

УДК 665.613+617:550.84

## ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ НЕФТИ КРАПИВИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ (СООБЩЕНИЕ 2)

**Коваленко Елена Юрьевна<sup>1</sup>,**  
azot@ipc.tsc.ru

**Яновская Светлана Сергеевна<sup>1</sup>,**  
yanovskay@mail.ru

**Сагаченко Татьяна Анатольевна<sup>1</sup>,**  
dissovet@ipc.tsc.ru

**Мин Раиса Сергеевна<sup>1</sup>,**  
lgosn@ipc.tsc.ru

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

**Актуальность работы** обусловлена необходимостью получения детальной информации о составе и строении ароматических углеводородов и гетероорганических соединений масел нефти месторождения Крапивинское из верхнеюрских отложений на территории Томской области для решения проблем, связанных с получением на основе ее масляных компонентов высококачественных нефтепродуктов. Кроме того, накопление данных о химической природе аренов и гетероорганических соединений имеет существенное значение для познания фундаментальных законов генезиса нефтяных систем.

**Цель работы:** установление состава и строения ароматических углеводородов и гетероорганических соединений масляных компонентов нефти Крапивинского месторождения.

**Методы исследования:** жидкостно-адсорбционная хроматография, тонкослойная хроматография, кислотная экстракция, газовая хроматография с масс-спектрометрическим детектором.

**Результаты.** С использованием комплекса современных аналитических методов установлено, что ароматические углеводороды масляных компонентов нефти Крапивинского месторождения представлены соединениями ряда бензола, нафталина, фенантрена, хризена, пирена, бензо-, дибензохризена и бензо-, дибензопирена. Среди гетероорганических соединений присутствуют серо-, азот- и кислородсодержащие структуры. В их составе идентифицированы алкилзамещенные тиофены и бензотиофены, голаядерные дибензо- и нафтобензотиофены и их алкилгомологи, моно- и бициклические сульфиды, алкилпроизводные хинолинов, бензо-, дибензохинолинов, азапиренов, тиофено- и бензотиофенохинолинов, карбазолов и дибензокарбазолов, незамещенные и алкилзамещенные дибензо- и нафтобензофураны. Особенностью данной нефти является наличие в составе ее масляных компонентов высокоалкилированных нафталинов. Низкие значения показателей зрелости, рассчитанные по составу полициклических ароматических углеводородов и циклических ароматических соединений серы, свидетельствуют, что исследуемая верхнеюрская нефть Крапивинского месторождения не подвергалась значительным катагенным преобразованиям.

### **Ключевые слова:**

Масла, моно- и полициклические ароматические углеводороды, серо-, азот- и кислородсодержащие соединения, распределение, состав.

### **Введение**

Предлагаемая работа является продолжением наших исследований метано-нафтенной нефти Крапивинского месторождения [1], одного из наиболее крупных месторождений Томской области, находящихся в промышленной разработке. В предыдущем сообщении приведены физико-химические характеристики нефти, рассчитаны структурные параметры молекул смолисто-асфальтеновых веществ, определен состав насыщенных углеводородов (УВ) масляных компонентов. На основании анализа полученных результатов сделан вывод, что исследуемая нефть по своим свойствам, структурно-групповому составу смол и асфальтенов, индивидуальному составу алканов и циклоалканов и относительному распределению УВ-биомаркеров является типичным представителем верхнеюрских нефтей на территории Томской области

Данная работа посвящена характеристике ароматических углеводородов (АУ) и гетероорганических соединений масляных компонентов нефти месторождения Крапивинское. Информация о составе и структуре этих классов соединений имеет значение для выбора оптимальных условий каталитического облагораживания светлых фракций, с целью получения высококачественных топливных материалов, и детализации геохимической истории исследуемой нефти.

### **Экспериментальная часть**

Исследуемые масла получены по методике [2], включающей осаждение асфальтенов 40-кратным избытком гексана, последующее разделение деасфальтенизата жидкостно-адсорбционной хроматографией на силикагеле АСК на масла, элюированные смесью гексана и бензола (70:30 по объему), и смолы, элюированные смесью этанола и бензола (50:50 по объему).

Сероорганические соединения (СС) экстрагировали из масел водным раствором серной кислоты 86%-й концентрации на первой ступени и 91%-й концентрации на второй ступени экстракции [3], азоторганические основания (АО) – уксуснокислым раствором серной кислоты с массовым соотношением минеральной, органической кислот и воды 25:37,5:37,5 [4].

Нейтральные азоторганические соединения (НАС) концентрировали методом жидкостно-адсорбционной хроматографии на силикагеле АСК, используя в качестве элюентов гексан, смесь гексана с бензолом (50:50 по объему), бензол и смесь этанола с бензолом (50:50 по объему) [5]. Гексанбензолные элюаты отбирали порциями по 20 мл и анализировали методом тонкослойной хроматографии на силуфол в системе гексан–бензол (50:50 по объему). НАС обнаруживали путем опрыскивания насыщенным раствором хлоранила в смеси бензола с уксусной кислотой (50:50 по объему). Фракции, обладающие синим окрашиванием, характерным для соединений карбазольного ряда, объединяли.

Исходные масла и концентраты азот- и сероорганических соединений анализировали методом хромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС). Масс-хроматограммы масел регистрировали на хромато-масс-спектрометре фирмы Hewlett Packard [6], масс-хроматограммы продуктов концентрирования – на DFS приборе Thermo Scientific [7]. Хроматограммы, полученные по значению полного ионного тока, анализировали с использованием характеристичных молекулярных или фрагментных ионов. Идентификацию соединений выполняли с привлечением литературных данных [8–15] и компьютерной библиотеки масс-спектров NIST 02.

### Результаты и их обсуждение

По данным ГХ-МС-анализа исходных масел и соответствующих продуктов концентрирования, АУ масляных компонентов нефти Крапивинского месторождения представлены моно-, би-, три-, тетра-, пента- и гексациклическими соединениями, в составе которых установлены УВ ряда бензола, нафталина, фенантрена, хризена, пирена, бензо-, дибензохризенов и бензо-, дибензопириенов. Среди гетероорганических соединений присутствуют серо-, азот- и кислородсодержащие структуры.

Групповой состав и молекулярно-массовое распределение ароматических углеводородов

Среди *моноаренов* обнаружены высококипящие алкилбензолы, представленные УВ нескольких гомологических рядов различного строения, которые могут содержать 1–2 метильные группы и одну длинную цепь нормального или разветвленного строения. В их составе идентифицированы н-алкил- (m/z 91), 1-алкил-2-метил-; 1-алкил-3-метил-; 1-алкил-4-метилбензолы (m/z 105) и диметилалкилбензолы (m/z 119) с общим числом атомов углерода в

молекуле от C<sub>14</sub> до C<sub>30</sub> и углеводороды C<sub>26</sub>, C<sub>27</sub> и C<sub>28</sub> с алкильными цепями изопреноидного строения. Максимум в распределении н-алкилбензолов приходится на гомолог C<sub>16</sub>. Концентрация ортозамещенных метилалкилбензолов значительно выше концентрации остальных дизамещенных изомеров. Среди алкилбензолов с разветвленной цепью обнаружены фитанил- (C<sub>26</sub>H<sub>46</sub>), 1-метил-3-фитанил- (C<sub>27</sub>H<sub>48</sub>) и 1,2-диметил-4-фитанилбензолы (C<sub>28</sub>H<sub>50</sub>).

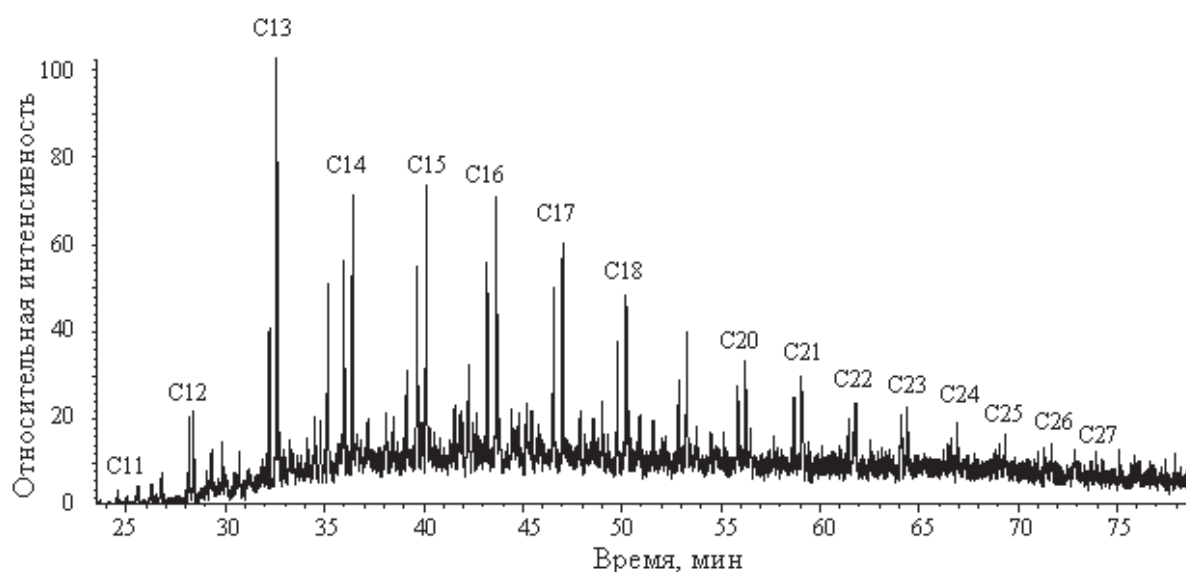
Идентифицированные *биарены* представлены моно-, би-, три-, тетра- и пентаалкилнафталинами, дифенилом (ДФ) и его алкилпроизводными от C<sub>1</sub>- до C<sub>4</sub>-ДФ. Среди моноалкилнафталинов присутствуют н-алкилнафталины (m/z 141), содержащие в алкильной цепи до 17 углеродных атомов. Длинноцепочечный заместитель может находиться в α- и β-положении. Преобладают β-изомеры (рис. 1).

Среди диалкилнафталинов (m/z 156) обнаружены диметил-, этил- и метилалкилнафталины (m/z 155) с числом атомов углерода в алкильной цепи от 2 до 13. Идентифицированы 2,6-; 2,7-; 1,7-; 1,3-; 1,6-; 2,3- и 1,2-диметилнафталины, 2- и 1-этилнафталины. В составе три- (m/z 170) и тетраалкилзамещенных нафталинов (m/z 184) однозначно установлены только метилсодержащие структуры: 1,3,7-; 1,3,6-; 1,3,5-; 1,4,6-; 2,3,6-; 1,2,7-; 1,6,7-; 1,2,6-; 1,2,4-; 1,2,5-триметилнафталины и 1,3,6,7-; 1,2,4,7-; 1,4,6,7-; 1,2,5,7-; 2,3,6,7-; 1,2,6,7-; 1,2,3,7-тетраметилнафталины. Большую часть полиметилзамещенных соединений составляют 1,2,5-триметилнафталины и 1,2,5,7-тетраметилнафталины.

В составе *триаренов* определен фенантрен (m/z 178) и его алкилзамещенные гомологи состава C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub>. Алкилфенантрены преобладают. Среди них присутствуют метил-, этил-, пропил-, бутил-, диметил-, триметил-, тетраметилфенантрены. Максимум содержания приходится на C<sub>1</sub>-фенантрены, в составе которых доминируют 1- и 9-метилфенантрены. Наряду с этими АУ был идентифицирован 1-метил-7-(1-метилэтил)-фенантрен (ретен, m/z 234).

*Тетра-, пента- и гексаарены* представлены соответственно, хризенном, пиреном и их алкилзамещенными гомологами состава C<sub>1</sub>–C<sub>2</sub>, незамещенными бензопиреном и бензохризенном, а также дибензопиреном, дибензохризенном и их метилпроизводными.

Сравнение вышеприведенных данных с результатами исследования АУ в нефтях мезозойских отложений в пределах Томской области [16–18] показывает, что качественный состав и распределение соединений, идентифицированных в маслах нефти Крапивинского месторождения, характерны для нефтей из отложений верхней юры. Особенностью данной нефти является наличие высокоалкилированных структур в составе монозамещенных алкилнафталинов. Присутствие длинноцепочечных алкилнафталинов было установлено только в нижнеюрских и палеозойских нефтях Томской области [19].



$C_{11}-C_{28}$  – число атомов углерода в молекуле алкилнафталина  
 $C_{11}-C_{28}$  – number of carbon atoms in a alkylnaphthalene molecule

Рис. 1. Масс-фрагментограмма по иону  $m/z$  141 масел нефти Крапивинского месторождения

Fig. 1. Mass-fragmentogram for ion  $m/z$  141 of oily components in petroleum from Krapivinskoye oilfield

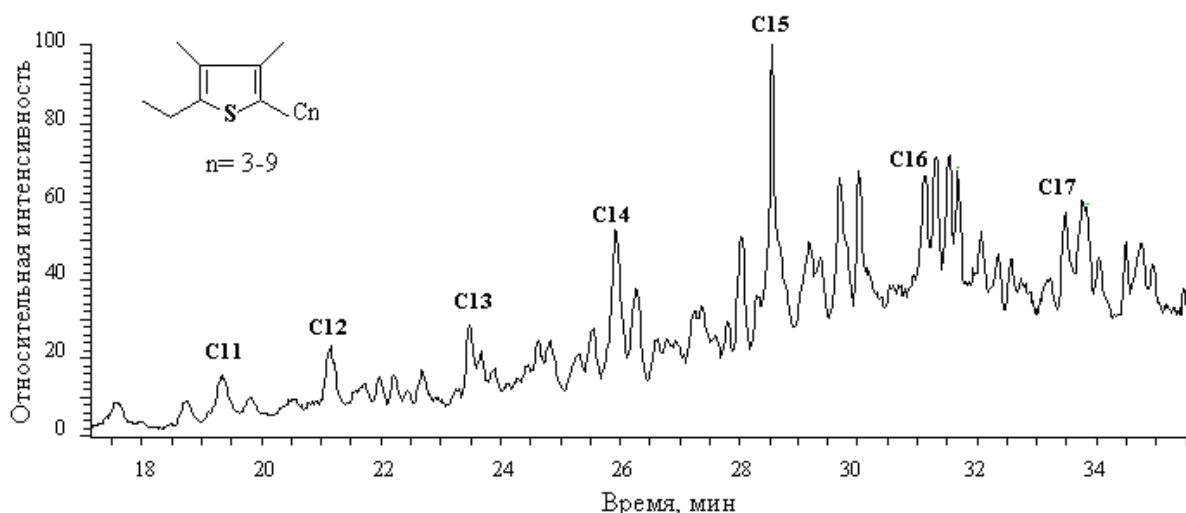
Групповой состав и молекулярно-массовое распределение гетероорганических соединений

В составе СС присутствуют ароматические и насыщенные соединения. Первый тип соединений представлен тиофенами, бензо-, дибензо- и нафтобензотиофенами. Среди **тиофенов** (ТФ) идентифицированы алкил-ТФ, содержащие в структуре, кроме алкильной цепи с количеством атомов углерода от 3–4 до 7–9, диметил-, этил- ( $m/z$  125), триметил-, этилметил- ( $m/z$  139), этилдиметил- ( $m/z$

153) и диэтилметил- ( $m/z$  167) заместители. В качестве примера на рис. 2 приведена масс-фрагментограмма концентрата СС по иону  $m/z$  153.

**Бензотиофены** (БТ,  $m/z$  176, 190) представлены, главным образом, алкилированными соединениями  $C_3-C_4$ -БТ, в составе которых могут присутствовать триметил-, метилэтил-, диметилэтил-, диэтил-, метилпропилзамещенные структуры.

Среди **дибензотиофенов** (ДБТ,  $m/z$  184, 198, 212, 226, 240) установлен ДБТ и его алкилпроиз-



$C_{11}-C_{27}$  – число атомов углерода в молекуле алкилнафталина  
 $C_{11}-C_{27}$  – number of carbon atoms in a alkylnaphthalene molecule

Рис. 2. Масс-фрагментограмма по иону  $m/z$  153 концентрата сернистых соединений масляных компонентов нефти Крапивинского месторождения

Fig. 2. Mass-fragmentogram for ion  $m/z$  153 of sulfur compounds concentrate in oily components of petroleum from Krapivinskoye oilfield

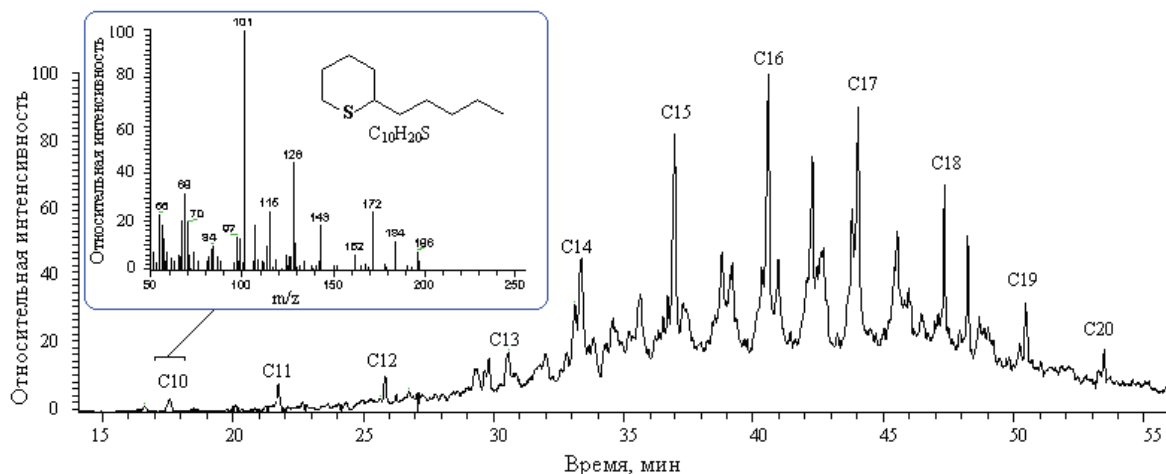
водные от  $C_1$ - до  $C_4$ -ДБТ с максимумом распределения на  $C_1$ - и  $C_2$ -ДБТ. В составе  $C_1$ -ДБТ идентифицированы 1-; 2-; 3- и 4-метил-ДБТ, в составе  $C_2$ -ДБТ – 4,6-; 2,4-; 1,3-диметил- и 2-этил-ДБТ.

Идентифицированные **нафтобензотиофены** (НБТ,  $m/z$  234, 246) представлены гомологами состава  $C_0$ - $C_1$ . Преобладает незамещенный НБТ, который может иметь структуру нафто[1,2-b]-, нафто[2,1-b]- и нафто[2,3-b]-бензотиофена.

Среди насыщенных **СС** масляных компонентов крапивинской нефти обнаружены алкилзамещен-

ные **тиациклогексаны**, представленные  $C_{10}$ - $C_{20}$  ( $m/z$  101) 2-н-алкилтианами (рис. 3) и  $C_{10}$ - $C_{20}$  ( $m/z$  115) цис- и транс-изомерами 5-метил-2-н-алкилтианов (рис. 4) с максимальным содержанием гомологов  $C_{16}$ , и бициклические сульфиды состава  $C_{12}H_{22}S$ - $C_{14}H_{26}S$  ( $m/z$  169).

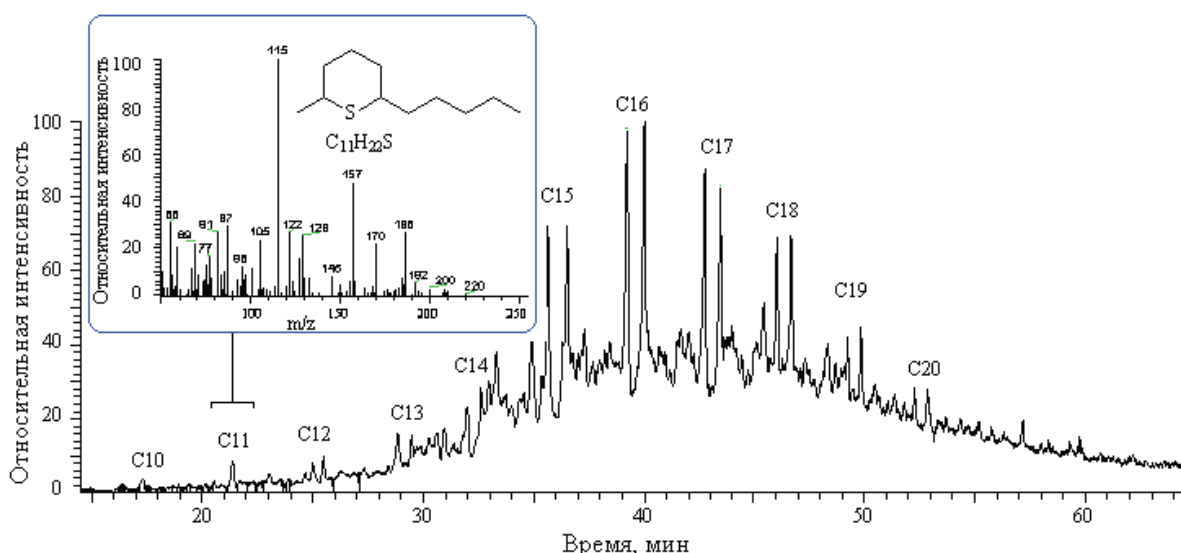
Следует отметить, что состав гетероциклических ароматических и насыщенных **СС**, идентифицированных в нефти Крапивинского месторождения, типичен для верхнеюрских нефтей Томской области [6, 17, 18, 20, 21].



$C_{10}$ - $C_{20}$  – число атомов углерода в молекуле алкилтиациклогексана  
 $C_{10}$ - $C_{20}$  – number of carbon atoms in a alkylthianes molecule

**Рис. 3.** Масс-фрагментограмма по иону  $m/z$  101 концентрата сернистых соединений масляных компонентов нефти Крапивинского месторождения и масс-спектр 2-пентилтиациклогексана ( $C_{10}H_{20}S$ )

**Fig. 3.** Mass-fragmentogram for ion  $m/z$  101 of sulfur compounds concentrate in oily components of petroleum from Krapivinskoye oilfield and mass-spectrum of 2-pentylthiacyclohexane ( $C_{10}H_{20}S$ )



$C_{10}$ - $C_{20}$  – число атомов углерода в молекуле алкилтиациклогексана  
 $C_{10}$ - $C_{20}$  – number of carbon atoms in a alkylthianes molecule

**Рис. 4.** Масс-фрагментограмма по иону  $m/z$  115 концентрата сернистых соединений масляных компонентов нефти Крапивинского месторождения и масс-спектр 5-метил-2-пентилтиациклогексана ( $C_{11}H_{22}S$ )

**Fig. 4.** Mass-fragmentogram for ion  $m/z$  115 of sulfur compounds concentrate in oily components of petroleum from Krapivinskoye oilfield and mass-spectrum of 5-methyl-2-pentylthiacyclohexane ( $C_{11}H_{22}S$ )



Среди *азоторганических соединений* масел крапивинской нефти присутствуют характерные для верхнеюрских нефтей Томской области представители основных и нейтральных веществ [20–22]. В составе АО установлены  $C_4$ – $C_9$ -хинолины ( $m/z$  185...255),  $C_1$ – $C_6$ -бензохинолины ( $m/z$  193...263),  $C_1$ – $C_2$ -добензохинолины ( $m/z$  243, 257),  $C_3$ – $C_4$ -азапилены ( $m/z$  245, 259),  $C_2$ – $C_4$ -тиофенохинолины ( $m/z$  213, 227, 241) и  $C_2$ – $C_3$ -бензотиофенохинолины ( $m/z$  263, 277), в составе НАС –  $C_1$ – $C_2$ -бензокарбазолы ( $m/z$  231, 245) и  $C_1$ -добензокарбазолы ( $m/z$  281).

Характер масс-спектров интенсивных пиков на масс-хроматограммах обнаруженных компонентов (максимальная интенсивность пика молекулярного иона, низкое отношение ионов  $[M-H]^+/M^+$ , отсутствие пиков перегруппировочных ионов) свидетельствует, что заместители в структуре соединений карбазольного ряда и практически всех типов азоторганических оснований преимущественно представлены метильными группами [8–10].

Исключение составляют алкилхинолины. В их составе отсутствуют полностью метилированные структуры. Идентифицированные алкилхинолины могут одновременно содержать в молекуле метильный и этильный, пропильный или изопропильный заместители. Об этом свидетельствует наличие в масс-спектрах, помимо пика молекулярного иона, интенсивных пиков фрагментных ионов, соответствующих разрыву бензильной связи и перегруппировки шестичленного кольца [8, 9]. Детальный анализ показал, что среди алкилхинолинов присутствуют: 2-этилдиметил- и 8-этилдиметилхинолины ( $m/z$  185), 2,4-диметил-8-изопропил- и 2-этилтриметилхинолины ( $m/z$  199), этилтетраметил- и 2,3,4-триметил-8-изопропилхинолины ( $m/z$  213), 8-изопропилтетраметилхинолин ( $m/z$  227), 2-изопропилпентаметилхинолин ( $m/z$  241). Однозначно установлены также 2-метилбензо(н)хинолин, 2,4- и 2,3-диметилбензо(н)хинолины и 2,4,6-триметилбензо(н)хинолин.

В составе *кислородных соединений* масел крапивинской нефти идентифицированы дибензофуран ( $m/z$  168),  $C_1$ - и  $C_2$ -добензофураны ( $m/z$  182, 196) и нафтобензофуран ( $m/z$  218).

Полученные в работе данные о составе и структуре полициклических АУ и гетероциклических аромати-

ческих соединений серы были использованы для геохимической характеристики исследуемой нефти. В практике геохимических исследований широко применяют отношения суммы изомеров метилфенантрена к феноантрону и изомеров метилдобензотиофена между собой, позволяющие оценить степень термической зрелости нефтей [6, 23, 24]. Для нефти Крапивинского месторождения значения метилфенантренового ( $MPI-1=1,5*(3-Me+2-Me)/(\Phi+9-Me+1-Me)$ ) и метилдобензотиофенового (4-МДБТ/1-МДБТ) индексов невысоки (0,49 и 1,07 соответственно), что указывает на низкую степень ее катагенной преобразования. Незрелый характер нефтей Крапивинского месторождения отмечен также в работе [25].

### Заключение

Анализ молекулярного состава АУ и гетероорганических соединений масел крапивинской нефти свидетельствует о том, что качественный состав практически всех установленных классов соединений характерен для нефтей из отложений верхней юры на территории Томской области. Идентифицированные АУ представлены УВ ряда бензола, нафталина, феноантрена, хризена, пирена, бензо-, дибензохризена и бензо-, дибензопирена. Среди гетероорганических соединений масел исследуемой нефти присутствуют серо-, азот- и кислородсодержащие структуры, представленные циклическими соединениями различной степени цикличности и водородной ненасыщенности: алкилтиофенами и алкилбензотиофенами, голоядерными и алкилзамещенными дибензо- и нафтобензотиофенами, моно- и бициклическими сульфидами, алкилпроизводными хинолинов, бензо-, добензохинолинов, азапиленов, тиофено- и бензотиофенохинолинов, карбазолов и дибензокарбазолов, незамещенными и алкилзамещенными дибензо- и нафтобензофуранами. Особенностью данной нефти является наличие в составе ее масляных компонентов высокоалкилированных нафталинов. Показатели зрелости, рассчитанные с привлечением данных об изомерном составе полициклических АУ и циклических ароматических соединений серы, свидетельствуют, что исследуемая нефть Крапивинского месторождения, залегающая в отложениях верхней юры, не подвергалась значительным катагенным преобразованиям.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Химический состав нефти Крапивинского месторождения / А.Э. Торломова, Т.В. Чешкова, Е.Ю. Коваленко, Т.А. Сагаченко // Известия Томского политехнического университета. – 2015. – Т. 326. – № 2. – С. 48–53.
2. Современные методы исследования нефтей / под ред. А.И. Богомолова, М.Б. Темьянко, Л.И. Хотынцевой. – Л.: Недра, 1984. – 431 с.
3. Чертков Я.Б., Спиркин В.Г. Сернистые и кислородные соединения нефтяных дистиллятов. – М.: Химия, 1971. – 312 с.
4. Выделение и фракционирование азотистых оснований из нефти / Н.Н. Герасимова, Т.А. Сагаченко, О.А. Бейко, В.Д. Огородников // Нефтехимия. – 1987. – Т. 27. – № 1. – С. 32–38.
5. Карбазолы нефти / Е.Б. Фролов, М.Б. Смирнов, Н.А. Ванюкова, П.И. Санин // Нефтехимия. – 1989. – Т. 29. – № 3. – С. 291–303.
6. Sergun V.P., Min R.S. Sulfur compounds in crude oils of the Jurassic–Paleozoic play in Western Siberia // Petroleum Chemistry. – 2012. – V. 52. – № 2. – P. 68–73.
7. Low-molecular-mass asphaltene compounds from Usa heavy oil / V.P. Sergun, E.Yu. Kovalenko, T.A. Sagachenko, R.S. Min // Petroleum Chemistry. – 2014. – V. 54. – № 2. – P. 83–87.
8. Вульфсон Н.С., Закин В.Г., Микая А.И. Масс-спектрометрия органических соединений. – М.: Химия, 1986. – 312 с.

9. Schmitter J.M., Arpino P.J. Azaarenes in fuels // *Mass-spectrometry Reviews*. – 1985. – V. 4. – № 1. – P. 87–121.
10. Influence of maturity on carbazole and benzocarbazole distributions in crude oils and rocks from the Souda de Campeche, Gulf of Mexico / H. Glegg, H. Wilkes, T. Oldenburg, D. Santamaria-Orozco, B. Horsfield // *Organic Geochemistry*. – 1998. – V. 29. – № 1–3. – P. 183–194.
11. Oxygen compounds in Atabasca asphaltene / Z. Frakman, M.T. Ignasiak, E.M. Lown, O.P. Strausz // *Energy and Fuels*. – 1990. – V. 4. – № 3. – P. 236–270.
12. Исследование состава смол пиролизатов юрских сланцев из скважины 356 Чим-Лоптюгская / Д.А. Бушнев, И.Н. Бурцев, О.В. Валяева, И.А. Перовский, Г.В. Игнатъев, Н.С. Бурдельная // *Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН*. – 2014. – № 9. – С. 15–19.
13. Gas chromatographic retention behavior of polycyclic aromatic sulfur heterocycles compounds, (dibenzothiophene, naphtho[b]thiophenes, benzo[b]naphthothiophenes and alkyls-substituted derivatives) on stationary phases of different selectivity / S.G. Mossner, M.J. Lopez de Alda, L.C. Sander, M.L. Lee, S.A. Wise // *Journal of Chromatography A*. – 1999. – V. 841. – № 2. – P. 207–228.
14. 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.
15. Geosynthesis of dibenzothiophenes and alkyl-dibenzothiophenes in crude oils and sediments by carbon catalysis / M. Asif, R. Alexander, T. Fazeelat, K. Pierce // *Organic Geochemistry*. – 2009. – V. 40. – № 8. – P. 895–901.
16. Головки Ю.А. Закономерности распределения и состава насыщенных и ароматических углеводородов в нефтях различных возрастных отложений // *Химия нефти и газа: материалы IV Международной конференции*. – Томск: Изд-во «СТТ», 2000. – Т. 1 – С. 83–87.
17. Belitskaya E.A., Serebrennikova O.V., Kadychagov P.B. Crude oils from the Koltogor rift and adjacent areas (West Siberia): Specifics of the composition of aromatic compounds // *Petroleum Chemistry*. – 2008. – V. 48. – № 4. – P. 260–268.
18. Чиркова Д.Ю. Особенности химического состава и природа нефтей Нюрольской впадины (юго-восток Западной Сибири): автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Томск, 2016. – 22 с.
19. Гончаров И.В., Носова С.В., Вяткина Н.В. Нафталиновые углеводороды нефтей нижней юры и палеозоя Томской области // *Химия нефти и газа: материалы IV Международной конференции*. – Томск: Изд-во «СТТ», 2000. – Т. 1. – С. 207–209.
20. Distribution and composition of heteroorganic compounds in oils from upper Jurassic deposits of Western Siberia / N.N. Gerasimova, E.Yu. Kovalenko, V.P. Sergun, T.A. Sagachenko, R.S. Min // *Petroleum Chemistry*. – 2005. – V. 45. – № 4. – P. 219–227.
21. Regularities of distribution and composition of heteroatomic components in Paleozoic and Jurassic oils of southeastern West Siberia / T.A. Sagachenko, N.N. Gerasimova, E.Y. Kovalenko, V.P. Sergun, R.S. Min // *Russian Geology and Geophysics*. – 2014. – V. 55. – № 5–6. – P. 745–754.
22. Герасимова Н.Н., Сагаченко Т.А., Коваленко Е.Ю. Распределение азоторганических соединений в нефтях Западно-Сибирской нефтегазоносной провинции // *Химия нефти и газа: материалы IV Международной конференции*. – Томск: Изд-во «СТТ», 2000. – Т. 1. – С. 75–79.
23. Углеводородные и гетероатомные соединения – показатели термической зрелости органического вещества и нафтидов / Т.Л. Виноградова, В.А. Чахмахчев, З.Г. Агафонова, З.В. Якубсон // *Геология нефти и газа*. – 2001. – № 6. – С. 49–55.
24. Использование геохимических исследований при подсчете запасов и разработке нефтяных и нефтегазоконденсатных месторождений / И.В. Гончаров, Н.В. Обласов, В.В. Самойленко, А.В. Сметанин, Е.Л. Журова // *Недропользование – XXI век*. – 2012. – Т. 36. – № 5. – С. 50–55.
25. Генетические типы и природа флюидов углеводородных залежей юго-востока Западной Сибири / И.В. Гончаров, Н.В. Обласов, В.В. Самойленко, С.В. Фадеева, Е.Л. Журова // *Нефтяное хозяйство*. – 2012. – № 11. – С. 8–13.

Поступила 12.04.2016 г.

#### Информация об авторах

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

**Яновская С.С.**, 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 KRAPIVINSKOYE OILFIELD (MESSAGE 2)**

**Elena Yu. Kovalenko<sup>1</sup>,**  
azot@ipc.tsc.ru

**Svetlana S. Yanovskaya<sup>1</sup>,**  
yanovskay@mail.ru

**Tatyana A. Sagachenko<sup>1</sup>,**  
dissovet@ipc.tsc.ru

**Raisa S. Min<sup>1</sup>,**  
lgosn@ipc.tsc.ru

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

*The work is relevant due to the need of obtaining the detailed information on composition and structure of aromatic hydrocarbons and heteroorganic compounds of oily components in petroleum occurring in Krapivinskoye oilfield, Upper Jurassic deposits in Tomsk region, to solve the problems of obtaining high-quality petroleum products, based on oily components. In addition the accumulation of data on the nature of these classes of compounds is essential for understanding the fundamental laws of petroleum system genesis.*

**The aim** of the research is to identify the composition and structure of aromatic hydrocarbons and heteroorganic compounds of oily components in petroleum from Krapivinskoye oilfield.

**Methods:** liquid-adsorption chromatography, thin layer chromatography, acid extraction, gas chromatography with mass-spectrometer detector.

**Results.** Using a complex of up-to-date analytical methods the authors have found that aromatic hydrocarbons of oily components in petroleum from Krapivinskoye oilfield are represented by a number of compounds of the following series: benzene, naphthalene, phenanthrene, chrysene, pyrene, benzo-, dibenzochrysene and benzo-, dibenzopyrene. Sulfur-, nitrogen- and oxygen-containing structures are among the heteroorganic compounds. Alkyl-substituted thiophenes and benzothiophenes, holonuclear dibenzo- and naphthobenzothiophenes and their alkyl homologues, mono- and bicyclic sulfides, alkyl derivatives of quinolines, benzo-, dibenzoquinolines, azapyrenes, thiopheno- and benzothiophenoquinolines, carbazoles and dibenzocarbazoles, unsubstituted and alkyl-substituted dibenzo- and naphthobenzofurans were identified in their composition. The presence of highly alkylated naphthalenes in the composition of oily components is a special feature of this petroleum. Low values of maturity indicators, calculated on the composition of polycyclic aromatic hydrocarbons and cyclic aromatic sulfur compounds, indicate that the investigated petroleum from Upper Jurassic Krapivinskoye oilfield was not subjected to significant catagen transformations.

**Key words:**

Oily components, mono- and polycyclic aromatic hydrocarbons, sulfur-, nitrogen and oxygen-containing compounds, distribution, composition.

**REFERENCES**

1. Torlomoeva A.E., Cheshkova T.V., Kovalenko E.Yu., Sagachenko T.A. Chemical composition of petroleum from Krapivinskoye oilfield. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2015, vol. 326, no. 2, pp. 48–53. In Rus.
2. *Sovremennyye metody issledovaniya neftey* [A manual of modern oil investigation techniques], Eds. A.I. Bogomolov, M.B. Temyanko, L.I. Khotyntseva. Leningrad, Nedra Publ., 1984. 431 p.
3. Chertkov Ya.B., Spirkin V.G. *Sernistyie i kislородnye soedineniya neftyanykh distillyatov* [Sulphurous and oxygen compounds of oil distillates]. Moscow, Khimiya Publ., 1971. 312 p.
4. Gerasimova N.N., Sagachenko T.A., Beyko O.A., Ogorodnikov V.D. Vydeleniye i fraktsionirovaniye azotistykh osnovaniy iz nefiti [Allocation and fractionation of the nitrogenous bases from oil]. *Petroleum Chemistry*, 1987, vol. 27, no. 1, pp. 32–38.
5. Frolov E.B., Smirnov M.B., Vanyukova N.A., Sanin P.I. Karbazoly nefiti [Oil carbazoles]. *Petroleum Chemistry*, 1989, vol. 29, no. 3, pp. 291–303.
6. Sergun V.P., Min R.S. Sulfur compounds in crude oils of the Jurassic–Paleozoic play in Western Siberia. *Petroleum Chemistry*, 2012, vol. 52, no. 2, pp. 68–73.
7. 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. 83–87.
8. Vulfson N.S., Zaikin V.G., Mikaya A.I. *Mass-spektrometriya organicheskikh soedineniy* [Mass spectrometry of organic compounds]. Moscow, Khimiya Publ., 1986, 312 p.
9. Schmitter J.M., Arpino P.J. Azaarenes in fuels. *Mass-spectrometry Reviews*, 1985, vol. 4, no. 1, pp. 87–121.
10. Glegg H., Wilkes H., Oldenburg T., Santamaria-Orozco D., Horsfield B. Influence of maturity on carbazole and benzocarbazole distributions in crude oils and rocks from the Souda de Campeche, Gulf of Mexico. *Organic Geochemistry*, 1998, vol. 29, no. 1–3, pp. 183–194.
11. Frakman Z., Ignasiak M.T., Lown E.M., Strausz O.P. Oxygen compounds in Atabasca asphaltene. *Energy and Fuels*, 1990, vol. 4, no. 3, pp. 236–270.
12. Bushnev D.A., Burtsev I.N., Valyaeva O.V., Perovsky I.A., Ignatov G.V., Burdelnaya N.S. The study of the pyrolysis of resins in Jurassic shales of the 356 well-Chim Loptyugskaya. *Vestnik IG Komi SC UB RAS*, 2014, no. 9, pp. 15–19. In Rus.
13. Mossner S.G., Lopez de Alda M.J., Sander L.C., Lee M.L., Wise S.A. Gaschromatographic retention behavior of polycyclic

- aromatic sulfur heterocycles compounds, (dibenzothiophene, naphtho [b] thiophenes, benzo [b] naphthothiophenes and alkyl-substituted derivatives) on stationary phases of different selectivity. *Journal of Chromatography A*, 1999, vol. 841, no. 2, pp. 207–228.
14. 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.
  15. Asif M., Alexander R., Fazeelat T., Pierce K. Geosynthesis of dibenzothiophenes and alkyl-dibenzothiophenes in crude oils and sediments by carbon catalysis. *Organic Geochemistry*, 2009, vol. 40, no. 8, pp. 895–901.
  16. Golovko Yu.A. Zakonomernosti raspredeleniya i sostava nashchennykh i aromaticheskikh uglevodorodov v neftyakh razlichnykh vozrastnykh otlozheniy [Regularities of distribution and composition of saturated and aromatic hydrocarbons in oils of various age deposits]. *Khimiya nefi i gaza. Materialy IV mezhdunarodnoy konferentsii* [Oil and gas chemistry. The 4<sup>th</sup> International Conference on Oil and Gas Chemistry]. Tomsk, STT Publ., 2000. Vol. 1, pp. 83–87.
  17. Belitskaya E.A., Serebrennikova O.V., Kadychagov P.B. Crude oils from the Koltogor rift and adjacent areas (West Siberia): Specifics of the composition of aromatic compounds. *Petroleum Chemistry*, 2008, vol. 48, no. 4, pp. 260–268.
  18. Chirkova D.Yu. *Osobennosti khimicheskogo sostava i priroda neftey Nyurolskoy upadiny (yugo-vostok Zapadnoy Sibiri)*. Avtoreferat Dis. Kand. nauk [Features of a chemical composition and nature of a oils of Nyurolsky hollow (southeast of Western Siberia) Cand. Diss. Abstract]. Tomsk, 2016. 22 p.
  19. Goncharov I.V., Nosova S.V., Vyatkina N.V. Naftalinovye uglevodorody neftey nizhney yury i paleozoya Tomskoy oblasti [Naphthalenic hydrocarbons of oils of lower Yura and Paleozoic of Tomsk region]. *Khimiya nefi i gaza. Materialy IV mezhdunarodnoy konferentsii* [Oil and gas chemistry. The 4<sup>th</sup> International Conference on Oil and Gas Chemistry]. Tomsk, STT Publ., 2000. Vol. 1, pp. 207–209.
  20. Gerasimova N.N., Kovalenko E.Yu., Sergun V.P., Sagachenko T.A., Min R.S. Distribution and composition of heteroorganic compounds in oils from upper Jurassic deposits of Western Siberia. *Petroleum Chemistry*, 2005, vol. 45, no. 4, pp. 219–227.
  21. Sagachenko T.A., Gerasimova N.N., Kovalenko E.Y., Sergun V.P., Min R.S. Regularities of distribution and composition of heteroatomic components in Paleozoic and Jurassic oils of southeastern West Siberia. *Russian Geology and Geophysics*, 2014, vol. 55, no. 5–6, pp. 745–754.
  22. Gerasimova N.N., Sagachenko T.A., Kovalenko E.Yu. Raspredelenie azotorganicheskikh soedineniy v neftyakh Zapadno-Sibirskoy neftegazonosnoy provintsiy [Distribution of nitrogen-organic compounds in oils of West Siberian oil-and-gas province]. *Khimiya nefi i gaza. Materialy IV mezhdunarodnoy konferentsii* [Oil and gas chemistry. The 4<sup>th</sup> International Conference on Oil and Gas Chemistry]. Tomsk, STT Publ., 2000. Vol. 1, pp. 75–79.
  23. Vinogradova T.L., Chakhmakhev V.A., Agafonova Z.G., Yakubson Z.V. Uglevodorodnye i geteroatomnye soedineniya – pokazateli termicheskoy zrelosti organicheskogo veshchestva i nafitidov [Hydrocarbonic and heteroatomic compounds are the indicators of a thermal maturity of organic substance and naftide]. *Oil and Gas Geology*, 2001, no. 6, pp. 49–55.
  24. Goncharov I.V., Oblasov N.V., Samoylenko V.V., Smetanin A.V., Zhurova E.L. Use of geochemical researches when calculating stocks and developing oil and oil-gas condensate fields. *Nedropolzovanie XXI vek*, 2012, vol. 36, no. 5, pp. 50–55. In Rus.
  25. Goncharov I.V., Oblasov N.V., Samoylenko V.V., Fadeeva S.V., Zhurova E.L. Genetic types and nature of fluids of hydrocarbonic deposits of the southeast of West Siberia. *Neftyanoe khozyaystvo*, 2012, no. 11, pp. 8–13. In Rus.

Received: 12 April 2016.

#### Information about the authors

**Elena Yu. Kovalenko**, Cand. Sc., senior research scientist, Institute of Petroleum Chemistry of Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences.

**Svetlana S. Yanovskaya**, Cand. Sc., junior research scientist, Institute of Petroleum Chemistry of Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences.

**Tatyana A. Sagachenko**, Dr. Sc., leading research scientist, 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.