

УДК 665.61:(547.83.+547.73)

НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ АЗОТИСТЫЕ ОСНОВАНИЯ И СЕРНИСТЫЕ СОЕДИНЕНИЯ В ВЫСОКОПАРАФИНИСТЫХ ВЫСОКОСМОЛИСТЫХ НЕФТЯХ

Аюрова Анара Майрамбековна,

аспирант лаборатории гетероорганических соединений нефти
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
«Институт химии нефти» Сибирского отделения Российской академии наук,
Россия, 634055, г. Томск, пр. Академический, 4. E-mail: dm@ipc.tsc.ru

Герасимова Наталья Николаевна,

канд. хим. наук, доцент, ст. науч. сотр. лаборатории гетероорганических
соединений нефти Федерального государственного бюджетного
учреждения науки «Институт химии нефти» Сибирского отделения
Российской академии наук, Россия, 634055, г. Томск, пр. Академический,
4. E-mail: dm@ipc.tsc.ru

Актуальность работы обусловлена важностью накопления и систематизации данных о содержании и составе гетероатомных компонентов в высокопарафинистых высокосмолистых нефтях для эффективного решения проблем их добычи, транспорта и переработки.

Цель работы: изучение характера распределения и состава низкомолекулярных ароматических азотистых оснований и сернистых соединений в нефтях, обогащенных твердыми парафинами и смолисто-асфальтеновыми веществами.

Методы исследования: термохимическая деструкция в реакторе Покровского и сожжение по Шенигеру, неводное потенциометрическое титрование, сернокислотная экстракция, жидкостно-адсорбционная хроматография на модифицированных сорбентах, инфракрасная спектроскопия хромато-масс-спектрометрия.

Результаты. Выявлены различия и сходства в распределении и составе углеводородов и низкомолекулярных ароматических азотистых оснований и сернистых соединений в высокопарафинистых высокосмолистых нефтях, близких по содержанию смолисто-асфальтеновых веществ, но с различным содержанием твердых парафинов. Установлено, что изученные нефтяные образцы характеризуются сходным молекулярно-массовым распределением алифатических углеводородов. В обеих нефтях в их составе присутствуют *n*-алканы от C_{12} до C_{34} , с максимальным содержанием C_{17} . Показано, что среди низкомолекулярных ароматических азотистых оснований и сернистых соединений высокопарафинистых высокосмолистых нефтей присутствуют высоко- и малоалкилированные структуры. При незначительных различиях в относительном содержании последних в более парафинистой нефти существенно выше доля более алкилированных соединений. Качественный состав малоалкилированных ароматических азотистых оснований и сернистых соединений высокопарафинистых высокосмолистых нефтей не связан с содержанием в них твердых парафинов и смолисто-асфальтеновых веществ. В обоих образцах такие гетероатомные компоненты представлены C_3 - C_6 хинолинами, C_1 - C_6 бензохинолинами, C_1 - C_6 дибензохинолинами, C_2 - C_4 бензотиофенами, C_0 - C_4 дибензотиофенами и C_0 - C_1 нафтобензотиофенами. В то же время максимум распределения идентифицированных соединений в более парафинистом образце сдвинут в сторону структур с большими размерами ароматического ядра (бензохинолины, нафтобензотиофены).

Ключевые слова:

Нефть, парафины, смолисто-асфальтеновые вещества, *n*-алканы, хинолины, бензохинолины, дибензохинолины, бензотиофены, дибензотиофены, нафтобензотиофены, распределение, состав.

Введение

В общем объеме запасов жидких углеводородов в последние годы наблюдается неуклонное увеличение доли нефтей, обогащенных твердыми парафинами (ТП) и смолисто-асфальтеновыми веществами (САВ) [1–8]. Повышенное содержание ТП способствует их выпадению из нефтяного раствора и образованию, совместно с асфальтенами и смолами, отложений, снижающих эффективность добычи и транспорта нефтей [4, 7, 8]. Для высокосмолистых нефтей характерно высокое содержание гетероатомных компонентов, в частности азотсодержащих оснований (АО) и сернистых соединений (СС) [9]. Являясь природными поверхностно-активными веществами, они оказывают заметное влияние на поведение нефтяной дисперсной системы в условиях нефтяной залежи и при техногенном воздействии на нефтяные флюиды [9–11]. Кроме того, низкомолекулярные ароматиче-

ские АО и СС негативно воздействуют на каталитические процессы нефтепереработки, качество товарных нефтепродуктов и окружающую среду [12–15]. Следовательно, для разработки процессов рационального использования высокопарафинистых высокосмолистых нефтей необходимо накопление и систематизация данных о распределении и составе в них гетероатомных компонентов.

Целью настоящей работы является изучение характера распределения и состава низкомолекулярных ароматических азотистых оснований и сернистых соединений в высокопарафинистых высокосмолистых нефтях.

Объекты и методы исследования

Исследования выполнены на нефтяных образцах с повышенным содержанием ТП и САВ (образец 1 и образец 2).

Экспериментальные данные получены на оборудовании центра коллективного пользования Томского научного центра СО РАН.

Общее содержание серы ($S_{\text{общ.}}$) и азота ($N_{\text{общ.}}$) определяли сжиганием по Шенигеру [16] и окислительной деструкцией в реакторе Покровского [17], соответственно, содержание основного азота ($N_{\text{осн.}}$) – методом неводного потенциометрического титрования [18].

Низкомолекулярные АО экстрагировали из деасфальтенизированных нефтей уксуснокислым раствором серной кислоты с массовым соотношением минеральной и органической кислот и воды, равным 25:37,5:37,5 [19]. Выделенные соединения фракционировали на оксиде кремния, модифицированном NaOH, при массовом соотношении образец: адсорбент 1:100. Исчерпывающую десорбцию осуществляли растворителями с элюирующей силой (ϵ_{AB}^0), равной 0,20 и 0,60 [20].

Низкомолекулярные СС выделяли из нефтяных деасфальтенизатов методом жидкостно-адсорбционной хроматографии на оксиде кремния, модифицированном NiCl₂, при массовом соотношении образец: адсорбент, равном 1:100. В качестве элюентов последовательно использовали гексан, бензол и смесь бензола, этанола и хлороформа (1:1:1 по объему) [21].

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

Состав углеводородов, АО и СС исследовали методом хромато-масс-спектрометрии (ХМС) 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 затем 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, литературные данные [22–24] и характер ионной фрагментации структур при электронном ударе. Относительную распространенность каждого отдельного соединения оценивали как отношение его содержания к суммарному содержанию всех идентифицированных соединений.

Результаты и их обсуждение

Характеристики исследованных нефтей приведены в табл. 1. В соответствии с известными классификациями [25–27] обе нефти являются тяжелыми (плотность >884,0 кг/м³), высокопарафинистыми (ТП >6 мас. %) и высокосмолистыми (САВ >15 мас. %). Нефтяные образцы близки по содержанию САВ (25,5 и 26,9 мас. %), но значи-

тельно отличаются по содержанию ТП (10,0 и 20,9 мас. %).

Таблица 1. Характеристика нефтей

Table 1. Oil characteristic

Объект Object	Плотность, кг/м ³ Density, kg/m ³	Содержание, мас. %/Content, wt. %				
		ТП/SP	САВ/RAM	S _{общ.}	N _{общ.}	N _{осн.}
образец 1 sample 1	901,0	10,0	26,9	0,93	0,18	0,05
образец 2 sample 2	916,9	20,9	25,5	0,23	0,26	0,08

SP are solid paraffins

RAM are resinous-asphaltenic materials

Однако различие в концентрации парафинов не оказывает влияния на качественный состав алифатических углеводородов исследуемых нефтей. Так, методом ХМС установлено, что n-алканы обоих образцов представлены соединениями состава C₁₂–C₃₄ с унимодальным молекулярно-массовым распределением и максимумом на C₁₇ (рис. 1).



Рис. 1. Молекулярно-массовое распределение n-алканов

Fig. 1. Molecular mass distribution of n-paraffins

Из данных элементного и функционального анализов (табл. 1) следует, что образец 1 является сернистым ($S_{\text{общ.}}=0,51\text{--}2,0$ мас. %), образец 2 – малосернистым ($S_{\text{общ.}}\leq 0,50$ мас. %) [25–27]. Содержание $N_{\text{общ.}}$ и $N_{\text{осн.}}$ в первом образце ниже (0,18 и 0,05 мас. %), чем во втором (0,26 и 0,08 мас. %).

Азотистые основания

Результаты экстракции низкомолекулярных АО приведены в табл. 2. Из них следует, что выход концентрата (К) из образца 1 выше, чем из образца 2. В обоих случаях в составе полученных продуктов присутствуют только сильные основания. На это указывает равенство концентраций общего и основного азота. В соответствии с особенностями применяемой методики [19, 28] такие сильные АО представлены ароматическими структурами со слабо развитым алкильным обрамлением (число алкильных атомов углерода не превышает 10). С выделенными соединениями связано 2,5 и 3,8 отн. % основного азота исследуемых нефтей. При этом меньшая доля характерна для более парафинистого нефтяного образца 2.

Таблица 2. Выделение низкомолекулярных азотистых оснований
Table 2. Extraction of low molecular nitrogen bases

Объект Object	Выход К, мас. % Concentrate (C) extrac- tion, wt. %	Содержание/Content		
		N _{общ.} , мас. % (wt. %)	N _{осн.} , мас. % (wt. %)	Доля N _{осн.} отн. N _{осн.} нефти, % Part of N _{осн.} relative to oil N _{осн.} %
Образец 1 Sample 1	0,071	2,68	2,68	3,8
Образец 2 Sample 2	0,059	3,47	3,44	2,5

По данным ИК спектроскопии экстрагируемые АО являются производными пиридина, среди которых присутствуют азотсодержащие кислоты. На это указывает дуплет полос поглощения в области 1600...1500 см⁻¹ и полосы поглощения гидроксильных (3291...3200 см⁻¹) и карбонильных (1723...1708 см⁻¹) фрагментов карбоксильной группы. Наличие кислотной функции в структуре ароматических гетероциклических АО установлено в ряде научных работ [29, 30].

Для отделения карбоксилсодержащих АО выделенные из нефтяных образцов концентраты подвергли хроматографическому разделению на модифицированном сорбенте [20]. Из каждого концентрата были получены по две фракции (Ф-1 и Ф-2). Сравнительный анализ спектральных данных показал, что полосы поглощения, характерные для карбоксильных групп, проявляются только в ИК спектрах фракций Ф-2. В составе АО фракций Ф-1 азотсодержащие кислоты отсутствуют. Оба образца характеризуются высоким выходом этих фракций, однако для более парафинистого нефтяного образца 2 он существенно выше (табл. 3).

Таблица 3. Хроматографическое разделение низкомолекулярных азотистых оснований

Table 3. Chromatographic separation of low molecular nitrogen bases

Продукт Product	ε _{AB} ⁰	Выход относительно К, % Yield relative to C, %	
		Образец 1/Sample 1	Образец 2/Sample 2
Ф-1	0,20	50,0	93,3
Ф-2	≥0,60	50,0	6,7

По данным ХМС анализа в составе оснований фракций Ф-1 в обоих образцах идентифицированы одинаковые наборы алкилпроизводных хинолина, бензохинолина и дибензохинолина (табл. 4) Максимум в распределении этих соединений в образце 1 приходится на алкилхинолины, в образце 2 – на алкилбензохинолины. Алкилдибензохинолины в обоих случаях присутствуют в меньших количествах.

В ряду алкилхинолинов образца 1 преобладают гомологи C₄ (m/z=185), в образце 2 повышено относительное содержание гомологов C₇ (m/z=227) (рис. 2, а). Характер молекулярно-массового распределения алкилбензохинолинов (рис. 2, б) и алкилдибензохинолинов (рис. 2, в) в обоих образцах

сходен. Среди трициклических АО доминируют гомологи C₂-C₃ (m/z=207–221), среди тетрациклических – C₂ (m/z=257).

Таблица 4. Состав низкомолекулярных ароматических азотистых оснований

Table 4. Structure of low molecular aromatic nitrogen bases

Соединения Compounds	Эмпирическая формула Empirical formula	Содержание относительно идентифицированных соединений, % Content relative to the identified compounds, %	
		Образец 1 Sample 1	Образец 2 Sample 2
Алкилхинолины Alkyl-quinolines	C _n H _{2n-11} N	50,8	14,4
Алкилбензохинолины Alkyl-benzoquinolines	C _n H _{2n-17} N	30,3	80,4
Алкилдибензохинолины Alkyl-dibenzoquinolines	C _n H _{2n-23} N	18,9	5,2

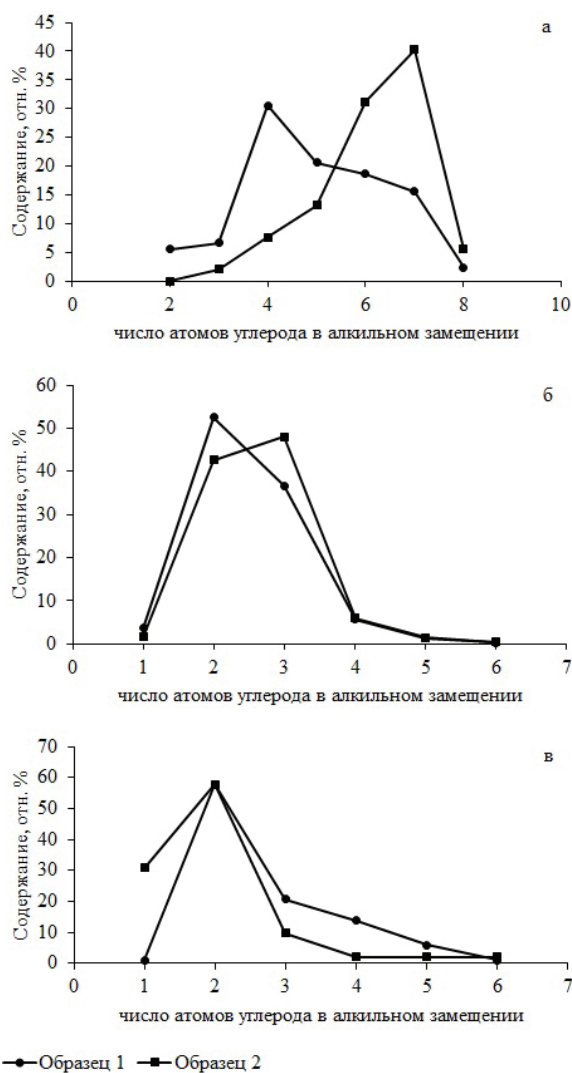


Рис. 2. Распределение алкилхинолинов (а), алкилбензохинолинов (б) и алкилдибензохинолинов (в)

Fig. 2. Distribution of alkyl-quinolines (a), alkyl-benzoquinolines (б), and alkyl-dibenzoquinolines (в)

Одноименные типы оснований в исследованных нефтяных образцах имеют сходный изомерный состав, о чем свидетельствует отсутствие различий в их масс-хроматограммах. На рис. 3 в качестве примеров приведены масс-хроматограммы C_2 -бензохинолинов по иону с отношением масса/заряд (m/z), равным 207. По характеру их фрагментации можно сделать вывод, что в составе идентифицированных алкилбензохинолинов присутствуют структуры только с метильными заместителями. Сравнение с литературными данными [23] позволило установить среди них высокостабильные структуры, содержащие заместители в положении, ближайшем к атому азота: 2,3-диметилбензо (h) хинолин (рис. 3, пик 3) и 2,4-диметилбензо (h) хинолин (рис. 3, пик 4). Доминирует среди изомеров в обоих нефтях 2,4-диметилбензо (h) хинолин.

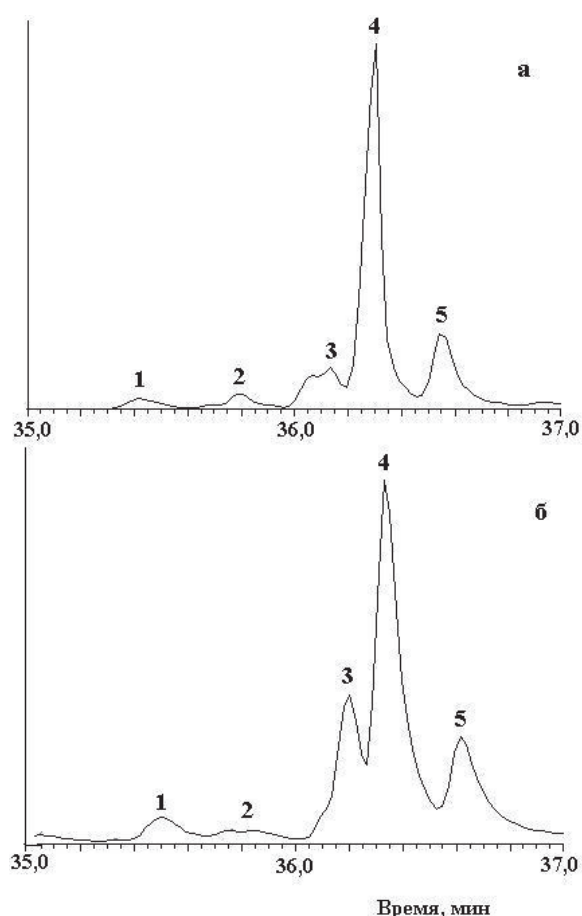


Рис. 3. Масс-хроматограммы C_2 -алкилбензохинолинов по иону с $m/z=207$ образца 1 (а) и образца 2 (б)

Fig. 3. Mass-chromatograms of C_2 -alkyl-benzoquinolines by an ion with $m/z=207$ of the sample 1(а) and sample 2 (б)

Серосодержащие соединения

При разделении деасфальтизированных нефтяных образцов на модифицированном сорбенте СС распределяются по трем хроматографическим фракциям. В соответствии с применяемой методикой [21] в гексановые фракции (Ф-1) элюируются, главным образом низкомолекулярные высокоалки-

лированные соединения, в бензольные фракции (Ф-2) – низкомолекулярные малоалкилированные ароматические структуры, во фракции (Ф-3) – сложная смесь полярных гетероатомных компонентов.

Из данных, представленных в табл. 5, следует, что исследуемые нефтяные образцы заметно различаются по относительному содержанию общей серы в продуктах Ф-1 и Ф-3. Наиболее существенное отличие наблюдается для Ф-1. Доля серы, связанной с высокоалкилированными соединениями образца 2 (48,6 отн. %), почти в 3 раза превышает долю серы в аналогичных структурах образца 1 (17,3 отн. %). Различия по относительному содержанию серы, связанной с малоалкилированными ароматическими структурами фракций Ф-2, не столь значительны (43,1 и 31,6 отн. %). Более высокое значение для Ф-2 нефтяного образца 1, вероятно всего, связано с его общей сернистостью. Известно [24], что в сернистых нефтях доля ароматических серосодержащих структур выше, чем в малосернистых.

Таблица 5. Хроматографическое выделение сернистых соединений

Table 5. Chromatographic extraction of sulphur compounds

Продукт Product	Образец 1/Sample 1			Образец 2/Sample 2		
	Выход, мас. % Yield, wt. %	$S_{общ}$		Выход, мас. % Yield, wt. %	$S_{общ}$	
		мас. % wt. %	относительно $S_{общ}$ неф- ти, % Relative to oil $S_{общ}$, %		мас. % wt. %	относительно $S_{общ}$ неф- ти, % Relative to oil $S_{общ}$, %
Ф-1	63,1	0,25	17,3	69,9	0,16	48,6
Ф-2	18,4	2,18	43,1	12,2	0,60	31,6
Ф-3	15,3	1,94	31,9	15,1	0,29	19,0

ХМС анализ фракций Ф-2 показал, что в составе низкомолекулярных ароматических СС исследуемых образцов присутствуют бензо-, дибензо- и нафтобензотиофены (табл. 6). В образце 1 максимально содержание дибензотиофенов, в образце 2 преобладают нафтобензотиофены.

Бензотиофены в обоих образцах представлены алкилированными соединениями C_2-C_4 ($m/z=162-190$). Максимум распределения приходится на гомологи C_4 ($m/z=190$), в составе которых идентифицированы диметилэтил- и диэтилбензотиофены [24].

Среди дибензотиофенов установлен сам дибензотиофен ($m/z=184$) и его C_1-C_4 ($m/z=198-240$) гомологи с максимумом распределения на C_1 ($m/z=198$). В составе алкилзамещенных структур присутствуют 1-, 2-, 3-, 4-метил-, 2,4-, 4,6-диметил- и 2-, 4-этилдибензотиофены.

В ряду нафтобензотиофенов обоих образцов идентифицированы гомологи C_0-C_1 ($m/z=234-248$), а в образце 2 дополнительно – C_2 ($m/z=262$). Преобладают голаядерные структуры, которые представлены: [2,1-b]-, [1,2-b]-, [2,3-d] нафтобензотиофенами.

Таблица 6. Состав низкомолекулярных ароматических сернистых соединений

Table 6. Composition of low molecular aromatic sulphur compounds

Соединения Compounds	Эмпири- ческая формула Empirical formula	m/z	Содержание, отн. % Content, rel. %	
			Образец 1 Sample 1	Образец 2 Sample 2
Алкилбензотиофены: Alkyl-benzothiophenes:			8,9	4,8
C ₂	C ₁₀ H ₁₀ S	162	1,0	1,1
C ₃	C ₁₁ H ₁₂ S	176	3,3	1,7
C ₄	C ₁₂ H ₁₄ S	190	4,6	2,0
Алкилдибензотиофены: Alkyl-dibenzothiophenes:			84,7	8,9
C ₀	C ₁₂ H ₈ S	184	23,8	0,2
C ₁	C ₁₃ H ₁₀ S	198	28,0	7,7
C ₂	C ₁₄ H ₁₂ S	212	21,3	0,5
C ₃	C ₁₅ H ₁₄ S	226	8,6	0,3
C ₄	C ₁₆ H ₁₆ S	240	3,0	0,2
Алкилнафтобензотиофены: Alkyl-naftobenzothiophenes:			6,4	86,3
C ₀	C ₁₆ H ₁₀ S	234	4,9	67,6
C ₁	C ₁₇ H ₁₂ S	248	1,5	11,0
C ₂	C ₁₈ H ₁₄ S	262	Отс.	7,7

Заключение

Анализ результатов проведенного исследования позволил выявить различия и сходства в распределении и составе углеводородов и низкомолекулярных ароматических азотистых оснований и

сернистых соединений в высокопарафинистых высокосмолистых нефтях, близких по содержанию смолисто-асфальтовых веществ, но с различным содержанием твердых парафинов.

Установлено, что:

- изученные нефтяные образцы характеризуются сходным молекулярно-массовым распределением алифатических углеводородов. В обоих нефтяных образцах в их составе присутствуют n-алканы C₁₂-C₃₄, с максимальным содержанием C₁₇.
- среди низкомолекулярных ароматических азотистых оснований и сернистых соединений высокопарафинистых высокосмолистых нефтей присутствуют высоко- и малоалкилированные структуры. При незначительных различиях в относительном содержании последних, в более парафинистой нефти существенно выше доля высокоалкилированных соединений.
- качественный состав малоалкилированных ароматических азотистых оснований и сернистых соединений высокопарафинистых высокосмолистых нефтей не связан с содержанием в них твердых парафинов и смолисто-асфальтовых веществ. В обоих образцах такие гетероатомные компоненты представлены C₃-C₈ хинолинами, C₁-C₆ бензохинолинами, C₁-C₆ дибензохинолинами, C₂-C₄ бензотиофенами, C₀-C₄ дибензотиофенами и C₀-C₁ нафтобензотиофенами. В то же время максимум распределения идентифицированных соединений в более парафинистом образце сдвинут в сторону структур с большими размерами ароматического ядра (бензохинолины, нафтобензотиофены).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Запивалов Н.П. Нефтегазовый комплекс России: состояние и перспективы на XXI век // Георесурсы. – 2002. – № 1. – С. 32–35.
2. Алтунина Л.К., Кувшинов В.А. Физико-химические технологии увеличения нефтеотдачи месторождений с трудноизвлекаемыми запасами // Нефть и газ Сибири. – 2012. – № 3. – С. 80–83.
3. Золотухин В.А. Глубокая переработка тяжелой нефти и нефтяных остатков. Электронный архив. URL: <http://www.ngfr.ru/article.html.106> (дата обращения 15.10.2014).
4. Иванова Л.В., Буров Е.А., Кошелев В.Н. Асфальтосмолопарафиновые отложения в процессах добычи, транспорта и хранения // Электронный научный журнал «Нефтегазовое дело». – 2011. – № 1. – С. 268–284.
5. Макаревич В.Н., Искрицкая Н.И., Богословский С.А. Ресурсный потенциал месторождений тяжелых нефтей Европейской части Российской Федерации // Нефтегазовая геология. Теория и практика. – 2012. – Т. 7. – № 3. Научный электронный архив. URL: http://www.ngtp.ru/rub/6/43_2012.pdf (дата обращения: 24.10.2014).
6. Новая технология комплексного термохимического воздействия на карбонатные коллектора, содержащие вязкую нефть / А.Ф. Шагеев, О.В. Лукьянов, М.А. Шагеев, Р.С. Яруллин, И.И. Иванова, Б.Я. Маргулис, А.В. Семенов // Георесурсы. – 2012. – № 4 (46). – С. 22–25.

7. Герасимова Н.Н., Коваленко Е.Ю. Насыщенные и ароматические соединения высокопарафинистой нефти и органического отложения // Известия Томского политехнического университета. – 2014. – Т. 324. – № 3. – С. 145–149.
8. 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.
9. Камьянов В.Ф., Аксенов В.С., Титов В.И. Гетероатомные компоненты нефтей. – Новосибирск: Наука, 1983. – 238 с.
10. Герасимова, Н.Н., Коваленко Е.Ю., Сагаченко Т.А. Катионоактивные ПАВ остаточных нефтей // Нефтяное хозяйство. – 1998. – № 5. – С. 59–61.
11. Сафиева Р.З. Химия нефти и газа. Нефтяные дисперсные системы: состав и свойства (Ч. 1). – М.: РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2004. – 112 с.
12. 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.
13. Исследование состава и реакционной способности сернистых соединений в процессе гидрообессеривания дизельного топлива / Б.Л. Лебедев, С.А. Логинов, Л.О. Коган, Е.В. Лобзин, В.М. Капустин, А.И. Луговской, К.Б. Рудяк // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2001. – № 11. – С. 62–67.
14. Баргий Е.И., Нехаев А.И. Нефтехимия и защита окружающей среды // Нефтехимия. – 1999. – Т. 39. – № 2. – С. 83–97.

15. 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.
16. Климова В.А. Основные микрометоды анализа органических соединений. – М.: Химия, 1975. – 658 с.
17. Определение азота в нефтях и нефтепродуктах / М.Н. Чумаченко, Т.А. Хандрик, Н.П. Соснина, В.А. Воронникова // *Химия и технология топлив и масел*. – 1983. – № 5. – С. 39–40.
18. 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.
19. Выделение и фракционирование азотистых оснований из нефти / Н.Н. Герасимова, Т.А. Сагаченко, О.А. Бейко, В.Д. Огородников // *Нефтехимия*. – 1987. – Т. 27. – № 1. – С. 32–38.
20. Азотсодержащие основания тяжелой нефти месторождения Ван-Еганское / Е.Ю. Коваленко, Н.Н. Герасимова, Т.А. Сагаченко, Е.Б. Голушкова // *Химия и технология топлив и масел*. – 2001. – № 4. – С. 33–35.
21. Кузьменко И.С., Мин Р.С. Закономерности хроматографического разделения серосодержащих соединений с использованием хлоридов металлов // *Химия в интересах устойчивого развития*. – 1999. – № 7. – С. 169–173.
22. Schmitter J.M., Arpino P.J. Azaarenes in Fuels // *Mass-Spectrometry Reviews*. – 1985. – № 4. – P. 87–121.
23. Bakel A.J., Philp R.P. Distribution and quantitation of organonitrogen compounds in crude oils and rock pyrolysis // *Org. Geochem.* – 1990. – V. 16. – № 1–3. – P. 353–367.
24. Сергун В.П., Мин Р.С. Сернистые соединения в нефтях юрско-палеозойского комплекса Западной Сибири // *Нефтехимия*. – 2012. – Т. 52. – № 2. – С. 86–91.
25. Ковешников А.Е. Геология нефти и газа. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2010. – 114 с.
26. Никитин Е.Е. Нефтяное товароведение. – СПб: Изд-во СПбГИ-ЭУ (Инжэкон), 2008. – 92 с.
27. Камьянов В.Ф. Основы химии нефти. Ч. I. – Томск: Изд-во ТГУ, 1981. – 132 с.
28. Групповой состав низкомолекулярных азотистых оснований самотлорской нефти / Ю.П. Туров, Н.Н. Герасимова, Т.А. Сагаченко, О.А. Бейко // *Нефтехимия*. – 1987. – Т. 27. – № 1. – С. 39–44.
29. Солиенко О.В. Применение ИК-спектроскопии в исследовании нефтей и нефтепродуктов // В сб. *Инструментальные методы исследования нефти* / под ред. Г.В. Иванова. – Новосибирск: Наука, 1987. – С. 18–41.
30. 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. – P. 219–232.

Поступила 16.01.2015 г.

UDC 665.61:(547.83.+547.73)

LOW-MOLECULAR NITROGENOUS BASES AND SULPHUROUS COMPOUNDS OF HIGHLY PARAFFINIC AND HIGHLY RESINOUS OILS

Anara M. Ayurova,

Institute of Petroleum Chemistry Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 4, Akademicheskoy Avenue, Tomsk, 634055, Russia. E-mail: dm@ipc.tsc.ru

Natalia N. Gerasimova,

Institute of Petroleum Chemistry Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 4, Akademicheskoy Avenue, Tomsk, 634055, Russia. E-mail: dm@ipc.tsc.ru

Relevance of the research is caused by the importance of accumulation and systematization of data on the content and structure of heteroatomic components in high-paraffinic high-resinous oils for the effective solution of the problems of production, transport and processing of such alternative hydrocarbonic raw materials.

The aim of the research is to study the nature of distribution and structure of low-molecular aromatic heterocyclic nitrogen-containing bases and sulfur-containing compounds in oils with the raised content of solid paraffin hydrocarbons and resin-asphaltene substances.

The methods used in the study: thermochemical degradation in the Pokrovsky reactor and Sheniger's burning, non-aqueous potentiometric titration, sulfuric acid extraction, liquid-adsorption chromatography over modified sorbents, IR-spectroscopy, GC-MS analysis.

The results. The authors have determined the differences and similarities in distribution and composition of low molecular weight hydrocarbons and aromatic nitrogen bases and sulfur compounds in high-paraffin and high-resin oils with similar content of resin-asphaltene substances but different content of paraffin waxes. It was found out that the investigated oil samples are characterized by similar molecular mass distributions of aliphatic hydrocarbons. Both oils contain n-alkanes from C₁₂ to C₃₄ and a maximum amount of C₁₇ in their compositions. It was shown that there are high- and low-alkylated structures among low molecular aromatic nitrogen bases and sulfur compounds of high-paraffin and high-resin oils. With minor differences in the relative abundance of the latter, the fraction of compounds with a higher alkylation degree was significantly larger in higher-paraffin oil. The qualitative composition of low-alkylated aromatic nitrogen bases and sulfur compounds of high-paraffin and high-resin oils was found to be independent on their content in paraffin waxes and resin-asphaltene substances. In both samples, these heteroatomic components are represented by C₃–C₈ quinolines, C₁–C₆ benzoquinolines, C₁–C₆ dibenzoquinolines, C₂–C₄ benzothiophenes, C₀–C₄ dibenzothiophenes and C₀–C₁ naphthobenzothiophenes. At the same time, the distribution maximum for these compounds in the higher-paraffin sample is shifted towards the structures with a big aromatic-core size (benzoquinolines, naphthobenzothiophenes).

Key words:

Oil, paraffin, resin-asphaltene substances, n-alkanes, quinolines, benzoquinolines, dibenzoquinolines, benzothiophenes, dibenzothiophenes, naphthobenzothiophenes, distribution, structure.

REFERENCES

- Zapivalov N.P. Neftegazovy kompleks Rossii: sostoyaniye 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.
- Altunina L.K., Kuvshinov V.A. Fiziko-khimicheskie tekhnologii uvelicheniya nefteotdachi mestorozhdeny s trudnoizvlekayemyimi zapasami [Physical and chemical technologies of increase in oil recovery of fields with hardly removable stocks]. *Neft i gaz Sibiri*, 2012, no. 3, pp. 80–83.
- Zolotukhin V.A., Glubokaya prerabotka tyazhelyoy nefiti i nefityanykh ostatkov [Deep processing of heavy oil and oil residues]. Available at: <http://www.ngfr.ru/article.html?106> (accessed 15 October 2014).
- Ivanova L.V., Burov E.A., Koshelev V.N. Asfaltosmoloparafinovye otlozheniya v protsessakh dobychi, transporta i khraneniya [Asfaltene-rezin-paraffin deposits in the processes of oil production, transportation and storage]. *Elektronnyy nauchnyy zhurnal Neftegazovoye delo*, 2011, no 1, pp. 268–284.
- Makarevich V.N., Iskrikskaya N.I., Bogoslovsky S.A. Resursnyy potentsial mestorozhdeny tyazhelykh neftey Evropeyskoy chasti Rossyskoy Federatsii [Resource potential of heavy oils fields in European part of the Russian Federation]. *Neftegazovaya geologiya. Teoriya i praktika* 2012, vol. 7, no. 3. Available at: http://www.ngtp.ru/rub/6/43_2012.pdf (accessed 24 October 2014).
- Shageev A.F., Lukyanov O.V., Shageev M.A., Yarullin R.S., Ivanova I.I., Margulis B.Ya. Semenov A.V. Novaya tekhnologiya kompleksnogo termokhimicheskogo vozdeystviya na karbonatnyye kollektora, sodержashchie vyazkuyu neft [New technology of complex thermochemical influence on carbonate collectors, containing viscous oil]. *Georesursy*, 2012, no. 4 (46), pp. 22–25.
- Gerasimova N.N., Kovalenko E.Yu. Nasyshchennyye i aromatischekiye soedineniya vysokoparafinistoy nefiti i organicheskogo otlozheniya [Saturated and aromatic compounds of high-paraffinic oil and organic adjournment]. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2014, vol. 324, no. 3, pp. 145–149.
- Ganeeva Yu.M. *Nadmolekulyarnaya struktura vysokomolekulyarnykh komponentov nefiti i ee vliyaniye na svoystva nefityanykh 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.
- Kamyanov V.F., Akseonov V.S., Titov V.I. *Geteroatomnyye komponenty neftey* [Heteroatomic components of the oils]. Novosibirsk, Nauka Publ., 1983. 238 p.
- Gerasimova N.N., Kovalenko E.Yu., Sagachenko T.A. Kationoaktivnyye PAV ostatochnykh neftey [Cation-active surfactant of residual oils]. *Nefityanoye khozyaystvo*, 1998, no. 5, pp. 59–61.
- Safieva R.Z. *Khimiya nefiti i gaza. Nefityanye dispersnyye sistemy: sostav i svoystva (Ch. 1)* [Oil and gas chemistry. Oil disperse systems: structure and properties (P. 1)]. Moscow, RGU nefiti i gaza im. I.M. Gubkina, 2004. 112 p.
- Gerasimova N.N., Sagachenko T.A. Azotsoderzhashchiye 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 Jurassic oils commodity mix of Western Siberia before hydrotreating]. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2006, vol. 309, no. 5, pp. 97–99.
- Lebedev B.L., Loginov S.A., Kogan K.O., Lobzin E.V., Kapustin V.M., Lugovskoy A.I., Rudyak K.B. Issledovaniye sostava i reaktivnosposobnosti sernistykh soyedineniy v protsesse gidroobesserivaniya dizelnogo topliva [Research of structure and reaction ability of sulphurous connections in the course of hydrodesulphurization of diesel fuel]. *Nefteprerabotka i neftekhimiya*, 2001, no. 11, pp. 62–67.
- Bagriy E.I., Nekhaev A.I. Neftekhimiya i zashchita okruzhayushchey sredy [Petrochemistry and environment protection]. *Petroleum Chemistry*, 1999, vol. 39, no. 2, pp. 83–97.
- 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.
- Klimova V.A. *Osnovnyye mikrometody analiza organicheskikh soyedineniy* [Main micromethods of the analysis of organic compounds]. Moscow, Khimiya Publ., 1975. 207 p.
- Chumachenko M.N., Khandrik T.A., Sosnina N.P., Vorotnikova V.A. Opredeleniye azota v neftyakh i nefteproduktakh [Definition of nitrogen in the oils and oil products]. *Chemistry and technology of fuels and oils*, 1983, no. 5, pp. 39–40.
- Bezinger N.N., Galpern G.D. Funktsionalnyy analiz azotistykh osnovany i amidov i gruppovoy analiz azotistykh soyedineniy nefiti [Functional analysis of the nitrogenous bases and amides and group analysis of nitrogenous compounds of oil]. *Metody analiza organicheskikh soyedineniy nefiti, ikh smesey i proizvodnykh* [Methods for analyzing oil organic compounds, their mixtures and derivatives]. Ed. by G.D. Galpern. Moscow, AN SSSR Press, 1960. pp. 141–169.
- Gerasimova N.N., Sagachenko T.A., Beyko O.A., Ogorodnikov V.D. Vydeleniye i fraktsionirovaniye azotistykh osnovany iz nefiti [Allocation and fractionation of the nitrogenous bases from oil]. *Petroleum Chemistry*, 1987, vol. 27, no. 1, pp. 32–38.
- Kovalenko E.Yu., Gerasimova N.N., Sagachenko T.A., Golushkova E.B. Azotsoderzhashchiye osnovaniya tyazhelyoy nefiti mestorozhdeniya Van-Eganskoye [Nitrogen-containing bases of heavy oil of Van-Eganskoye field]. *Chemistry and technology of fuels and oils*, 2001, no. 4, pp. 33–35.
- Kuzmenko I.S., Min R.S. Zakonomernosti khromatograficheskogo razdeleniya serosoderzhashchikh soyedineniy s ispolzovaniyem khloridov metallov [Regularities of chromatographic separation of sulphur-containing compounds using metal chlorides]. *Khimiya v interesakh ustoychivogo razvitiya – Chemistry in interests of a sustainable development*, 1999, no. 7, pp. 169–173.
- Schmitter J.M., Arpino P.J. Azaarenes in Fuels. *Mass-Spectrometry Reviews*, 1985, no. 4, pp. 87–121.
- 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.
- Sergun V.P., Min R.S. Sernistyye soyedineniya v neftyakh yurskopaleozoyskogo kompleksa Zapadnoy Sibiri [Sulfur compounds in crude oils of the Jurassic-Paleozoic Play in Western Siberia]. *Petroleum Chemistry*, 2012, vol. 52, no. 2, pp. 86–91.
- Koveshnikov A.E. *Geologiya nefiti i gaza* [Geology of oil and gas]. Tomsk, Tomsk Polytechnic university Publ. house, 2010. 114 p.
- Nikitin E.E. *Nefityanoye tovarovedeniye* [Oil merchandizing]. St. Petersburg, SPbGIEU (Inzhekon) Press, 2008. 92 p.
- Kamyanov V.F. *Osnovy khimii nefiti. Ch. I*. [Fundamentals of chemistry of oil. P. I]. Tomsk, TGU Press, 1981. 132 p.
- Turov Yu.P., Gerasimova N.N., Sagachenko T.A., Beyko O.A. Gruppovoy sostav nizkomolekulyarnykh azotistykh osnovany samotlorskoy nefiti [Group structure of low-molecular nitrogenous bases of samotlorsk oil]. *Petroleum Chemistry*, 1987, vol. 27, no. 1, pp. 39–44.
- Soliyenko O.V. Primeneniye IK-spektroskopii v issledovanii nefitey i nefteproduktov [Application of IR-spectroscopy in research of oils and oil products]. *Instrumentalnye metody issledovaniya nefiti* [Instrumental procedures of oil research]. Ed. by G.V. Ivanov. Novosibirsk, Nauka Publ., 1987. pp. 18–41.
- Jewell D.M. The role of nonhydrocarbons in the analisis virgin and biodegraded petroleum. *Petroleum in the marine environment. Adv. in Chem.*, 1980, Ser. 185, pp. 219–232.

Received: 16 January 2015.