научного центра СО РАН.

Для общей характеристики исходных смол, высоко- и низкомолекулярных АО использовали комплекс физико-химических методов, включающий определение элементного состава (С, Н, N, S – на анализаторе «Vario EL Cube», О – по разности между 100 % и содержанием элементов С, Н, N, S), измерение средних молекулярных масс (ММ) методом криоскопии в бензоле [4], функциональный анализ азотистых соединений методом неводного потенциометрического титрования [12], ИК-Фурье и ЯМР-Фурье спектроскопии, структурно-групповой анализ (СГА) [13].

ИК спектры регистрировали в области 4000...400 см⁻¹ на FT-IR спектрометре «NICOLET 5700». Образцы растворяли в CHCl₃, наносили на пластинки из KBr, полученные пленки высушивали.

Спектры ЯМР ¹H записывали на ЯМР-Фурье спектрометре «AVANCE AV 300» фирмы «Bruker» при 300 МГц в растворах CDCl₃. В качестве стандарта использовали тетраметилсилан. По спектрам ЯМР ¹H проводили расчет относительного содержания протонов в различных структурных фрагментах, исходя из площадей пиков в соответствующих областях спектра: H_{ар} (доля протонов, содержащихся в ароматических структурах) – 6,6...8,5 м.д.; H_α (доля протонов у атомов углерода в α-положении к ароматическим ядрам) – 2,2...4,0 м.д.; H_β и H_γ (доля протонов в метиленовых и в концевых метильных группах алифатических фрагментов молекул, соответственно) – 1,1...2,1 и 0,3...1,1 м.д.

Метод СГА использовали для описания молекулярной структуры АО, выделенных из смол. На основе данных о ММ, элементном составе и распределении протонов между различными фрагментами

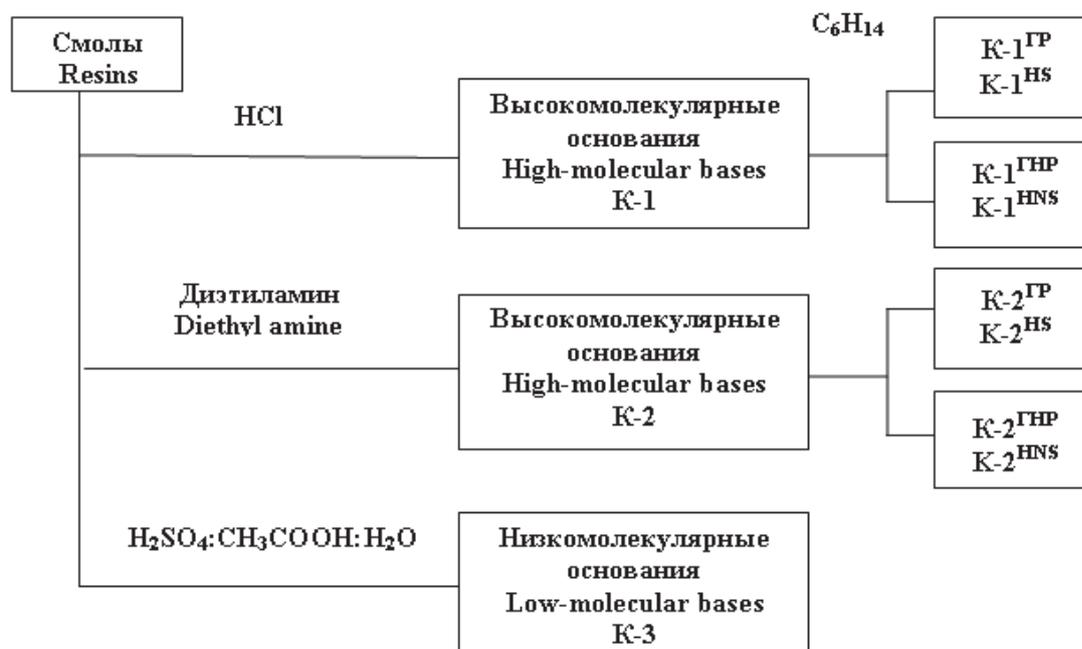


Рис. 1. Схема выделения и фракционирования азоторганических оснований

Fig. 1. Scheme of isolation and fractionation of organic nitrogen bases

их молекул рассчитывали средние структурные характеристики молекул исследуемых веществ [13]. В ходе расчетов определены следующие параметры: C_a , C_n , C_p – соответственно число углеродных атомов в ароматических, нафтеновых и парафиновых структурах средней молекулы; f_a , f_n , f_p – доли атомов углерода в ароматических, нафтеновых и парафиновых структурных фрагментах, %; m_a – число структурных блоков в средней молекуле; K_o^* , K_a^* , K_n^* – общее число, число ароматических и нафтеновых циклов в структурном блоке; C_n^* – число атомов углерода в парафиновых структурных фрагментах блока; C_α^* и C_γ^* – количество атомов С, находящихся в α -положении к ароматическим ядрам, и в не связанных с ароматическими ядрами терминальных метильных группах.

Разрыв эфирных и сульфидных связей в молекулах смол осуществляли с помощью трибромид бора и борид никеля, соответственно. Условия проведения селективных реакций описаны в [14, 15].

Состав жидких продуктов хемоллиза, а также состав АО К-1^{ГП}, К-2^{ГП} и К-3 исследовали методом хроматомасс-спектрометрии (ГХ-МС) на приборе DFS фирмы «Thermo Scientific» при энергии ионизирующих электронов – 70 eV, температуре ионизационной камеры – 270 °С, температуре интерфейса – 270 °С, температуре инжектора – 250 °С. Для хроматографического разделения использовали колонку DB-5MS длиной 30 м, диаметром 0,25 мм, с толщиной фазы DB-5MS – 0,25 мкм. Газ-носитель – гелий при постоянном расходе – 0,8 мл/мин. Программа термоста: начальная температура – 80 °С (3 мин), подъем до 300 °С (4 °С/мин), выдержка при конечной температуре – 30 мин. Сканирование масс-спектров осуществлялось каждую секунду в диапазоне масс до 500 а.е.м. Реконструкцию молекулярно-массового разделения (масс-хроматограмм) различных типов соединений проводили с использованием характеристических ионов на основе хроматограмм по полному ионному току с помощью программы Xcalibur. Для идентификации индивидуальных соединений использовали литературные данные [14, 16–21] и компьютерную библиотеку масс-спектров NIST 02.

Результаты и их обсуждение

Общая характеристика смол. Смолы крапивинской нефти характеризуются достаточно высокими концентрациями гетероатомов ($S_{\text{общ}}=3,78$, $N_{\text{общ}}=0,56$ и $O_{\text{общ}}=5,42$ % мас. соответственно). Содержание в них серы, азота и кислорода в 3,6, 2,7 и 1,2 раза выше, чем в сырой нефти ($S_{\text{общ}}=1,05$, $N_{\text{общ}}=0,21$ и $O_{\text{общ}}=4,45$ % мас.). Следовательно, исследуемые смолы аккумулируют 32 % атомов серы, 23 % атомов азота и 11 % атомов кислорода, определяемых в нефти. Соединения, содержащие атом азота, на 45 % представлены азоторганическими основаниями ($N_{\text{осн}}=0,25$ % мас.).

Наличие в ИК-спектре смолистых веществ интенсивных полос поглощения в области 3470...3430,

1730...1700 и при 1660 и 1030 см^{-1} свидетельствует о том, что гетероатомы присутствуют в структуре их молекул в составе функциональных групп кислот, амидов, эфиров и сульфоксидов. Атомы азота входят также в структуру пиридиновых циклов, на что указывает характерный дуплет в области 1580...1560 см^{-1} .

Азоторганические основания смол крапивинской нефти. Основную массу (24,14 %) выделенных из смол азоторганических соединений составляют компоненты, осаждаемые в составе хлористоводородных солей (К-1 и К-2) (рис. 1, табл. 1). При этом большая их часть (55 % отн.) образует растворимые в углеводородной среде комплексные соли. С осаждаемыми соединениями связана основная масса общего и основного азота смолистых компонентов (66,1 и 69,9 % отн. соответственно). На долю экстрагируемых соединений (К-3) приходится лишь 1,94 % мас. смол и с ними связано только 7,6 % отн. общего и 14,4 % отн. основного азота, содержащегося в них. Общая степень извлечения $N_{\text{осн}}$ из смол – 84,3 % отн.

Результаты определения ММ свидетельствуют, что концентраты К-1 содержат высокомолекулярные соединения, диэтиламино осаждаются хлористоводородные соли соединений с меньшей молекулярной массой, а серной кислотой экстрагируются наиболее низкомолекулярные основания (табл. 1).

Таблица 1. Выделение высокомолекулярных и низкомолекулярных азоторганических оснований из смол

Table 1. Isolation of high-molecular and low-molecular organic nitrogen bases from resin

Образцы Samples	Показатели/Indicators					
	Массовая доля Mass fraction, %	ММ, а.е.м. MM, a.m.u.	$N_{\text{общ}}/N_{\text{tot}}$		$N_{\text{осн}}/N_{\text{bas}}$	
			Массовая доля Mass fraction, %	Доля $N_{\text{осн}}$ смол Fraction of N_{osn} resins, %	Массовая доля Mass fraction, %	Доля $N_{\text{осн}}$ смол Fraction of N_{osn} resins, %
К-1	10,93	1018	1,29	25,2	0,73	31,8
К-2	13,21	607	1,73	40,9	0,72	38,1
К-3	1,94	383	2,20	7,6	1,86	14,4

Фракционирование концентратов К-1 и К-2 по растворимости в н-гексане позволило установить, что в их составе присутствуют соединения с различными ММ (табл. 2). Растворимые в н-гексане основания К-1^{ГП} и К-2^{ГП} имеют меньшие значения ММ (670 и 379 а.е.м.), чем гексанонерастворимые основания К-1^{ГНП} и К-2^{ГНП} (1200 и 709 а.е.м.). При этом основания К-2^{ГП} представлены соединениями, близкими по значениям молекулярной массы к низкомолекулярным АО концентрата К-3 (383 а.е.м.). Среди высокомолекулярных соединений К-1 и К-2 преобладают гексанонерастворимые основания (65,6 и 69,2 % отн. соответственно).

Согласно данным, представленным в табл. 3, средние молекулы низкомолекулярных АО смол

крапивинской нефти и продуктов разделения их высокомолекулярных АО образуют системы, состоящие из ароматических (C_a), нафтеновых (C_n) и парафиновых (C_p) структурных фрагментов.

Таблица 2. Экстракционное разделение высокомолекулярных азоторганических оснований

Table 2. Extraction separation of high-molecular organic nitrogen bases

Образцы Samples	Показатели/Indicators					
	Массовая доля Mass fraction, %	ММ, а.е.м. MM, a.m.u.	$N_{\text{общ}}/N_{\text{tot}}$		$N_{\text{очч}}/N_{\text{bas}}$	
			Массовая доля Mass fraction, %	Доля $N_{\text{эф}}/N_{\text{res}}$ Fraction of N_{res}	Массовая доля Mass fraction, %	Доля $N_{\text{эф}}/N_{\text{bas}}$ Fraction of N_{bas}
К-1 ^{ГП} /К-1 ^{НС}	3,76	670	1,58	10,6	1,03	15,5
К-1 ^{ГП} /К-1 ^{НС}	7,17	1200	1,14	14,6	0,57	16,3
К-2 ^{ГП} /К-2 ^{НС}	4,07	379	1,34	9,7	1,13	18,4
К-2 ^{ГП} /К-2 ^{НС}	9,14	709	1,91	31,2	0,54	19,7

Во всех образцах большая часть общего числа углеродных атомов (59,6...73,4 %) приходится на насыщенные фрагменты (f_n+f_p), доля углерода ароматического характера (f_a) составляет 26,6...40,4 %. Повышенной насыщенностью ($f_n+f_p=70,9...73,4$ %) выделяются низкомолекулярные основания К-3 и К-2^{ГП}. При этом в насыщенность соединений К-3 практически в равной степени вносят и нафтеновые ($f_n=39,4$ %), и парафиновые ($f_p=31,6$ %) фрагменты, а в насыщенность соединений К-2^{ГП}, главным образом нафтеновые фрагменты ($f_n=59,6$ %).

Сравнительный анализ показывает, что с ростом ММ исследуемых АО в составе их средних молекул возрастает число и общая цикличность структурных блоков. Так, средние молекулы низкомолекулярных оснований К-3 и К-2^{ГП} состоят в основном из одного ($m_a=1,1...1,2$), а молекулы высокомолекулярных оснований К-1^{ГП} К-2^{ГП} и К-1^{ГП} – из двух или трех ($m_a=1,7...2,6$) структурных блоков. В случае низкомолекулярных АО блоки построены преимущественно из 1 ароматического ($K_a^*=1,3...1,4$) и 2–3 нафтеновых ($K_n^*=2,0...3,2$) колец. Общее число циклов (K_0^*) в структурной единице низкомолекулярных АО составляет 3,4...4,5. Структурные единицы в молекулах высокомолекулярных оснований в среднем крупнее ($K_0^*=4,3...6,8$) за счет большего числа ароматических колец ($K_a^*=2,2...3,1$) при сходных со структурными единицами низкомолекулярных АО количествах насыщенных циклов ($K_n^*=2,00...3,7$). Наибольшим развитием циклических структур, как ароматических ($K_a^*=3,1$), так и нафтеновых ($K_n^*=3,7$), характеризуются соединения К-1^{ГП}. На долю парафиновых фрагментов в структурных блоках средних молекул низкомолекулярных АО приходится 3,2...6,6 углеродных атомов (C_p^*), в

структурных блоках средних молекул высокомолекулярных АО – 3,7...10,5. Наиболее богаты алифатическими структурами соединения К-3 и К-1^{ГП} ($C_p^*=6,6$ и 10,5 соответственно). Самыми малыми величинами C_p^* характеризуются структурные единицы молекул низкомолекулярных соединений К-2^{ГП} и высокомолекулярных соединений К-1^{ГП}. Для всех образцов АО часть парафиновых атомов углерода входит в состав алифатических заместителей, связанных с ароматическим ядром ($C_a^*=3,4...4,8$). Значения параметра $C_a^*<2$ (1,4...1,9), отражающего содержание терминальных метильных групп, указывают на малую распространенность относительно длинных разветвленных парафиновых цепей.

Таблица 3. Расчетные значения важнейших структурных параметров молекул азоторганических оснований

Table 3. Calculated values of the most important structural parameters of the molecules of organic nitrogen bases

Параметры Parameters	Образцы/Samples				
	К-3 K-3	К-2 ^{ГП} K-2 ^{HS}	К-1 ^{ГП} K-1 ^{HS}	К-2 ^{ГП} K-2 ^{HNS}	К-1 ^{ГП} K-1 ^{HNS}
Число углеродных атомов разного типа в средней молекуле Number of different type carbon atoms in an average molecule					
C_a/C_a	7,2	6,9	15,6	18,2	33,6
C_n/C_n	9,8	15,4	14,0	17,5	39,8
C_p/C_p	7,9	3,6	17,8	10,8	9,8
Распределение атомов углерода, % Distribution of carbon atoms, %					
f_a/f_a	29,0	26,6	32,9	39,0	40,4
f_n/f_n	39,4	59,5	29,5	37,7	47,8
f_p/f_p	31,6	13,9	37,6	23,3	11,7
Число блоков в молекуле/Number of blocks in a molecule					
m_a	1,2	1,1	1,7	1,8	2,6
Параметры средних структурных блоков Parameters of average structural blocks					
K_0^*/K_0^*	3,4	4,5	4,3	4,8	6,8
K_a^*/K_a^*	1,4	1,3	2,2	2,5	3,1
K_n^*/K_n^*	2,0	3,2	2,1	2,3	3,7
C_p^*/C_p^*	6,6	3,2	10,5	5,9	3,7
C_a^*	3,7	3,4	4,5	4,2	4,8
C_p^*	1,8	1,6	1,9	1,4	1,6

C_a, C_n, C_p – число ароматических, нафтеновых и парафиновых атомов углерода в средних молекулах; f_a, f_n, f_p – доли атомов углерода в ароматических, нафтеновых и парафиновых структурных фрагментах, %; m_a – число структурных блоков в средней молекуле; K_0^*, K_a^*, K_n^* – общее число, число ароматических и нафтеновых циклов в структурном блоке; C_p^* – число алкильных углеродных атомов в структурном блоке; C_a^* – количество атомов C, находящихся в α -положении к ароматическим ядрам, C_p^* – в не связанных с ароматическими ядрами терминальных метильных группах.

C_a, C_n, C_p is the number of aromatic, naphthenic and paraffinic carbon atoms in average molecules; f_a, f_n, f_p are the fractions of carbon atoms in aromatic, naphthenic and paraffinic structural fragments, %; m_a is the number of structural blocks in the average molecule; K_0^*, K_a^*, K_n^* is the total number, number of aromatic and naphthenic cycles in the structural block; C_p^* is the number of alkyl carbon atoms in the structural block; C_a^* is the number of C atoms in the α -position to the aromatic nuclei, and C_p^* – in the terminal methyl groups not bound to the aromatic nuclei.

С использованием методов ИК спектроскопии и ГХ-МС получены более глубокие сведения о структуре экстрагируемых низкомолекулярных и гексанорастворимых высокомолекулярных АО смол крапивинской нефти (образцы К-3, К-2^П и К-1^П). По данным качественной ИК спектроскопии, соединения исследуемых образцов представлены сложной смесью бензологов пиридина (характерный дуплет в области 1580...1560 см⁻¹), часть из которых содержит в молекулах функциональные группы кислот (3211 и 1720 см⁻¹) и амидов (1700...1630 см⁻¹). Результаты ГХ-МС анализа (табл. 4) свидетельствуют о наличии в их составе алкилзамещенных хинолинов, бензо-, дибензохинолинов и азапиренов. Среди гексанорастворимых высокомолекулярных азааренов К-1^П идентифицированы C₃-C₁₀-хинолины (m/z 171, 185, 199, 213, 227, 241, 255, 269), C₁-C₈-бензохинолины (m/z 193, 207, 221, 235, 249, 263, 277, 291, 305), C₁-C₈-дибензохинолины (m/z 243, 257, 271, 285, 299, 313, 327, 341) и C₂-C₈-азапирены (m/z 231, 245, 259, 273, 287, 301), среди оснований К-2^П – те же типы структур, но с меньшим числом атомов углерода в алкильных заместителях: C₃-C₅-хинолины, C₁-C₃-бензохинолины, C₂-C₃-дибензохинолины и C₂-C₅-азапирены. Экстрагируемые из смол низкомолекулярные основания К-3 представлены только C₂-C₄-хинолинами и C₁-C₅-бензохинолинами. Основную массу идентифицированных низкомолекулярных и высокомолекулярных АО составляют бензохинолины с максимальным содержанием гомологов C₂ и C₃ (табл. 4, рис. 2).

Таблица 4. Индивидуальный состав низкомолекулярных азоторганических оснований

Table 4. Individual composition of low-molecular nitrogen bases

Соединения Compounds	Содержание (%) относительно идентифицированных структур Content (%) relatively to the identified structures		
	К-3/К-3	К-2 ^П /К-2 ^П	К-1 ^П /К-1 ^П
Хинолины Quinolines	13,3	0,9	23,2
Бензохинолины Benzoquinolines	86,7	86,9	47,6
Дибензохинолины Dibenzoquinolines	отс	9,6	17,5
Азапирены Azapyrenes	отс	2,6	11,7

Состав фрагментов, связанных в молекулах смол крапивинской нефти через эфирные и сульфидные мостики. Результаты ГХ-МС анализа растворимых продуктов хемоллиза свидетельствуют, что посредством алифатических связей углерод-сера в молекулах смол крапивинской нефти связаны алканы, моно- и полициклоалканы, моноциклические ароматические углеводороды (АУ), алифатические соединения кислорода и бициклические сульфиды.

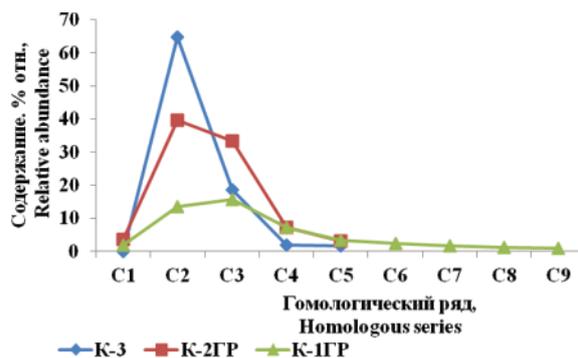


Рис. 2. Распределение алкилбензохинолинов в К-3, К-2^П, К-1^П

Fig. 2. Distribution of alkylbenzoquinolines in K-3, K-2^P, K-1^P

Алканы (m/z 71) представлены n-алканами состава C₁₂-C₃₇ с концентрационным максимумом на C₁₆ и алканами разветвленного строения, в составе которых идентифицированы монометилзамещенные углеводороды (УВ) состава C₁₄-C₂₇ с различным положением замещающего радикала и изопреноидные УВ состава C₁₉-C₂₀. Среди нафтенос присутствуют алкилциклопентаны (m/z 68, 69) от C₁₃ до C₃₀, алкилциклогексаны (m/z 82, 83) от C₁₃ до C₃₅, стераны (m/z 217) состава C₂₇-C₂₉ и терпаны (m/z 191), представленные трициклическими и пентациклическими структурами состава C₂₃-C₂₄ (хейлантаны) и C₂₇-C₃₂ (гопаны) соответственно.

В составе моноаренов установлены n-алкилбензолы (m/z 91, 92) от C₁₅ до C₃₅, фенилалканы (m/z 91) C₁₇, C₁₈, C₁₉ с различным положением фенильного заместителя в алкильной цепи [22], алкилтолуолы (m/z 105) от C₁₅ до C₃₀, алкилсилолы (m/z 119) от C₁₆ до C₂₇, алкилтриметилбензолы (m/z 133) от C₁₅ до C₂₂, метил- (m/z 106) и диметилфитанилбензолы (m/z 120).

Среди гетероорганических соединений присутствуют алифатические спирты нормального строения (m/z 55) состава C₁₃-C₁₉, алифатические кислоты в виде метиловых эфиров (m/z 74) состава C₁₃-C₂₅ (рис. 3), этиловые эфиры жирных кислот (m/z 88) состава C₁₈ и C₂₀ и тиациклоалканы (m/z 183) состава C₁₃-C₁₆.

В составе жидких продуктов разрушения эфирных мостиков идентифицированы нормальные (C₁₄-C₃₆ с максимумом на C₁₆) и разветвленные алканы (C₁₆-C₃₀), в том числе 2,6,10,14-тетраметилалкан (C₂₀), алкилциклопентаны (C₁₃-C₂₄), алкилциклогексаны (C₁₄-C₂₃), гопаны (C₂₇, C₂₉), фенилалканы (C₁₈-C₁₉), алкилбензолы (C₁₆-C₂₈), алкилтолуолы (C₁₇-C₂₉), алкилсилолы (C₂₂-C₂₅), алкилтриметилбензолы (C₁₆-C₁₈).

Гетероорганические соединения среди «эфиросвязанных» фрагментов молекул смол крапивинской нефти не обнаружены.

Сравнительный анализ результатов хемоллиза позволил выявить сходства и различия в составе и количественном содержании фрагментов, связанных в структуре смолистых веществ крапивинской нефти через сульфидные и эфирные мостики.

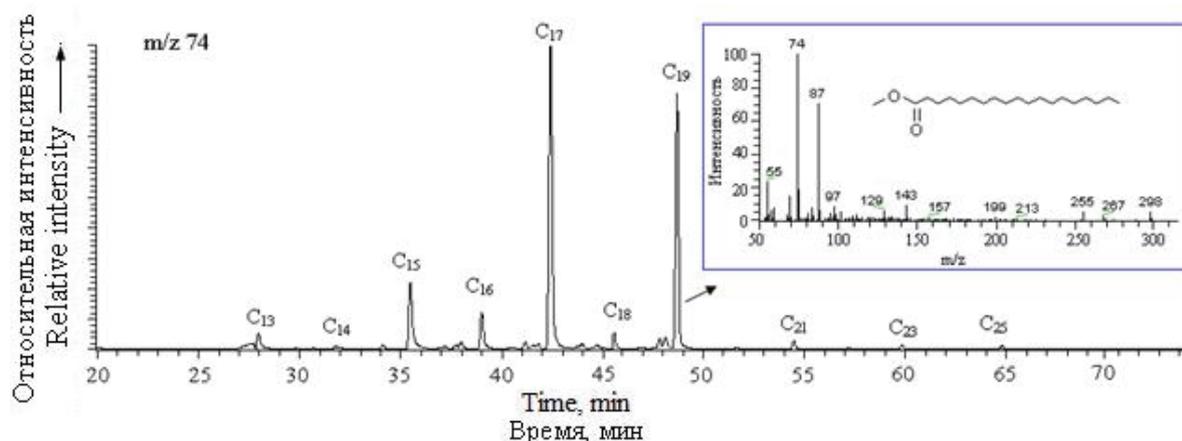


Рис. 3. Масс-фрагментограмма метиловых эфиров высших жирных кислот по иону m/z 74 продуктов деструкции C-S связей в молекулах смол нефти Крапивинского месторождения и масс-спектр метилового эфира стеариновой кислоты

Fig. 3. Mass-fragmentogram of methyl esters in higher fatty acids for ion m/z 74 of the products of C-S bonds destruction in the molecules of resins from the Krapivinskoe oil and mass spectrum of methyl ester of stearic acid

Установлено, что в составе и «эфирсвязанных», и «серосвязанных» фрагментов в молекулах исследуемых смол присутствуют насыщенные и ароматические УВ. Основными представителями «связанных» структур являются насыщенные соединения. На их долю в продуктах деструкции эфирных связей приходится 94,0, в продуктах деструкции сульфидных связей – 87,8 % отн. Среди этих соединений в обоих случаях доминируют n-алканы (81,5 и 83,8 % отн. соответственно, рис. 4, а), имеющие сходное молекулярно-массовое распределение.

Относительное содержание «связанных» АУ составляет 6,0 и 6,9 % отн. Большую их часть в продуктах деструкции эфирных связей составляют алкилтолуолы (41,5 % отн.) и фенилалканы (36,1 % отн., рис. 4, б), в продуктах деструкции

сульфидных связей – алкилбензолы (33,7 % отн.) и алкилтолуолы (29,6 % отн.).

Гетероорганические соединения (5,4 % отн.) обнаружены только в составе «серосвязанных» фрагментов. Основными их представителями являются метиловые эфиры алифатических кислот (76,8 % отн.).

Следует отметить, что среди «эфирсвязанных» и серосвязанных фрагментов молекул смол крапивинской нефти не были обнаружены азотоорганические основания. Не установлены они также и в продуктах хемолита смолистых веществ нефтеароматических нефтей месторождений Усинское и Ашальчинское [22, 23]. Совокупность этих данных позволяет предположить, что азаарены не участвуют в образовании периферийных фрагментов молекул смол, а являются составной частью их конденсированных полициклических блоков.

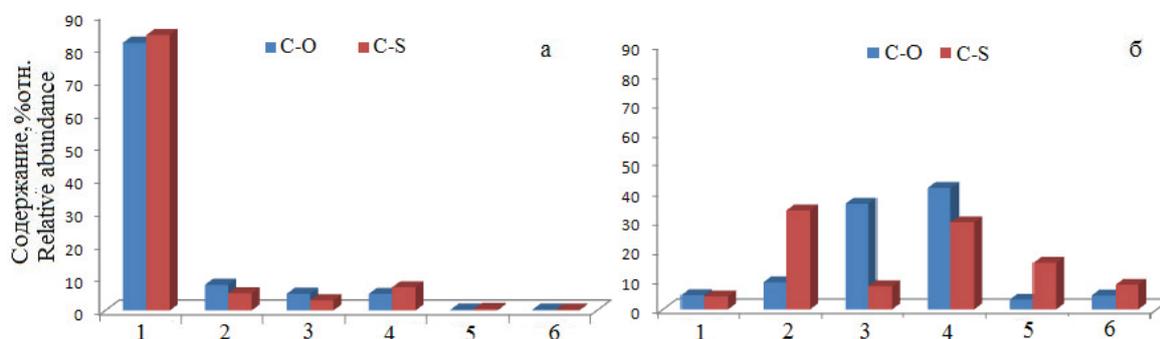


Рис. 4. Относительное содержание насыщенных (а) и ароматических (б) углеводородов в продуктах деструкции связей C-O и C-S в молекулах смол крапивинской нефти: а) алканы (1), изоалканы (2), циклопентаны (3), циклогексаны (4), терпаны (5), стераны (6); б) фитанилбензолы (1), n-алкилбензолы (2), фенилалканы (3), алкилтолуолы (4), алкилксилолы (5), алкилтриметилбензолы (6)

Fig. 4. Relative content of saturated (a) and aromatic (b) hydrocarbons in the products of C-O and C-S bonds destruction in the molecules of resins from the Krapivinskoe oil: а) alkanes (1), isoalkanes (2), cyclopentanes (3), cyclohexanes (4), terpanes (5), steranes (6); б) phytanylbenzenes (1), n-alkylbenzenes (2), phenylalkanes (3), alkyltoluenes (4), alkylxylenes (5), alkyltrimethylbenzenes (6)

Заключение

Смоли крапивинской нефти характеризуются достаточно высокими концентрациями гетероатомов. Часть атомов серы и кислорода, присутствующих в их составе, находится в структуре молекул смолистых веществ в виде соединительных мостиков – эфирных и сульфидных. Связанные через них фрагменты представлены нормальными и разветвленными алканами, моно- и полициклоалканами, моно-, би-, три- и тетразамещенными алкилбензолами, алифатическими спиртами, кислотами и бициклическими сульфидами. Связь алканов, нафтенов и моноаренов осуществляется как через эфирные, так и через сульфидные мостики. Героорганические соединения входят в состав только «серосвязанных» фрагментов.

Азотсодержащие основания смолистых компонентов метанофтеновой нефти представлены высоко- и низкомолекулярными соединениями, средние молекулы которых образуют системы, состоящие из ароматических, нафтеновых и парафиновых структурных фрагментов. Основной вклад в цикличность средних молекул вносят нафтеновые кольца. Алифатические заместители представлены главным образом короткими малоразветвленными парафиновыми цепями. Среди азоторганических оснований смол крапивинской нефти присутствуют алкилзамещенные хинолины, бензо-, дибензохинолины и азапирены. Большая часть азоторганических оснований находится в конденсированных полициклических блоках молекул смолистых веществ.

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. 48–55.
2. Химический состав нефти Крапивинского месторождения (сообщение 2) / Е.Ю. Коваленко, С.С. Яновская, Р.С. Мин, Т.А. Сагаченко // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2016. – Т. 327. – № 5. – С. 116–123.
3. Composition and structure of asphaltene components of oils from the Krapivinskoye oil field / V.P. Sergun, T.V. Cheshkova, T.A. Sagachenko, R.S. Min // AIP Conference Proceedings. – 2015. – V. 1683. – 020204. URL: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4932894> (дата обращения: 20.05.2017).
4. Современные методы исследования нефтей (справочно-методическое пособие) / под ред. А.И. Богомолова, М.Б. Темяно, Л.И. Хотынцевой. – Л.: Недра, 1984. – 431 с.
5. Гордадзе Г.Н. Углеводороды в нефтяной геохимии. Теория и практика. – М.: РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2015. – 559 с.
6. Гальперн Г.Д. Гетероатомные компоненты нефти // Успехи химии. – 1976. – Т. XLV. – Вып. 8. – С. 1395–1427.
7. Химический состав нефтей Западной Сибири / под ред. Г.Ф. Вольшакова. – Новосибирск: Наука. Сибирское отделение, 1988. – 288 с.
8. 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. – P. 1156–1166.
9. Porter D.J., Mayer P.M., Fingas M. Analysis of petroleum resins using electrospray ionization tandem mass spectrometry // Energy and Fuels. – 2004. – V. 18. – № 4. – P. 987–994.
10. Characterization of heteroatom compounds in a crude oil and its saturates, aromatics resins, and asphaltenes (SARA) and non-basic nitrogen fractions analyzed by negative-ion electrospray ionization fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry / Q. Shi, D. Hou, K.H. Chung, Ch. Xu, S. Zhao, Y. Zhang // Energy and Fuels. – 2010. – V. 24. – № 4. – P. 2545–2553.
11. Камьянов В.Ф., Аксенов В.С., Титов В.И. Гетероатомные компоненты нефтей. – Новосибирск: Наука, 1983. – 238 с.
12. Okuno I., Latham D.R., Haines W.E. Type Analysis of Nitrogen in Petroleum Using Nonaqueous Potentiometric Titration and Lithium Aluminum Hydride Reduction // Analytical Chemistry. – 1965. – V. 37. – № 1. – P. 54–57.
13. Golovko A.K., Kam'yanov V.F., Ogorodnikov V.D. High-molecular heteroatomic components of crude oils of the Timan-Pechora petroliferous basin // Russian Geology and Geophysics. – 2012. – V. 53. – Iss. 12. – P. 1374–1381.
14. Molecular structure of Athabasca asphaltene: sulfide, ether and ester linkages / P. Peng, A. Morales-Izquierdo, A. Hogg, O.P. Strauaz // Energy and Fuels. – 1997. – V. 11. – P. 1171–1187.
15. Chemical structure and biomarker content of Jinghan asphaltenes and kerogens / P. Peng, A. Morales-Izquierdo, E.M. Lown, O.P. Strauaz // Energy and Fuels. – 1999. – V. 13. – P. 248–265.
16. Li M., Larter S.R. Potential bias in the isolation of pyridinic nitrogen fractions from crude oils and rock extracts using acid extraction and liquid chromatography // Org. Geochem. – 2001. – V. 32. – P. 1025–1030.
17. Bakel A.J., Philp R.P. Distribution and quantitation of organonitrogen compounds in crude oils and rock pyrolysates // Org. Geochem. – 1990. – V. 16. – № 1–3. – P. 353–367.
18. Yamamoto M., Taguchi K., Sasaki K. Basic nitrogen compounds in bitumen and crude oils // Chem. Geol. – 1991. – V. 93. – P. 193–206.
19. Some biogene-related compounds occluded inside asphaltene aggregates / Ch. Yang, Z. Liao, L. Zhang, P. Creux // Energy and Fuels. – 2009. – V. 23. – P. 820–827.
20. Identification of homologous series of alkylated thiophenes, thiohanes, thianes and benzothiophenes present in pyrolysates of sulfur-rich kerogenes / J.S.S. Damste, A.C.K van Dalen, J.W. de Leeuw, P.A. Schenck // Journal of Chromatography A. – 1988. – V. 435. – P. 435–452.
21. Yin C. A study of the distribution of sulfur compounds in gasoline produced in China. P. 3. Identification of individual sulfides and thiophenes // Fuel. – 2004. – V. 83. – № 4–5. – P. 433–441.
22. Chemical nature of the oil and tar-asphaltene components of natural bitumen from the Ashalrchinsk deposit in Tatarstan / T.A. Sagachenko, V.P. Sergun, T.V. Cheshkova, E.Y. Kovalenko, R.S. Min // Solid Fuel Chemistry. – 2015. – V. 49. – № 6. – P. 349–355.
23. Composition and structure of resinous components of heavy oil from the Usa oilfield / T.V. Cheshkova, E.Yu. Kovalenko, N.N. Gerasimova, T.A. Sagachenko, R.S. Min // Petroleum Chemistry. – 2017. – V. 57. – № 1. – P. 31–38.

Поступила 24.05.2017 г.

Информация об авторах

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

Герасимова Н.Н., кандидат химических наук, доцент, старший 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 4)

Tatyana V. Cheshkova¹,

chvtv12@mail.ru

Natalia N. Gerasimova¹,

dm@ipc.tsc.ru

Tatyana A. Sagachenko¹,

dissovet@ipc.tsc.ru

Raisa S. Min¹,

lgnosn@ipc.tsc.ru

¹ Institute of Petroleum Chemistry of Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 4, Akademicheskoye Avenue, 634055, Tomsk, Russia.

The research is relevant due to the need of information on composition and structure of the resin 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 organic nitrogen bases in the Krapivinskoe oil and structural fragments bound in the molecules of resin substances through sulfide and ether bridges.

Research methods: complexing, extraction, IR and ¹H NMR spectroscopy, structural-group analysis, selective chemical destruction of sulfide and ether bonds, chromatography-mass spectroscopy.

Results. The structure of resins in the Krapivinskoe oil was found to contain the fragments bound in their molecules through sulfide and ether bridges. Normal and branched alkanes, alkylcyclopentanes and alkylcyclohexanes, mono-, bi-, tri- and tetrasubstituted alkylbenzenes, naphthalenes, aliphatic alcohols and ethers and bicyclic sulfides were identified among these fragments. The organic nitrogen bases of the resins in the oil under study are represented by high- and low-molecular components. Their average molecules consist of polycyclic nuclei, including aromatic and saturated cycles with different alkyl framing. Naphthene rings make the main contribution to the cyclicity of the average molecules of the basic nitrogen compounds of different molecular weights. Alkyl derivatives of quinoline, benzo- and dibenzoquinolines and azapyren occur in composition of the organic nitrogen bases in the resins of the Krapivinskoe oil. Most of the identified compounds are represented by alkyl benzoquinolines. It is shown that organic nitrogen bases do not participate in formation of peripheral fragments of resin molecules, but they are an integral part of their condensed polycyclic blocks.

Key words:

Resins, organic nitrogen bases, structural-group analysis, chemolysis, structural fragments, composition, saturated and aromatic hydrocarbons, heteroorganic compounds.

REFERENCES

1. Torlomoyeva A.E., Cheshkova T.V., Kovalenko E.Yu., 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. Sergun V.P., Cheshkova T.V., Sagachenko T.A., Min R.S. Composition and structure of asphaltene components of oils from the Krapivinskoye oil field. *AIP Conference Proceedings*, 2015, vol. 1683, 020204. Available at: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4932894> (accessed: 20 May 2017).
4. *Sovremennye metody issledovaniya neftey: spravochno-metodicheskoye posobiye* [Modern methods of oil research: reference benefit]. Eds. A.I. Bogomolova, M.B. Temyanko, L.I. Khotyntseva. Leningrad, Nedra Publ., 1984. 431 p.
5. Gordadze G.N. *Uglevodороды v neftyanoy geokhimii. Teoriya i praktika* [Hydrocarbons in oil geochemistry. Theory and practice]. Moscow, RGU nefti i gaza im. I.M. Gubkina Press, 2015. 559 p.
6. Galpern G.D. Geteroatomnye komponenty nefti [Heteroatomic components of petroleum]. *Uspekhi khimii*, 1976, vol. XLV, no. 8, pp. 1395–1427.
7. *Khimichesky sostav neftey Zapadnoy Sibiri* [Chemical composition of Western Siberia oils]. Ed. by G.F. Bolshakov. Novosibirsk, Nauka, Sibirskoye otdeleniye Publ., 1988. 288 p.
8. 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 Fuel*, 2008, vol. 22, pp. 1156–1166.
9. Porter D.J., Mayer P.M., Fingas M. Analysis of petroleum resins using electrospray ionization tandem mass spectrometry. *Energy and Fuels*, 2004, vol. 18, no. 4, pp. 987–994.
10. Shi Q., Hou D., Chung K.H., Xu Ch., Zhao S., Zhang Y. Characterization of heteroatom compounds in a crude oil and its saturates, aromatics resins, and asphaltenes (SARA) and non-basic nitrogen fractions analyzed by negative-ion electrospray ionization fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. *Energy and Fuels*, 2010, vol. 24, no. 4, pp. 2545–2553.
11. Kamyranov V.F., Aksenov V.S., Titov V.I. *Geteroatomnye komponenty neftey* [Heteroatomic components of oils]. Novosibirsk, Nauka Publ., 1983. 238 p.
12. Okuno I., Latham D.R., Haines W.E. Type Analysis of Nitrogen in Petroleum Using Nonaqueous Potentiometric Titration and Lithium Aluminum Hydride Reduction. *Analytical Chemistry*, 1965, vol. 37, no. 1, pp. 54–57.
13. Golovko A.K., Kam'yanov V.F., Ogorodnikov V.D. High-molecular heteroatomic components of crude oils of the Timan-Pechora

- petroliferous basin. *Russian Geology and Geophysics*, 2012, vol. 53, Iss. 12, pp. 1374–1381.
14. 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, pp. 1171–1187.
 15. 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, pp. 248–265.
 16. Li M., Larter S.R. Potential bias in the isolation of pyridinic nitrogen fractions from crude oils and rock extracts using acid extraction and liquid chromatography. *Org. Geochem.*, 2001, vol. 32, pp. 1025–1030.
 17. Bakel A.J., Philp R.P. Distribution and quantitation of organonitrogen compounds in crude oils and rock pyrolysates. *Org. Geochem.*, 1990, vol. 16, no. 1–3, pp. 353–367.
 18. Yamamoto M., Taguchi K., Sasaki K. Basic nitrogen compounds in bitumen and crude oils. *Chem. Geol.*, 1991, vol. 93, pp. 193–206.
 19. Yang Ch., Liao Z., Zhang L., Creux P. Some biogene-related compounds occluded inside asphaltene aggregates. *Energy and Fuels*, 2009, vol. 23, pp. 820–827.
 20. Damste J.S.S., Van Dalen A.C.K., De Leeuw J.W., Schenck P.A. Identification of homologous series of alkylated thiophenes, thio- lanes, thianes and benzothiophenes present in pyrolysates of sulfur-rich kerogenes. *Journal of Chromatography A*, 1988, vol. 435, pp. 435–452.
 21. Yin C. A study of the distribution of sulfur compounds in gasoline produced in China. Part 3. Identification of individual sulfides and thiophenes. *Fuel*, 2004, vol. 83, no. 4–5, pp. 433–441.
 22. Sagachenko T.A., Sergun V.P., Cheshkova T.V., Kovalenko E.Y., Min R.S. Chemical nature of the oil and tarry-asphaltene components of natural bitumen from the Ashal'chinsk deposit in Tatarstan. *Solid Fuel Chemistry*, 2015, vol. 49, no. 6, pp. 349–355.
 23. Cheshkova T.V., Kovalenko E.Yu., Gerasimova N.N., Sagachenko T.A., Min R.S. Composition and Structure of Resinous Components of Heavy Oil from the Usa Oilfield. *Petroleum Chemistry*, 2017, vol. 57, no. 1, pp. 31–38.

Received: 24 May 2017.

Information about the authors

Tatyana V. Cheshkova, Cand. Sc., junior researcher, Institute of Petroleum Chemistry of Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences.

Natalia N. Gerasimova, Cand. Sc., associate professor, senior researcher, Institute of Petroleum Chemistry of Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences.

Tatyana A. Sagachenko, Dr. Sc., chief researcher, Institute of Petroleum Chemistry of Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences.

Raisa S. Min, Dr. Sc., head of the laboratory, Institute of Petroleum Chemistry of Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences.