

УДК 621.3.048, 665.61

СТРУКТУРНО-ГРУППОВОЙ СОСТАВ СЕРООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ БАВЛИНСКОЙ НЕФТИ

Л.Р. Гайнуллина*, В.П. Тутубалина

(Казанский государственный энергетический университет; *e-mail:
gainullina7819@mail.ru)

Изучен структурно-групповой состав и свойства сероорганических соединений масляной фракции бавлинской нефти. Показано, что основная масса сероорганических соединений представлена сульфидами (64,7%). С помощью методов масс-спектрологии установлено, что сульфиды масляной фракции в своем составе содержат в основном насыщенные соединения в отсутствие ароматических сульфидов. Сероорганические соединения масляной фракции, имеющие эмпирическую формулу $C_nH_{2n-4}S$, содержат 35,3% производных тиафена, которые в основном представлены алкилтиофенами (от 64 до 80%). На втором месте по содержанию (от 15 до 21%) находятся тианданы, имеющие формулу $C_nH_{2n-6}S$.

Ключевые слова: бавлинская нефть, сероорганические соединения, адсорбционное разделение.

Нефтепродукты, получаемые из сернистых и высокосернистых нефтей, содержат в своем составе значительное количество сероорганических соединений, что нежелательно, поскольку требует их очистки и связанных с этим дополнительных экономических затрат [1–4].

Вместе с тем сероорганические соединения нефтяных фракций в настоящее время рассматриваются как новое сырье для нефтехимической промышленности. Наметилась тенденция развития ряда отраслей, которые базируются на нефтяных сероорганических соединениях [5–8]. При производстве трансформаторных масел в процессе очистки масляных фракций количество выделенных сероорганических соединений составляет десятки тысяч тонн в год только на одном нефтеперерабатывающем предприятии. В зависимости от структурно-группового состава сероорганических соединений можно использовать различные методы для их выделения. Исследование сероорганических соединений масляных фракций нефти представляет значительный научно-практический интерес, поскольку в этих фракциях сосредоточена их основная масса, которую при производстве трансформаторных масел необходимо удалять. А правильное выделение из фракции позволит применять их в качестве присадок к нефтяным маслам, а также в качестве высокоэффективных экстрагентов солей металлов, органических и неорганических кислот, фенолов, флотореагентов полиметаллических руд, пластификаторов полимерных материалов, препаратов

для лечения грибковых заболеваний, лечения животных и т.д. [9–13].

Цель настоящей работы состояла в изучении структурно-группового состава и свойств сероорганических соединений, присутствующих в масляной фракции ($T_{кип.} = 300–400$ °С).

Методика эксперимента

Масляную фракцию нефти бавлинского месторождения с $T_{кип.} = 300–400$ °С подвергали адсорбционному разделению на силикагеле марки АСК (крупность помола 0,25–0,50 мм). В качестве элюентов использовали петролейный эфир с пределами кипения 40–70 °С и бензол. Для разделения широкой масляной фракции осуществляли отбор фракции парафино-нафтеновых углеводородов и последующее разделение ароматических углеводородов на узкие фракции. Контроль за разделением адсорбата на узкие фракции проводили по показателю преломления фильтрата. Растворитель из фильтрата удаляли с помощью вакуумной перегонки при остаточном давлении 400–500 мм рт. ст.

Определение общей серы проводили по ГОСТ 19121-73, сульфидную серу определяли методом потенциометрического титрования.

Структурно-групповой состав сульфидов и сероорганических соединений узких фракций бавлинской масляной фракции устанавливали комплексным исследованием с помощью физико-химических методов (ИК-, УФ- и масс-спектрология). ИК-спектры записаны на спек-

трофотометре «ИК-20». Масс-спектры получены на приборе «МХ-13-03» при низкой (12–15 эВ) и высокой (50–70 эВ) энергии ионизирующих электронов при температуре ионного источника 200–250 °С. УФ-спектры исследуемых сульфидов записаны на спектрофотометре «Specord UV-VIS».

Результаты и их обсуждение

Физико-химические характеристики узких ароматических фракций, адсорбированных из широкой фракции, представлены в табл. 1. Анализ экспериментальных данных, приведенных в табл. 1, показал, что в составе масляной фракции бавлинской нефти находится значительное количество парафино-нафтеновых углеводородов (51,24%). Из табл. 1 следует, что парафино-нафтеновые углеводороды характеризуются низкими значениями плотности, показателя преломления и полным отсутствием сероорганических соединений. Парафино-нафтеновая фракция углеводородов имеет наибольшую молекулярную массу. Парафино-нафтеновая фракция из силикагеля марки АСК вытекала самопроизвольно в отсутствие элюентов.

В результате проведения элементного анализа парафино-нафтеновой фракции установлено, что ее элементный состав соответствует эмпирической формуле C_nH_{2n} ($n = 20$). В составе масляной фракции ($T = 200\text{--}300$ °С) бавлинской нефти находится 48,76% ароматических углеводородов, разделенных на узкие фракции с помощью силикагеля марки АСК. Наличие ароматических углеводородов в исследуемой масляной фракции сопровождается изменением характерных констант (табл. 1).

В соответствии с данными табл. 1 наблюдается заметное увеличение плотности, которая постоянно возрастает, достигая численного значения более 1,02. Параллельно с ростом численных значений плотности узких фракций происходит постепенное нарастание значения их показателя преломления от первой фракции до последней на 8,6% (табл. 1).

Следует отметить, что молекулярная масса узких ароматических фракций значительно ниже по сравнению с молекулярной массой парафино-нафтеновой фракции (табл. 1). Из табл. 1 видно, что с углублением отбора ароматических узких фракций происходит плавное уменьшение их молекулярной массы.

В соответствии с элементным составом ароматических фракций, приведенным в табл. 1, наблюдается постепенное повышение соотношения углерода и водорода, что свидетельствует о на-

растании ненасыщенности соединений, входящих в состав узких ароматических фракций, т.е. повышении цикличности их молекулы [14–16].

В результате отбора 64,0% от исходной масляной фракции бавлинской нефти удаляется 6,6% общей серы (процентное содержание общей серы рассчитывали с учетом того, что за 100% принимается 1,53% общей серы, содержащейся в масляной фракции). При дальнейшем отборе узких ароматических фракций наблюдается быстрое извлечение общей серы совместно с ароматическими узкими фракциями. С последней ароматической фракцией удаляется 8,73% общей серы (табл. 1), т.е. в пересчете на сероорганические соединения удаляется 69,6%.

Методом полярографической спектроскопии было проведено определение элементной серы, сероводорода и меркаптанов в узких ароматических фракциях, адсорбируемых силикагелем марки АСК. Полярографическим методом анализа установлено, что вышеуказанные сероорганические соединения в масляной фракции бавлинской нефти отсутствуют.

Экспериментальные данные (табл. 1) показывают, что при адсорбировании 80% масляной фракции на силикагеле в выделенной масляной фракции полностью отсутствует сульфидная сера. При осуществлении дальнейшего процесса адсорбции узких фракций концентрация сульфидной серы в них резко увеличивается (фракции 19, 20), составляя соответственно 11,72 и 14,68% от содержания сульфидной серы в исходной масляной фракции, т.е. 26,7% (в сумме 26,4%) сульфидной серы в исходной масляной фракции бавлинской нефти.

При использовании адсорбционного метода разделения сероорганических соединений сульфидная сера вымывается в конечных фракциях (13–20) после удаления 53,6% всех сероорганических соединений из масляной фракции бавлинской нефти (фракции 2–12). Структурно-групповой состав сульфидов 1 фракций 13–17 и сульфидов 2 фракций 18–20 масляной фракции бавлинской нефти приведен в табл. 2.

ИК-спектры сульфидов 1 и 2 характеризуются интенсивными полосами поглощения в областях 2960, 2930, 2875, 1440–1460, 1370–1380, 1220–1265, 1171, 730–772 см^{-1} . Наличие алифатических и циклических сульфидов в узких фракциях бавлинской нефти подтверждается менее интенсивными полосами поглощения в области 600–705 см^{-1} . Полосы поглощения в областях 775 и 745 см^{-1} указывают на присутствие сульфидов с пропильными и бутильными группами

Т а б л и ц а 2

Структурно-групповой состав сульфидов

Сульфиды	Тиациклоалканы, %				Тиаинданы, %	Тиаалканы, %	Алкилциклоалкилсуль- фиды, %
	моно-	би-	три-	тетра-			
1	68	22	4	–	3	2	1
2	71	25	2	–	–	1	1

Т а б л и ц а 3

Структурно-групповой состав тиофенов (%)

Фракция	$C_nH_{2n-4}S$	$C_nH_{2n-6}S$	$C_nH_{2n-8}S$	$C_nH_{2n-10}S$	$C_nH_{2n-12}S$	$C_nH_{2n-14}S$
1	80	15	4	1	–	–
2	72	19	7	2	–	–
3	64	21	9	3	2	1

соответственно. Среди выделенных сульфидов преобладают соединения с алкильными заместителями.

В ИК- и УФ-спектрах поглощения полос, характерных для ароматических сульфидов, обнаружено не было. В спектрах ПМР не были также обнаружены сигналы, характерные для протонов ароматических углеводородов.

Проведенные исследования структурно-группового состава сульфидов узких фракций бавлинской нефти показали, что изученные сульфиды представлены насыщенными соединениями, в которых отсутствуют ароматические сульфиды.

В соответствии с данными табл. 2 в исследованных концентратах масляной фракции (13–20) сульфиды представлены в основном тиамоно- и тиабициклоалканами, содержание которых составляет соответственно 71–68 и 25–22%.

Сероорганические соединения, присутствующие в узких фракциях 2–12, были изучены с помощью методов УФ-, ИК- и масс-спектрологии.

В ИК-спектрах поглощения сероорганических соединений обнаружены интенсивные полосы поглощения в областях 2950–2955, 2918–2923 и 2869–2871 cm^{-1} , которые указывают на наличие C–H-связей в алкильных группах ($-CH_2-$, $-CH_3-$). Интенсивные полосы поглощения, наблюдаемые в областях 1582–1588, 1479–1481 и 1278–1282 cm^{-1} , указывают на валентные колебания тиофенового цикла. Полосы поглощения в областях 819–824 и 847–851 cm^{-1} информируют о наличии алкилзамещенных тиофенов.

В результате масс-спектрологического анализа узких фракций 9–12 (тиофены 1), 5–8 (тиофены 2) и 2–4 (тиофены 3) установлено, что в этих фракциях находятся тиофеновые соедине-

ния, соответствующие эмпирическим формулам (табл. 3): $C_nH_{2n-4}S$, $C_nH_{2n-6}S$, $C_nH_{2n-8}S$, $C_nH_{2n-10}S$, $C_nH_{2n-12}S$, $C_nH_{2n-14}S$.

Из табл. 3 видно, что соединения, имеющие эмпирическую формулу $C_nH_{2n-4}S$, представляют собой алкилтиофены и составляют основную массу сероорганических соединений 1, 2 и 3 (соответственно 80, 72 и 64%). На втором месте находится соединение, которое имеет формулу $C_nH_{2n-6}S$. Это тиаинданы, содержащиеся во фракциях 1, 2 и 3 (15, 19 и 21% соответственно).

Соединения, имеющие общую эмпирическую формулу $C_nH_{2n-8}S$, относятся к циклоалкилтиофенам, содержание которых во фракциях 1, 2 и 3 снижается и составляет соответственно 4, 7 и 9% (табл. 3).

Сероорганические соединения, имеющие общую формулу $C_nH_{2n-10}S$, $C_nH_{2n-12}S$, $C_nH_{2n-14}S$, представлены алкил-, цикло- и бицикланобензотиофенами. В исследованных фракциях 1–3 они находятся в небольшом количестве. Например, соединение $C_nH_{2n-10}S$ содержится во фракциях 1, 2 и 3 в количестве 1, 2 и 3% соответственно. Соединения $C_nH_{2n-12}S$ и $C_nH_{2n-14}S$ имеются только в третьей фракции в количестве соответственно 2 и 1% (табл. 3).

Выводы

Установлен структурно-групповой состав сероорганических соединений масляной фракции бавлинской нефти с помощью ИК-, УФ- и масс-спектрологии. Найдено, что основная масса сероорганических соединений масляной фракции представлена сульфидами (64,7%). На основании данных молекулярной спектроскопии показано, что основная масса сульфидов масляной фракции

представлена насыщенными соединениями при отсутствии ароматических сульфидов. Установлено, что 35,3% сероорганических соединений масляной фракции содержат производные тиофена. Содержащиеся в масляной фракции тиофеновые

производные представляют собой алкилтиофены, концентрация которых в масляной фракции составляет от 64 до 80%.

Конфликта интересов нет.

Дополнительных материалов нет.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шмунк А.А., Паршакова Т.Ю. // Сб. докл. XXII Всерос. науч.-практ. конф. «Инновации. Интеллект. Культура». 2015. С. 300.
2. Ibrahim N.K., Jabbar S.M. // J. Engineering. 2015. Vol. 21. N 7. P. 102.
3. Никитина Ю.Н., Залимова М.М. // Сб. докл. Междунар. науч.-техн. конф. «Наука. Технология. Производство. 2017. Экология и ресурсосбережение в нефтехимии и нефтепереработке». Салават, 2017. С. 62.
4. Никитина Ю.Н. // Сб. докл. Междунар. (заочная) науч.-практ. конф. «Проблемы и перспективы развития современной науки». Кишинев, 2017. С. 14.
5. Рубцова С.А., Родыгин К.С., Кучин А.В. // Изв. Коми научного центра УРО РАН. 2010. № 3(3). С. 18.
6. Торгов В.Г., Костин Г.А., Машуков В.И., Корда Т.М., Драпайло А.Б., Касьян О.В., Кальченко В.И. // Журн. неорганической химии. 2008. Т. 53. № 11. С. 1932.
7. Шарипов А.Х., Нигматуллин В.Р., Нигматуллин И.Р., Меджибовский А.С. Технология органических соединений серы. М., 2001.
8. Шарипов А.Х., Нигматуллин В.Р. // Химия и технология топлив и масел. 2006. № 1. С. 38.
9. Stratiev D.S., Sotirov S., Shishkova I., Nedelchev A., Sharafutdinov I., Vely A. // Petroleum Science and Technology. P. 1113 (Published online: 24 Aug 2016. Doi. org/10.1080/10916466.2016.1188114).
10. Butawan M., Benjamin R.L., Bloomer R.J. // Nutrients. 2017. Vol. 9. N 3. P. 290 (Published online 2017 Mar 16. doi: 10.3390/nu9030290).
11. Гайнуллина Л.Р., Тутубалина В.П., Харламиди Х.Э. // Вестн. технологического университета. 2017. Т. 20. № 10. С. 67.
12. Gainullina L.R., Tutubalina V.P., Sabitov L.S. // Materials Science and Engineering. 412. 2018 (012016. Doi:10.1088/1757-899X/412/1/012016).
13. Харламиди Х.Э. // Соросовский образовательный журнал. 2000. Т. 6. № 7. С. 42.
14. Skolniak M., Bukrejewski P., Frydrych J. // Processes. Reviewed: October 30th 2014 Published: February 4th 2015 (DOI: 10.5772/59805).
15. Новикова А.А., Соловьев М.Е. // Изв. высших учебных заведений. Сер. Химия и химическая технология. 2017. Т. 60. № 7. С. 14.

Поступила в редакцию 10.11.2019

Получена после доработки 12.12.2019

Принята к публикации 14.02.2020

RESEARCH OF STRUCTURAL AND GROUP STRUCTURE OF ORGANOSULFUR COMPOUNDS OF THE BAVLY OIL BY AN ADSORPTIVE METHOD

L.R. Gainullina*, V.P. Tutubalina

(Kazan State Power Engineering University; *e-mail: gainullina7819@mail.ru)

The structural and group structure and properties of organosulfur connections of oil fraction of the Bavlin petroleum. With application of a method of polarographic spectroscopy definition of element sulfur, hydrogen sulfide and mercaptans in the narrow aromatic fractions adsorbed by ASL grade silica gel was carried out and established that the above-stated organosulfur connections in oil fraction of the Bavlin oil are absent. It is shown that the bulk of organosulfur connections is presented by sulfides in number of 64.7%. With use of methods of mass spectroscopy it was established that sulfides of oil fraction in the structure contain generally saturated connections in lack of aromatic sulfides. Organosulfur connections of an empirical formula $C_nH_{2n-4}S$ of oil fraction contain 35.3% of derivatives of the thiophenes which are generally presented from 64 to 80% by alkylthiophenes. On the second place according to contents, from 15 to 21%, there are connections of a formula $C_nH_{2n-6}S$ which represents tiaindana.

Key words: Bavlin oil, organo-sulfur compounds, adsorption separation.

Сведения об авторах: Гайнуллина Лейсан Раисовна – доцент Казанского государственного энергетического университета, канд. техн. наук (gainullina7819@mail.ru); Тутубалина Валерия Павловна – глав. науч. сотр. Казанского государственного энергетического университета, докт. техн. наук, профессор (tvp1939@bk.ru).