

УДК 665.662.2:661.881

Хроматографическое выделение сернистых соединений из нефти с использованием тетрахлорида олова

В. П. СЕРГУН, И. Ю. ПРОКОПОВИЧ, Р. С. МИН

*Институт химии нефти Сибирского отделения РАН,
проспект Академический, 3, Томск 634021 (Россия)**E-mail: lgosn@ipc.tsc.ru*

(Поступила 24.05.04)

Аннотация

Впервые на примере малосернистых и сернистых нефтей Западной Сибири исследованы закономерности хроматографического выделения и разделения сернистых соединений (СС) с использованием тетрахлорида олова. Показано, что эффективность разделения СС зависит от содержания общей серы в нефти. Достигается высокая степень очистки изученных нефтей от СС – 72–95 % по общей и 68–95 % по сульфидной сере. Большая часть СС выделяется в бензолную хроматографическую фракцию независимо от сернистости нефти, отношения Pr/Ph и геологической приуроченности залежи. Сернистые соединения изученных нефтей представлены тиофенами и сульфидами. В нефтях с массовой долей общей серы 0.22–0.68 % среди сульфидов преобладают алкилзамещенные тиациклоалканы, среди тиофеновых соединений – алкилзамещенные дибензотиофены. В нефтях с массовой долей общей серы 0.94–1.14 % доминируют алкилбензотиациклоалканы и алкилнафтендибензотиофены.

ВВЕДЕНИЕ

Одна из важнейших задач комплексной переработки нефти – выделение и квалифицированное использование ее гетероатомных компонентов. Сернистые соединения (СС) входят в состав практически всех нефтей и нефтепродуктов. Присутствие соединений серы в нефтяном сырье значительно осложняет технологию нефтепереработки, снижает качество нефтепродуктов, ускоряет коррозионный износ технологического оборудования, создает неблагоприятное воздействие на окружающую среду из-за образования оксидов серы при сгорании топлив. Указанные причины определяют все более жесткие требования по содержанию серы, которые предъявляются к углеводородному сырью, поступающему на перерабатывающие предприятия, а также к нефтепродуктам.

Существующие промышленные методы переработки нефти и ее фракций в основном связаны с разрушением СС и удалением их из топлив. На нефтеперерабатывающих заво-

дах очистка нефтепродуктов производится на установках гидроочистки, в результате которой образуется сероводород. Это исключает возможность использования природных СС. Между тем органические соединения серы можно извлечь из нефтепродуктов в виде концентратов и использовать их в различных отраслях народного хозяйства.

В связи с вышеизложенным представляют интерес исследования по выделению органических соединений серы из нефтяного сырья, получению малосернистых и сернистых продуктов и их квалифицированному использованию.

Ранее [1] нами изучены закономерности выделения СС из высокосернистой дистиллятной фракции с пределами выкипания 200–350 °С (массовые доли общей $S_{\text{общ}}$ и сульфидной серы S_c составляют 2.83 и 1.46 % соответственно) в виде комплексов с хлоридами кобальта, никеля, цинка, железа, алюминия, титана и олова. Показано, что эффективным комплексообразователем для хроматографического выделения нефтяных СС в виде растворимых и нерастворимых в углеводородной

среде комплексов является тетрахлорид олова. При этом достигается высокая степень очистки исходной нефтяной фракции от СС (85 %). Сернистые соединения сульфидного характера концентрируются в бензольной фракции, а тиофеновые соединения – в спирто-хлороформной фракции.

На примере малосернистых и сернистых нефтей Западной Сибири нами впервые исследованы закономерности хроматографического выделения и разделения СС с использованием тетрахлорида олова.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходного вещества взяты образцы малосернистой (массовая доля $S_{\text{общ}} < 0.50\%$) и сернистой (массовая доля $S_{\text{общ}} > 0.50\%$) нефти из отложений верхней юры Западной Сибири (табл. 1).

Элюенты *n*-гексан, бензол, хлороформ и этиловый спирт – реактивы классификации «ч.» – высушивали и очищали перегонкой. Тетрахлорид олова SnCl_4 («ч.») использовали без дополнительной очистки.

Содержание серы общей $S_{\text{общ}}$ определяли по методике, описанной в [2], сульфидной серы S_c – потенциометрическим титрованием [3]. Анализ структурно-группового состава СС проводили методом масс-спектрометрии [4].

Сернистые соединения выделяли из нефти с использованием методики, приведенной в [5].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 приведены данные о количественном содержании СС в изученных нефтях. Месторождения исследованных нефтей расположены на территории Васюганской и Каймысовской нефтегазоносных областей в пределах Каймысовского свода, Пудинского мегавала, Ньюольской и Усть-Тымской впадин. Нефтематеринские отложения изученных нефтей залегают в интервале глубин 2482–2808 м и характеризуются различными условиями накопления исходного органического вещества, о чем свидетельствуют величины отношения пристана к фитану (Pr/Ph) [6].

В малосернистых нефтях массовая доля $S_{\text{общ}}$ изменяется от 0.22 до 0.42 %, S_c – от 0.016 до 0.140 %. Среднее содержание сульфидов составляет 31 отн. %. Отношение Pr/Ph изменяется от 1.6 до 2.8. Сернистые нефти характеризуются большим содержанием $S_{\text{общ}}$ (массовая доля 0.57–1.14 %) и S_c (0.24–0.45 %). Среднее содержание сульфидов в нефтях составляет 34 отн. %. Отношение Pr/Ph изменяется от 0.7 до 1.3. Среди СС, как малосернистых, так и сернистых нефтей, повышена доля тиофеновых соединений – в среднем 69 и 66 отн. % соответственно.

Результаты хроматографического выделения СС из сырых нефтей с использованием SnCl_4 (табл. 2) показывают, что са-

ТАБЛИЦА 1

Характеристика верхнеюрских нефтей Западной Сибири

Месторождение, скважина	Интервал перфорации, м	Pr/Ph*	Содержание, %	
			S_c **	$S_{\text{общ}}$
<i>Малосернистые нефти</i>				
Тунгольское, Р-1	2603–2610	2.8	0.22/19	0.04
Останинская, 418	2484–2488	1.6	0.28/36	0.02
Чкаловское, 10	2560–2567	2.0	0.35/37	0.13
Западно-Останинское, 447	2535–2575	1.6	0.42/33	0.14
<i>Сернистые нефти</i>				
Нижнетабаганское, 8	2617–2625	0.7	0.57/25	0.14
Катыльгинское, 105	2482–2487	0.9	0.59/29	0.17
Чворовое, 1	2765–2772	1.1	0.68/35	0.24
Западно-Катыльгинское	2565–2571	1.0	0.94/48	0.45
Карайское, 3	2784–2808	0.9	1.14/35	0.40

*Отношение пристана к фитану.

**Первое значение – массовая доля, второе – отн. %.

ТАБЛИЦА 2

Результаты выделения сернистых соединений из нефтей методом жидкостно-адсорбционной хроматографии комплексов с тетрахлоридом олова

Характеристики фракции	Малосернистые нефти				Сернистые нефти				
	Тунгольская	Останинская	Чкаловская	Западно-Останинская	Нижне-табаганская	Катыльгинская	Чворовая	Западно-Катыльгинская	Карайская
ГФ									
Выход, %	63.8	61.6	63.4	69.0	45.8	56.8	44.9	57.5	38.6
Содержание в образце*, %:									
S _{общ}	0.07/20	0.11/24	0.13/24	0.17/28	0.16/13	0.16/15	0.16/11	0.27/9	0.14/5
S _c	0.02/32	0.05/26	0.06/29	0.05/25	0.03/10	0.04/13	0.03/6	0.07/9	0.05/5
БФ									
Выход, %	7.9	11.2	10.1	9.2	18.3	16.9	24.3	12.3	22.6
Содержание в образце*, %:									
S _{общ}	0.73/26	0.81/32	1.15/33	1.35/30	0.87/28	1.46/42	1.22/44	2.41/32	2.77/55
S _c	0.15/30	0.33/31	0.38/30	0.39/26	0.37/48	0.35/35	0.43/44	1.19/33	0.89/50
СХФ									
Выход, %	1.3	1.5	1.2	2.1	3.6	2.9	2.8	2.5	4.8
Содержание в образце*, %:									
S _{общ}	1.89/11	1.97/11	2.32/8	2.28/11	1.92/12	3.52/17	4.50/19	4.33/12	3.42/14
S _c	0.09/3	0.71/9	0.68/6	0.62/11	0.43/11	0.64/11	0.69/8	1.55/9	0.78/9
НК									
Выход, %	3.4	6.1	2.6	4.0	10.8	9.8	11.0	9.0	10.3
Содержание в образце*, %:									
S _{общ}	1.80/28	1.18/26	2.86/21	2.24/21	1.70/32	1.60/26	1.59/26	3.17/30	1.86/17
S _c	0.18/15	0.52/26	1.12/22	0.80/23	0.23/18	0.33/19	0.48/22	1.20/24	0.67/17

* Первое значение – абсолютное содержание, второе – относительное.

мой представительной является гексановая фракция (ГФ). Выход ГФ составляет 61.6–69.0 и 38.6–57.5 % (по массе) для малосернистых и сернистых нефтей соответственно. Выход бензольных фракций (БФ) из сернистых нефтей выше, чем из малосернистых, и составляет 12.3–24.3 и 7.9–11.2 % (по массе) соответственно. Суммарный выход спиртохлороформной фракции (СХФ) и нерастворимых в углеводородной среде комплексов (НК) для малосернистых нефтей меньше, чем для сернистых (3.8–7.5 и 11.5–15.1 мас. % соответственно).

Прослеживается связь между распределением СС в различных хроматографических фракциях, выделенных из нефтей, с окислительно-восстановительными условиями накопления исходного органического вещества и содержанием общей серы.

Как следует из данных табл. 2, для малосернистых нефтей, характеризующихся повышенными значениями отношения Pr/Ph (>1.6), в ГФ выделяется 20–28 отн. % $S_{\text{общ}}$ и 25–32 отн. % S_c . Большая часть СС выделяется в БФ – как по $S_{\text{общ}}$ (26–33 отн. %), так и по S_c (26–31 отн. %). В СХФ выделяется 8–11 отн. % сернистых соединений и 3–9 отн. % сульфидов. Степень выделения СС в виде НК составляет 21–28 отн. % по $S_{\text{общ}}$ и 15–26 отн. % по S_c .

Из сернистых нефтей (Pr/Ph < 1.6) степень выделения СС в ГФ не превышает 17 отн. % по $S_{\text{общ}}$ и 13 отн. % по S_c , в БФ – 28–55 отн. % по $S_{\text{общ}}$ и 33–50 отн. % по S_c . В СХФ выделяется 12–19 отн. % сернистых соединений и 8–11 отн. % сульфидов. Степень выделения СС в виде НК составляет 17–32 отн. % по $S_{\text{общ}}$ и 17–24 отн. % по S_c .

Сопоставление данных по содержанию СС в бензольных и спиртохлороформных фракциях (см. табл. 2) показывает, что хроматографические фракции, выделенные из сернистых нефтей, по сравнению с одноименными фракциями из малосернистых нефтей характеризуются большей степенью концентрирования серосодержащих соединений, как по $S_{\text{общ}}$, так и по S_c .

Следует отметить, что хроматографические фракции, выделенные из малосернистых и сернистых нефтей, различаются по среднему содержанию суммы сернистых соединений и сульфидов (рис. 1). Степень извлечения суммы СС в гексановый элюат выше из мало-

сернистых (24 отн. %), чем из сернистых (11 отн. %) нефтей. Доля сульфидов с развитым алкильным замещением в малосернистых нефтях выше, чем в сернистых (в среднем 28.0 и 8.6 отн. % соответственно). Степень выделения СС в бензольную фракцию из нефтей, относящихся к сернистым, больше, чем из малосернистых нефтей (в среднем 40 и 28 отн. % по общей сере, 42 и 29 отн. % по сульфидной сере соответственно). В спиртохлороформную фракцию выделяется в среднем 10 отн. % СС из малосернистых и 15 отн. % из сернистых нефтей. Степень выделения сульфидов в СХФ составляет 7 и

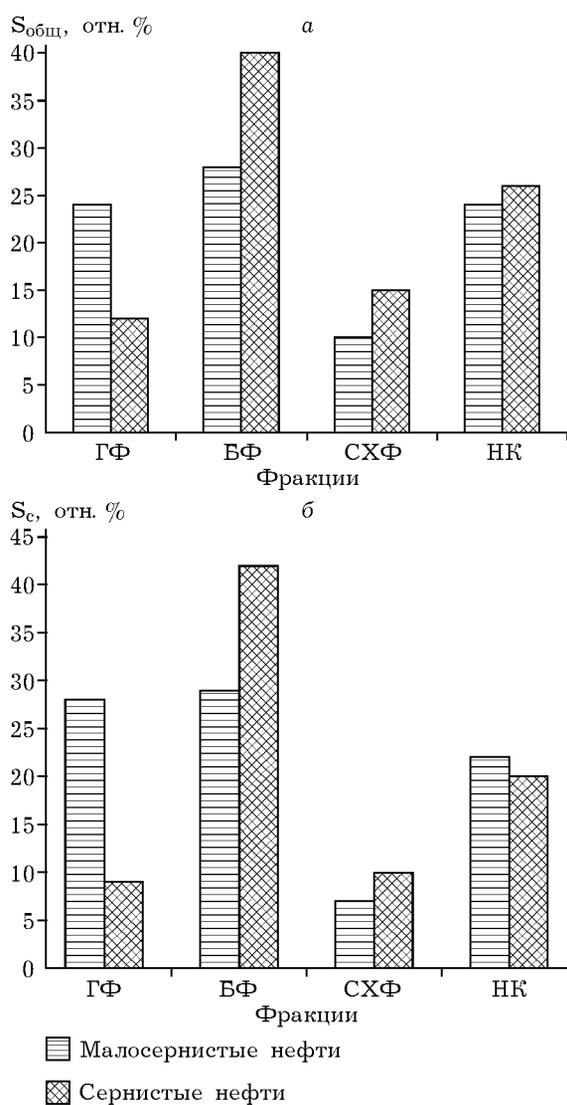


Рис. 1. Содержание суммы сернистых соединений $S_{\text{общ}}$ (а) и сульфидов S_c (б) в хроматографических фракциях, выделенных из малосернистых и сернистых нефтей.

10 отн. % соответственно. В НК выделяется в среднем 25 отн. % СС независимо от сернистости нефти, доля сульфидов в НК составляет 20–22 отн. %. Следует отметить, что в составе СС хроматографических фракций преобладают тиофеновые соединения, за исключением бензольных фракций, выделенных из сернистых нефтей, в которых СС на 42 отн. % представлены сульфидами.

Общая степень выделения СС в полярные фракции (без учета ГФ) практически не зависит от приуроченности залежи к геологической структуре. Так, для нефтей, залегающих в пределах свода и впадин, она составляет в среднем 88.0 и 85.4 отн. % соответственно. Несколько ниже (74.0 отн. %) данный параметр для нефтей, приуроченных к Пудинскому мегавалу. Самой высокой степенью выделения СС, как по $S_{\text{общ}}$, так и по S_c (95 отн. %), характеризуется карайская нефть Нюрольской впадины – наиболее сернистая нефть из ряда изученных нефтей.

Из полученных данных видно (см. табл. 2), что большая часть СС выделяется в БФ независимо от сернистости нефти, условий накоп-

ления исходного органического вещества и геологической приуроченности залежи.

Изучен структурно-групповой состав сернистых соединений БФ, выделенных из нефтей с различным значением суммы СС.

Главные типы сульфидов данной фракции – это соединения, состав которых выражается эмпирическими формулами $C_nH_{2n-z}S$ ($z = 2, 8$) и $C_nH_{2n-z}S$ ($z = 8, 14$). Доля этих соединений для нефтей месторождений Тунгольское, Нижнетабаганское, Чворовое, Западно-Катлыгинское и Карайское составляет 35.5, 38.5, 35.3, 42.3 и 36.1 отн. % от суммы СС соответственно. Среди указанных типов соединений сульфидного характера в нефтях с массовой долей $S_{\text{общ}}$ 0.22, 0.57 и 0.68 % преобладают тиациклоалканы, в более сернистых нефтях доля таких соединений уменьшается. Нефти с массовой долей $S_{\text{общ}}$ 0.94 и 1.14 % характеризуются повышением доли бензотиациклоалканов. Во всех нефтях выше доля структур с z , равным 4 и 8.

Из данных табл. 3 видно, что с увеличением сернистости нефти повышается доля три- и тетрациклических ароматических СС

ТАБЛИЦА 3

Структурно-групповой состав серосодержащих соединений малосернистых и сернистых нефтей из верхнеюрских отложений различных месторождений Западной Сибири, отн. %

Соединение	z	M_r первого члена ряда	Содержание				
			Тунгольское	Нижне- табаганское	Чворовое	Западно- Катлыгинское	Карайское
<i>Сульфиды</i>							
Тиабициклоалканы	2	128	6.1	14.6	11.5	6.8	5.6
Тиатрициклоалканы	4	154	10.1	17.0	13.8	11.1	10.9
Бензотиациклоалканы	8	136	7.8	6.9	8.4	22.5	16.9
Нафтотиациклоалканы	14	186	1.5	0	1.6	2.4	2.7
<i>Тиофены</i>							
Тринафтенодиофены	10	176	15.0	9.9	2.9	7.3	9.3
Бензотииофены	10	134	12.1	9.1	8.1	7.7	8.8
Нафтенобензотииофены	12	174	14.5	5.3	8.0	6.5	6.5
Динафтенобензотииофены	14	200	4.6	7.0	3.0	2.0	3.2
Дибензотииофены	16	184	10.7	17.9	19.0	9.0	13.8
Нафтенобензотииофены	18	224	7.1	8.2	5.4	16.5	14.8
Динафтенонафтотииофены	20	236	7.5	3.3	5.8	5.2	5.2
Нафтобензотииофены	22	234	3.1	0.7	2.5	2.2	2.1

Примечание. 1. M_r – молекулярная масса, z – степень водородной ненасыщенности в $C_nH_{2n-z}S$. 2. Массовая доля общей серы $S_{\text{общ}}$ в нефтях месторождений составляет, %: Тунгольское – 0.22, Нижнетабаганское – 0.57, Чворовое – 0.68, Западно-Катлыгинское – 0.94, Карайское – 1.10.

и соответственно уменьшается доля бициклических соединений. В БФ, выделенной из малосернистой нефти, доля бензотиофенов выше, чем дибензо- и нафтобензотиофенов. В сернистых нефтях доля дибензо- и нафтобензотиофенов выше, чем доля бензотиофенов.

В структурах сульфидов и тиофенов наиболее вероятно наличие 1–4 коротких алкильных (метильных и этильных) заместителей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, впервые на примере малосернистых и сернистых нефтей Западной Сибири исследованы закономерности хроматографического выделения и разделения СС с использованием тетраглорида олова. Показано, что жидкостная адсорбционная хроматография с использованием SnCl_4 более эффективна для выделения СС сернистых нефтей. Достигается высокая степень очистки исследованных нефтей от СС: 72–95 % по $S_{\text{общ}}$ и 68–95 % по $S_{\text{с}}$. Общая степень выделения СС в полярные фракции из малосернистых нефтей составляет в среднем 64 и 58 отн. % по общей и сульфидной сере, из сернистых нефтей – 81 и 72 отн. % соответственно. Большая часть СС выделяется в БФ независимо

от сернистости нефти, отношения Pr/Ph и геологической приуроченности залежи. В составе СС хроматографических фракций преобладают тиофеновые соединения. Показано, что СС изученных нефтей представлены тиофенами и сульфидами. В нефтях с массовой долей общей серы 0.22–0.68 % среди сульфидов преобладают алкилзамещенные тиациклоалканы, среди тиофеновых соединений – алкилзамещенные дибензотиофены. В нефтях с массовой долей общей серы 0.94–1.14 % доминируют алкилбензотиациклоалканы и алкилнафтенодибензотиофены.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Р. С. Мин, Л. Н. Бауэр, *Нефтепереработка и нефтехимия*, 3 (1997) 20.
- 2 Г. П. Климова, Основные микрометоды анализа органических соединений, Мир, Москва, 1977.
- 3 Г. Д. Гальперн, Г. П. Гирина, В. Г. Лукьяница, Методы анализа органических соединений нефти, их смесей и их производных, Изд-во АН СССР, Москва, 1968.
- 4 А. А. Полякова, Молекулярный масс-спектральный анализ органических соединений, Химия, Москва, 1983.
- 5 Л. Н. Бауэр, А. Н. Плюснин, И. Г. Шаботкин, *Нефтехимия*, 1 (1988) 105.
- 6 О. А. Бейко, А. К. Головкин, Л. В. Горбунова и др., Химический состав нефтей Западной Сибири, Наука, Новосибирск, 1988.