

УДК 665.61

Сероорганические соединения высокосернистой нефти Нижнепервомайского месторождения (Томская область)

В. П. СЕРГУН¹, И. С. КОРОЛЬ², Р. С. МИН¹¹Институт химии нефти Сибирского отделения РАН, проспект Академический, 4, Томск 634021 (Россия)

E-mail: sergun@ipc.tsc.ru

²Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А. А. Трофимука Сибирского отделения РАН, Томский филиал, проспект Академический, 4, Томск 634021 (Россия)

E-mail: KorollS@ipgg.sbras.ru

(Поступила 07.10.13)

Аннотация

Исследованы состав и строение органических соединений серы высокосернистой нефти Нижнепервомайского месторождения (Томская обл.). Показано, что сернистые соединения представлены смесью изомеров диалкилтиациклопентанов, алкил- и метилалкилтиациклогексанов, бициклическими сульфидами, алкилгомологами бензотиофена, дибензотиофеном и бензонафтотиофенами и их алкилзамещенными.

Ключевые слова: высокосернистая нефть, состав, распределение, сероорганические соединения

ВВЕДЕНИЕ

Сернистые соединения (СС) входят в состав практически всех нефтей и нефтепродуктов и значительно осложняют технологию нефтепереработки, снижают качество нефтепродуктов, ускоряют коррозионный износ технологического оборудования, оказывают неблагоприятное воздействие на окружающую среду из-за образования оксидов серы при сгорании топлив. По этим причинам к углеводородному сырью, поступающему на перерабатывающие предприятия, предъявляются все более жесткие требования по содержанию серы. Исследования состава, строения СС нефти необходимы для целенаправленного поиска оптимальных процессов ее переработки.

Нефти, распространенные на территории Томской области, локализованы в основном

в верхнеюрских отложениях, их СС представлены главным образом тиофенами и сульфидами, меркаптанов в них практически нет, дисульфиды не обнаружены. В работах [1, 2] приведены данные по распределению и составу низкомолекулярных СС в нефтях верхнеюрского комплекса Западной Сибири. Установлено, что содержание в них общей и сульфидной серы изменяется в пределах 0.05–1.14 и 0.007–0.400 мас. %, в среднем 0.46 и 0.12 мас. % соответственно. На долю сульфидов приходится от 8 до 35 отн. %.

Успешное решение научных проблем, связанных с изучением нефтяных компонентов, в первую очередь зависит от наличия методов их извлечения непосредственно из нефтей. Для разделения нефтяных систем обычно используется метод жидкостно-адсорбционной хроматографии (ЖАХ), поскольку он позволяет варьировать адсорбенты, раство-

рители и условия хроматографирования. В работах [3, 4] показано, что дифференциации компонентов нефти можно достигнуть с использованием адсорбентов, модифицированных хлоридами металлов. Большой эффективностью разделения нефтяных компонентов обладает никельсодержащий сорбент [5]. В данной работе для выделения СС из нефти применен метод ЖАХ с использованием силикагеля, модифицированного хлоридом никеля.

Настоящая работа посвящена исследованию состава низкомолекулярных СС высокосернистой нефти Нижнепервомайского месторождения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования выбрана деасфальтизированная и обессмоленая высокосмолистая высокосернистая нефть Нижнепервомайского месторождения (Томская обл.). Сернистые соединения выделяли из деасфальтизированной нефти методом ЖАХ на силикагеле, модифицированном 5 % NiCl_2 [2]. В качестве элюентов использовали *n*-гексан и бензол. Общее содержание серы определяли по методике, приведенной в [6].

Хромато-масс-спектральный (ХМС) анализ осуществляли на спектрометре Hewlett Packard 6890/5973. Условия ХМС-анализа приведены в работе [2]. Идентификация СС осуществлялась по времени удерживания путем сравнения полученных масс-фрагментограмм с масс-спектрами, имеющимися в библиотеке системы NIST 02, и опубликованными данными.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Нижнепервомайская нефть характеризуется высоким содержанием смолисто-асфальтеновых веществ (19.42 мас. %) и общей серы (2.16 мас. %), причем в составе СС преобладают сульфиды (52 отн. %). С использованием ЖАХ на силикагеле, модифицированном NiCl_2 , из нефти получены гексановая и бензольная фракции с содержанием общей серы 0.68 и 4.68 мас. % соответственно, сульфидной серы – 0.26 и 2.82 мас. % соответственно.

По данным ХМС-анализа, при хроматографическом разделении деасфальтизированной нефти в гексановую фракцию выделяются насыщенные углеводороды (УВ), вы-

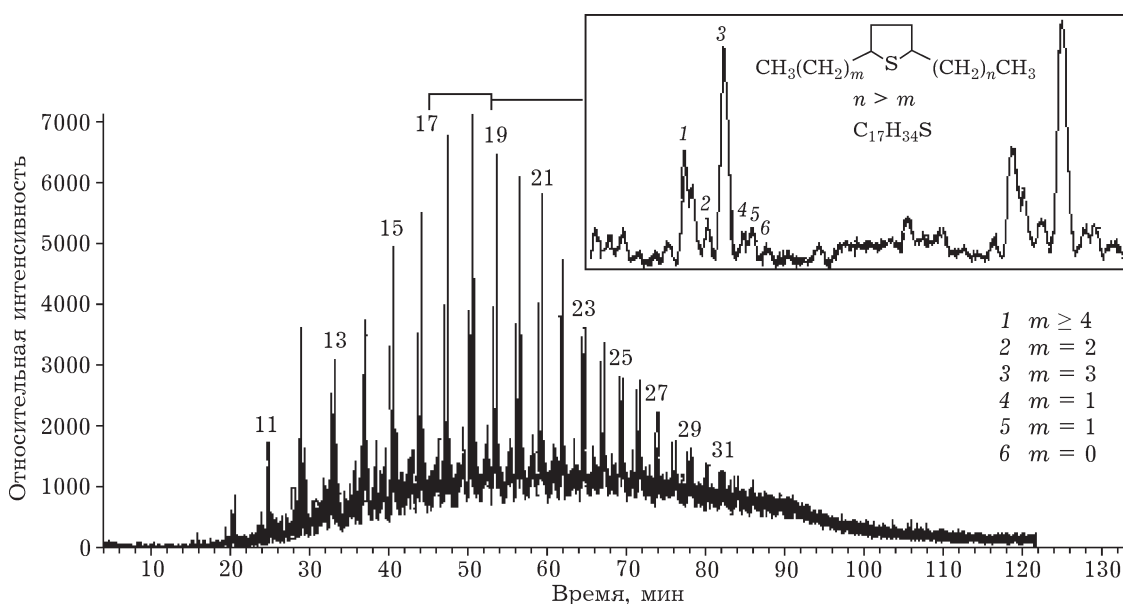


Рис. 1. Масс-фрагментограмма по иону m/z 87 бензольной фракции нефти.

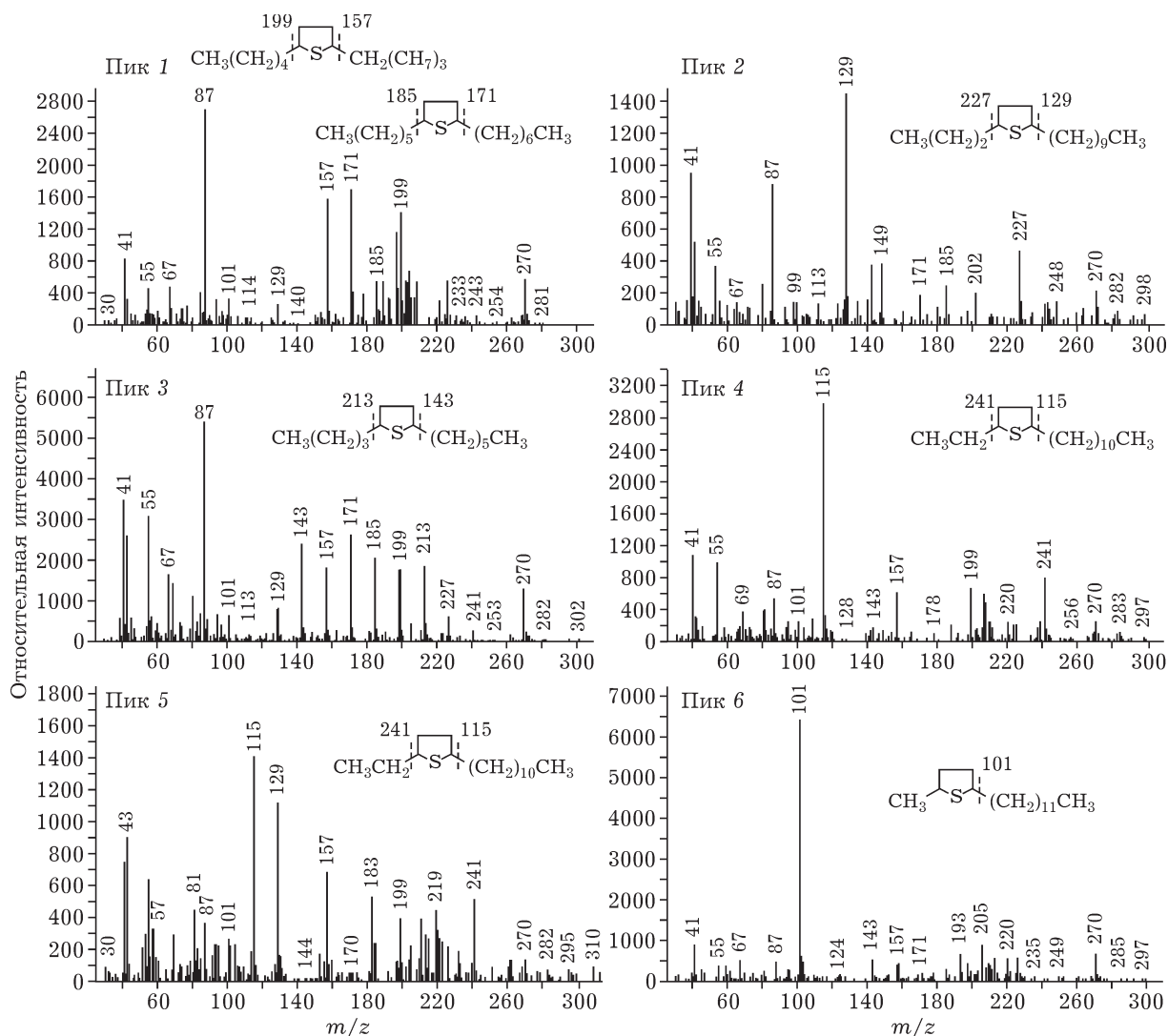


Рис. 2. Масс-спектры 2,5-диалкилтицклопентанов (номера пиков см. рис. 1, на вставке).

сокоалкилированные нафтены, моно- и диароматические УВ. В составе УВ идентифицированы *n*-алканы и изоалканы состава C₉–C₃₅ и C₁₂–C₂₇ соответственно, циклопентаны от C₁₀ до C₂₈, циклогексаны от C₁₀ до C₃₁, декалины C₁₁–C₁₇, стераны C₂₁–C₃₀ и терпаны от C₂₇ до C₃₅, *n*-алкилбензолы от C₁₀ до C₃₂, фитанилбензол, алкилтолуолы C₇–C₂₄ и 1-метил-3-фитанилбензол, алкилсилолы C₇–C₂₃ и диметилфитанилбензол, алкилнафталины C₁₁–C₂₃ и алкилинданы C₉–C₂₆.

В гексановой фракции СС идентифицировать не удалось из-за их низкой концентрации в образце.

В бензольной фракции (БФ) присутствуют полициклические ароматические углеводоро-

ды (АУ), циклические сульфиды, тиаарены и их алкилпроизводные.

Ди- и трициклические АУ представлены нафталином, фенантреном и их C₁–C₄-гомологами. Максимум в распределении нафталинов приходится на гомологи C₃, в распределении фенантренов – на C₁. Определены также фенилзамещенные структуры – дифенил, их C₁–C₃-алкилпроизводные, фенилнафталины и фенилфенантрены. Среди нафтеноароматических УВ установлено присутствие аценафтена, их C₁–C₂-алкилгомологов, флуорена и его монометилпроизводных, 1,2,3,4-тетрагидроантрацена.

В составе тетрациклических АУ присутствуют флуорантен, пирен, трифенилен, хри-

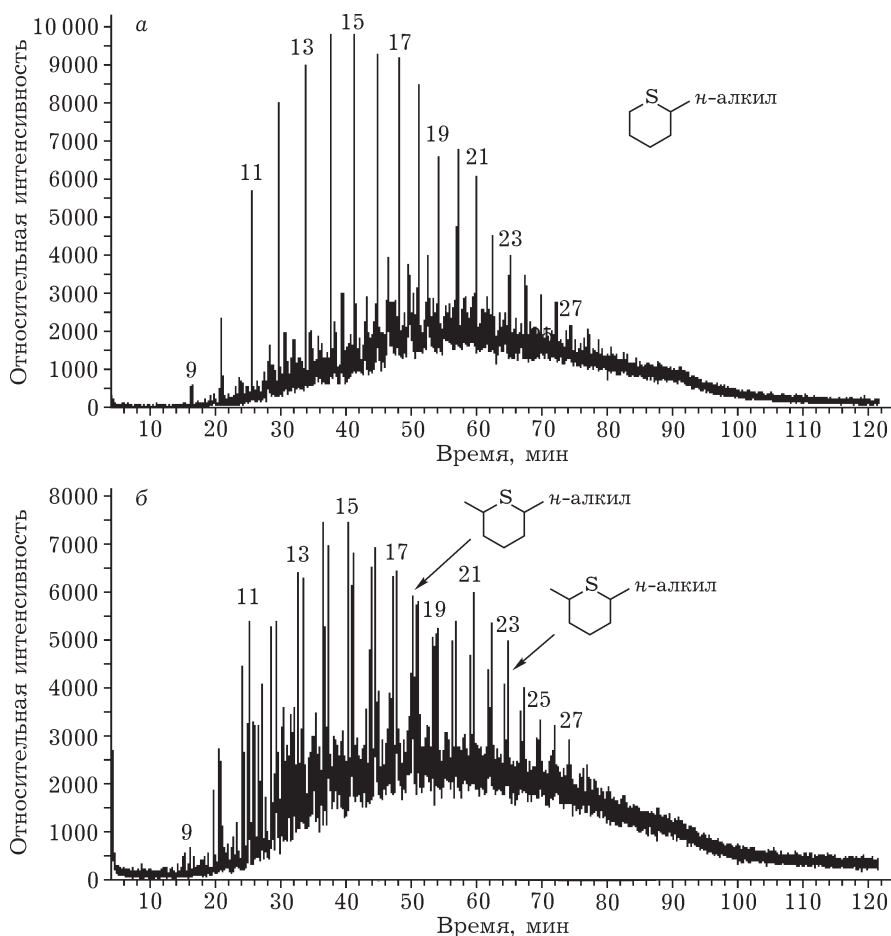


Рис. 3. Масс-фрагментограмма по ионам m/z 101 (а) и 115 (б) бензольной фракции нефти.

зен, 4Н-циклопента[def]фенантрен, 7Н-бензо[de]антрацен, 11Н-бензо[b]флуорен, 11Н-бензо[a]флуорен, 7Н-бензо[c]флуорен, 1,2,3,4-тетрагидробензо[a]антрацен, среди пентациклических – перилен, бензофлуорантены, бензо[е]хризен.

Сернистые соединения бензольной фракции представлены сложной смесью компонентов сульфидного и тиофенового рядов, в составе которых преобладают сульфиды (60,2 отн. %).

Сульфиды

Сканирование по фрагментному иону m/z 87 показало наличие в БФ тиоланов с 2,5-замещением – так называемых линейных сульфидов. Они представлены смесью *цис*- и *транс*-изомеров диалкилтиадициклопентанов

состава $C_{10}-C_{31}$ (рис. 1) с различной длиной алкильной цепи в 2- и 5-положениях кольца. На рис. 2 приведены масс-спектры идентифицированных тиоланов на примере сульфида $C_{17}H_{34}S$ (см. рис. 1, на вставке). Они идентифицированы нами как 2-октил-5-пентил- и 2-гептил-5-гексил- (пик 1), 2-нонил-5-бутил- (пик 2), 2-децил-5-пропил- (пик 3), 2-ундецил-5-этил- (пики 4, 5) и 2-додецил-2-метилтиоланы (пик 6) [6–8]. Максимум в распределении тиациклоалканов состава $C_{17}H_{34}S$ приходится на 2-децил-5-пропилтиолан (пик 3).

На масс-фрагментограммах m/z 101 и 115 идентифицированы алкилзамещенные тиациклогексаны. В их составе присутствуют 2-*n*-алкилтианы (рис. 3), *цис*- и *транс*-изомеры 5-метил-2-*n*-алкилтианов (см. рис. 3, б) [7–9]. В составе тиациклогексанов преобладают 5-метил-2-алкилзамещенные структуры.

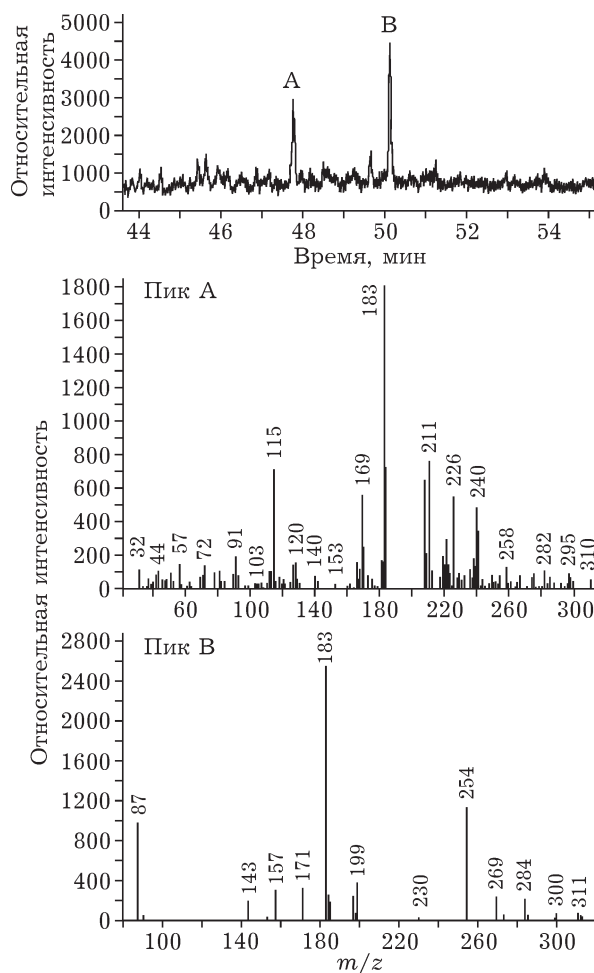


Рис. 4. Масс-фрагментограмма по иону m/z 183 бензольной фракции нефти и масс-спектры тиацикло[4,4,0]деканов.

На рис. 4 приведена масс-фрагментограмма БФ по иону m/z 183. Пики А и В отнесены нами к алкилзамещенным тиацикло[4,4,0]деканам.

Линейные диалкилтиациклопентаны, алкил- и метилалкилтиациклогексаны, алкил-триадекалины в нефтях Западной Сибири идентифицированы нами впервые.

Ароматические сернистые соединения

По данным ХМС-анализа, среди тиааренов идентифицированы би-, три- и тетрациклические ароматические соединения. Преобладают дибензотиофеновые соединения.

Бензотиофены (БТ) представлены (C_2 - C_4)-БТ, в составе которых установлены диметил-, этил- (m/z 161), триметил- (m/z 175), этилдиметил-, диэтил-БТ (m/z 190) с преобладанием C_3 -гомологов.

В составе **дибензотиофенов (ДБТ)** идентифицированы ДБТ (m/z 184) и его алкилгомологи от C_1 - до C_{15} -ДБТ (рис. 5, 6). Преобладают алкилпроизводные ДБТ, максимум в распределении которых приходится на гомологи C_2 - C_3 . Среди C_1 -ДБТ (m/z 198) идентифицированы 1-, 2-, 3- и 4-метилзамещенные структуры, преобладает 1-метил-ДБТ. В составе C_2 -ДБТ (m/z 212) идентифицированы 4-, 2- и 3-этил-, 4,6-, 2,4-, 1,3-, (2,6+3,6)-, (2,7+2,8+3,7)-, (1,4+1,6+1,8)-, (1,7+/1,9+/3,4)-диметилзамещенные ДБТ. C_3 -ДБТ (m/z 226) и C_4 -ДБТ (m/z 240) представлены триметил-, этилметил-, 4-пропил-, этилдиметил-, ди-

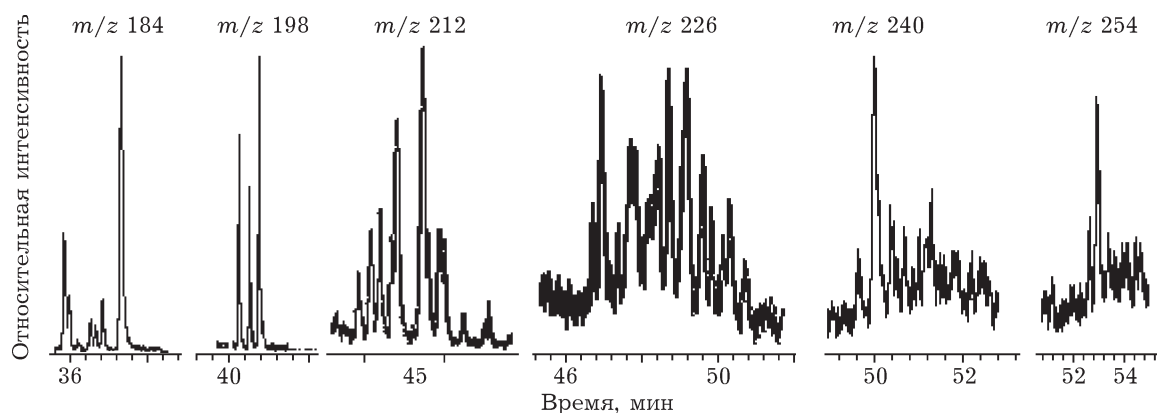


Рис. 5. Масс-фрагментограммы дибензотиофенов по ионам m/z 184, 198, 212, 226, 240 и 254 бензольной фракции нефти.

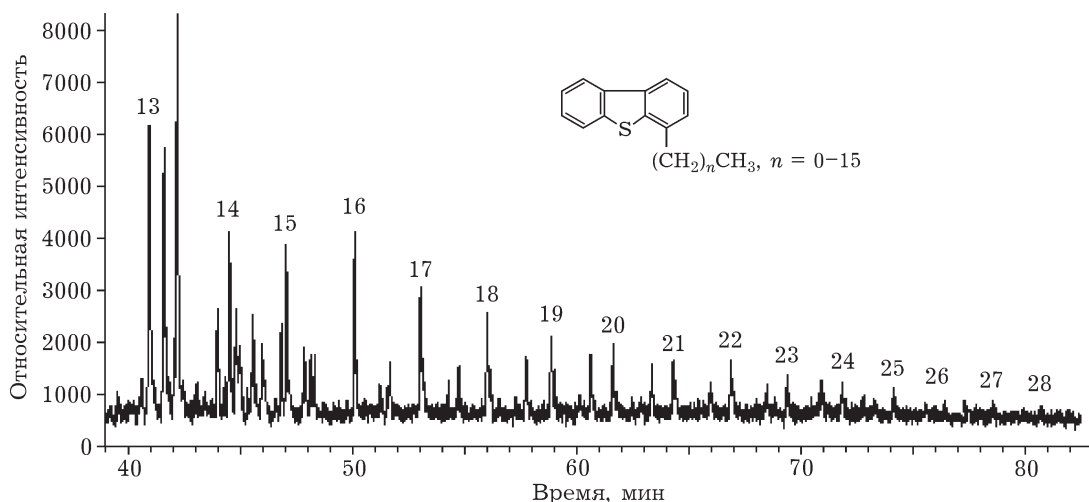


Рис. 6. Масс-фрагментограмма алкилированных дибензотиофенов по иону m/z 197 в бензольной фракции нефти.

этил-, пропилметил- и бутилзамещенными ДБТ [10]. В составе (C_5 – C_{15})-ДБТ идентифицированы 4-алкилзамещенные структуры (см. рис. 7) [11].

Бензонафтотиофены представлены изомерами бензо[*b*]нафто[2,1-*b*]-, бензо[*b*]нафто[1,2-*b*]-, бензо[*b*]нафто[2,3-*d*]тиофенами и их C_1 - и C_2 -алкилгомологами, в составе которых преобладает [2,1-*b*]бензонафтотиофен [12].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, разработанная нами методика выделения СС с использованием силикагеля, модифицированного хлоридом никеля, позволяет сконцентрировать их в более полярной хроматографической фракции и изучить их состав. Показано, что СС высокосернистой высокосернистой нефти Нижнепервомайского месторождения (Томская обл.) представлены тиаренами и сульфидами с преобладанием последних. Ароматические СС представлены алкилгомологами бензотиофена, дибензотиофеном и бензонафтотиофенами и их алкилзамещенными. Преобладают дибензотиофеновые соединения. Основные представители СС сульфидного характера – тиациклоалканы. Впервые в составе сернистых соединений высокосернистой нефти Западной Сибири идентифицированы *цис*- и *транс*-изомеры диалкилтиациклопентанов

линейного строения, различающиеся длиной алкильной цепи в 2- и 5-положениях кольца, 2-*n*-алкилтиациклогексаны и бициклические сульфиды, представленные *цис*- и *транс*-изомерами 5-метил-2-*n*-алкилтианов и алкилзамещенные тиацикло[4,4,0]деканов соответственно.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Герасимова Н. Н., Коваленко Е. Ю., Сергун В. П., Сагаченко Т. А., Мин Р. С. // Нефтехимия. 2005. Т. 45, № 4. С. 243–251.
- 2 Сергун В. П., Мин Р. С. // Нефтехимия. 2012. Т. 52, № 2. С. 86–91.
- 3 Кузьменко И. С., Мин Р. С. // Химия уст. разв. 1999. Т. 7, № 2. С. 169–173.
- 4 Кузьменко И. С., Николаева Т. Л., Бауэр Л. Н., Мин Р. С. // Нефтехимия. 1999. Т. 39, № 2. С. 124–127.
- 5 Kuzmenko I., Min R. // Progress in Oilfield Chemistry. Managing Matured Fields and Wells / Ed. by I. Lakatos. Budapest: Akademiai Kiado, 2005. Vol. 6. P. 285–292.
- 6 Климова В. А. Основные микрометоды анализа органических соединений. М.: Химия, 1975. С. 104–110.
- 7 Sinnighe Damste J. S. Organically-bound Sulphur in Geosphere: a Molecular Approach: Ph.D. diss. Ablasserdam: Delf University of Technology, 1988. 287 p.
- 8 Schmid J. C., Connan J., Albrecht P. // Nature. 1987. Vol. 329. P. 54–56.
- 9 Payzant J. D., McIntyre D. D., Mojelsky T. W., Torres M., Montgomery D. S. and Strausz O. P. // Org. Geochem. 1989. Vol. 14, No. 4. P. 461–473.
- 10 Payzant J. D., Lom E. M. and Strausz O. P. // Energy & Fuels. 1991. No. 5. P. 445–453.
- 11 Mossner Stephanie G., Lopez de Alda Maria J., Sander Lane C., Lee Milton L., Wise Stephen A. // J. Chromatogr. A. 1999. Vol. 841. P. 207–228.