

УДК 665.61

## ОСОБЕННОСТИ СОСТАВА ГЕТЕРОАТОМНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЕЙ, ДОБЫВАЕМЫХ С ПРИМЕНЕНИЕМ ТЕПЛОВЫХ МЕТОДОВ ПОВЫШЕНИЯ НЕФТЕОТДАЧИ

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

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

Изучены распределение и состав азотистых и сернистых соединений в тяжелых нефтях Усинского месторождения, добытых на естественном режиме и с применением стационарной закачки водяного пара. Показано, что под действием пара в нефти увеличивается содержание низкомолекулярных азотистых соединений, в составе которых возрастает доля азотсодержащих кислот и эфиров, проявляющих сильно- и слабоосновные свойства. Количество низкомолекулярных сернистых соединений снижается за счет уменьшения в их составе относительного содержания конденсированных ароматических компонентов. Установлено, что паротепловой способ разработки залежи не влияет на качественный групповой состав низкомолекулярных гетероатомных компонентов. Их особенностью является повышенное содержание доли полициклических соединений с большими размерами ароматических и нафтеновых фрагментов молекул.

### Ключевые слова:

Азотистые соединения, сернистые соединения, нефть, содержание, состав, структура.

### Key words:

Nitrogen compounds, sulfur compounds, petroleum, distribution, composition, structure.

### Введение

Паротепловое воздействие (ПТВ) на пласт, в виде пароциклической обработки добывающих скважин или стационарной закачки перегретого пара через нагнетательные скважины, широко используется в настоящее время при разработке месторождений тяжелых нефтей [1]. В условиях высоких температур и давления водяной пар является не только теплоносителем, он может выступать также и в качестве реагента, способного участвовать в химических превращениях [2]. В связи с этим большое значение имеет информация о качественном составе нефтей, добываемых с применением паротепловых методов повышения нефтеотдачи.

Данная работа посвящена сравнительному изучению сернистых и азотистых соединений (СС и АС) тяжелых нефтей пермо-карбоновой залежи Усинского месторождения (Республика Коми), добываемых на естественном режиме (образец I) и с применением стационарной закачки пара (образец II). Исследованы низкомолекулярные компоненты серы и азота, высокая реакционная способность которых ярко проявляется при переработке нефти. Они вызывают отравление катализаторов, образование твердой фазы в горюче-смазочных материалах и вредных выбросов в атмосферу [3, 4].

### Экспериментальная часть

При выполнении эксперимента использованы ранее применяемые методы определения общего содержания и функционального состава гетероатомных соединений, выделения и фракционирования низкомолекулярных СС и АС из деасфальтированных образцов нефтей, масс-спектрометрического и хромато-масс-спектрометрического (ХМС) исследования их структурно-группового состава [5].

### Результаты и их обсуждение

Как следует из данных табл. 1, исследуемые нефти практически не различаются по содержанию общего азота ( $N_{\text{общ}}$ ), общей серы ( $S_{\text{общ}}$ ) и распределению серы сульфидного ( $S_{\text{сульф}}$ ) и тиофенового ( $S_{\text{тиоф}}$ ) характера. Существенное влияние паротепловая обработка пласта оказывает на функциональный состав АС. Воздействие пара приводит к снижению в нефтях содержания сильных оснований ( $N_{\text{осн}}$ ) и нейтральных компонентов ( $N_{\text{нейтр}}$ ) и увеличению содержания слабоосновных соединений ( $N_{\text{сл.осн}}$ ). Наблюдаемые изменения могут быть связаны с процессами окисления и деструкции нефтяных компонентов, протекающими в системе при стационарной высокотемпературной закачке водяного пара [2].

Таблица 1. Распределение гетероатомов в нефтях Усинского месторождения

Нефть	Содержание, мас. %						
	$S_{\text{общ}}$	$S_{\text{сульф}}$	$S_{\text{тиоф}}$	$N_{\text{общ}}$	$N_{\text{осн}}$	$N_{\text{сл.осн}}$	$N_{\text{нейтр}}$
Образец I	2,04	0,49	1,55	0,62	0,19	0,05	0,38
Образец II	2,13	0,48	1,65	0,60	0,16	0,12	0,32

\*Здесь и далее определено по разности  $S_{\text{общ}} - S_{\text{сульф}}$

### Низкомолекулярные азотистые соединения

Общее количество низкомолекулярных АС, выделяемых методом кислотной экстракции (К), в образце II выше (0,95 мас. %), чем в образце I (0,69 мас. %) (табл. 2). Хотя в обоих случаях экстрагируемые АС представлены сильно- и слабоосновными компонентами, нефти различаются по соотношению этих типов низкомолекулярных оснований. Так, в образце I на долю сильных оснований приходится 73,5, на долю слабых – 24,8 отн. %, а в образце II их относительное содержание практически одинаково (48,0 и 50,4 отн. %, соответственно).

**Таблица 2.** Распределение низкомолекулярных азотистых соединений нефтей Усинского месторождения по продуктам выделения и разделения

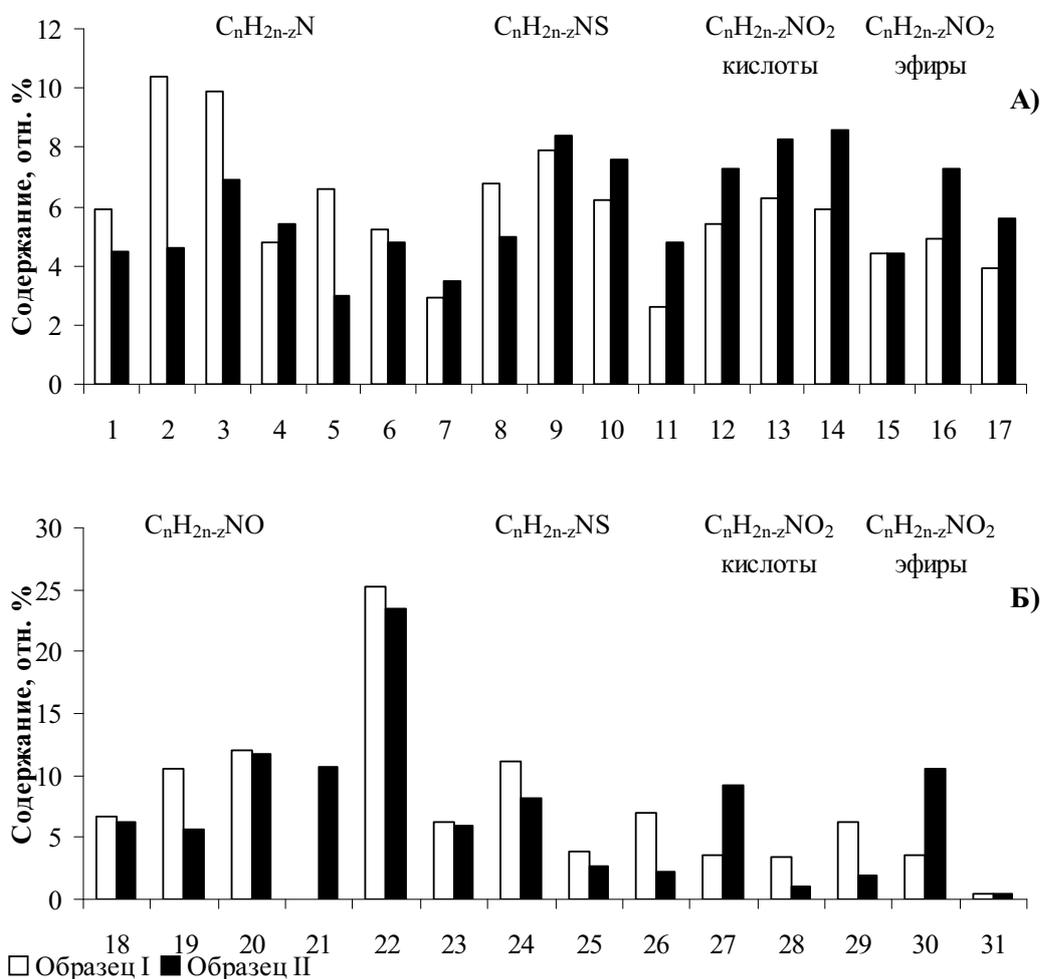
Продукт	Содержание в нефти, мас. %		Содержание азота, мас. %			
	Образец I	Образец II	основного		слабоосновного	
			Образец I	Образец II	Образец I	Образец II
К*	0,69	0,95	1,69	1,23	0,57	1,29
АО-1	0,27	0,22	2,56	2,34	отс.	отс.
АО-2	0,09	0,18	1,64	0,92	отс.	отс.
АО-3	0,22	0,33	1,48	1,45	отс.	отс.
АО-4	0,11	0,22	отс.	отс.	3,54	5,40

\*Содержание  $N_{\text{общ}}$  в К: для образца I – 2,30 мас. %; для образца II – 2,56 мас. %.

Результаты фракционирования выделенных соединений методами кислотной экстракции и хроматографии на модифицированных сорбентах по-

казывают, что в составе низкомолекулярных АС обоих образцов практически одинаково содержание сильных оснований АО-1, характеризующихся наименьшей молекулярной массой и высокой степенью ароматичности (табл. 2). Количество же сильных оснований с развитым алкильным замещением (АО-2 и АО-3) в образце II выше, чем в образце I. В нефти, добытой с применением водяного пара, заметно возрастает и концентрация слабоосновных компонентов АО-4.

Продукты АО-1, АО-2 и АО-4 исследованы методом масс-спектрометрии. Установлено, что сильные основания обеих нефтей представлены соединениями с эмпирическими формулами  $C_nH_{2n-z}N$ ,  $C_nH_{2n-z}NS$ ,  $C_nH_{2n-z}NO_2$  (рис. 1, А), а слабые основания – соединениями с эмпирическими формулами  $C_nH_{2n-z}NO$ ,  $C_nH_{2n-z}NS$ ,  $C_nH_{2n-z}NO_2$  (рис. 1, Б), где  $z$  – степень водородной ненасыщенности.



**Рис. 1.** Структурно-групповой состав низкомолекулярных сильных (А) и слабых (Б) оснований: 1 – хинолины; 2 – бензохинолины; 3 – дибензохинолины; 4 – трибензохинолины; 5 – тетрабензохинолины; 6 – азапирены; 7 – бензоазапирены; 8 – тиофенохинолины; 9 – бензотиофенохинолины; 10 – дибензотиофенохинолины; 11 – трибензотиофенохинолины; 12 – хинолинкарбоновые кислоты; 13 – бензохинолинкарбоновые кислоты; 14 – дибензохинолинкарбоновые кислоты; 15 – эфиры хинолинкарбоновых кислот; 16 – эфиры бензохинолинкарбоновых кислот; 17 – эфиры дибензохинолинкарбоновых кислот; 18 – бензохинолоны; 19 – дибензохинолоны; 20 – трибензохинолоны; 21 – тетрабензохинолоны; 22 – лактамы; 23 – бензотиахинолоны; 24 – дибензотиахинолоны; 25 – трибензотиахинолоны; 26 – бензохинолинкарбоновые кислоты; 27 – дибензохинолинкарбоновые кислоты; 28 – трибензохинолинкарбоновые кислоты; 29 – эфиры бензохинолинкарбоновых кислот; 30 – эфиры дибензохинолинкарбоновых кислот; 31 – эфиры трибензохинолинкарбоновых кислот

В составе сильных оснований присутствуют алкил-, нафтено- и бензопроизводные хинолина, азапирена, тиофенохинолина, хинолинкарбоновой кислоты и ее эфира (рис. 1, А). При этом в образце I преобладают соединения типа  $C_nH_{2n-z}N$  (45,7, против 32,7 отн. %), а в образце II – соединения типа  $C_nH_{2n-z}NO_2$  (41,5 против 30,8 отн. %). В составе азааренов первого образца повышено содержание бензо- и дибензохинолинов (10,4 и 9,9 отн. %, соответственно), среди которых доминируют алкил- и нафтенобензохинолины (3,2 и 3,3 отн. %) и алкилдибензохинолины (4,4 отн. %). Для второго образца характерно повышенное содержание дибензохинолинов (6,9 отн. %), максимум распределения которых приходится на мононафтенопроизводные (3,3 отн. %).

Среди сильных оснований с общей формулой  $C_nH_{2n-z}NO_2$  в образцах I и II преобладают кислоты (17,6 и 24,2 отн. %). В обеих нефтях повышено содержание бензохинолинкарбоновых и дибензохинолинкарбоновых кислот (6,3 и 5,9 – для образца I, 8,3 и 8,6 отн. % – для образца II, соответственно). В составе бензохинолинкарбоновых кислот исследованных образцов превалируют их мононафтенопроизводные (2,6 и 3,1 отн. %). Среди дибензохинолинкарбоновых кислот первой нефти отмечено увеличенное количество алкилпроизводных (2,2 отн. %), а во второй нефти в сопоставимых количествах присутствуют как алкил-, так и мононафтено- и динафтенопроизводные (2,6, 2,9 и 2,7 отн. %, соответственно). Эфиры имеют распределение, сходное с соответствующими кислотами.

Содержание сильных оснований с общей формулой  $C_nH_{2n-z}NS$  в обеих нефтях практически одинаково. На их долю в образце I приходится 23,5, в образце II – 25,8 отн. %. В обоих случаях в составе азотсерусодержащих оснований повышена концен-

трация бензотиофенохинолинов (7,9 и 8,4 отн. %). В нефтяном образце II также высока доля дибензотиофенохинолинов (7,6 отн. %). Бензотиофенохинолины в образце I представлены, главным образом, алкил- (2,6 отн. %) и мононафтенопроизводными (2,4 отн. %), а в образце II – моно- (3,1 отн. %) и динафтенопроизводными (2,4 отн. %). Для дибензотиофенохинолинов второй нефти максимум распределения приходится на алкилпроизводные (3,2 отн. %).

Среди слабых оснований идентифицированы алкил-, нафтено- и бензопроизводные бензохинолонов, их гидрированных аналогов – лактамов, бензотиахинолонов, бензохинолинкарбоновых кислот и их эфиров (рис. 1, Б). В обоих образцах преобладают циклические амиды (54,6 – в I образце и 57,7 отн. % – во II образце), которые в равной степени представлены ароматическими структурами (29,3 и 34,3 отн. %) и их гидрированными аналогами (25,3 и 23,4 отн. %). Среди ароматических амидов доминируют трибензохинолоны (12,0 и 11,7 отн. % в образцах I и II, соответственно). В образце I они практически в равных количествах представлены алкил- (5,4 отн. %) и мононафтенопроизводными (6,6 отн. %), в образце II – мононафтено- (4,2 отн. %) и динафтенопроизводными (4,8 отн. %). В образце II, в сопоставимых количествах с трибензохинолонами, присутствуют также тетрабензохинолоны (10,7 отн. %), большую часть которых составляют алкилзамещенные структуры (6,4 отн. %). Среди лактамов первого образца третья часть (8,1 отн. %) составляют соединения с протондефицитностью, равной 27. В образце II основная масса лактамов (12,8 отн. %) приходится на компоненты с  $z=29-33$ .

Слабые основания с общей формулой  $C_nH_{2n-z}NO_2$  представлены кислотами (14,0 – в I образце, 12,4 отн. % – во II образце) и эфирами

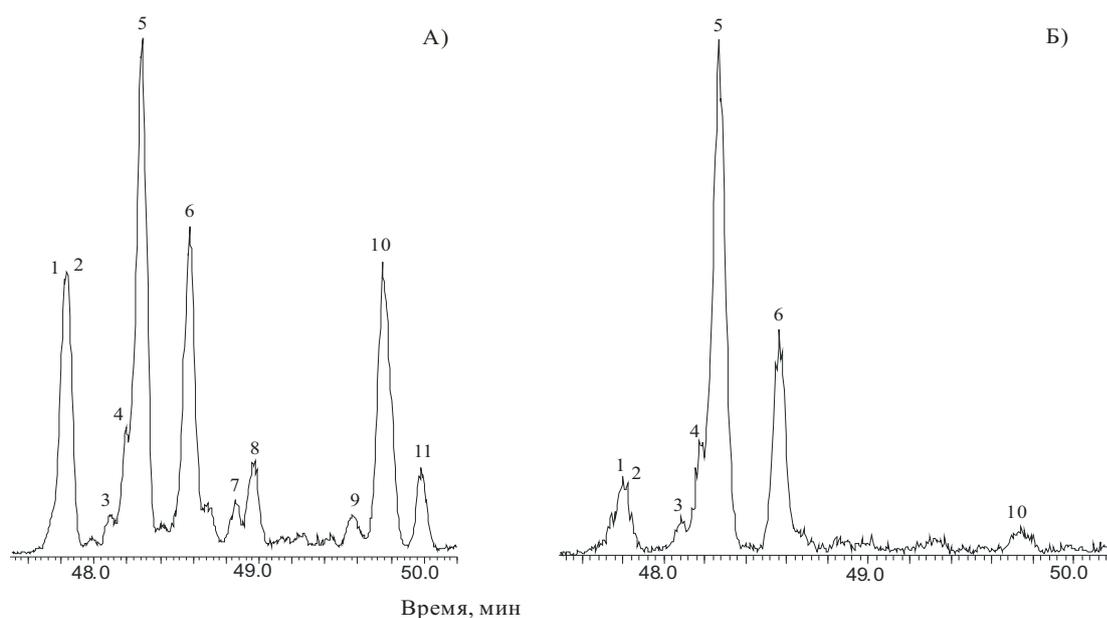


Рис. 2. Масс-фрагментограммы  $C_3$ -бензохинолинов ( $m/z=221$ , пики 1-11): Образец: А) I; Б) II

(10,3 – в I образце, 13,0 отн. % – во II образце). В составе кислот первого образца доминируют бензохинолинкарбоновые (7,0 отн. %), а в составе кислот второго образца – дибензохинолинкарбоновые кислоты (9,2 отн. %). В обоих случаях преобладают их динафтенпроизводные (3,7 и 5,0 отн. %). Аналогично распределяются эфиры соответствующих кислот.

Основную массу азотсерусодержащих слабых оснований (I образец – 21,2, II образец – 16,8 отн. %) в обеих нефтях составляют дибензотиахинолоны (11,1 и 8,2 отн. %, соответственно). В образце I максимум в их распределении приходится на алкилгомологи (7,8 отн. %), в образце II – на динафтенпроизводные (4,3 отн. %).

На основании результатов ХМС исследования установлено сходство в распределении алкилзамещенных азот- и азотсерусодержащих сильных оснований продуктов АО-1. В обеих нефтях присутствуют ( $C_3$ - $C_{11}$ )-хинолины, ( $C_1$ - $C_8$ )-бензохинолины, ( $C_1$ - $C_9$ )-дибензохинолины, ( $C_2$ - $C_{10}$ )-тиофенохинолины, ( $C_1$ - $C_7$ )-бензотифенохинолины и ( $C_1$ - $C_6$ )-дибензотифенохинолины с максимальным содержанием ( $C_5$ - $C_6$ )-хинолинов, ( $C_3$ - $C_4$ )-бензо- и ( $C_2$ - $C_3$ )-дибензохинолинов,  $C_3$ -тиофенохинолинов, ( $C_2$ - $C_4$ )-бензо- и дибензотифенохинолинов. При этом идентифицированные соединения различаются по набору изомеров. Так, анализ масс-фрагментограмм  $C_3$ -бензохинолинов (рис. 2) показывает, что под воздействием водяного пара в их составе уменьшается доля изомеров с меньшей хроматографической подвижностью, о чем свидетельствует снижение интенсивности пиков № 7–11 на масс-фрагментограмме образца II. По характеру фрагментации [6] и из сравнения с литературными данными [7] можно сделать вывод, что в составе  $C_3$ -бензохинолинов обоих образцов присутствуют структуры только с метильными заместителями. Однозначно идентифицирован 2,4,6-триметилбензо(н)хинолин (пик № 5), который доминирует в обеих нефтях.

#### Низкомолекулярные сернистые соединения

Согласно применяемой методике хроматографического выделения на модифицированном сорбенте, низкомолекулярные СС элюируются в гексановую (ГФ) и гексан-бензолную фракции (ГБФ). Спирт-хлороформом (СХФ) десобируются высокомолекулярные полярные серусодержащие компоненты.

Как следует из данных табл. 3, с низкомолекулярными СС в образце I связано 53 отн. % общей серы. Большая ее часть (47,3 отн. %) входит в структуру ароматических конденсированных соединений ГБФ. На долю высокоалкилированных низкомолекулярных СС, элюируемых в ГФ, приходится лишь 5,7 отн. %. В образце II суммарное содержание низкомолекулярных СС ниже (39,8 отн. %) за счет уменьшения в их составе относительного содержания ароматических структур (до 32,2 отн. %). Доля соединений ГФ практически не меняется (7,6 отн. %). Резкое увеличение отно-

сительного содержания серы в составе соединений СХФ (с 22,0 – для I образца до 43,3 отн. % – для II образца), вероятнее всего, связано с процессами окисления и деструкции, протекание которых возможно в условиях паротеплового воздействия.

Несмотря на отмеченные различия, среди низкомолекулярных серусодержащих компонентов исследуемых образцов преобладают СС гексан-бензолных фракций. По совокупности данных элементного и функционального анализов в их составе преобладают (67,5 и 71,5 отн. %) тиофеновые соединения (табл. 3).

**Таблица 3.** Распределение сернистых соединений нефтей Усинского месторождения по продуктам хроматографического разделения

Образец	Выход, мас. %	Содержание в образце, мас. %			Содержание в образце, отн. %		
		$S_{\text{общ}}$	$S_{\text{сульф}}$	$S_{\text{тиоф}}$	$S_{\text{общ}}$	$S_{\text{сульф}}$	$S_{\text{тиоф}}$
Образец I							
Нефть	100,0	1,97	0,49	1,48	100,00	100,0	100,0
ГФ	31,9	0,35	0,13	0,22	5,7	8,5	4,7
ГБФ	38,4	2,43	0,79	1,64	47,3	61,9	42,6
СХФ	14,4	3,02	0,95	2,07	22,0	27,8	20,2
Образец II							
Нефть	100,00	2,13	0,44	1,69	100,0	100,0	100,0
ГФ	34,3	0,47	0,14	0,33	7,6	10,9	6,7
ГБФ	23,2	2,95	0,84	2,11	32,2	44,5	29,0
СХФ	26,3	3,51	0,72	2,79	43,3	43,0	43,4

По данным ХМС анализа СС гексан-бензолных фракций представлены бензо- ( $C_nH_{2n-10}S$  – БТ), дибензо- ( $C_nH_{2n-16}S$  – ДБТ) и нафтобензотифенами ( $C_nH_{2n-18}S$  – НБТ), среди которых доминируют трициклические структуры (рис. 3).

Среди БТ обеих нефтей присутствуют только алкилгомологи  $C_2$  ( $m/z=162$ ),  $C_3$  ( $m/z=176$ ) и  $C_4$  ( $m/z=190$ ). Максимум в их распределении приходится на  $C_3$ БТ. В составе алкил-БТ идентифицированы диметил-, триметил-, метилэтил- и диэтилбензотифены.

ДБТ представлены первым членом гомологического ряда ( $C_0$ ДБТ,  $m/z=184$ ) и  $C_1$ ДБТ ( $m/z=198$ ),  $C_2$ ДБТ ( $m/z=212$ ) и  $C_3$ ДБТ ( $m/z=226$ ) гомологами. В обоих случаях доминирует  $C_2$ ДБТ. Среди  $C_1$ ДБТ присутствуют 1-, 2-, 3- и 4-метилдибензотифены, среди  $C_2$ -ДБТ – этил- и диметилзамещенные соединения, среди  $C_3$ -ДБТ – метилэтил- и триметилдибензотифены.

В составе НБТ установлены незамещенный ( $C_0$ НБТ) и метилзамещенный ( $C_1$ НБТ) гомологи. Показано, что голаядерные НБТ представлены тремя изомерами – нафто[1,2-b]-, нафто[2,1-b]- и нафто-[2,3-b]бензотифенами. Положение метильного заместителя в структурах  $C_1$ НБТ не установлено.

Анализ количественного распределения идентифицированных структур показывает (рис. 3), что после ПТВ в составе тиофеновых соединений нефти снижается относительное содержание БТ (с 23,4 до 20,7 отн. %) и повышается относительное содер-

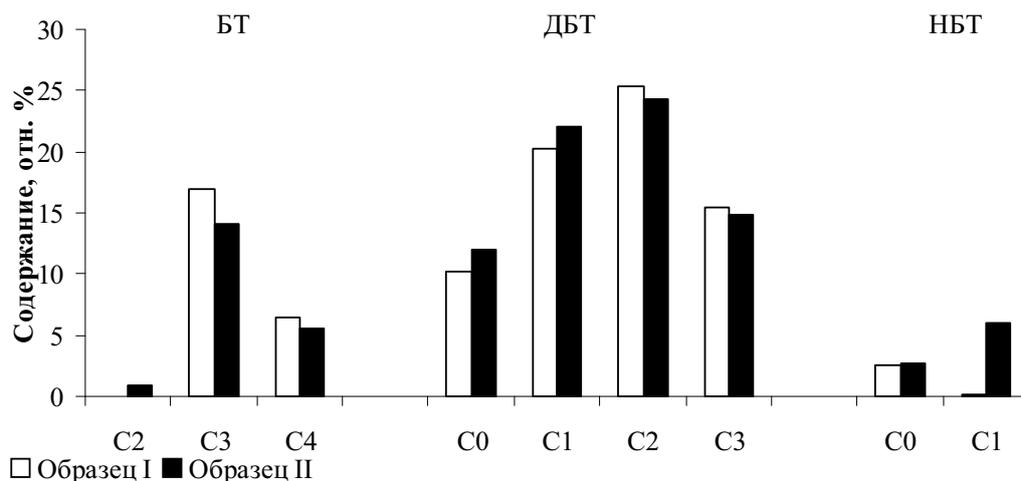


Рис. 3. Структурный состав низкомолекулярных ароматических сернистых соединений нефтей Усинского месторождения

жание ДБТ (с 71,3 до 73,2 отн. %) и НБТ (с 2,8 до 8,7 отн. %). Среди изомеров отмечается увеличение доли  $C_3$ БТ,  $C_0$ ДБТ,  $C_1$ ДБТ,  $C_1$ НБТ и снижение доли  $C_3$ БТ,  $C_4$ БТ,  $C_2$ ДБТ,  $C_3$ ДБТ.

#### Выводы

Установлено, что под действием водяного пара в тяжелой нефти увеличивается содержание низкомолекулярных азотистых соединений, в составе которых возрастает доля азотсодержащих кислот и эфиров, проявляющих сильно- и слабоосновные свойства. Количество низкомолекулярных серни-

стых соединений снижается за счет уменьшения в их составе относительного содержания конденсированных ароматических компонентов. Одновременно в нефти возрастает доля полярных серосодержащих структур.

Показано, что паротепловой способ разработки залежи не влияет на качественный групповой состав низкомолекулярных гетероатомных компонентов. Их особенностью является повышенное содержание доли полициклических соединений с большими размерами ароматических и нафтеновых фрагментов молекул.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Алтунина Л.К., Кувшинов В.А., Чертенков М.В., Бураков А.Ю. Возможности увеличения нефтеотдачи залежи высоковязких нефтей сочетанием паротеплового и физико-химического воздействий // Добыча, подготовка, транспорт нефти и газа: Матер. IV-й Всерос. научно-практ. конф. – Томск, 2007. – С. 8–14.
- Антипенко В.Р., Петров В.А., Савельев В.В., Лукьянов В.И. Изменение состава нефти Усинского месторождения при термоллизе в среде водяного пара // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2007. – № 12. – С. 18–24.
- Багрий Е.И., Нехаев А.И. Нефтехимия и защита окружающей среды // Нефтехимия. – 1999. – Т. 39. – № 2. – С. 83–97.
- Schmitter J.M., Arpino P.J. Azaarenes in fuels // Mass-spectrometry Reviews. – 1985. – № 4. – P. 87–121.
- 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.
- Schmitter J.M., Colin H., Excoffler J.-L., Arpino P.J., Gulochon G. Identification of Triaromatic Nitrogen Bases in Crude Oils // Anal. Chem. – 1982. – V. 54. – № 4. – P. 769–772.
- Ignatiadis I., Schmitter J.M., Arpio P.J. Separation et identification par chromatographie en phase gazeuse et chromatographie en phase gazeuse-spectrometrie de masse de composes azotes d'une huile lourde desasphaltee // Journal of Chromatography. – 1985. – V. 324. – № 1. – P. 87–111.

Поступила 04.06.2010 г.