

## НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ ОСНОВАНИЯ ВЫСОКОПАРАФИНИСТОЙ НЕФТИ

Н.Н. Герасимова, Т.А. Сагаченко, А.М. Аюрова\*

Институт химии нефти СО РАН, г. Томск

\*Томский государственный университет

E-mail: dm@ipc.tsc.ru

*Изучены распределение и структурно-групповой состав низкомолекулярных азоторганических соединений основного характера в высокопарафинистой малосмолистой нефти из палеозойских отложений Западной Сибири. Показано, что содержание этих соединений в исследуемой нефти ниже, чем в одновозрастных мало- и среднепарафинистых малосмолистых нефтях региона. Структурно-групповой состав сильных оснований высокопарафинистой нефти характеризуется набором соединений, типичным для западно-сибирских нефтей.*

### Ключевые слова:

*Высокопарафинистая нефть, низкомолекулярные азотсодержащие основания, содержание, состав.*

### Key words:

*High-paraffin petroleum, low-molecular nitrogen-containing basis, distribution, composition.*

Западно-Сибирская нефтегазоносная провинция отличается типовым разнообразием нефтей [1]. Значительную долю в их составе составляют нефти, характеризующиеся высоким содержанием твердых парафинов [2], наличие которых существенно осложняет технологические процессы добычи, транспорта и переработки углеводородного сырья. В связи с этим актуальными становятся исследования состава и свойств высокопарафинистых нефтей. Опубликованные в научной литературе данные касаются, главным образом, изучения их физико-химических свойств и распределения высокомолекулярных алканов [3, 4]. Исследованиями практически не затронуты гетероатомные, в частности, азотсодержащие соединения высокопарафинистых нефтей. В то же время известно, что низкомолекулярные азотистые основания (АО) являются природными поверхностно-активными веществами и участвуют в различных взаимодействиях нефтяной системы [5, 6]. Кроме того, они проявляют высокую химическую и термическую стабильность, вследствие чего отрицательно влияют на процессы каталитической переработки нефтяных дистиллятов и эксплуатационные характеристики товарных нефтепродуктов [7].

Целью данной работы является изучение распределения и структурно-группового состава низкомолекулярных АО в высокопарафинистых нефтях на примере нефти Фестивального месторождения (Западная Сибирь).

### Экспериментальная часть

Исследованная нефть залегает в карбонатном коллекторе палеозойского возраста (пласт М) на глубине 3010...3092 м, относится к высокопарафинистым (содержание твердых парафинов 15,3 мас. %) и малосмолистым нефтям (содержание смолисто-асфальтеновых веществ 7,6 мас. %) [8].

Низкомолекулярные АО экстрагировали из нефти уксуснокислым раствором серной кислоты с массовым соотношением минеральной и органи-

ческой кислот и воды, равным 25:37,5:37,5 [9]. Выделенные соединения фракционировали на силикагеле, модифицированном щелочью при массовом соотношении образец: адсорбент 1:100 [10]. Исчерпывающую десорбцию осуществляли растворителями с элюирующей силой  $\varepsilon_{AB}^0$ , равной 0,20 и 0,60 [11].

Для определения содержания общего  $N_{общ.}$  и основного  $N_{осн.}$  азота, характеристики состава АО методами ИК спектроскопии и масс-спектрометрии использовали ранее применяемые аналитические приемы [12].

Хромато-масс-спектры АО получали на приборе «ТЕРМО-scientific». Газожидкостную хроматографию осуществляли в режиме программированного подъема температур от 80 до 300 °С со скоростью 4 град/мин и затем 30 мин при конечной температуре. Для разделения использовали кварцевую капиллярную колонку TR-5MS (длина 30 м, диаметр 0,25 мм), газ-носитель – гелий. Сканирование масс-спектров проводили каждую секунду в диапазоне масс до 500 а.е.м. Идентификацию соединений осуществляли по характеру фрагментации в масс-спектрах и сравнением с литературными данными [13].

Для определения влияния содержания твердых парафинов на распределение и состав АО результаты проведенного исследования сравнивали с аналогичными данными, полученными для одновозрастных малосмолистых нефтей Западной Сибири с меньшим содержанием твердых парафинов ( $\leq 6,0$  мас. %) [14, 15].

### Результаты и обсуждение

По данным элементного и функционального анализов содержание  $N_{общ.}$  и  $N_{осн.}$  в исследуемой нефти составляет, соответственно, 0,110 и 0,012 мас. %. По концентрации общего азота она практически не отличается от нефтей сравнения, но характеризуется меньшим содержанием азотистых оснований. Так, для нефтей сравнения значения  $N_{общ.}$  и  $N_{осн.}$

(средние по 15 образцам) составляют, соответственно, 0,12 и 0,024 мас. % [14].

Различаются нефти и по выходу АО, выделяемых методом кислотной экстракции, и по доле связанного с ними основного азота исходного образца. В случае фестивальной нефти значения этих характеристик равны 0,005 и 1,7, а в случае нефтей сравнения они существенно выше и составляют в среднем (по 7 образцам) 0,055 мас. % и 9,8 отн. %, соответственно. Совокупность данных элементного и функционального анализов и результатов определения молекулярной массы  $M$  [16] свидетельствует о том, что аналогично концентратам, получаемым из нефтей сравнения [14], соединения, экстрагируемые из фестивальной нефти, представлены только сильными основаниями, содержащими в каждой молекуле атом азота (табл. 1). При этом в их составе присутствуют также азотсерусодержащие структуры, на долю которых приходится около 30 % АО.

**Таблица 1.** Характеристика концентрата низкомолекулярных оснований

Выход, мас. %	$M$	Содержание, мас. %		
		$N_{\text{общ}}$	$N_{\text{осн}}$	$S_{\text{общ}}$
0,005	370	3,78	3,77	2,6

Согласно данным ИК спектроскопии, сильные основания фестивальной нефти, подобно сильным основаниям нефтей сравнения, представлены производными пиридина (дуплет полос поглощения в области 1600...1500  $\text{см}^{-1}$ ). Наличие в ИК спектре концентрата АО полос поглощения в области 3211...3203  $\text{см}^{-1}$  и при 1722  $\text{см}^{-1}$ , характерных для карбоксильной группы, свидетельствует о том, что в составе сильных оснований, наряду с азот- и азотсерусодержащими структурами, присутствуют азотсодержащие кислоты [17].

При хроматографическом разделении концентрата АО на модифицированном силикагеле получены две фракции. Большая часть оснований элюируется во фракцию Ф-1 ( $\epsilon_{\text{AB}}^0=0,20$ , выход 61,6 отн. %) и по данным ИК спектроскопии не содержит в своем составе азотсодержащих кислот. Карбоксилсодержащие АО элюируются в более полярную фракцию Ф-2 ( $\epsilon_{\text{AB}}^0=0,60$ , выход 38,4 отн. %).

Состав АО наиболее представительной по выходу фракции Ф-1 изучали с использованием методов масс- и хромато-масс-спектрометрии. В соответствии с результатами масс-спектрометрического анализа среди оснований фестивальной нефти присутствуют соединения с эмпирическими формулами  $C_nH_{2n-z}N$  и  $C_nH_{2n-z}NS$ , где  $z$  – степень водородной ненасыщенности (табл. 2). Они представлены алкил- и нафтенпроизводными пиридина, хинолина, бензо-, дибензо- и трибензохинолинов, азапирена, бензоазапирена и их более высших бензологов (Б.в.б.), а также бензотиазола, тиофенохинолина, бензо- и дибензотиофенохинолинов. Доминируют  $C_nH_{2n-z}N$  соединения (67,5 отн. %), среди

которых повышено относительное содержание хинолинов ( $z=11-19$ ) и бензохинолинов ( $z=17-23$ ). Среди оснований гибридной структуры ( $C_nH_{2n-z}NS$ , 32,5 отн. %) преобладают бензотиазолы ( $z=9-15$ ) и тиофенохинолины ( $z=15-19$ ). Аналогичным набором азот- и азотсерусодержащих соединений характеризуются и нефти сравнения [14, 15].

**Таблица 2.** Групповой состав низкомолекулярных азотсодержащих оснований высокопарафинистой нефти

Соединения	$z$	Содержание, отн. %*
$C_nH_{2n-z}N$		67,5
Пиридины	9-13	8,1
Хинолины	11-19	13,2
Бензохинолины	17-23	9,6
Дибензохинолины	23-29	7,2
Трибензохинолины	29-35	6,9
Азапирены	21-25	7,2
Бензоазапирены	27-31	5,4
Б.в.б.	33-41	9,9
$C_nH_{2n-z}NS$		32,5
Бензотиазолы	9-15	9,6
Тиофенохинолины	15-19	9,1
Бензотиофенохинолины	21-27	8,1
Дибензотиофенохинолины	27-33	5,7

\*Здесь и далее относительно суммы соответствующих идентифицированных соединений.

**Таблица 3.** Состав алкилхинолинов и алкилбензохинолинов в высокопарафинистой нефти и нефтях сравнения

Соединение	Эмпирическая формула	$M$	Содержание, отн. %	
			Высокопарафинистая нефть	Нефти сравнения
Алкилхинолины			57,8	48,2
$C_2$	$C_{11}H_{11}N$	157	0,6	Следы
$C_3$	$C_{12}H_{13}N$	171	9,9	0,3
$C_4$	$C_{13}H_{15}N$	185	30,0	3,1
$C_5$	$C_{14}H_{17}N$	199	14,4	4,0
$C_6$	$C_{15}H_{19}N$	213	2,4	12,9
$C_7$	$C_{16}H_{21}N$	227	0,4	18,4
$C_8$	$C_{17}H_{23}N$	241	0,1	9,5
Алкилбензохинолины			42,2	51,8
$C_1$	$C_{14}H_{17}N$	193	6,4	0,3
$C_2$	$C_{15}H_{19}N$	207	15,1	22,7
$C_3$	$C_{16}H_{21}N$	221	12,8	20,0
$C_4$	$C_{17}H_{23}N$	235	7,2	8,3
$C_5$	$C_{18}H_{25}N$	249	0,6	0,3
$C_6$	$C_{19}H_{27}N$	263	0,1	0,2

С использованием метода хромато-масс-спектрометрии в составе преобладающих азааренов определены алкилпроизводные хинолинов ( $C_3-C_8$ ) и бензохинолинов ( $C_1-C_6$ ) (табл. 3). Большую часть алкилхинолинов составляют гомологи  $C_4-C_5$ , среди которых присутствуют 8-этилдиметилхинолин, 8-этилтриметил-, 2-этилтриметил- и 2,4-диметил-8-изопропилхинолины. Максимальным содержа-

нием среди алкилбензохинолинов характеризуются гомологи  $C_2-C_3$ , представленные только метилзамещенными соединениями. В их составе идентифицированы 2,3-диметил-, 2,4-диметил- и 2,4,6-триметилбензо(н)хинолины. Присутствие среди алкилпроизводных хинолинов и бензохинолинов структур, содержащих заместители в  $\alpha$ -положении к атому азота, обеспечивает высокую стабильность таких изомеров.

Сравнительный анализ полученных результатов и ранее опубликованных данных [14, 15] показывает, что по набору гомологов в составе алкилхинолинов и алкилбензохинолинов высокопарафинистая нефть практически не отличается от одновозрастных малосмолистых нефтей Западной Сибири с содержанием парафинов  $\leq 6$  мас. %. Состав алкилхинолинов и алкилбензохинолинов нефтей сравнения (средний по 5 образцам) приведен в табл. 3.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Конторович А.Э. Очерки теории нефтидогенеза: Избранные статьи / под ред. С.Г. Неручева. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, филиал «Гео», 2004. – 545 с.
2. Ильин А.Н., Полищук Ю.М., Ященко И.Г. Анализ закономерностей пространственного размещения высокопарафинистых нефтей // Добыча, подготовка, транспорт нефти и газа: Матер. 4 Всеросс. научно-практ. конф. 8–12 октября 2007 г., г. Томск. – Томск: Изд-во ИОА СО РАН, 2007. – С. 119–122.
3. Халикова Д.А., Юсупова Т.Н. Оценка влияния высокомолекулярных n-алканов на физико-химические свойства парафинистых нефтей // Нефтегазовое дело. – 2009. – Т. 7. – № 1. – С. 133–136.
4. Ганеева Ю.М., Фосс Т.Р., Юсупова Т.Н., Романов А.Г. Распределение высокомолекулярных n-алканов в парафинистых нефтях и асфальтосмолопарафиновых отложениях // Нефтехимия. – 2010. – Т. 50 – № 1. – С. 19–24.
5. Герасимова Н.Н., Коваленко Е.Ю., Сагаченко Т.А. Катионоактивные ПАВ остаточных нефтей // Нефтяное хозяйство. – 1998, – № 5. – С. 59–61.
6. Прозорова И.Г., Лоскутова Ю.В., Коваленко Е.Ю., Мин Р.С., Небогина Н.А. Влияние нефтяных гетероатомных соединений на структурно-реологические свойства нефти // Нефть и газ. – 2009. – № 3. – С. 96–102.
7. Багрий Е.И., Нехаев А.И. Нефтехимия и защита окружающей среды // Нефтехимия. – 1999. – Т. 39. – № 2. – С. 83–97.
8. Современные методы анализа нефтей / под ред. А.И. Богомолова, М.Б. Темянко, Л.И. Хотынцевой. – Л.: Недра, 1984. – 432 с.
9. Герасимова Н.Н., Сагаченко Т.А., Бейко О.А., Огородников В.Д. Выделение и фракционирование азотистых оснований из нефти // Нефтехимия. – 1987. – Т. 27. – № 1. – С. 32–38.
10. Коваленко Е.Ю., Герасимова Н.Н., Сагаченко Т.А., Голушко-ва Е.Б. Азотсодержащие основания тяжелой нефти месторож-

#### Выводы

1. Показано, что палеозойская малосмолистая нефть Фестивального месторождения (Западная Сибирь) с содержанием парафинов 15,3 мас. % близка к одновозрастным малосмолистым нефтям Западной Сибири с содержанием парафинов  $\leq 6,0$  мас. % по общей концентрации азотистых соединений, но характеризуется более низкой концентрацией азотистых оснований, в частности, низкомолекулярных сильноосновных соединений.
2. Установлено, что структурно-групповой состав низкомолекулярных сильных оснований высокопарафинистой нефти характеризуется набором соединений, типичным для одновозрастных малосмолистых нефтей Западной Сибири с содержанием парафинов  $\leq 6,0$  мас. %.

дения Ван-Еганское // Химия и технология топлив и масел. – 2001. – № 4. – С. 33–35.

11. Лукьянов В.И., Бейко О.А. Анализ нефтяных азотистых соединений по типам методом жидкостной адсорбционной хроматографии с линейным элюированием // Проблемы химии нефти: Сб. науч. тр. / под ред. Г.Ф. Большакова. – Новосибирск: Наука, 1992. – С. 56–64.
12. Герасимова Н.Н., Коваленко Е.Ю., Яновская С.С., Сергун В.П., Сагаченко Т.А., Мин Р.С. Сернистые и азотистые соединения тяжелых высокосмолистых нефтей Усинского месторождения // Известия Томского политехнического университета. – 2009. – Т. 314. – № 3. – С. 127–131.
13. Ignatiadis I., Schmitter J.M., Arpino P.J. Separation et identification par chromatographie en phase gazeuse et chromatographie en phase gazeuse-spectrometrie de masse de composés azotes d'une huile lourde desasphaltee // Journal of Chromatography. – 1985. – V. 324. – № 1. – P. 87–111.
14. Герасимова Н.Н., Сагаченко Т.А. Распределение и состав азотсодержащих соединений в нефтях из отложений доюрского комплекса юго-востока Западной Сибири // Геология нефти и газа. – 2002. – № 4. – С. 43–46.
15. Gerasimova N.N., Kovalenko E.Yu., Sergun V.P., Sagachenko T.A., Min R.S. Nitrogen and Sulfur Compounds in Oils Occurring in Lower Jurassic and Paleozoic Deposits of West Siberia // Progress in Oilfield Chemistry. V. 7. Smart Fields, Smart Wells and Smart Technologies / Ed. by I. Lakatos. – Budapest, 2007. – P. 279–290.
16. Полякова А.А. Молекулярный масс-спектральный анализ органических соединений. – М.: Химия, 1983. – 248 с.
17. Jewell D.M. The role of nonhydrocarbons in the analysis virgin and biodegraded petroleum // Petroleum in the marine environment. Adv. in Chem. – N.Y., 1980. – Ser. 185. – P. 219–232.

Поступила 05.12.2011 г.