

8. Антипенко В.Р., Певнева Г.С., Земцева Л.И. Состав продуктов взаимодействия компонентов остаточных нефтяных фракций с хлорным железом // Нефтехимия. – 1994. – Т. 34. – № 1. – С. 82–94.
9. ГОСТ Р 51858-2002. Нефть. Общие технические условия. – М.: ИПК Изд-во стандартов, 2002.
10. Розенталь Д.А., Жданова С.Г., Кузнецов А.С. Каталитическое окисление нефтяного битума // Нефтепереработка и нефтехимия. – 1964. – Вып. 12. – С. 26–28.
11. Жданова С.Г., Розенталь Д.А. Влияние хлорного железа на свойства окисленных нефтяных битумов // Нефтепереработка и нефтехимия. – 1966. – Вып. 9. – С. 21–23.
12. Speight J.G. Reactions of Athabasca asphaltenes and heavy oil with metal chlorides // Fuel. – 1971. – V. 50. – № 2. – P. 175–186.
13. Сергиенко С.Р., Таимова Б.А., Талалаев Е.И. Высокомолекулярные неуглеводородные соединения нефти. Смолы и асфальтены. – М.: Наука, 1979. – 269 с.
14. Антипенко В.Р., Ершова О.А. Характеристика продуктов термического преобразования компонентов нефтяных дисперсных систем // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2002. – Вып. 7. – С. 18–24.
15. Гальцев В.Е., Гринберг О.Я., Ратов А.Н., Немировская Г.Б., Емельянова А.С. Образование в нефтях диамагнитных ассоциатов парамагнитных центров полиароматических структур с ванадилловыми комплексами // Нефтехимия. – 1995. – Т. 35. – № 1. – С. 35–40.
16. Антипенко В.Р., Ершова О.А., Лукьянов В.И., Герасимова Н.Н. Распределение гетероатомных компонентов в дисперсной системе нефтяных остатков // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2004. – Вып. 6. – С. 27–33.

Поступила 25.02.2009 г.

УДК 622.276.7

СЕРНИСТЫЕ И АЗОТИСТЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ТЯЖЕЛЫХ ВЫСОКОСМОЛИСТЫХ НЕФТЕЙ УСИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Н.Н. Герасимова, Е.Ю. Коваленко, С.С. Яновская, В.П. Сергун, Т.А. Сагаченко, Р.С. Мин

Институт химии нефти СО РАН, г. Томск
E-mail: azot@ipc.tsc.ru

Изучены распределение и состав серу- и азоторганических соединений в тяжелых высокосмолистых нефтях Усинского месторождения (Республика Коми). Показано, что исследованные нефти относятся к высокосернистым и характеризуются повышенным содержанием азота. Низкомолекулярные сернистые соединения представлены, главным образом, сульфидами и тиофенами, с преобладанием последних. Среди гетероциклических ароматических сернистых соединений преобладают C_2 - C_4 дибензотиофены. Особенностью усинских нефтей является высокое содержание низкомолекулярных азотсодержащих оснований, среди которых значительную долю составляют азоткислородсодержащие компоненты. В составе низкомолекулярных азотистых оснований повышено относительное содержание полициклоароматических структур.

Ключевые слова:

Азоторганические соединения, сероорганические соединения, нефть, содержание, состав, структура.

Введение

Залежи тяжелых нефтей широко распространены по территории России. Наиболее значительные их геологические запасы сосредоточены в Западно-Сибирской, Волго-Уральской, Тимано-Печорской нефтегазоносных провинциях. На долю последней приходится более 11 % разведанных запасов тяжелых нефтей [1]. При этом основная их часть приурочена к нескольким крупным залежам, среди которых можно выделить пермо-карбонную залежь Усинского месторождения. Существующие технологии добычи и переработки углеводородного сырья малоэффективны по отношению к тяжелым нефтяным системам. Совершенствование существующих и разработка новых технологических решений сдерживается недостатком информации о

природе компонентов тяжелых нефтей, в частности, серосодержащих (СС) и азотсодержащих соединений (АС), негативно влияющих на процессы добычи и переработки углеводородного сырья [2].

В работе обобщены данные о распределении и составе СС и АС в тяжелых нефтях пермо-карбонной залежи Усинского месторождения (Республика Коми).

Экспериментальная часть

Исследованные нефти отобраны из карбонатных коллекторов с глубин 1237,5...1422,8 м и характеризуются повышенными плотностью (932...1008 кг/м³), вязкостью (4274,9...8867,2 мм²/с при 20 °С*) и содержанием смолисто-асфальтеновых компонентов (САВ, 19,6...30,4 мас. %*).

* Данные получены ст. научн. сотр. ИХН СО РАН, к.х.н. Л.В. Горбуновой.

Элементный и функциональный анализ азотистых и сернистых соединений осуществляли согласно методикам, приведенным в [3–6].

Выделение низкомолекулярных АС и их последующее фракционирование на сильно- и слабоосновные компоненты осуществляли из деасфальтенизированных нефтяных образцов методом кислотной экстракции [7] и жидкостно-адсорбционной хроматографии [8].

Низкомолекулярные СС выделяли из деасфальтенизированных нефтей методом жидкостно-адсорбционной хроматографии на модифицированном силикагеле [9].

Колебательные спектры регистрировали на ИК-Фурье спектрометре «NICOLET 5700» в области 4000...400 см⁻¹. Образцы из их растворов в СС₄ наносили в виде пленки на пластинки из КВг.

Структурно-групповой состав низкомолекулярных АС определяли методом масс-спектрометрии. Условия анализа и методика расчета приведены в [10, 11].

Хромато-масс-спектрометрический анализ ароматических СС проводили на приборе «Hewlett Packard 6890/5973» с использованием кварцевой капиллярной колонки HP-1-MS с диметилполисилоксановой фазой. Сканирование масс-спектров осуществляли каждые 3 с в диапазоне масс до 600 а.е.м. Идентификацию СС осуществляли путем сравнения полученных масс-фрагментограмм с опубликованными данными и сопоставлением с масс-спектрами, имеющимися в библиотеке системы NIST 02.

Результаты и их обсуждение

Результаты элементного и функционального анализов усинских нефтей приведены в табл. 1. Как следует из представленных данных, исследованные нефти относятся к типу высокосернистых. Концентрация серы в них одинаково высока и составляет в среднем 2,04 мас. %. СС представлены, главным образом, тиофенами ($S_{\text{т}}$, в среднем 76,5 отн. %) и сульфидами ($S_{\text{с}}$, в среднем 23,5 отн. %). По содержанию азота усинские нефти менее однородны ($N_{\text{общ.}}=0,46...0,78$, в среднем 0,63 мас. %). В составе АС присутствуют сильные и слабые основания и нейтральные компоненты. Преобладают нейтральные соединения азота (в среднем $N_{\text{нейтр.}}=69,0$ отн. %). На долю основных ($N_{\text{осн.}}$) и слабоосновных ($N_{\text{сл.осн.}}$) соединений приходится в среднем 24,0 и 7,0 отн. % соответственно.

По общему содержанию гетероатомных компонентов исследованные нефти Усинского месторождения отличаются от тяжелых смолистых (САВ=10,6...19,6 мас. %) нефтей Западной Сибири, залежи которых интенсивно разрабатываются в настоящее время [12]. Количество сернистых и азотистых соединений в них много выше, чем в западно-сибирских нефтях (в среднем $S_{\text{общ.}}=0,66$, $N_{\text{общ.}}=0,14$ мас. %).

Таблица 1. Распределение гетероатомов в нефтях Усинского месторождения

№ скв.	Содержание, мас. %						
	$N_{\text{общ.}}$	$N_{\text{осн.}}$	$N_{\text{сл.осн.}}$	$N_{\text{нейтр.}}$	$S_{\text{общ.}}$	$S_{\text{с}}$	$S_{\text{т}}$
1122	0,46	0,111	0,036	0,31	2,10	0,51	1,59
2517	0,58	0,125	0,039	0,42	2,07	0,41	1,66
3006	0,78	0,140	0,035	0,60	2,10	0,41	1,69
6022	0,77	0,189	0,047	0,53	2,04	0,55	1,49
6293	0,52	0,157	0,046	0,32	1,94	0,52	1,42
8105	0,66	0,115	0,042	0,50	2,04	0,47	1,57
8412	0,64	0,188	0,072	0,38	1,97	0,49	1,48
8145	0,62	0,186	0,051	0,38	2,04	0,49	1,55

Среди СС и АС нефтей особого внимания заслуживают низкомолекулярные компоненты. Их присутствие в углеводородном сырье отрицательно сказывается на активности катализаторов в процессах гидроочистки дистиллятных фракций, а также на качестве товарных нефтепродуктов. [2]. В связи с этим в работе приведены результаты исследования состава низкомолекулярных азотистых и сернистых соединений типичной тяжелой нефти Усинского месторождения.

Низкомолекулярные азотистые соединения

Анализировали низкомолекулярные АС, выделенные методом кислотной экстракции [7] из усинской нефти, скв. № 8145. Количество таких соединений, составляет 0,69 мас. %. Это много выше, чем в высокосмолистых нефтях Западной Сибири. Содержание низкомолекулярных АС в западно-сибирских нефтях изменяется в пределах 0,18...0,51 и составляет в среднем 0,24 мас. % [12]. По данным элементного и функционального анализов в составе компонентов ($N_{\text{общ.}}=2,3$ мас. %), выделенных из исследуемой нефти, присутствуют только сильно- ($N_{\text{осн.}}=1,69$ мас. %) и слабоосновные ($N_{\text{сл.осн.}}=0,57$ мас. %) соединения. В результате разделения смеси [7, 8] были получены фракции, содержащие соответствующий тип оснований.

С помощью качественной ИК-спектроскопии установлено, что сильные основания усинской нефти представлены пиридиновыми соединениями (дуплет полос поглощения в области 1600...1500 см⁻¹). В колебательных спектрах фракций слабых оснований присутствуют полосы поглощения карбонильной группы амидов (1688 и 1650 см⁻¹). Кроме того, в ИК-спектрах фракций сильных и слабых оснований обнаружены полосы поглощения карбонильных групп сложных эфиров (1734 см⁻¹), а также гидроксильного (3211...3203 см⁻¹) и карбонильного (1722 см⁻¹) фрагментов карбоксильной группы, которые могут входить в структуру ароматических гетероциклических азотсодержащих соединений. Азотсодержащие кислоты и эфиры способны проявлять свойства сильных или слабых оснований в зависимости от положения функциональной группы относительно атома азота в пиридиновом кольце [13].

По данным масс-спектрометрического анализа среди низкомолекулярных сильных оснований усинской нефти присутствуют соединения, состав

которых выражается общими эмпирическими формулами $C_nH_{2n-z}N$, $C_nH_{2n-z}NS$ и $C_nH_{2n-z}NO_2$, где z -степень водородной ненасыщенности (табл. 2). Большую часть (45,7 отн. %) идентифицированных соединений составляют азаарены. Их можно отнести к изобарно-гомологическим сериям алкил- и нафтенпроизводных хинолина, бензо-, дибензо-, трибензохинолина, азапирена, бензоазапирена и более высших бензологов (Б.В.Б.). Доминируют среди азааренов бензо- ($z=17-23$) и дибензохинолиновые ($z=23-29$) соединения. На долю азотсерусодержащих структур приходится 23,5 отн. %. В их составе установлены алкил- и нафтенпроизводные тиофенохинолина, бензо-, дибензо- и трибензотиофенохинолина с преобладанием бензотиофенохинолинов ($z=21-27$). Сильные основания с общей эмпирической формулой $C_nH_{2n-z}NO_2$ представлены производными азотсодержащих карбоновых кислот (17,6 отн. %) и соответствующих им эфиров (13,2 отн. %). В составе кислот в сопоставимых количествах установлены производные хинолин-, бензохинолин- и дибензохинолинкарбоновых кислот. Эфиры, обнаруженные в составе азоткислородсодержащих оснований, имеют распределение, сходное с соответствующими кислотами.

Таблица 2. Структурно-групповой состав низкомолекулярных сильноосновных азотистых соединений нефти Усинского месторождения

Соединения	z	Содержание относительно суммы сильных оснований, отн. %
$C_nH_{2n-z}N$:	15-49	45,7
Хинолины	15-19	5,9
Бензохинолины	17-23	10,4
Дибензохинолины	23-29	9,9
Трибензохинолины	29-35	4,8
Азапирены	21-25	5,2
Бензоазапирены	27-31	2,9
Б.В.Б.	37-49	6,6
$C_nH_{2n-z}NS$:	15-35	23,5
Тиофенохинолины	15-19	6,8
Бензотиофенохинолины	21-27	7,9
Дибензотиофенохинолины	27-33	6,2
Трибензотиофенохинолины	33-35	2,6
$C_nH_{2n-z}NO_2$ (кислоты):	15-31	17,6
Хинолинкарбоновые	15-19	5,4
Бензохинолинкарбоновые	19-25	6,3
Дибензохинолинкарбоновые	25-31	5,9
$C_nH_{2n-z}NO_2$ (эфиры кислот):	15-29	13,2
Хинолинкарбоновых	15-19	4,4
Бензохинолинкарбоновых	19-25	4,9
Дибензохинолинкарбоновых	25-29	3,9

Среди слабых азоторганических оснований усинской нефти идентифицированы соединения с эмпирическими формулами $C_nH_{2n-z}NO$, $C_nH_{2n-z}NS$ и $C_nH_{2n-z}NO_2$ (табл. 3). Преобладает первый тип соединений (54,6 отн. %). К ним отнесены изобарно-гомологические серии производных ароматических циклических амидов и их гидрированных аналогов – лактамов (29,3 и 25,3 отн. % соответственно). В

составе амидов усинской нефти обнаружены алкил- и нафтенпроизводные бензо-, дибензо- и трибензохинолонов с максимумами, приходящимися на ди- ($z=23-27$) и трибензохинолоны ($z=29-31$). Протонодефицитность молекул лактамов усинской нефти изменяется в пределах от 21 до 33 (максимум распределения при $z=27$). Азотсерусодержащие компоненты, проявляющие слабоосновные свойства (21,2 отн. %), представлены производными бензо-, дибензо- и трибензотиохинолонов. Преобладает второй тип соединений ($z=23-27$). В структуре слабоосновных азотсодержащих ароматических кислот (14,0 отн. %) и соответствующих им эфиров (10,3 отн. %) присутствует бензо-, дибензо- и трибензохинолиновое ядро. Доминируют производные бензохинолинкарбоновых кислот ($z=19-23$) и соответствующих им эфиров ($z=19-23$).

Таблица 3. Структурно-групповой состав низкомолекулярных слабоосновных азотистых соединений нефти Усинского месторождения

Соединение	z	Содержание относительно суммы слабых оснований, отн. %
$C_nH_{2n-z}NO$:	21-33	54,6
Бензохинолоны	21	6,7
Дибензохинолоны	23-27	10,6
Трибензохинолоны	29-31	12,0
Лактамы	21-33	25,3
$C_nH_{2n-z}NS$:	21-29	21,2
Бензотиохинолоны	21	6,2
Дибензотиохинолоны	23-27	11,1
Трибензотиохинолоны	29	3,9
$C_nH_{2n-z}NO_2$ (кислоты):	19-31	14,0
Бензохинолинкарбоновые	19-23	7,0
Дибензохинолинкарбоновые	25-29	3,6
Трибензохинолинкарбоновые	31	3,4
$C_nH_{2n-z}NO_2$ (эфиры кислот):	19-31	10,3
Бензохинолинкарбоновых	19-23	6,3
Дибензохинолинкарбоновых	25-29	3,5
Трибензохинолинкарбоновых	31	0,5

Сопоставление результатов определения группового состава низкомолекулярных АС нефти Усинского месторождения и типичной высокосмолистой нефти Западной Сибири (Моисеевское месторождение, скв. № 6) [14] показало, что сильные и слабые основания этих нефтей, в целом, характеризуются сходным набором соединений. Отличительной особенностью усинской нефти является присутствие в составе сильных оснований значительного количества азотсодержащих кислот и соответствующих им эфиров. Установленный факт подтверждается результатами неводного потенциометрического титрования [15]. Содержание -COOH групп во фракции сильных оснований усинской нефти много выше (1,18 мас. %), чем в нефти Моисеевского месторождения (0,42 мас. %).

Кроме того, АС усинской нефти характеризуются повышенной общей циклическостью молекул сильных и слабых оснований (рис. 1, 2). Так, среди

азааренов этой нефти доминируют бензо- (22,7 отн. %) и дибензохинолины (21,8 отн. %). В западно-сибирской нефти преобладают с одинаковым относительным содержанием (26,9 отн. %) хинолины и бензохинолины. Также значительную долю азааренов усинской нефти составляют полициклические соединения, структурное ядро которых содержит более четырех ароматических колец (31,3 отн. %). В моисеевской нефти на такие структуры приходится 15,2 отн. %.

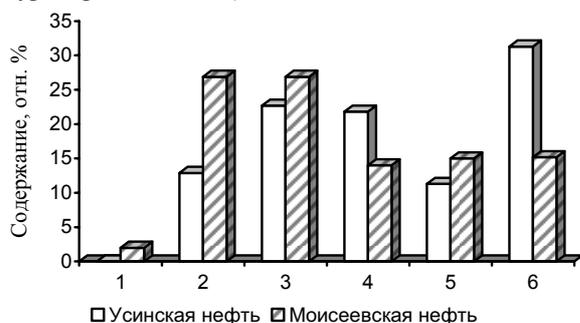


Рис. 1. Групповой состав азааренов нефтей: 1) пиридины ($z=9-13$), 2) хинолины ($z=11-19$), 3) бензохинолины ($z=17-23$), 4) дибензохинолины ($z=23-29$), 5) азапирены ($z=21-25$), 6) полициклоароматические гетероциклические структуры ($z=27-39$)

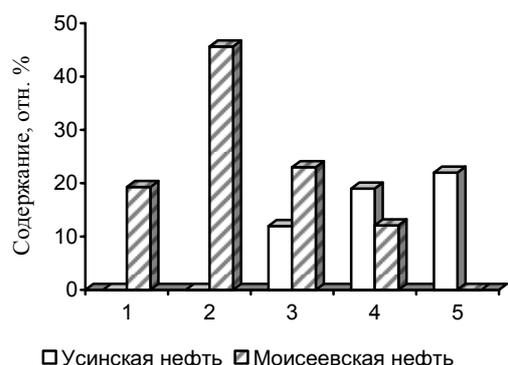


Рис. 2. Групповой состав ароматических амидов нефтей: 1) пиридоны ($z=7-9$); 2) хинолоны ($z=11-15$); 3) бензохинолоны ($z=17-21$); 4) дибензохинолоны ($z=23-27$); 5) трибензохинолоны ($z=29-31$)

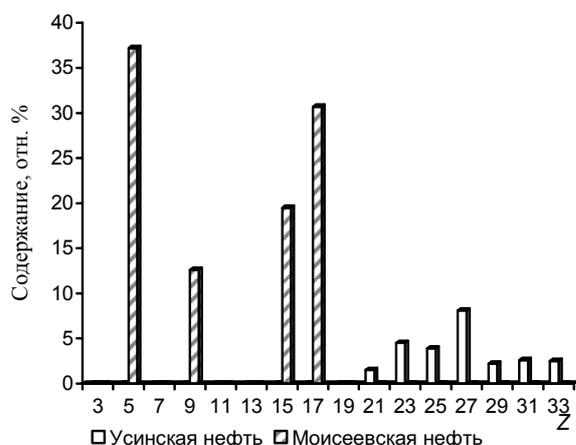


Рис. 3. Распределение лактамов нефтей по степени водородной ненасыщенности

Ароматические амиды западно-сибирской нефти характеризуются повышенным содержанием хинолонов (45,6 отн. %). Максимум в распределении этих соединений в усинской нефти приходится на дибензо- (19 отн. %) и трибензохинолоны (22 отн. %) (рис. 2). При этом в их составе не установлены пиридоны и хинолоны. Более высока и протондефицитность молекул лактамов. В усинской нефти она изменяется в пределах от 21 до 33, с максимальным содержанием структур с $z=27$ (рис. 3). В западно-сибирской нефти идентифицированы лактамы с $z=5-17$, максимально содержание $C_nH_{2n-5}NO$ и $C_nH_{2n-17}NO$.

Низкомолекулярные сернистые соединения

Сравнительные исследования низкомолекулярных СС проведены на нефти Усинского месторождения (скв. № 8412) и высокосмолистой западно-сибирской нефти Нижнепервомайского месторождения (скв. № 1, $S_{\text{общ.}}=2,16$ мас. %, $САВ=19,4$ мас. %). Относительное количество таких соединений в обеих нефтях практически одинаково и составляет 53,0 и 56,2 отн. % соответственно. Особенностью усинской нефти является повышенная доля в составе низкомолекулярных СС ароматических гетероциклических компонентов (47,3 против 38,3 отн. %) и пониженная доля соединений с развитым алифатическим замещением (5,7 против 17,9 отн. %).

По данным хромато-масс-спектрометрии низкомолекулярные ароматические СС обеих нефтей представлены, главным образом, бензотиофеновыми ($C_nH_{2n-10}S$) и дибензотиофеновыми ($C_nH_{2n-16}S$) структурами с преобладанием последних (рис. 4). Среди бензотиофенов (БТ) усинской нефти установлены C_2 БТ ($m/z=162$), C_3 БТ ($m/z=176$) и C_4 БТ ($m/z=190$). Доминируют C_3 - C_4 алкилпроизводные. БТ нижнепервомайской нефти представлены гомологами C_2 и C_3 , с максимальным содержанием C_3 БТ.

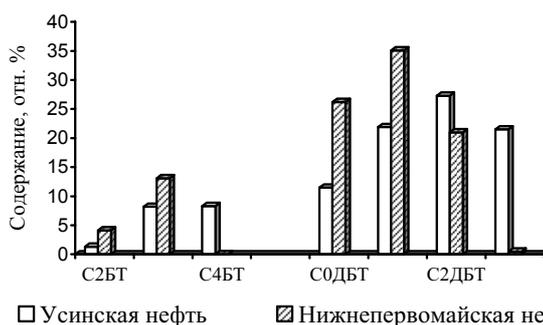


Рис. 4. Состав низкомолекулярных сернистых соединений нефтей

В составе дибензотиофенов (ДБТ) исследованных образцов идентифицированы первый член гомологического ряда C_0 ДБТ ($m/z=184$), а также C_1 ДБТ ($m/z=198$), C_2 ДБТ ($m/z=212$) и C_3 ДБТ ($m/z=226$). В усинской нефти максимально представлены C_2 -замещенные ДБТ, в нижнепервомайской – C_1 ДБТ. Таким образом, усинская нефть характеризуется пониженным, по сравнению с ни-

жнепервомайской, относительным содержанием наименее алкилированных ароматических СС и повышенной долей структур с более развитым алифатическим замещением.

Выводы

1. Нефти пермо-карбоновой залежи Усинского месторождения характеризуются высоким общим содержанием азотистых и сернистых соединений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гарушев А.Р., Маликова М.Ю., Сташок Ю.И. Высоковязкие нефти – сырье для нефтепереработки и металлургии // Нефтяное хозяйство. – 2007. – № 11. – С. 70–71.
2. Багрий Е.И., Нехаев А.И. Нефтехимия и защита окружающей среды // Нефтехимия. – 1999. – Т. 39. – № 2. – С. 83–97.
3. Климова В.А. Основные микрометоды анализа органических соединений. – М.: Химия, 1975. – С. 104–110.
4. Гальперн Г.Д., Гирина Г.П., Лукьяница В.Г. Иодатометрическое потенциометрическое определение сульфидной серы // В сб.: Методы анализа органических соединений нефти, их смесей и производных. Отв. ред. Г.Д. Гальперн. – М.: Изд-во АН СССР, 1960. – С. 58–74.
5. Чумаченко М.Н., Хандрик Т.А., Соснина Н.П., Воротникова В.А. Определение азота в нефтях и нефтепродуктах // Химия и технология топлив и масел. – 1983. – № 5. – С. 39–40.
6. Безингер Н.Н., Гальперн Г.Д. Функциональный анализ азотистых оснований и амидов и групповой анализ азотистых соединений нефти // В сб.: Методы анализа органических соединений нефти, их смесей и производных. Отв. ред. Г.Д. Гальперн. – М.: Изд-во АН СССР, 1960. – С. 141–169.
7. 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.
8. Коваленко Е.Ю., Герасимова Н.Н., Сагаченко Т.А., Голушкова Е.Б. Азотсодержащие основания тяжелой нефти месторождения Ван-Еганское // Химия и технология топлив и масел. – 2001. – № 4. – С. 33–35.
2. В составе азотистых соединений усинских нефтей повышено содержание низкомолекулярных компонентов, особенностью которых является значительная доля азоткислородсодержащих и полициклоароматических структур.
3. Низкомолекулярные сернистые соединения представлены, главным образом, сульфидами и тиофенами, с преобладанием последних.
4. Среди гетероциклических ароматических сернистых соединений доминируют С₂-С₄ дибензотиофены.
9. Кузьменко И.С., Мин Р.С. Закономерности хроматографического разделения серусодержащих соединений с использованием хлоридов металлов // Химия в интересах устойчивого развития. – 1999. – № 7. – С. 169–173.
10. Туров Ю.П., Сагаченко Т.А., Унгер Ф.Г. Возможности количественного масс-спектрометрического анализа многокомпонентных смесей при прямом вводе образца в камеру ионизации // Журнал аналитической химии. – 1988. – Т. 43. – № 8. – С. 1406–1409.
11. Полякова А.А. Молекулярный масс-спектральный анализ органических соединений. – М.: Химия, 1983. – 248 с.
12. Герасимова Н.Н., Коваленко Е.Ю., Сергун В.П., Сагаченко Т.А., Мин Р.С. Гетероатомные соединения смолистых и малосмолистых нефтей Западной Сибири // Химия и технология топлив и масел. – 2006. – № 4. – С. 38–41.
13. 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.
14. Герасимова Н.Н., Коваленко Е.Ю., Сергун В.П., Сагаченко Т.А., Мин Р.С. Распределение и состав гетероорганических соединений в нефтях из верхнеюрских отложений Западной Сибири // Нефтехимия. – 2005. – Т. 45. – № 4. – С. 219–228.
15. Современные методы анализа нефтей / Под ред. А.И. Богомолова, М.Б. Темянко, Л.И. Хотынцевой. – Л.: Недра, 1984. – 432 с.

Поступила 25.02.2009 г.