

УДК 665.613+617:550.84

## ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ НЕФТИ КРАПИВИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ (СООБЩЕНИЕ 3)

Сергун Валерий Петрович<sup>1</sup>,  
sergun@ipc.tsc.ru

Чешкова Татьяна Викторовна<sup>1</sup>,  
chvtv12@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 информации о составе и строении асфальтеновых компонентов метанофтеновой нефти месторождения Крапивинское из верхнеюрских отложений на территории Томской области для решения проблем, связанных с ее добычей, транспортом и переработкой.

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

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

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

### Ключевые слова:

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

### Введение

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

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

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

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

#### Экспериментальная часть

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

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

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

Состав фракции В охарактеризован методом ИК спектроскопии.

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

ИК спектры в области 4000–400 см<sup>-1</sup> регистрировали на FT-IR спектрометре Nicolet 5700 Томского регионального центра коллективного пользования ТНЦ СО РАН.

#### Результаты и их обсуждение

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

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

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

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

«Серосвязанные» алканы в молекулах ВМА представлены нормальными алканами C<sub>14</sub>–C<sub>35</sub>, монометилзамещенными алканами C<sub>14</sub>–C<sub>32</sub>, изопреноидными алканами C<sub>19</sub> и C<sub>20</sub> и 1-алкенами от C<sub>16</sub> до C<sub>34</sub> с четным числом атомов углерода в молекуле (рис. 1).

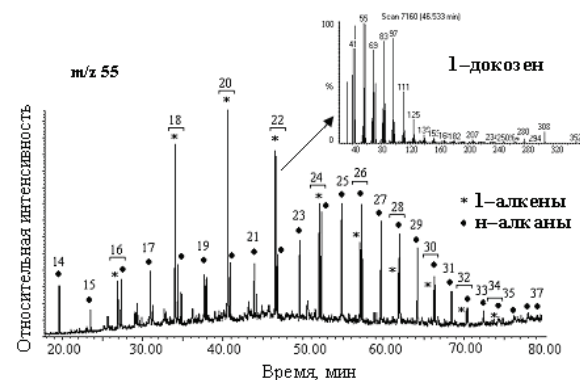
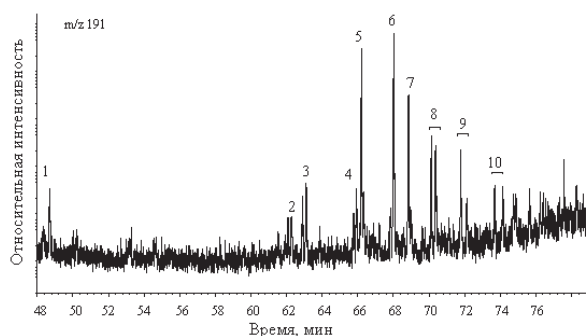


Рис. 1. Распределение 1-алкенов в продуктах деструкции сульфидных связей в молекулах высокомолекулярных асфальтенов при сканировании по иону  $m/z$  55 и масс-спектр 1-докозена. Здесь и далее цифрами обозначено число атомов углерода в молекуле

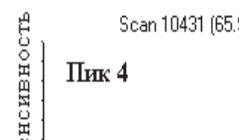
Fig. 1. Distribution of 1-alkenes in the products of sulfide bonds destruction in molecules of high molecular asphaltenes at scanning on the ion  $m/z$  55 and mass spectra of 1-docosene. Hereinafter the numbers denote the amount of carbon atoms in the molecule

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



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

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



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

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

Моноарены в продукте десульфуризации ВМА представлены  $C_{15}$ – $C_{32}$  *n*-алкилбензолами ( $m/z$  92),  $C_{15}$ – $C_{23}$  алкилтолуолами ( $m/z$  105) и  $C_{15}$ – $C_{21}$  алкилтриметилбензолами ( $m/z$  133). В составе полициклических АУ установлены  $C_0$ – $C_2$  бифенилы ( $m/z$  154...182),  $C_2$ – $C_5$  нафталины ( $m/z$  156...196),  $C_0$ – $C_3$  флуорены ( $m/z$  166...194),  $C_0$ – $C_1$  антрацены ( $m/z$  178, 192),  $C_0$ – $C_4$  фенантрены ( $m/z$  178...234),  $C_0$ – $C_2$  флуорантены, пирены ( $m/z$  202...230),  $C_0$ – $C_2$  трифенилены, хризены ( $m/z$  228...256),  $C_0$ – $C_2$  перилены, бензофлуорантены, бензо [a] пирены ( $m/z$  252...270),  $C_0$ – $C_2$  бензо [g, h, i] перилены, дибензохризены ( $m/z$  276...304) и  $C_0$ – $C_1$  дибен-

зопирены ( $m/z$  302, 316). Среди гетероорганических соединений идентифицирован дибензотиофен ( $m/z$  184), его  $C_1$ – $C_3$ -алкилпроизводные ( $m/z$  198...226) и ряд метиловых эфиров алифатических кислот от  $C_{15}$  до  $C_{19}$  ( $m/z$  74).

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

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

Выход растворимых продуктов, образующихся при разрушении эфирных связей в молекулах ВМА и НМА крапивинской нефти, ниже (12,8 и 33,6 %) выхода растворимых продуктов десульфуризации обеих фракций асфальтенов (24,1 и 46,3 %). Это указывает на то, что наиболее существенный вклад в структуру асфальтенов метано-нафтеновой нефти вносят фрагменты, содержащие сульфидные связи. В то же время более высокий выход продукта хемолиза НМА по сравнению с выходом аналогичного продукта для ВМА свидетельствует о большем количестве «эфировсвязанных» соединений в составе их молекул. По данным ГХ-МС анализа в молекулах асфальтенов обеих фракций через эфирные мостики связаны *n*-алканы  $C_{14}$ – $C_{37}$ , терпаны  $C_{27}$ – $C_{34}$  и стераны  $C_{27}$ – $C_{29}$ . В составе продуктов хемолиза ВМА дополнительно присутствуют алкилциклопентаны  $C_{17}$ – $C_{26}$ , алкилциклогексаны  $C_{17}$ – $C_{25}$ , алкилбензолы  $C_{18}$ – $C_{30}$  и алкилтолуолы  $C_{18}$ – $C_{29}$ , а в составе продуктов хемолиза НМА – монометилзамещенные алканы  $C_{16}$ – $C_{32}$ , изопреноиды  $C_{18}$ – $C_{20}$  и алифатические спирты ( $m/z$  55) состава  $C_{14}$ ,  $C_{16}$ . Хотя набор соединений, идентифицированных в продуктах разрушения эфирных мостиков в структуре исследуемых асфальтенов, существенно уже набора фрагментов, установленных в продуктах их десульфуризации, следует отметить, что по молекулярно-массовому распределению все идентифицированные «эфировсвязанные» фрагменты практически идентичны одноименным «серосвязанным» структурам.

Состав «мальтенов»

Согласно результатам хроматографического разделения, большую часть «мальтенов» асфальтеновых компонентов крапивинской нефти (60,6 %) составляют полярные соединения фракции В. По данным качественной ИК спектроско-

пии, часть этих соединений представлена структурами, содержащими функциональные группы кислот ( $3300...3100$ ,  $1727$ ,  $1709...1700$   $\text{см}^{-1}$ ), амидов ( $1700...1600$   $\text{см}^{-1}$ ) и сульфоксидов ( $1040...1010$   $\text{см}^{-1}$ ). Наличие кислот и сульфоксидов в полярных продуктах фракционирования «мальтенов» отмечено в [17–19].

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

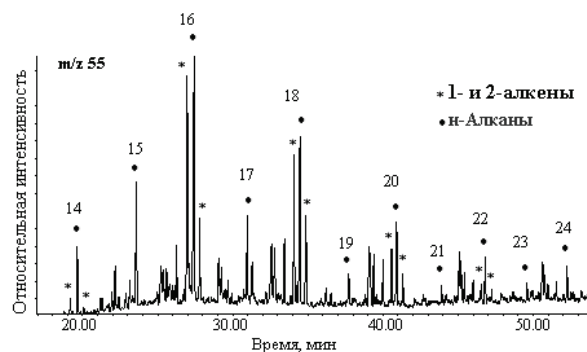


Рис. 4. Распределение 1- и 2-алкенов в «мальтенах» при сканировании по иону  $m/z$  55

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

АУ представлены моно-, би- и трициклическими структурами. Среди моноаренов присутствуют моно-, би- и тризамещенные алкилбензолы, в составе которых идентифицированы н-алкилбензолы от  $\text{C}_{14}$  до  $\text{C}_{28}$ , н-алкилтолуолы от  $\text{C}_{15}$  до  $\text{C}_{28}$  и н-алкилсилолы от  $\text{C}_{16}$  до  $\text{C}_{28}$ . Реконструкция массфрагментограмм по характеристическим ионам с  $m/z$  92, 106 и 120 свидетельствует о присутствии в составе бензолов фитанил- и метилфитанилбензолов. Среди бициклических АУ установлены нафталины  $\text{C}_1\text{--}\text{C}_5$  ( $m/z$  142...198), среди трициклических АУ – ряд фенантронов от  $\text{C}_0$  до  $\text{C}_2$  ( $m/z$  178 ...206).

В составе гетероатомных компонентов идентифицированы  $\text{C}_3\text{--}\text{C}_5$  бензотиофены ( $m/z$  176...204),  $\text{C}_0\text{--}\text{C}_3$  дибензотиофены ( $m/z$  184...226),  $\text{C}_0\text{--}\text{C}_2$  дибензофураны ( $m/z$  168...196),  $\text{C}_0\text{--}\text{C}_4$  бензокарбазолы ( $m/z$  217...273) и  $\text{C}_0\text{--}\text{C}_2$  дибензокарбазолы ( $m/z$  267...295).

Результаты сравнительного анализа показывают, что часть идентифицированных в «мальтенах» соединений, главным образом алканы, алкены, нафтены, моно- и полициклические АУ, входит

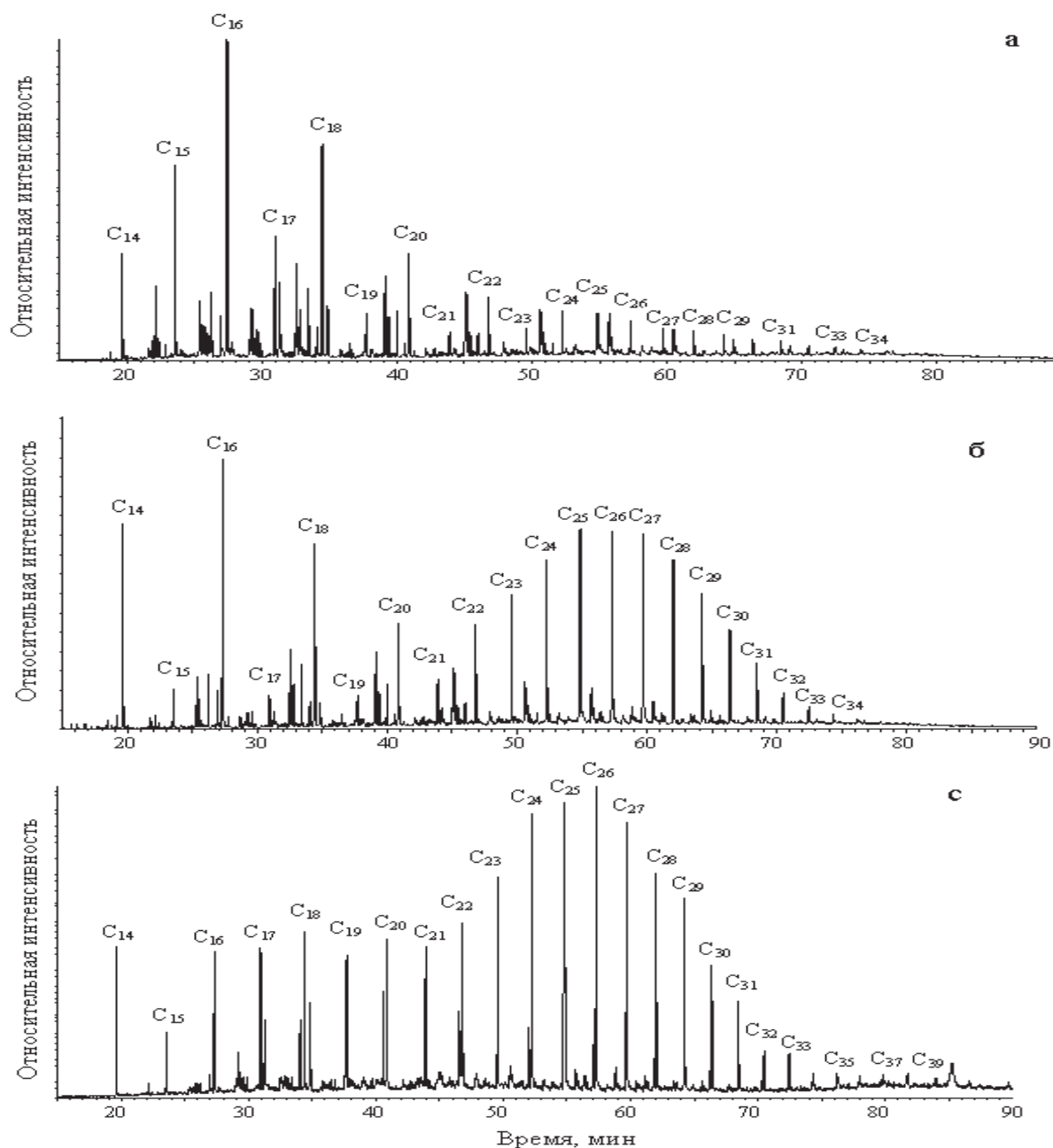
также в структуру молекул низко- и высокомолекулярных асфальтенов, имеет сходное с ними молекулярно-массовое распределение, но различается по характеру концентрационного распределения. В качестве примера на рис. 5 приведено распределение н-алканов, установленных в составе «мальтенов» (а) и «серосвязанных» фрагментов в структуре молекул низко- (б) и высокомолекулярных (с) асфальтенов.

### Заключение

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

Среди соединений, адсорбированных/окклюдируемых макромолекулами исследуемых асфальтеновых компонентов, установлены нормальные и разветвленные алканы, алкены с четным числом атомов углерода в цепи, алкилциклопентаны и алкилциклогексаны, стераны и терпаны, моно-, би- и тризамещенные алкилбензолы, нафталины, фенантроны, бензо- и дибензотиофены, дибензофураны, бензо- и дибензокарбазолы. Часть этих соединений, главным образом алканы, алкены, нафтены, моно- и полициклические АУ, имеет сходное молекулярно-массовое распределение с одноименными соединениями высоко- и низкомолекулярных асфальтенов, но отличается от них по характеру концентрационного распределения. Присутствие идентифицированных соединений в составе «мальтенов» может быть обусловлено как их сорбцией на макромолекулярных образованиях асфальтенов, так и клатрацией с наноагрегатами асфальтенов, захватившими эти соединения в полые ячейки своих структур на ранних стадиях формирования нефтяных систем.

Полученные результаты имеют значение для углубления представлений о составе и структуре асфальтеновых молекул и установления механиз-



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

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

ма образования гетероатомных компонентов нефти и формирования надмолекулярных структур в НДС, что, с одной стороны, является ключом к палеорекострукции условий осадконакопления, а с

другой – позволит предупреждать негативное влияние асфальтеновых веществ на процессы добычи, транспортировки и переработки углеводородного сырья.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Химический состав нефти Крапивинского месторождения / А.Э. Торломоева, Т.В. Чешкова, Е.Ю. Коваленко, Т.А. Сагаченко // Известия Томского политехнического университета. – 2015. – Т. 326. – № 2. – С. 48–53.
2. Химический состав нефти Крапивинского месторождения (сообщение 2) / Е.Ю. Коваленко, С.С. Яновская, Р.С. Мин, Т.А. Сагаченко // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2016. – Т. 327. – № 5. – С. 116–123.
3. Buckley J.S., Wang J. Crude oil and asphaltene characterization for prediction of wetting alteration // Journal of Petroleum Science and Engineering. – 2002. – V. 33. – № 1–3. – P. 195–202.
4. Asphaltenes – problematic but rich in potential (review) / K. Akbarzadeh, A. Hammami, A. Kharrat, D. Zhang, S. Allenson, J. Creek, S. Kabir, A. Jamaluddin, A.G. Marshall, R.P. Rodgers, O.C. Mullins, T. Solbakken // Oilfield Review. – 2007. – V. 19. – № 2. – P. 22–43.
5. Laser-Based Mass Spectroscopic assessment of asphaltene molecular weight, molecular architecture and nanoaggregate weight / A.E. Pomerantz, Q. Wu, O.C. Mullins, R.N. Zare // Energy Fuels. – 2016. – V. 29. – № 5. – P. 2833–2842.
6. Зависимость состава асфальтосмолопарафиновых отложений от степени обводненности нефти / Е.В. Кирбижекова, И.В. Прозорова, Н.А. Небогина, А.А. Гринько, Н.В. Юдина // Нефтехимия. – 2016. – Т. 56. – № 5. – С. 539–544.
7. Структурные превращения асфальтенов в процессе гидроконверсии гудрона с рециркуляцией остатка дистилляции гидрогенизата (рисайкла) / Х.М. Кадиев, О.В. Зайцева, Э.Э. Магомедов, Е.А. Чернышева, Н.В. Окнина, А.Е. Багов, М.Х. Кадиева, В.М. Капустин, С.Н. Хаджиев // Нефтехимия. – 2015. – Т. 55. – № 4. – С. 337–346.
8. Перераспределение фракций асфальтенов в процессе термолитиза остаточного нефтяного сырья / Б.П. Туманян, С.А. Синицин, Н.Н. Петрухина, А.В. Припахайло // Технология нефти и газа. – 2014. – № 2. – С. 29–35.
9. Evdokimov I.N., Fesan A.A., Losev A.P. New Answers to the Optical Interrogation of Asphaltenes: Monomers and Primary Aggregates from Steady-State Fluorescence Studies // Energy Fuels. – 2016. – V. 30. – № 6. – P. 4494–4503.
10. Grinrko A.A., Golovko A.K. Thermolysis of petroleum asphaltenes and their fractions // Petroleum Chemistry. – 2014. – V. 54. – № 1. – P. 42–47.
11. Toward the Asphaltene Structure by Electron Paramagnetic Resonance Relaxation Studies at High Fields (3.4 T) / G.V. Mamin, M.R. Gafurov, R.V. Yusupov, I.N. Gracheva, Yu.M. Ganeeva, T.N. Yusupova, S.B. Orlinkii // Energy Fuels. – 2016. – V. 30. – № 9. – P. 6942–6946.
12. Advances in asphaltene science and the Yen-Mullins model / O.C. Mullins, H. Sabbah, J. Eyssautier, A.E. Pomerantz, L. Barré, A.B. Andrews, Y. Ruiz-Morales, F. Mostowfi, R. McFarlane, L. Goual, R. Lepkovicz, T. Cooper, J. Orbulescu, R.M. Leblanc, J. Edwards, R.N. Zare // Energy and Fuels. – 2012. – V. 26. – № 7. – P. 3986–4003.
13. Antipenko V.R., Grinrko A.A., Melenevskii V.N. Composition of products of analytical pyrolysis of resin and asphaltene fractions of USA oil // Petroleum Chemistry. – 2014. – V. 54. – № 3. – P. 178–186.
14. A critique of asphaltene fluorescence decay and depolarization-based claims about molecular weight and molecular architecture / O.P. Shrausz, I. Safarik, E.M. Lown, A. Morales-Izquierdo // Energy and Fuels. – 2008. – V. 22. – № 2. – P. 1156–1166.
15. The organic geochemistry of asphaltenes and occluded biomarkers / L.R. Snowdon, J.K. Volkman, Z. Zhang, G. Tao, P. Liu // Organic Geochemistry. – 2016. – V. 91. – P. 3–15.
16. Особенности углеводородного состава асфальтитов Спиридонского месторождения (Татарстан) и природного битума озера «Пич-Лейк» (Тринидад и Тобаго) / Г.П. Каюкова, Б.В. Успенский, И.М. Абдрафикова, Р.З. Мусин // Нефтехимия. – 2016. – Т. 56. – № 4. – С. 337–345.
17. Thermal Evolution of Adsorbed/Occluded Hydrocarbons inside Kerogens and its Significance as Exemplified by One Low-Matured Kerogen from Santanghu Basin, Northwest China / B. Cheng, J. Du, Y. Tian, H. Liu, Z. Liao // Energy Fuels. – 2016. – V. 30. – № 6. – P. 4529–4536.
18. Molecular structure of Athabasca asphaltene: sulfide, ether, and ester linkages / P. Peng, A. Morales-Izquierdo, A. Hogg, O.P. Strausz // Energy and Fuels. – 1997. – V. 11. – № 5. – P. 1171–1187.
19. Chemical structure and biomarker content of Jinghan asphaltenes and kerogens / P. Peng, A. Morales-Izquierdo, E.M. Lown, O.P. Strausz // Energy and Fuels. – 1999. – V. 13. – № 1. – P. 248–265.
20. Состав низкомолекулярных соединений асфальтенов тяжелой нефти месторождения Усинское / В.П. Сергун, Е.Ю. Коваленко, Т.А. Сагаченко, Р.С. Мин // Нефтехимия. – 2014. – Т. 54. – № 2. – С. 1–5.
21. Химическая природа масляных и смолисто-асфальтеновых компонентов природного битума Ашальчинского месторождения Татарстана / Т.А. Сагаченко, В.П. Сергун, Т.В. Чешкова, Е.Ю. Коваленко, Р.С. Мин // Химия твердого топлива. – 2015. – № 6. – С. 12–18.
22. Особенности структуры макромолекул асфальтенов тяжелой нефти Усинского месторождения / Е.Ю. Коваленко, В.П. Сергун, Р.С. Мин, Т.А. Сагаченко // Химия и технология топлив и масел. – 2013. – № 6. – С. 40–44.
23. Структурные фрагменты, содержащие сульфидные и эфирные связи в молекулах высоко- и низкомолекулярных асфальтенов тяжелой нефти месторождения Усинское / В.П. Сергун, Т.В. Чешкова, Т.А. Сагаченко, Р.С. Мин // Нефтехимия. – 2016. – Т. 56. – № 1. – С. 13–18.

Поступила 25.05.2017 г.

## Информация об авторах

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

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

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

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

UDC 665.613+617:550.84

## CHEMICAL COMPOSITION OF PETROLEUM FROM KRAPIVINSKOYE OILFIELD (MESSAGE 3)

Valeriy P. Sergyn<sup>1</sup>,  
sergyn12@ipc.tsc.ru

Tatyana V. Cheshkova<sup>1</sup>,  
chvtv12@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 Siberian branch Russian academy of science,  
4, Akademicheskoye Avenue, Tomsk, 634055, Russia.

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

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

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

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

**Key words:**

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

## REFERENCES

1. Torlomoyeva, A.E., Cheshkova T.V., Kovalenko E.Yu., Sagachenko T.A. Chemical composition of petroleum of Krapivinskoye oilfield. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2015, vol. 326, no. 2, pp. 48–55. In Rus.
2. Kovalenko E.Yu., Yanovskaya S.S., Min R.S., Sagachenko T.A. Chemical composition of petroleum from Krapivinskoye oilfield (message 2). *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2016, vol. 327, no. 5, pp. 116–123. In Rus.
3. Buckley J.S., Wang J. Crude oil and asphaltene characterization for prediction of wetting alteration. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2002, vol. 33, no. 1–3, pp. 195–202.
4. Akbarzadeh K., Hammami A., Kharrat A., Zhang D., Allenson S., Creek J., Kabir S., Jamaluddin A., Marshall A.G., Rodgers R.P., Mullins O.C., Solbakken T. Asphaltenes – problematic but rich in potential (Review). *Oilfield Review*, 2007, vol. 19, no. 2, pp. 22–43.
5. Pomerantz A.E., Wu Q., Mullins O.C., Zare R.N. Laser-Based Mass Spectroscopic assessment of asphaltene molecular weight, molecular architecture and nanoaggregate weight. *Energy Fuels*, 2016, vol. 29, no. 5, pp. 2833–2842.
6. Kirbizhekova E.V., Prozorova I.V., Nebogina N.A., Grinko A.A., Yudina N.V. Dependence of the composition of asphalt and smolar paraffin deposits on the degree of water cut in oil. *Petroleum Chemistry*, 2016, vol. 56, no. 5, pp. 539–544. In Rus.
7. Kadiev Kh.M., Zaytseva O.V., Magomadov E.E., Chernysheva E.A., Oknina N.V., Batov A.E., Kadieva M.Kh., Kapustin V.M., Khadzhiyev S.N. Structural transformations of asphaltenes in the process of hydroconversion of tar with recirculation of the distillation residue of hydrogenated (recycle). *Petroleum Chemistry*, 2015, vol. 55, no. 4, pp. 337–346. In Rus.
8. Tumanyan B.P., Sinitsin S.A., Petrukhnina N.N., Pripakhaylo A.V. Redistribution of fractions of asphaltenes in the process of thermolysis of residual oil feedstock. *Oil and Gas Technologies*, 2014, no. 2, pp. 29–35. In Rus.
9. Igor N. Evdokimov, Aleksey A. Fesan, Aleksandr P. Losev. New Answers to the Optical Interrogation of Asphaltenes: Monomers and Primary Aggregates from Steady-State Fluorescence Studies. *Energy Fuels*, 2016, vol. 30, no. 6, pp. 4494–4503.
10. Grinrko A.A., Golovko A.K. Thermolysis of petroleum asphaltenes and their fractions. *Petroleum Chemistry*, 2014, vol. 54, no. 1, pp. 42–47.
11. Mamin G.V., Gafurov M.R., Yusupov R.V., Gracheva I.N., Ganeeva Yu.M., Yusupova T.N., Orlinkii S.B. Toward the Asphaltene Structure by Electron Paramagnetic Resonance Relaxation Studies at High Fields (3.4 T). *Energy Fuel*, 2016, vol. 30, no. 9, pp. 6942–6946.

12. Mullins O.C., Sabbah H., Eyssautier J., Pomerantz A.E., Barre L., Andrews A.B., Ruiz-Morales Y., Mostowfi F., McFarlane R., Goual L., Lepkowitz R., Cooper T., Orbulescu J., Leblanc R. M., Edwards J., Zare R.N. Advances in asphaltene science and the Yen-Mullins model. *Energy and Fuels*, 2012, vol. 26, no. 7, pp. 3986–4003.
13. Antipenko V.R., Grinrko A.A., Melenevskii V.N. Composition of products of analytical pyrolysis of resin and asphaltene fractions of USA oil. *Petroleum Chemistry*, 2014, vol. 54, no. 3, pp.178–186.
14. Shrausz O.P., Safarik I., Lown E.M. Morales-Izquierdo A. A critique of asphaltene fluorescence decay and depolarization-based claims about molecular weight and molecular architecture. *Energy and Fuels*, 2008, vol. 22, no. 2, pp. 1156–1166.
15. Snowdon L. R., Volkman J. K., Zhang Z., Tao G., Liu P. The organic geochemistry of asphaltenes and occluded biomarkers. *Organic Geochemistry*, 2016, vol. 91, pp. 3–15.
16. Kayukova G.P., Uspenskiy B.V., Abdrafikova I.M., Musin R.Z. Features of the hydrocarbon composition of the asphaltites of the Spiridonovsky deposit (Tatarstan) and natural bitumen of Lake Peach Lake (Trinidad and Tobago). *Petroleum Chemistry*, 2016, vol. 56, no. 4, pp. 337–345. In Rus.
17. Cheng B., Du J., Tian Y., Liu H., Liao Z. Thermal Evolution of Adsorbed/Occluded Hydrocarbons inside Kerogens and its Significance as Exemplified by One Low-Matured Kerogen from Santanghu Basin, Northwest China. *Energy Fuels*, 2016, vol. 30, no. 6, pp. 4529–4536.
18. Peng P., Morales-Izquierdo A., Hogg A., Strausz O.P. Molecular structure of Athabasca asphaltene: sulfide, ether, and ester linkages. *Energy and Fuels*, 1997, vol. 11, no. 5, pp. 1171–1187.
19. Peng P., Morales-Izquierdo A., Lown E.M., Strausz O.P. Chemical structure and biomarker content of Jinghan asphaltenes and kerogens. *Energy and Fuels*, 1999, vol. 13, no. 1, pp. 248–265.
20. Sergun V.P., Kovalenko E.Yu., Sagachenko T.A., Min R.S. Low-molecular-mass asphaltene compounds from Usa Heavy Oil. *Petroleum Chemistry*, 2014, vol. 54, no. 2, pp. 1–5. In Rus.
21. Sagachenko T.A., Sergun V.P., Cheshkova T.V., Kovalenko E.Yu., Min R.S. Khimicheskaya priroda maslyanykh i smolisto-asfaltеноvykh komponentov prirodnoy bituma Ashalchinskogo mestorozhdeniya Tatarstana [Chemical nature of oil and tar-asphaltene components of natural bitumen from the Ashalchinsk deposit of Tatarstan]. *Solid Fuel Chemistry*, 2015, no. 6, pp. 12–18.
22. Kovalenko E.Yu., Sergun V.P., Min R.S., Sagachenko T.A. Peculiarities of the structure of macromolecules of heavy oil asphaltenes in the Usa Heavy Oil. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 2013, no. 6, pp. 40–44. In Rus.
23. Sergun V.P., Cheshkova T.V., Sagachenko T.A., Min R.S. Structural units with sulfur and ether/ester bonds in molecules of high- and low molecular weight asphaltenes of Usa Heavy Oil. *Petroleum Chemistry*, 2016, vol. 56, no. 1, pp. 13–18. In Rus.

Received: 25 May 2017.

#### Informatuin about the authors

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

**Tatyana V. Cheshkova**, Cand. Sc., senior researcher, Institute of petroleum chemistry Siberian branch Russian academy of science.

**Tatyana A. Sagachenko**, Dr. Sc., leading researcher, Institute of petroleum chemistry Siberian branch Russian academy of science.

**Raisa S. Min**, Dr. Sc., head of the laboratory, Institute of petroleum chemistry Siberian branch Russian academy of science.