

УДК 665.61

СУЛЬФИДЫ НЕФТЕЙ ЗАПАДНОЙ СИБИРИ

В.П. Сергун, Р.С. Мин, И.В. Гончаров*

Институт химии нефти СО РАН, г. Томск

*Томский политехнический университет

E-mail: lgosn@ipc.tsc.ru

*Изучено распределение, состав и строение сульфидов в нефтях юрско-палеозойского комплекса Западной Сибири, различающихся содержанием серы и геолого-геохимическими условиями залегания. Выявлена зависимость количественного содержания и качественного состава сульфидов от условий накопления исходного органического вещества и от степени его термической зрелости. Среди сульфидов идентифицированы тиоби- и тиатрициклоалканы, бензо- и нафтотиацикланы, α -*n*-алкилтиоланы и α -*n*-алкилтианы.*

Ключевые слова:

Сероорганические соединения, нефть, сульфиды, содержание, состав, структура.

Key words:

Organosulfur compounds, oil, sulfides, content, composition, structure.

Введение

Проблема исследования состава, строения и свойств сернистых соединений (СС) нефтей непосредственно связана с рациональным использованием нефтяного сырья, обессериванием нефтей, повышением спроса на высококачественные продукты и ужесточением экологических требований. Знание состава СС нефтей необходимо для изучения закономерностей их распределения, взаимосвязей и роли в процессе химической эволюции нефти.

Известно [1], что на количество и состав СС нефтей может влиять большое число различных факторов, отражающих природу исходного нефтематеринского вещества и его катагенез, процессы миграции нефтей в ловушку, состав и свойства пород коллектора и пластовых вод, процессы вторичного превращения нефтей в залежи и даже условия и методики выделения СС. В этой связи, представлял интерес изучение СС, в частности сульфидов, выделенных из нативных нефтей в условиях, включающих вторичные превращения.

Экспериментальная часть

Объектами исследования явились образцы нефтей Западной Сибири (табл. 1). Для каждого образца определяли содержание общей [2] и сульфидной [3] серы. Нефти разделяли на фракции методом жидкостно-адсорбционной хроматографии с использованием силикагеля, модифицированного хлоридом никеля, и элюентов – *n*-гексана, бензола и смеси спирт/хлороформ [4].

Масс-спектральный анализ бензольных фракций проводили на приборе МХ-1320 с прямым вводом образца в ионный источник при энергии электронов 70 эВ. Оптимальную температуру испарения образца (скорость нагрева 7 град/мин. В диапазоне температур 170...250 °С) определяли по величине полного ионного тока, при максимальном значении которого регистрировали масс-спектры

[5]. Для расчета структурно-группового состава образцов использовали соотношение интенсивности пиков молекулярных и псевдомолекулярных ионов в моноизотопных масс-спектрах [6].

Хромато-масс-спектрометрический анализ СС проводили на приборе «Hewlett Packard 6890/5973» с использованием кварцевой капиллярной колонки HP-1-MS с диметилполисилоксановой фазой. Сканирование масс-спектров осуществляли каждые 3 с в диапазоне масс до 600 а.е.м. Идентификацию СС осуществляли путем сравнения полученных масс-фрагментограмм с опубликованными данными и сопоставлением с масс-спектрами, имеющимися в библиотеке системы NIST 02.

Результаты и их обсуждение

Нами была подобрана коллекция нефтей (33 образца, таблица), различающихся содержанием серы, возрастом вмещающих отложений, глубиной залегания нефтенасыщенных пластов, типом и условиями накопления нефтематеринского органического вещества.

Нефти получены из отложений верхней, средней, нижней юры, коры выветривания и палеозоя, залегают на глубинах от 2364 до 3240 м. Отношение Pr/Ph, характеризующее окислительно-восстановительные условия накопления органического вещества, изменяется в очень широких пределах – от 0,9 до 5,5. Содержание общей серы в изученных образцах находится в диапазоне 0,03...2,16 мас. %.

Исследованные нефти относятся к малосернистым (15 образцов), сернистым (20 образцов) и высокосернистым (1 образец). Согласно данным функционального анализа СС нефтей представлены сульфидами и тиофенами, с преобладанием тиофенов (52,1...96,2 отн. %), за исключением высокосернистой нефти Нижнепервомайского месторождения (табл. 1). В малосернистых нефтях (So в среднем 0,29 мас. %) относительное содержание сульфидов ниже (в среднем 21,8 отн. %), чем в сер-

Таблица. Характеристика исследованных образцов нефтей

№	Месторождение, номер скважины	Интервал отбора, м	Pr/Ph	Ki	MDR	Содержание, %			
						мас.			отн.
						So	Sc	St	
Верхняя юра									
1.	Южно-Мыльджинское, 28	2428...2436	5,40	0,73	4,10	0,05	0,007	0,043	14,0
2.	Мыльджинское, 42	2415...2422	2,75	0,27	3,96	0,22	0,017	0,203	7,7
3.	Никольское, Р-1	2380...2400	2,73	0,77	–	0,20	0,036	0,162	18,0
4.	Линейное, 5	2517...2531	2,20	0,74	1,35	0,20	0,050	0,150	25,0
5.	Тунгольское, Р-1	2603...2610	2,07	0,86	1,24	0,22	0,042	0,178	19,1
6.	Чкаловское, 10	2560...2567	1,33	0,83	1,42	0,35	0,130	0,220	37,1
7.	Герасимовское, 14	2570...2578	1,56	0,42	1,94	0,40	0,070	0,330	17,5
8.	Лугинецкое, 188	2364...2368	1,30	0,68	1,60	0,41	0,060	0,350	14,6
9.	Западно-Останинское, 447	2535...2575	1,25	0,73	1,67	0,42	0,140	0,280	33,3
10.	Налимье, 1	2875...2887	1,13	0,65	2,08	0,50	0,100	0,400	20,0
11.	Столбовое, 91	2595...2596	1,30	0,72	1,69	0,50	0,130	0,400	24,5
12.	Нижне-Табаганское, 8	2617...2625	1,21	0,40	2,48	0,57	0,140	0,430	24,6
13.	Катыльгинское, 93	2482...2487	1,20	0,90	1,11	0,59	0,170	0,420	28,8
14.	Моисеевское, 6	2641...2650	1,07	0,60	1,52	0,60	0,170	0,430	28,3
15.	Лонтыньясское, 63	2476...2483	1,23	0,98	0,87	0,64	0,190	0,450	29,7
16.	Чворовое, 1	2765...2772	1,15	0,99	1,26	0,68	0,240	0,440	35,3
17.	Правдинское, 130	2770...2780	0,85	0,41	2,75	0,70	0,200	0,500	28,6
18.	Западно-Катыльгинское, 206	2565...2571	1,20	0,87	1,34	0,94	0,450	0,490	47,9
19.	Первомайское, 289	2544...2560	1,23	0,90	1,19	0,94	0,330	0,610	35,1
20.	Карайское, 3	2784...2790	1,14	0,74	1,77	1,14	0,400	0,740	35,1
21.	Нижнепервомайское, 1	2556...2559	0,97	0,95	0,84	2,16	1,120	1,040	51,9
Средняя юра									
22.	Западно-Останинское, 444	2800...2814	1,10	0,84	1,50	0,41	0,090	0,320	22,0
23.	Кулгинское, 141	2744...2746	1,66	0,13	2,25	0,60	0,065	0,535	11,0
24.	Герасимовское, 10	2742...2750	1,59	0,39	2,03	0,88	0,200	0,680	23,0
25.	Нижне-Табаганское, 18	2712...2727	1,14	0,33	3,33	1,31	0,270	1,040	21,0
Нижняя юра									
26.	Урманское, 4	3236...3240	1,34	0,31	3,85	0,34	0,066	0,274	19,8
27.	Широтное, 53	3033...3052	1,48	0,39	2,77	0,36	0,094	0,266	26,0
28.	Западно-Останинское, 444	2856...2862	1,10	0,84	1,50	0,81	0,210	0,600	26,0
Палеозой									
29.	Чкаловское, 1	2937...2951	4,60	0,18	14,37	0,03	0,003	0,027	10,0
30.	Калиновое, 10	3120...3140	1,20	0,39	1,99	0,62	0,055	0,565	8,9
31.	Арчинское, 41	3108...3122	1,10	0,17	3,70	0,63	0,063	0,567	10,0
32.	Широтное, 51	3065...3076	1,48	0,39	2,77	0,67	0,025	0,645	3,8
33.	Северо-Калиновое, 25	3031...3044	1,13	0,35	2,50	0,87	0,084	0,786	9,7

Примечание: Pr/Ph – отношение пристан/фитан; $Ki = (i-C_{19} + i-C_{20}) / (n-C_{17} + n-C_{18})$, изопреноидный коэффициент; $MDR = 4 \cdot MDBT / 1 \cdot MDBT$ – метилдибензотиофеновое отношение; So, Sc, St – общая, сульфидная и тиофеновая сера

нистых (So в среднем 0,81 мас. %) и высокосернистой нефтях – 24,7 и 51,9 отн. %, соответственно.

Из табл. 1 видно, что содержание общей серы в нефтях не зависит от возраста и глубины залегания пород. В работе [1] было показано наличие взаимосвязи между содержанием общей серы и величиной Pr/Ph, которая не зависит от возраста нефтевещающих пород, а отражает главным образом глубину окислительной деградации исходной биомассы в процессе осадконакопления. На рис. 1 представлена зависимость относительного содержания сульфидной серы в нефтях от величины отношения Pr/Ph (а), MDR (б) и Ki (в). Как можно видеть из полученных данных, доля сульфидной серы в со-

ставе СС нефтей уменьшается с увеличением величины Pr/Ph и параметра MDR, и повышается с уменьшением Ki, что свидетельствует о том, что с ростом катагенеза происходит закономерное уменьшение доли сульфидов в составе СС нефтей.

Таким образом, уменьшение в составе СС доли нефтяных сульфидов и накопление наиболее термодинамически стабильных тиофеновых соединений, вероятно, контролировалось не только термобарическими условиями недр (катагенез), но и в меньшей степени условиями накопления исходного органического вещества (ОВ). Действительно, для малосернистых юрских нефтей с величиной Pr/Ph > 2, как и для сернистых палеозойских нефтей

(Pr/Ph<2) отмечены более высокие значения средней концентрации тиофенов (в среднем 83,2 и 91,9 отн. % соответственно), чем для юрских нефтей с величиной Pr/Ph<2 (в среднем 71,7 отн. %).

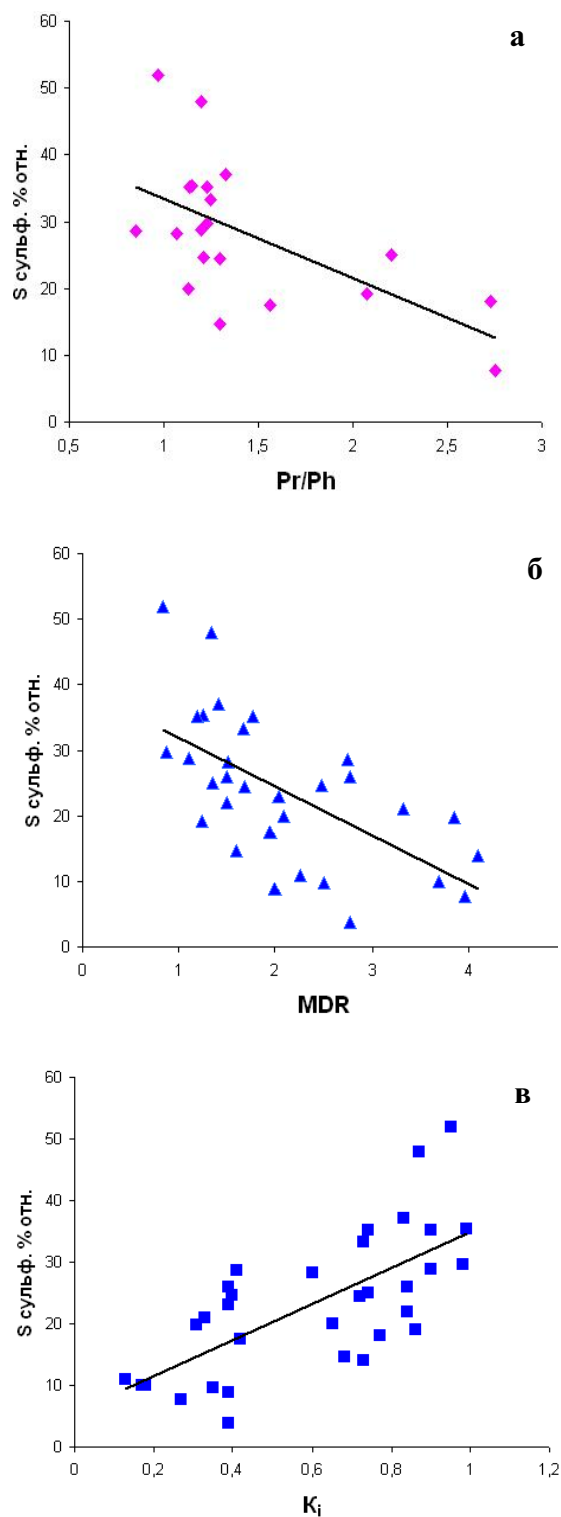


Рис. 1. Зависимость доли сульфидной серы от величины отношения Pr/Ph в нефтях верхней юры (а) и от величины отношения MDR (б) и Ki (в) во всех исследованных нефтях

Ранее нами было показано [4], что при хроматографическом выделении на силикагеле, модифицированном хлоридом никеля, СС нефтей концентрируются в бензольной фракции. Методом масс-спектрометрии и хромато-масс-спектрометрии изучены распределение и состав СС сульфидного характера в бензольных фракциях, выделенных из малосернистых, сернистых и высокосернистой нефтей, различающихся величинами отношений Pr/Ph.

Установлено, что качественный состав нефтяных сульфидов бензольных фракций как малосернистых, так и сернистых нефтей одинаков и не зависит от окислительно-восстановительных условий осадконакопления исходного ОВ и возраста вмещающих отложений. В составе сульфидов исследованных нефтей обнаружены тиоби-, тиатрициклоалканы, бензо- и нафтотиацикланы, с преобладанием тиациклоалканов. Показано, что с увеличением сернистости нефти и увеличением возраста вмещающих отложений в составе СС повышается относительное содержание тиантанов, уменьшается доля тиациклоалканов (рис. 2, а, б). Распределение СС сульфидного характера зависит и от условий накопления исходного ОВ.

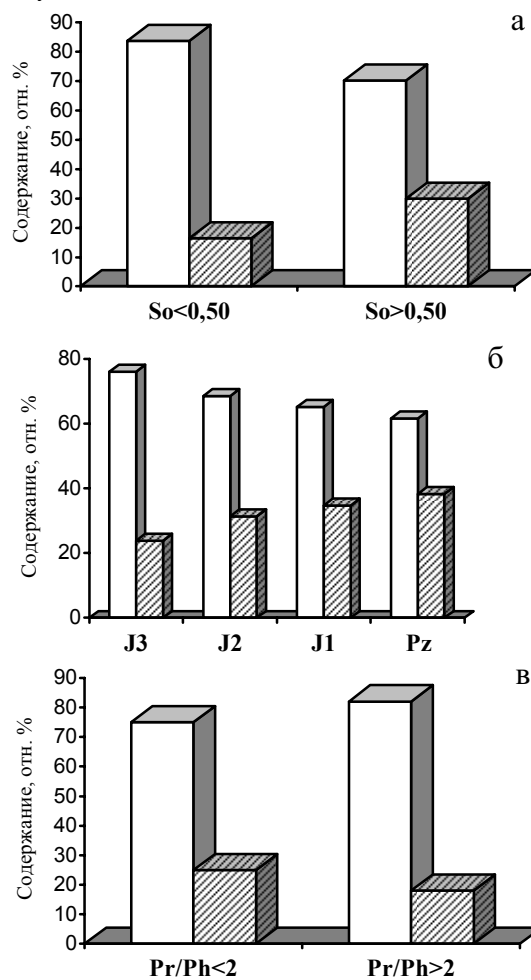


Рис. 2. Распределение сульфидов в нефтях, различающихся содержанием серы (а), возрастом вмещающих отложений (б) и величиной Pr/Ph (в). □ – тиацикланы; ▨ – тиантананы

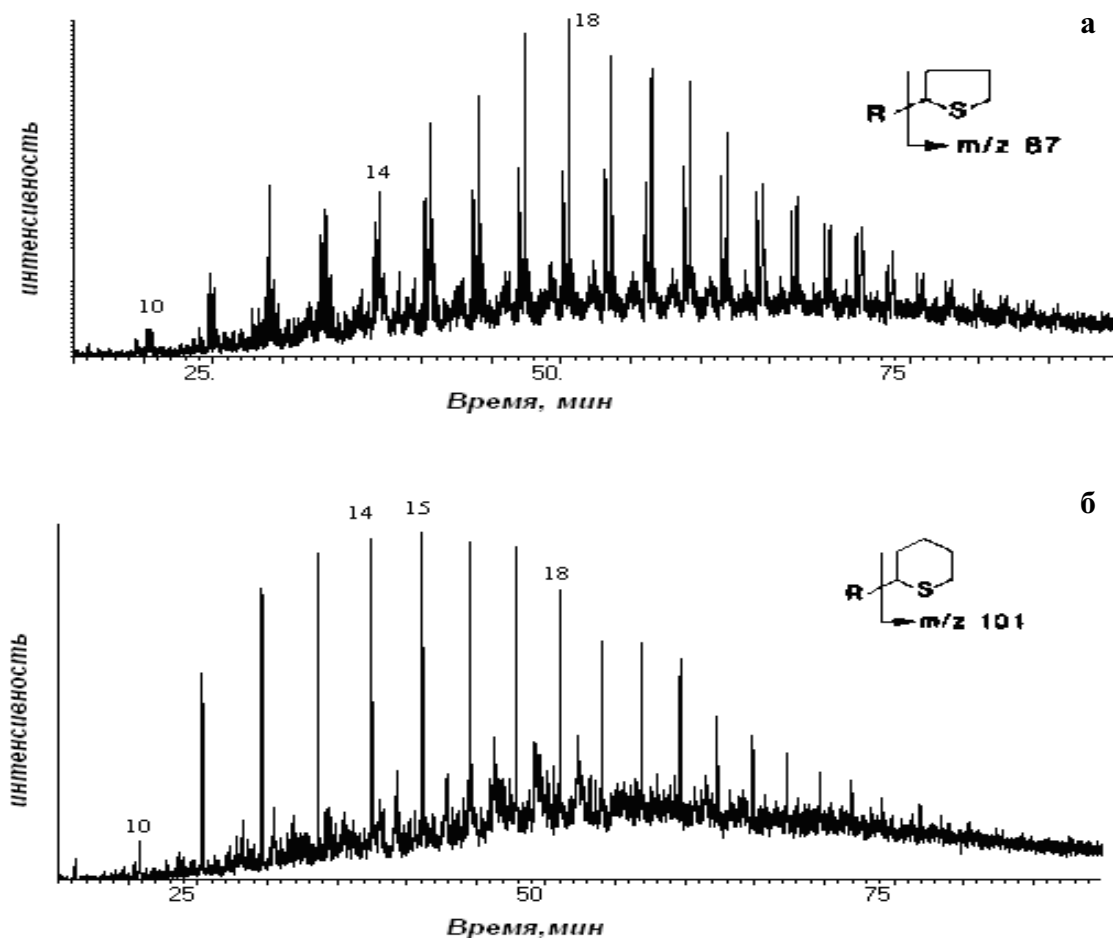


Рис. 3. Масс-фрагментограмма бензольной фракции нефти Нижнепервомайского месторождения по ионам m/z 87 и m/z 101, цифры обозначено – число атомов углерода в молекуле сульфида

Нефти, образованные из ОВ, накапливающегося в восстановительных или слабоокислительных условиях ($P_r/Ph < 2$), характеризуются более высоким относительным содержанием тиантанов, меньшей долей тиациклоалканов, чем нефти, исходное ОВ которых отлагалось в окислительных фациях ($P_r/Ph > 2$).

Хромато-масс-спектральный анализ позволил идентифицировать в исследуемых образцах тианоцикловые соединения, которые представлены гомологическими сериями алкилтиациклопентанов и алкилтиациклогексанов (рис. 3).

Тиациклопентаны представлены алкилзамещенными тиоланами от C_9 (н-нонилтиолан) до C_{32} -тиолана, с преобладанием C_{18} -гомолога (рис. 3, а). Из сопоставления масс-спектров первых членов гомологических рядов с масс-спектрами имеющимися в библиотеке системы NIST 02 и литературными данными [7–9], нами сделан вывод, что идентифицированные тианоциклопентаны представлены α -замещенными структурами. На существенное преобладание α -н-алкилтианоциклопентанов в различных нефтях ранее указывал Г.Д. Гальперн [10] и другие исследователи

[8, 11]. В работе [12] по гидродесульфированию сульфидов дистиллята $300...325$ °С западносибирской нефти также было показано, что основными продуктами являются н-алканы $C_{10}–C_{20}$, которые могут образовываться при элиминировании серы только из α -н-алкил- или α, α -ди-н-алкилтианоциклопентанов.

На масс-фрагментограмме (рис. 3, а) присутствует еще один гомологический ряд тиациклопентанов (m/z 87), вероятно, с длинными изопреноидными цепями. Такие тиоланы ранее были найдены в нефтях [9].

Тиациклогексаны (m/z 101) представлены алкилированными гомологами тиана с количеством атомов углерода в алкильном заместителе от C_9 до C_{32} с максимальным содержанием C_{14-15} -алкилтианов (рис. 3, б).

Выводы

1. Представлены результаты исследований по групповому составу и строению сульфидов в нефтях юрско-палеозойского комплекса Западной Сибири.

2. Показано, что относительное содержание сернистых соединений сульфидного характера в нефтях зависит как от типа нефтематеринского вещества, так и от степени его термической зрелости.
3. Установлено, что качественный состав сульфидов бензольных фракций, выделенных из мало-сернистых, сернистых и высокосернистых нефтей, одинаков и не зависит от окислительно-восстановительных условий осадконакопления исходного ОВ и возраста вмещающих отложений.
4. Сульфиды нефтей представлены тиabi- и тиатрициклоалканами, бензо- и нафто-тиациклоалканами, с преобладанием тиациклоалканов.
5. Выявлены направления изменений структурных характеристик СС сульфидного характера нефтей юрско-палеозойского комплекса Западной Сибири в зависимости от условий их залегания и содержания серы.
6. В составе тиациклоалканов идентифицированы гомологические серии α -н-алкилтиололанов и α -н-алкилтианов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гончаров И.В. Геохимия нефтей Западной Сибири. – М.: Недра, 1987. – 181 с.
2. Климова В.А. Основные микрометоды анализа органических соединений. – М.: Химия, 1975. – С. 104–110.
3. Гальперн Г.Д., Гирина Г.П., Лукьяница В.Г. Иодатометрическое потенциометрическое определение сульфидной серы // В сб.: Методы анализа органических соединений нефти, их смесей и производных. Отв. ред. Г.Д. Гальперн. – М.: Изд-во АН СССР, 1960. – С. 58–74.
4. Кузьменко И.С., Мин Р.С. Закономерности хроматографического разделения серосодержащих соединений с использованием хлоридов металлов // Химия в интересах устойчивого развития. – 1999. – № 7. – С. 169–173.
5. Туров Ю.П., Сагаченко Т.А., Унгер Ф.Г. Возможности количественного масс-спектрометрического анализа многокомпонентных смесей при прямом вводе образца в камеру ионизации // Журнал аналитической химии. – 1988. – Т. 43. – № 8. – С. 1406–1409.
6. Полякова А.А. Молекулярный масс-спектральный анализ органических соединений. – М.: Химия, 1983. – 243 с.
7. Sinninghe Damste Jaap S., Kock-Van Dalen A.C., De Leeuw J.W., Schenck P.A. Identification of homologous series of alkylated thiophenes, thiolanes, thianes and benzothiophenes present in pyrolysates of sulfur-rich kerogens // Journal of Chromatography A. – 1988. – V. 435. – P. 435–452.
8. Payzant J.D., Montgomery D.S., Strausz O.P. Sulfides in petroleum // Org. Geochem. – 1986. – V. 9. – № 6. – P. 357–369.
9. Вульфсон Н.С., Заикин В.Г., Микая А.И. Масс-спектрометрия органических соединений. – М.: Химия, 1986. – 312 с.
10. Гальперн Г.Д. Гетероатомные компоненты нефтей // Успехи химии. – 1976. – Т. 45 – № 8. – С. 1395–1427.
11. Sinninghe Damste Jaap S., De Leeuw J. W. Analysis, structure and geochemical significance of organically-bound sulphur in geosphere: State of the art and future research // Org. Geochem. – 1990. – V. 16. – P. 1077–1101.
12. Аксенов В.С., Камьянов В.Ф. Состав и строение сернистых соединений нефти // Нефтехимия. – 1980. – Т. 20. – № 3. – С. 323–345.

Поступила 26.06.2009 г.