

УДК 665.61:(547.83.+547.73)

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ И НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ АЗОТИСТЫЕ ОСНОВАНИЯ В ВЫСОКОПАРАФИНИСТЫХ НЕФТЯХ

Аюрова Анара Майрамбековна¹,
dm@ipc.tsc.ru

Герасимова Наталья Николаевна¹,
dm@ipc.tsc.ru

Сагаченко Татьяна Анатольевна¹,
dissovet@ipc.tsc.ru

¹ Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук,
Россия, 634055, г. Томск, пр. Академический, 4.

Актуальность работы обусловлена важностью накопления и систематизации данных о составе и содержании азотсодержащих компонентов в высокопарафинистых нефтях для создания эффективных технологий их добычи, транспорта и переработки.

Цель работы: изучение особенностей состава и распределения высокомолекулярных и низкомолекулярных азотсодержащих оснований в нефтях, обогащенных твердыми парафинами.

Методы исследования: анализ элементного и функционального состава, осаждение газообразным хлористым водородом, сернокислотная экстракция, жидкостно-адсорбционная хроматография на модифицированных сорбентах, инфракрасная спектроскопия, спектроскопия ядерного магнитного резонанса, хромато-масс-спектрометрия.

Результаты. Изучено распределение и состав высокомолекулярных и низкомолекулярных азотистых оснований в высокопарафинистых нефтях, различающихся содержанием твердых парафинов, смолисто-асфальтеновых веществ и основного азота. Установлено, что в высокопарафинистых нефтях присутствуют высокомолекулярные основания со слабо- и сильноразвитым алкильным замещением и низкомолекулярные основания. Выявлены сходства и различия в составе и распределении азотистых оснований в высокопарафинистых и малопарафинистых нефтях. Особенностью оснований высокопарафинистых нефтей является преобладание высокоалкилированных структур. Показано, что высокомолекулярные и низкомолекулярные азотистые основания высокопарафинистых и малопарафинистых нефтей имеют близкие значения структурных характеристик. Средние молекулы высокомолекулярных малоалкилированных оснований, обогащенные ароматическими (4–9) и насыщенными (8–13) циклами, содержат преимущественно 4–5 метильных заместителей. Высокоалкилированные основания имеют меньшее число насыщенных (4–5) и ароматических (3–5) циклов и содержат 19–38 алкильных углеродных атомов, распределенных по 4–5 заместителям с длиной цепи более 4 углеродных атомов. Среди низкомолекулярных азотистых оснований высокопарафинистых и малопарафинистых нефтей идентифицированы C_3 – C_8 хинолины, C_1 – C_6 бензохинолины, C_1 – C_6 дибензохинолины, C_1 – C_6 азапирены.

Ключевые слова:

Высокопарафинистая нефть, высокомолекулярные и низкомолекулярные азотистые основания, состав, распределение.

Введение

В последние годы в общем объеме запасов жидких углеводородов наблюдается неуклонное увеличение доли нефтей, обогащенных твердыми парафинами (П) [1, 2]. Переход к нетрадиционному сырью требует создания новых и усовершенствования существующих технологий его добычи, транспорта и переработки. Эффективное решение этих задач в значительной степени зависит от объема и глубины информации о составе и свойствах всех компонентов высокопарафинистых нефтей. В настоящее время исследования в этом направлении ограничены главным образом характеристикой высокомолекулярных алканов и асфальтеновых веществ, участвующих в образовании асфальтосмопарафиновых отложений (АСПО), присутствие которых в нефтяных системах негативно влияет на процессы их добычи и транспорта [3–5]. В научной литературе практически отсутствуют данные об особенностях состава и структуры гетероатомных компонентов высокопарафинистых нефтей, в частности азотсодержащих оснований (АО), хотя известно, что они оказывают суще-

ственное влияние на поведение нефтяной дисперсной системы в природных и техногенных условиях [6–12]. Так, сорбируясь на породах, АО снижают эффективность методов, применяемых для повышения нефтеотдачи пластов [6]. Высокомолекулярные АО участвуют в формировании АСПО [7], а низкомолекулярные АО значительно осложняют протекание процессов каталитической переработки дистилятных фракций и ухудшают качество и эксплуатационные характеристики товарных нефтепродуктов [8–12].

В предлагаемой работе изучены АО высокопарафинистых нефтей с различным содержанием П и смолисто-асфальтеновых веществ (САВ). Такой выбор объектов исследования позволяет выявить связь между распределением в нефтях высокомолекулярных углеводородов и АО и определить особенности состава АО смолистых компонентов высокопарафинистых нефтей, которые, наряду с П и асфальтенами, активно участвуют в образовании АСПО. Полученные данные сопоставляли с результатами сравнительного изучения АО малопарафинистой нефти.

Объекты и методы исследования

Исследования выполнены на высокопарафинистых нефтях Западной Сибири (месторождения Южно-Табганское и Фестивальное, образцы № 1 и 2 соответственно), Урало-Поволжья (месторождение Мамуринское, образец № 3), Германии (месторождения Эмлиххайм и Ландау, образцы № 4 и 5) и Казахстана (месторождение Апцисай, образец № 6). Нефтяные флюиды сосредоточены в неоднородных, сложно построенных коллекторах на основе карбонатов, алевролитов, глин и песчанников [13–18]. В качестве нефти сравнения использовали малопарафинистую нефть Крапивинского месторождения (образец № 7) Западной Сибири из терригенных отложений [19]. Все месторождения находятся в промышленной разработке и играют значительную роль в структуре нефтяных запасов соответствующих нефтеносных провинций и стран [13–19].

Изученные высокопарафинистые нефти представлены малосмолистыми (САВ<10 % мас., образцы № 1, 2, 5) и высокосмолистыми (САВ>15 % мас., образцы № 3, 4, 6) объектами, существенно различающимися по содержанию П (9,2...20,9 % мас.) и основного азота (Носн., 0,01...0,08 % мас.) (табл. 1). Малопарафинистая смолистая нефть сравнения (образец № 7) по содержанию Носн. является типичным представителем нефтей Западной Сибири [20, 21].

Таблица 1. Характеристика нефтей

Table 1. Characteristic of oils

№ образца нефти Oil sample No.	Массовая доля, %/Mass fraction, %			
	Парафины Paraffins	Смоли Resinous	Асфальтены Asfaltens	N _{осн.} N _{bas.}
Высокопарафинистые нефти/High-paraffinic oils				
1	9,2	6,5	1,2	0,02
2	10,7	7,4	0,2	0,01
3	20,9	14,3	1,1	0,08
4	10,0	23,7	0,6	0,05
5	13,3	7,0	1,2	0,02
6	18,9	18,1	0,5	0,07
Малопарафинистая нефть/Low-paraffinic oil				
7	1,6	8,8	2,6	0,03

АО выделяли из деасфальтизированных образцов нефтей в соответствии со схемой, включающей осаждение высокомолекулярных оснований газообразным хлористым водородом (К-1), экстракцию низкомолекулярных АО уксуснокислым раствором серной кислоты (К-2) и концентрирование высокомолекулярных АО, не осаждаемых HCl, методом жидкостно-адсорбционной хроматографии на оксиде кремния, импрегнированном соляной кислотой (К-3) [22, 23]. Соединения К-1 разделяли методом горячей экстракции на растворимые (К-1гр) и нерастворимые (К-1гнр) в гексане компоненты [24], соединения К-2 – методом жидкостно-адсорбционной хроматографии на оксиде кремния, импрегнированном КОН, на азот- и

азоткислородсодержащие структуры (К-21 и К-22, соответственно) [23].

Анализ концентратов АО и продуктов их разделения осуществляли с привлечением оборудования центра коллективного пользования Томского научного центра СО РАН.

Элементный состав образцов определяли с использованием CHNS-анализатора «Vario EL Cube», содержание основного азота (N_{осн.}) – методом неводного потенциометрического титрования [25], средние молекулярные массы (ММ) – методом криоскопии в бензоле [26].

ИК спектры получали на ИК-Фурье спектрометре «Nicolet 5700» в области 4000...400 см⁻¹. Образцы растворяли в CCl₄, наносили на пластинки из KBr, полученные пленки высушивали.

Спектры ¹H ЯМР регистрировали на спектрометре ЯМР-Фурье «AVANCE AV 300» фирмы «Bruker» при 300 МГц в растворах CDCl₃. Внутренний стандарт – тетраметилсилан.

Совокупность данных о распределении протонов в ¹H ЯМР спектрах, элементном составе и средних молекулярных массах образцов использовали для расчета средних структурных параметров молекул АО [27, 28].

Хромато-масс-спектрометрический (ГХ-МС) анализ АО осуществляли на DFS приборе «Thermo Scientific». В газовом хроматографе использовали кварцевую капиллярную колонку TR5MS длиной 30 м и внутренним диаметром 0,25 мм. Хроматографирование проводили в режиме программированного подъема температуры от 80 до 300 °С со скоростью 4 град/мин и выдержкой в течение 30 мин при конечной температуре. Газ носитель – гелий. Сканирование масс-спектров осуществлялось каждую секунду в диапазоне масс до 500 а.е.м. Результаты ХМС анализа обрабатывали с помощью программы Xcalibur. Для идентификации индивидуальных соединений использовали компьютерную библиотеку масс-спектров NIST 02 и литературные данные [29–31]. Относительную распространенность каждого отдельного соединения оценивали как отношение его содержания к суммарному содержанию всех идентифицированных соединений.

Результаты и их обсуждение

Как следует из данных, приведенных в табл. 2, количества высокомолекулярных (К-1, ММ=793...949 а.е.м.) и низкомолекулярных (К-2, ММ=354...368 а.е.м.) оснований, выделенных из высокопарафинистых нефтей, изменяются в широких пределах (0,05...1,70 и 0,02...0,15 % мас. соответственно), но во всех случаях они ниже, чем из малопарафинистой нефти сравнения (2,05 и 0,23 % мас. соответственно). Степень извлечения N_{осн.} из высокопарафинистых нефтей в указанные концентраты также варьирует в широких интервалах. При этом малосмолистые образцы № 1, 2, 5 характеризуются более высокими относительными количествами выделенного основного азота,

чем высокосмолистые – № 3, 4, 6. Максимальное относительное количество Носн. выделено в составе АО К-1 и К-2 малопарафинистой нефти сравнения.

Для большинства высокопарафинистых нефтей и для малопарафинистой нефти доля основного азота, связанного с высокомолекулярными АО, выше, чем с низкомолекулярными. Исключение составляют наиболее смолистые образцы № 4 и 6, среди выделенных оснований которых преобладают низкомолекулярные соединения. Такое различие может быть связано с химической природой данных нефтей [16, 18].

Таблица 2. Выделение высокомолекулярных и низкомолекулярных азотистых оснований

Table 2. Allocation of the high- and low-molecular nitrogenous bases

№ образца нефти Oil sample No.	К-1		К-2	
	Массовая доля, % Mass fraction, %	Доля N _{осн} нефти, % Fraction of N _{bas.} oil, %	Массовая доля, % Mass fraction, %	Доля N _{осн} нефти, % Fraction of N _{bas.} oil, %
1	0,66	24,8	0,11	8,5
2	0,60	13,3	0,02	2,3
3	0,30	3,5	0,12	2,5
4	0,08	0,6	0,15	3,8
5	1,79	39,4	0,07	9,1
6	0,05	0,1	0,09	3,2
7	2,05	46,9	0,23	14,8

Большая часть АО высокопарафинистых нефтей (96,7...51,5 % отн.) не извлекается с помощью использованных приемов и остается в рафинатах (табл. 2). Необходимо заметить, что, в соответствии с особенностями применяемой методики, выделенные АО представлены полициклическими структурами со слабаразвитым алкильным замещением [22]. Наибольшей долей таких малоалкилированных оснований (61,7 % отн.) характеризуется малопарафинистая нефть сравнения. Следовательно, среди АО высокопарафинистых нефтей должны преобладать высокоалкилированные структуры.

Такой вывод согласуется с результатами дополнительного выделения АО методом жидкостно-адсорбционной хроматографии на импрегнированном сорбенте [23] из высокопарафинистых нефтей № 1, 4 и нефти сравнения, освобожденных от К-1 и К-2. Полученные концентраты (К-3) представлены высокомолекулярными АО (ММ=736...952 а.е.м.), которые не выделяются на стадии осаждения газобразным хлористым водородом. Нефти существенно различаются по массовому выходу таких концентратов и связанному с ними Носн. (табл. 3). Максимальными значениями этих параметров характеризуется высокопарафинистая высокосмолистая нефть № 4 (12,36 % мас. и 76,9 % отн.), наименьшими (0,87 % мас. и 14,8 % отн. соответственно) – высокопарафинистая малосмолистая нефть № 1. При этом следует отметить, что на ста-

дии хроматографического выделения значительная часть высокомолекулярных АО данной нефти, содержащих более 31 % отн. её N_{осн}, элюируется с неполярными компонентами. Это может свидетельствовать о присутствии в составе высокомолекулярных АО высокопарафинистой малосмолистой нефти соединений с высокой степенью экранизации атома азота за счет развитых углеводородных фрагментов их молекул, наличие которых приближает хроматографическую подвижность АО к хроматографической подвижности углеводородов.

В малопарафинистой смолистой нефти № 7 содержание высокоалкилированных высокомолекулярных оснований составляет 10,06 % мас. и на них приходится 35,3 % отн. N_{осн} нефти.

Таблица 3. Выделение высокомолекулярных азотистых оснований на SiO₂+HCl

Table 3. Allocation of the high-molecular nitrogenous bases on SiO₂+HCl

№ образца нефти Oil sample No.	К-3	
	Массовая доля, % Mass fraction, %	Доля N _{осн} нефти, % Fraction of N _{bas.} oil, %
1	0,87	14,8
4	12,36	76,9
7	10,06	35,3

С применением метода экстракционного разделения [24] показано, что в составе К-1 всех исследованных нефтей присутствуют соединения с различными ММ. Так, растворимые в гексане основания К-1гр имеют меньшие значения ММ (561...668 а.е.м.), чем гексанонерастворимые основания К-1гнр (913...1243 а.е.м.) (рис. 1).

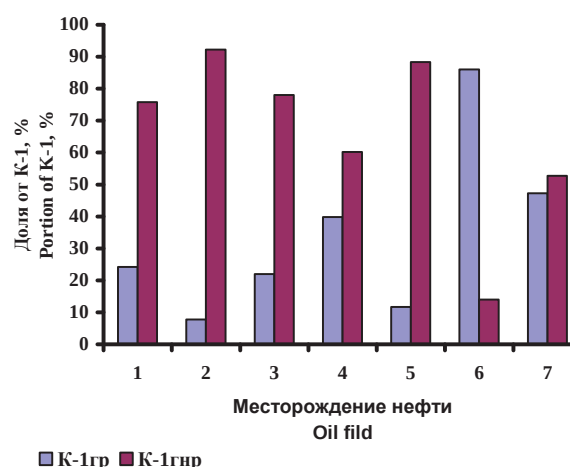


Рис. 1. Экстракционное разделение высокомолекулярных азотистых оснований. Месторождение нефти: 1 – Южно-Табаганское, 2 – Фестивальное, 3 – Мамуринское, 4 – Эмликххайм, 5 – Ландау, 6 – Ащисай, 7 – Крапивинское

Fig. 1. Extraction division of the high-molecular nitrogenous bases. Oil field: 1 – Southern Tabaganskoye, 2 – Festivalnoe, 3 – Mamurinskoye, 4 – Emlikhkhaym, 5 – Landau, 6 – Ashchisay, 7 – Krapivinskoye

Содержание последних в составе К-1 большинства нефтей выше (52,7 ...92,2 % отн.), чем К-1гр (7,8...47,3 % отн.). Исключение составляет высокопарафинистая высокосмолистая нефть № 6, в которой количество соединений К-1гр значительно ниже (14,0 %), чем К-1гр (86,0 %). Как отмечено выше, данная нефть также отличается от остальных преобладанием среди слабоалкилированных оснований низкомолекулярных соединений К-2. Следовательно, среди слабоалкилированных АО нефтей, как правило, преобладают соединения с высокими ММ.

Выводы о структурных различиях нефтяных высокомолекулярных оснований согласуются с данными СГА [28]. В табл. 4 приведены расчетные значения структурных параметров молекул оснований К-1гр, К-1гнр и К-3 двух высокопарафинистых нефтей, различающихся смолистостью (№ 1, 4), и малопарафинистой нефти № 7.

Таблица 4. Структурно-групповой состав азотистых оснований высокопарафинистых и малопарафинистой нефтей

Table 4. Structural-group composition of the nitrogenous bases of high- and low-paraffin oils

№ образца нефти Oil sample No.	Продукт Product	Параметры/Parameters*						
		Число атомов углерода разного типа в средней молекуле Number of different carbon atoms in a middle molecule				Число колец в средней молекуле Ring number in a middle molecule		
		Ca/Ca	Cn/Cn	Cp/Cp	Cy	Ko/Rt	Ka/Ra	Kn/Rn
1	К-1гр K-1hs	9,8	21,1	10,0	3,0	5,6	2,3	3,3
	К-1гнр K-1hns	38,5	43,4	4,5	4,5	21,8	9,2	12,6
	К-3	12,9	19,6	20,5	4,7	8,1	3,3	4,8
4	К-1гр K-1hs	8,7	7,4	24,9	3,1	3,8	1,9	1,9
	К-1гнр K-1hns	17,9	35,1	8,4	2,5	12,9	4,4	8,5
	К-3	11,7	18,6	18,9	4,5	7,3	2,8	4,5
7	К-1гр K-1hs	16,9	16,3	13,2	3,0	7,9	3,9	4,0
	К-1гнр K-1hns	34,2	44,1	4,6	4,6	18,9	8,3	10,6
	К-3	20,1	4,9	38,4	5,2	6,1	4,8	1,3

*Ca, Cn, Cp – число ароматических, нафthenовых, алкильных углеродных атомов в средней молекуле; Cy – число CH₃ групп в средней молекуле, удаленных от ароматического ядра; Ko, Ka, Kn – число общее, ароматических, нафthenовых колец в средней молекуле.

*Ca, Cn, Cp is the number of aromatic, naphthenic, and alkyl carbon atoms in a middle molecule; Cy is the number of CH₃ groups remote from the aromatic nucleus in a middle molecule; Ro, Ra, Rn is the total number, number of aromatic and naphthenic rings in a middle molecule

Сравнительный анализ представленных результатов показал, что средние молекулы всех образцов АО содержат алкильные (Cn), нафthenовые (Cn) и ароматические (Ca) фрагменты. Наибольшим числом циклических фрагментов (Ko=13–22)

характеризуются соединения К-1гнр. Полициклическое ядро их средних молекул содержит максимальное количество ароматических (Ka=4–9) и насыщенных (Kn=8–13) колец. В то же время в алифатических структурах средних молекул этих оснований сосредоточено наименьшее число атомов углерода (Cp=4–8), которые представлены преимущественно метильными группами, на что указывает равенство общего числа алкильных атомов углерода и углеродных атомов групп CH₃, удаленных от ароматических циклов (Cp/Cy=1,0). Наибольшей средней величиной Cp (19–38) характеризуются молекулы оснований К-3. Главными алкильными заместителями в их структуре являются длинные линейные или слаборазветвленные алкильные цепи (Cp/Cy=4–7). О наличии длинных алкильных цепей в молекулах соединений К-3 свидетельствуют и данные инфракрасной спектроскопии. В ИК спектрах этих образцов присутствуют достаточно интенсивные полосы при 721...725 см⁻¹, характерные для алкильных фрагментов с числом атомов углерода более 4 [32]. Основания К-1гр занимают промежуточное положение по общей величине алкильного обрамления (Cp=10–13). Их заместители также могут содержать более 4 углеродных атомов. По значениям параметров, характеризующих общую цикличность (Ko=4–8), число Ka (2–5) и Kn (1–5), средние молекулы оснований К-3 и К-1гр сопоставимы.

Низкомолекулярные основания К-2 всех исследуемых нефтей представляют собой сложную смесь производных пиридина, часть из которых содержит в структуре кислотные функции. Такой вывод следует из данных качественной ИК-спектроскопии. В ИК-спектрах этих образцов наблюдаются перегибы в области 1500...1580 см⁻¹, характерные для валентных колебаний C=N связей пиридинового кольца, и полосы поглощения карбоксильных групп (3160 и 1720 см⁻¹) [32, 33]. Использование жидкостно-адсорбционной хроматографии на импрегнированном сорбенте [23] позволило разделить концентраты на продукты К-21 и К-22, содержащие главным образом азаарены и азоткислородсодержащие соединения соответственно. Как следует из рис. 2, в составе низкомолекулярных соединений различные по структуре основания присутствуют в сопоставимых количествах. Содержание К-21 варьирует в пределах от 39,5 до 57,7 %, содержание К-22 – от 42,3 до 60,5 %.

Независимо от химической природы исследуемых образцов, низкомолекулярные АО имеют сходный качественный состав. Так, методом ГХ-МС, на примере нефтей № 1, 4, 7, показано, что среди азааренов высокопарафинистых и малопарафинистых нефтей присутствуют практически одинаковые наборы алкилпроизводных хинолина (X, C_nH_{2n-11}N, C₃–C₁₀), бензохинолина (BX, C_nH_{2n-17}N, C₁–C₈), дибензохинолина (ДБХ, C_nH_{2n-23}N, C₁–C₇) и азапирена (АП, C_nH_{2n-21}N, C₁–C₆) (рис. 3). Доминируют во всех случаях алкилбензохинолины (45,4...75,2 %). Сравнительно высоко относительное содержание алкилхинолинов (19,2...27,2 %).

Алкилпроизводные три- и тетрациклических структур содержатся в подчиненных количествах (1,9...16,4 % ДБХ и 3,7...11,2 % АП).

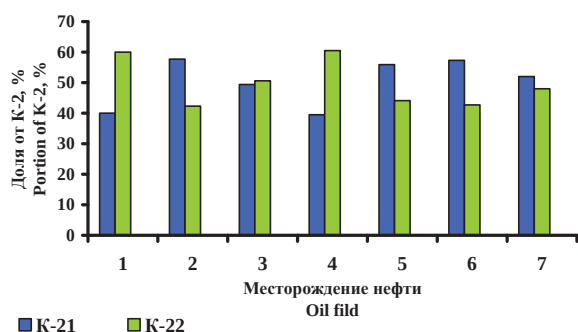


Рис. 2. Разделение низкомолекулярных оснований на $\text{SiO}_2 + \text{KOH}$. Месторождение нефти: 1 – Южно-табаганское, 2 – Фестивальное, 3 – Мамуринское, 4 – Эмликхайм, 5 – Ландау, 6 – Ащисай, 7 – Крапивинское

Fig. 2. Division of the low-molecular bases in to $\text{SiO}_2 + \text{KOH}$. Oil field: 1 – Southern Tabaganskoe, 2 – Festivalnoe, 3 – Mamurinskoe, 4 – Emlikhkhaym, 5 – Landau, 6 – Ashchisay, 7 – Krapivinskoe

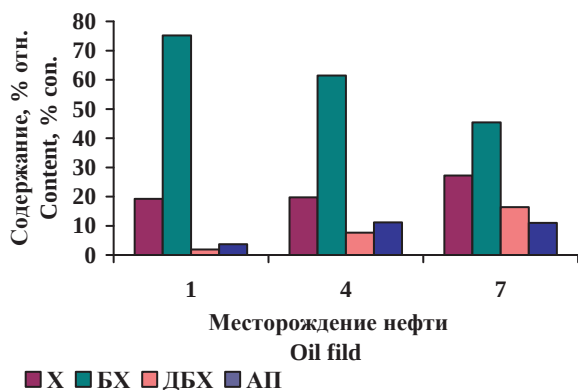


Рис. 3. Индивидуальный состав низкомолекулярных азотистых оснований. Месторождение нефти: 1 – Южно-Табаганское, 4 – Эмликхайм, 7 – Крапивинское

Fig. 3. Individual structure of low-molecular nitrogenous bases. Oil field: 1 – Southern Tabaganskoe, 4 – Emlikhkhaym, 7 – Krapivinskoe

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Запивалов Н.П. Нефтегазовый комплекс России: состояние и перспективы на XXI век // Георесурсы. – 2002. – № 1. – С. 32–35.
- Байдельдина О.Ж., Дарибаева Н.Г., Нуранбаева Б.М. Особенности строения и свойств парафинистых нефтей Казахстана, влияющие на эффективность мероприятий при борьбе с парафиноотложениями // Современные наукоемкие технологии. – 2015. – № 4. – С. 100–106.
- Халикова Д.А., Юсупова Т.Н. Оценка влияния высокомолекулярных n-алканов на физико-химические свойства парафинистых нефтей // Нефтегазовое дело. – 2009. – № 1. – С. 133–136.
- Ганеева Ю.М. Надмолекулярная структура высокомолекулярных компонентов нефти и её влияние на свойства нефтяных систем: автореф. дис. ... д-ра хим. наук. – Казань, 2013. – 42 с.
- Иванова Л.В., Буров Е.А., Кошелев В.Н. Асфальтосмолопарафиновые отложения в процессах добычи, транспорта и хранения // Нефтегазовое дело. – 2011. – № 1. – С. 268–284.

Заключение

- Проведено сравнительное изучение распределения и состава азотистых оснований в высокопарафинистых нефтях, различающихся содержанием твердых парафинов, смолисто-асфальтовых веществ и основного азота, и в малопарафинистой нефти.
- Установлено, что в высокопарафинистых и малопарафинистых нефтях присутствуют высокомолекулярные основания со слабо- и сильноразвитым алкильным замещением и низкомолекулярные основания. Основания высокопарафинистых нефтей отличаются повышенным содержанием высокоалкилированных структур.
- Среди слабоалкилированных АО высокопарафинистых и малопарафинистых нефтей, как правило, преобладают соединения с высокими ММ. Средние молекулы этих оснований выделяются максимальным числом ароматических (4–9) и насыщенных (8–13) циклов и минимальным алкильным замещением, представленным преимущественно 4–5 метильными заместителями.
- В средних молекулах высокоалкилированных оснований высокопарафинистых и малопарафинистых нефтей содержится наибольшее количество алкильных атомов углерода (19–38), распределенных по линейным или слабоветвленным заместителям с длиной цепи более 4 углеродных атомов. Циклические фрагменты этих молекул включают 4–5 насыщенных и 3–5 ароматических колец.
- Показано сходство состава низкомолекулярных азотистых оснований высокопарафинистых и малопарафинистых нефтей. Среди них идентифицированы C_3 – C_8 хинолины, C_1 – C_6 бензохинолины, C_1 – C_6 дибензохинолины, C_1 – C_6 азапилены.

Совокупность полученных данных позволяет полагать, что для переработки исследованных высокопарафинистых и малопарафинистых нефтей могут быть использованы единые технологические схемы.

- Герасимова Н.Н., Коваленко Е.Ю., Сагаченко Т.А. Катионоактивные ПАВ остаточных нефтей // Нефтяное хозяйство. – 1998. – № 5. – С. 59–61.
- Аюрова А.М., Герасимова Н.Н. Азотсодержащие основания и кислые соединения высокопарафинистой нефти и органического отложения // Перспективы развития фундаментальных наук: Труды XIII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. – Томск, 2016. – Т. 2. – С. 41–43.
- Герасимова Н.Н., Сагаченко Т.А. Азотсодержащие основания дизельной фракции 140–350 °С товарной смеси юрских нефтей Западной Сибири до и после гидроочистки // Известия Томского политехнического университета. – 2006. – Т. 309. – № 5. – С. 97–99.
- Egorova M., Prins R. Competitive hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene, hydrodenitrogenation of 2-methylpyridine, and hydrogenation of naphthalene over sulfided Ni-Mo/ γ - Al_2O_3 // Journal of Catalysis. – 2004. – V. 224. – Iss. 2. – P. 278–287.

10. Laredo G.C., Altamirano E., De Los Reyes J.A. Inhibition effects of nitrogen compounds on the hydrosulfurization of dibenzothiophene: P. 2 // *Applied Catalysis A: General*. – 2003. – V. 243. – № 2. – P. 207–214.
11. The effect of N-containing compounds on oxidative desulfurization of liquid fuel / Y. Li, G. Jia, G. Ning, C. Jin // *Catalysis Today*. – 2009. – V. 140. – № 3–4. – P. 192–196.
12. Characterization of Nitrogen Compounds in Coker Heavy Gas Oil and its Subfractions by Liquid Chromatographic Separation Followed by Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry / X. Zhu, Q. Shi, Y. Zhang, N. Pan, Ch. Xu, K.H. Chung, S. Zhao // *Energy Fuels*. – 2011. – № 25. – P. 281–287.
13. Южно-Табганское месторождение // Группа Компаний МК Логистик. URL: http://mklogistic.ru/ujnotabaganskoe_mestorozhenie (дата обращения: 11.10.2016).
14. Красноярова Н.А., Яценко И.Г., Серебренникова О.В. Распределение вязких и парафинистых нефтей по площади и разрезу отложений юго-востока Западной Сибири // *Известия Томского политехнического университета*. – 2015. – Т. 326. – № 2. – С. 70–79.
15. Геология. Мамуринское месторождение. URL: <https://reshim24.ru/ready/attachment/download/id/208> (дата обращения 11.10.2016).
16. Нефтедобыча в Германии скромно, стабильно и очень прибыльно. Нефтяное месторождение Эмликхайм. URL: <http://www.dw.com/ru/%D0%BD%D0%B5%D1%84%D1%82%D0%B5%D0%B4%D0%BE%D0%B1%D1%8B%D1%87%D0%B0%D0%B2%D0%B3%D0%B5%D1%80%D0%BC%D0%B0%D0%BD%D0%B8%D0%B8%D1%81%D0%BA%D1%80%D0%BE%D0%BC%D0%BD%D0%BE%D1%81%D1%82%D0%B0%D0%B1%D0%B8%D0%BB%D1%8C%D0%BD%D0%BE%D0%B8%D0%BE%D1%87%D0%B5%D0%BD%D1%8C%D0%BF%D1%80%D0%B8%D0%B1%D1%8B%D0%BB%D1%8C%D0%BD%D0%BE/a-14988903> (дата обращения 26.09.2016).
17. Тронов В.П. Промысловая подготовка нефти за рубежом. – 1983. – 224 с. Электронная библиотека. Нефть-газ. URL: <http://www.dobi.oglib.ru/bgl/7023/152.html> (дата обращения 26.09.2016).
18. Комитет недропользования республики Казахстан. Нефтяное месторождение Ащисай. URL: <http://neftgaz.ru/news/view/21414-Mestorozhdenie-nefti-Aschisay> (дата обращения 11.10.2016).
19. Нефтяники. Нефть и газ. Крапивинское месторождение. URL: <http://kniganefiti.ru/field.asp?field=38> (дата обращения: 11.10.2016).
20. Химический состав нефтей Западной Сибири / под ред. Г.Ф. Большакова. – Новосибирск: Наука. Сибирское отделение, 1988. – 288 с.
21. Regularities of Distribution and Composition of Heteroatomic Components in Paleozoic and Jurassic Oils of Southeastern West Siberia / T.A. Sagachenko, N.N. Gerasimova, E.Yu. Kovalenko, V.P. Sergun, R.S. Min // *Russian Geology and Geophysics*. – 2014. – V. 55. – № 5–6. – P. 745–754.
22. Дифференцированное выделение азотистых соединений из нефти и продуктов её деасфальтизации / О.С. Воронова, Н.Н. Герасимова, Л.А. Цой, Т.А. Сагаченко, О.А. Бейко // *Нефтехимия*. – 1987. – Т. 27. – № 4. – С. 447–454.
23. Nitrogen-Containing Bases of Heavy Petroleum from the Van-Eeganskoe Fileds / E.Yu. Kovalenko, N.N. Gerasimova, T.A. Sagachenko, E.B. Golushkova // *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. – 2001. – V. 37. – № 4. – P. 265–268.
24. Природа азотистых оснований нефтей Западной Сибири / О.С. Воронова, Г.Ф. Большаков, О.А. Бейко, Ю.П. Туров // *Нефтехимия*. – 1985. – Т. 25. – № 3. – С. 349–359.
25. Okuno I., Latham D.R., Haines W.E. Type Analysis of Nitrogen in Petroleum Using Nonaqueous Potentiometric Titration and Lithium Aluminum Hydride Reduction // *Analytical Chemistry*. – 1965. – V. 37. – № 1. – P. 54–57.
26. Современные методы исследования нефтей: справочно-методическое пособие / под ред. А.И. Богомолова, М.Б. Темьянко, Л.И. Хотынцевой. – Л.: Недра, 1984. – 431 с.
27. Thermal conversion of heavy oil systems and analysis of structural changes their high components of PMR-method / G.S. Pevneva, A.K. Golovko, D.S. Korneev, A.I. Levashova // *Procedia Chemistry*. – 2014 – V. 10. – P. 15–19.
28. Golovko A.K., Kam'yanov V.F., Ogorodnikov V.D. High-molecular heteroatomic components of crude oils of the Timan-Pechora petroliferous basin // *Russian Geology and Geophysics*. – 2012. – V. 53. – Iss. 12. – P. 1374–1381.
29. Schmitter J.M., Arpino P.J. Azaarenes in Fuels // *Mass-Spectrometry Reviews*. – 1985. – № 4. – P. 87–121.
30. Bakel A.J., Philp R.P. Distribution and quantitation of organonitrogen compounds in crude oils and rock pyrolysates // *Org. Geochem.* – 1990. – V. 16. – № 1–3. – P. 353–367.
31. Yamamoto M., Taguchi K., Sasaki K. Basic nitrogen compounds in bitumen and crude oils // *Chem. Geol.* – 1991. – V. 93. – P. 193–206.
32. Солиенко О.В. Применение ИК-спектроскопии в исследовании нефтей и нефтепродуктов // *Инструментальные методы исследования нефти / под ред. Иванова Г.В.* – Новосибирск: Наука, 1987. – С. 18–41.
33. 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 24.01.2017 г.

Информация об авторах

Аюрова А.М., аспирант лаборатории гетероорганических соединений нефти Института химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук.

Герасимова Н.Н., кандидат химических наук, доцент, старший научный сотрудник лаборатории гетероорганических соединений нефти Института химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук.

Сагаченко Т.А., доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории гетероорганических соединений нефти Института химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук.

UDC 665.61:(547.83.+547.73)

HIGH- AND LOW-MOLECULAR NITROGENOUS BASES IN HIGHLY PARAFFINIC OILS

Anara M. Ayurova¹,
dm@ipc.tsc.ru

Natalia N. Gerasimova¹,
ldm@ipc.tsc.ru

Tatyana A. Sagachenko¹,
dissovet@ipc.tsc.ru

¹ Institute of Petroleum Chemistry of Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,
4, Akademicheskoy Avenue, 634055, Tomsk, Russia.

The relevance of the research is caused by the importance of accumulation and classification of data on content and composition of nitrogenous components in highly paraffinic oils. The data obtained could help in developing high technologies of their production, transportation, and processing.

The main aim of the study is to determine the characteristics of distribution and composition of high- and low-molecular nitrogenous compounds in hard wax-rich oils.

The methods used in the study: analyzes of elemental and functional composition, sulfuric acid extraction, liquid-adsorption chromatography over modified sorbents, infrared spectroscopy, nuclear magnetic resonance spectroscopy, and gas chromatography-mass spectrometry.

The results. The authors have studied the distribution and composition of high- and low molecular nitrogenous bases in high paraffinic oils with different content of paraffin wax, resin-asphaltene substances, and basic nitrogen. It was determined that there are low- and high-molecular bases with weakly and strongly developed alkyl substitution in highly paraffinic oils. The similarities and differences in composition and distribution of nitrogenous bases in oils with high and low paraffin content were revealed. The bases of highly paraffinic oils are characterized by prevalence of highly alkylated structures. It is shown that the values of structural characteristics of high- and low-molecular nitrogenous bases in oils with high and low paraffin content are similar. Middle molecules of high-molecular low-alkylated bases, enriched with aromatic (4–9) and saturated (8–13) rings, contain, preferably, 4–5 methyl substituents. The number of aromatic (3–5) and saturated (4–5) rings is lower in high-alkylated bases, which contain 19–38 alkyl carbon atoms distributed to 4–5 substituents with a chain length of more than 4 carbon atoms. Low molecular nitrogenous bases in samples of oils with high and low paraffin content are represented by C₃–C₈ quinolines, C₁–C₆ benzoquinolines, C₁–C₆ dibenzoquinolines, and C₁–C₆ azapyrenes.

Key words:

Highly paraffinic oil, high- and low-molecular nitrogenous bases, composition, distribution.

REFERENCES

1. Zapivalov N.P. Neftegazovy kompleks Rossii: sostoyanie i perspektivy na XXI vek [Oil and gas complex of Russia: state and prospects for the XXI century]. *Georesursy*, 2002, no. 1, pp. 32–35.
2. Baydeldina O.Zh., Daribaeva N.G., Nuranbayeva B.M. Osobennosti stroeniya i svoystv parafinistykh neftey Kazakhstana, vliyayushchiye na effektivnost meropriyaty pri borbe s parafinootlozheniyami [The features of structure and properties of paraffinic oils of Kazakhstan influencing the efficiency of actions in case of fight against deposits of paraffin]. *Sovremennyye naukoymekie tekhnologii*, 2015, no. 4, pp. 100–106.
3. Khalikova D.A., Yusupova T.N. Otsenka vliyaniya vysokomolekulyarnykh n-alkanov na fiziko-khimicheskiye svoystva parafinistykh neftey [Assessment of influence of high-molecular N alkanes on physical and chemical properties paraffinic oils]. *Neftegazovoye delo*, 2009, no. 1, pp. 133–136. In Rus.
4. Ganeeva Yu.M. *Nadmolekulyarnaya struktura vysokomolekulyarnykh komponentov nefti i ee vliyaniye na svoystva neftyanykh sistem*. Avtoref. Dokt. Diss. [Supramolecular structure of high-molecular components of oil and its influence on properties of oil systems. Dr. Diss. Abstract]. Kazan, 2013. 42 p.
5. Ivanova L. V., Burov E.A., Koshelev V.N. Asfaltosmoloparafinovye otlozheniya v protsessakh dobychi, transporta i khraneniya [Asphaltene-resin-paraffin deposits in the processes of oil production, transportation and storage]. *Neftegazovoye delo*, 2011, no 1, pp. 268–284. In Rus.
6. Gerasimova N.N., Kovalenko E.Yu., Sagachenko T.A. Kationoaktivnyye PAV ostatochnykh neftey [Cation-active surfactant of residual oils]. *Neftyanoye khozyaystvo*, 1998, no. 5, pp. 59–61.
7. Ayurova A.M., Gerasimova N.N. Azotsoderzhashchie osnovaniya i kislye soedineniya vysokoparafinistoy nefti i organicheskogo otlozheniya [Nitrogen-containing bases and sour compounds of high-paraffinic oil and organic deposit]. *Perspektivy razvitiya fundamentalnykh nauk. Trudy XIII Mezhdunarodnoy konferentsii studentov, aspirantov i molodykh uchenykh* [Prospects of Fundamental Sciences Development. XIII International Conference of Students and Young Scientists]. Tomsk, 2016, vol. 2, pp. 41–43.
8. Gerasimova N.N., Sagachenko T.A. Azotsoderzhashchie osnovaniya dizelnoy fraktsii 140–350 °C tovarnoy smesi yurskikh neftey Zapadnoy Sibiri do i posle gidroochistki [Nitrogen-containing foundations of diesel fraction 140–350 °C of commodity mix Jurassic oils of Western Siberia before and after hydrotreating]. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2006, vol. 309, no. 5, pp. 97–99.
9. Egorova M., Prins R. Competitive hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene, hydrodenitrogenation of 2-methylpyridine, and hydrogenation of naphthalene over sulfided NiMo/γ-Al₂O₃. *Journal of Catalysis*, 2004, vol. 224, Iss. 2, pp. 278–287.
10. Laredo G.C., Altamirano E., De Los Reyes J.A. Inhibition effects of nitrogen compounds on the hydrodesulfurization of dibenzothiophene: P. 2. *Applied Catalysis A: General*, 2003, vol. 243, no. 2, pp. 207–214.
11. Jia Y., Li G., Ning G., Jin C. The effect of N-containing compounds on oxidative desulphurization of liquid fuel. *Catalysis Today*, 2009, vol. 140, no. 3–4, pp. 192–196.

12. Zhu X., Shi Q., Zhang Y., Pan N., Xu Ch., Chung K. H., Zhao S. Characterization of Nitrogen Compounds in Coker Heavy Gas Oil and Its Subfractions by Liquid Chromatographic Separation Followed by Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. *Energy Fuels*, 2011, no. 25, pp. 281–287.
13. Yuzhno-Tabaganskoye mestorozhdeniye. Gruppy Kompany MK Logistik. Available at: http://mklogistic.ru/ujnotabaganskoe_mestorojdenie [Southern Tabagansky field. MK group of company Logistik]. Available at: http://www.nftn.ru/oilfields/russian_oilfields/tomskaja_oblast/juzhno_tabaganskoe/9-1-0-204 (accessed 11 October 2016).
14. Krasnoyarova N.A., Yashchenko I.G., Serebrennikov O.V. Area and Cross-Section Distribution of Viscous Waxy Oils in Deposits Located in the Southeast of Western Siberia. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2015, vol. 326, no. 2, pp. 70–79. In Rus.
15. *Geologiya. Mamurinskoye mestorozhdeniye* [Geology. Mamurinsky field.] Available at: <https://reshim24.ru/ready/attachment/download/id/208> (accessed 11 October 2016).
16. *Neftedobycha v Germanii skromno, stabilno i ochen pribylno. Neftyanoe mestorozhdeniye Emlikhkhaym* [Oil production in Germany is modest, steadily and very profitably. Oil field Emlikhkhaym]. Available at: <http://www.dw.com/ru/%D0%BD%D0%B5%D1%84%D1%82%D0%B5%D0%B4%D0%BE%D0%B1%D1%8B%D1%87%D0%B0%D0%B2%D0%B3%D0%B5%D1%80%D0%BC%D0%B0%D0%BD%D0%B8%D0%B8%D1%81%D0%BA%D1%80%D0%BE%D0%BC%D0%BD%D0%BE%D1%81%D1%82%D0%B0%D0%B1%D0%B8%D0%BB%D1%8C%D0%BD%D0%BE%D0%B8%D0%BE%D1%87%D0%B5%D0%BD%D1%8C%D0%BF%D1%80%D0%B8%D0%B1%D1%8B%D0%BB%D1%8C%D0%BD%D0%BE/a-14988903> (accessed 11 October 2016).
17. Thronov V.P. Promyslovaya podgotovka nefi za rubezhom [Trade preparation of oil abroad]. *Elektronnaya biblioteka. Neft-gaz*. [Electronic library. Oil-gas]. 1983, 224 p. Available at: <http://www.dobi.oglib.ru/bgl/7023/152.html> (accessed 11 October 2016).
18. Komitet nedropolzovaniya respubliki Kazakhstan. Neftyanoye mestorozhdeniye Ashchisay [Committee of subsurface use of the Republic of Kazakhstan. Oil field Ashchisay]. Available at: <http://neftegaz.ru/news/view/21414-Mestorozhdeniye-nefti-Ashchisay> (accessed 11 October 2016).
19. *Neftyaniki. Neft i gaz. Krapivinskoye mestorozhdeniye* [Oil industry workers. Oil and gas. Krapivinskoye field]. Available at: <http://kniganefiti.ru/field.asp?field=38> (accessed 11 October 2016).
20. *Khimichesky sostav neftey Zapadnoy Sibiri* [Chemical composition of Western Siberia oils]. Eds. G.F. Bolshakov. Novosibirsk, Nauka, Sibirskoye otdeleniye, 1988, 288 p.
21. Sagachenko T.A., Gerasimova N.N., Kovalenko E.Yu., Sergun V.P., Min R.S. Regularities of Distribution and Composition of Heteroatomic Components in Paleozoic and Jurassic Oils of Southeastern West Siberia. *Russian Geology and Geophysics*, 2014, V. 55, no. 5–6, pp. 745–754. In Rus.
22. Voronova O.S., Gerasimova N.N., Tsoy L.A., Sagachenko T.A., Beyko O.A. Differentsirovannoye vydeleniye azotistyykh soyedineniy iz nefi i produktov eyo deasfaltenizatsii [The differentiated allocation of nitrogenous connections from oil and products of its deasfaltenization]. *Petroleum Chemistry*, 1987, vol. 27, no. 4, pp. 447–454. In Rus.
23. Kovalenko E.Yu., Gerasimova N.N., Sagachenko T.A., Golushkova E.B. Azotsoderzhashchiye osnovaniya tyazhelyoy nefi mestorozhdeniya Van-Eganskoye [Nitrogen-containing bases of heavy oil of a field of Van-Eganskoye]. *Chemistry and technology of fuels and oils*, 2001, no. 4, pp. 33–35. In Rus.
24. Voronova, O.S., Bolshakov G.F., Beyko O.A., Turov Yu.P. Priroda azotistyykh osnovany neftey Zapadnoy Sibiri [Nature of the nitrogenous bases of oils of Western Siberia]. *Petroleum Chemistry*, 1985, Vol. 25, no. 3, pp. 349–359. In Rus.
25. Okuno I., Latham D.R., Haines W.E. Type Analysis of Nitrogen in Petroleum Using Nonaqueous Potentiometric Titration and Lithium Aluminum Hydride Reduction. *Analytical Chemistry*, 1965, vol. 37, no. 1, pp. 54–57.
26. *Sovremennyye metody issledovaniya neftey* [Modern methods of investigating oils]. Eds. A.I. Bogomolov, M.B. Temyanko, L.I. Khotyntseva. Leningrad, Nedra Publ., 1984. 431 p.
27. Pevneva G.S., Golovko A.K., Korneev D.S., Levashova A.I. Thermal conversion of heavy oil systems and analysis of structural changes their high components of PMR-method. *Procedia Chemistry*, 2014, vol. 10, pp. 15–19.
28. Golovko A.K., Kam'yanov V.F., Ogorodnikov V.D. High-molecular heteroatomic components of crude oils of the Timan-Pechora petroliferous basin. *Russian Geology and Geophysics*, 2012, vol. 53, Iss. 12, pp. 1374–1381.
29. Schmitter J.M., Arpino P.J. Azaarenes in Fuels. *Mass-Spectrometry Reviews*, 1985, no. 4, pp. 87–121.
30. Bakel A.J., Philp R.P. Distribution and quantitation of organonitrogen compounds in crude oils and rock pyrolysates. *Org. Geochem.*, 1990, vol. 16, no. 1–3, pp. 353–367.
31. Yamamoto M., Taguchi K., Sasaki K. Basic nitrogen compounds in bitumen and crude oils. *Chem. Geol.*, 1991, vol. 93, pp. 193–206.
32. Solienko O.V. Primeneniye IK-spektroskopii v issledovanii neftey i nefteproduktov [Application of IR-spectroscopy in research of oils and oil products]. *Instrumentalnye metody issledovaniya nefi* [Instrumental methods of a research of oil]. Ed. by G.V. Ivanov. Novosibirsk, Nauka Publ., 1987. pp. 18–41.
33. Jewell D.M. The role of nonhydrocarbons in the analysis virgin and biodegraded petroleum. *Petroleum in the marine environment. Adv. in Chem.*, 1980, Ser. 185, pp. 219–232.

Received: 24 January 2017.

Information about the authors

Anara M. Ayurova, postgraduate, Institute of Petroleum Chemistry of Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences.

Natalia N. Gerasimova, Cand. Sc., associate professor, senior researcher, Institute of Petroleum Chemistry of Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences.

Tatyana A. Sagachenko, Dr. Sc., chief researcher, Institute of Petroleum Chemistry of Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences.