

УДК 665.61:(547.83.+547.73)

DOI: 10.15372/KhUR20160603

## Азотсодержащие основания смол тяжелой нефти Усинского месторождения

Н. Н. ГЕРАСИМОВА, А. С. КЛАССЕН, Р. С. МИН, Т. А. САГАЧЕНКО

*Институт химии нефти Сибирского отделения РАН,  
Томск, Россия**E-mail: dm@ipc.tsc.ru*

(Поступила 21.12.15; после доработки 03.11.16)

### Аннотация

Изучены распределение и состав азотсодержащих оснований в тяжелой нефти Усинского месторождения и ее смолистых компонентах. Установлено, что смолы усинской нефти аккумулируют более половины содержащегося в ней основного азота. Азотсодержащие основания нефти и ее смолистых компонентов представлены высоко- и низкомолекулярными соединениями. С использованием методов осаждения хлористым водородом и серноокислотной экстракции выделены основания с различной молекулярной массой. Полученные концентраты исследованы методами структурно-группового анализа и газовой хромато-масс-спектрометрии. Показано, что средние молекулы азотистых оснований нефти и смол состоят из полициклических ядер, включающих ароматические и насыщенные циклы с различным алкильным обрамлением. Основной вклад в цикличность их средних молекул вносят нафтенковые кольца. Средние молекулы оснований смол отличаются более выраженным нафтенковым характером и развитым алкильным замещением. В составе низкомолекулярных азотистых оснований нефти и смол присутствуют алкилпроизводные хинолина, бензо- и дибензохинолинов, в составе высокомолекулярных – алкилпроизводные бензо- и дибензохинолинов и азапиренов. Идентифицированные соединения преимущественно представлены алкилбензохинолинами, качественный состав которых практически не зависит от природы и молекулярной массы исследуемого образца.

**Ключевые слова:** тяжелая нефть, смолы, азотсодержащие основания, содержание, состав

### ВВЕДЕНИЕ

До конца прошлого столетия мировая нефтеперерабатывающая промышленность была ориентирована на переработку нефтей малой и средней вязкости (до 50 мПа·с), большая часть залежей которых к настоящему времени истощена. Сегодня в общем объеме извлекаемых жидких углеводородов неуклонно растет доля высоковязких тяжелых нефтей, в среднем ежегодно превышая 12 % [1, 2]. Общие запасы нефтей с плотностью свыше 885 кг/м<sup>3</sup> оцениваются в 810 млрд т [1]. Следовательно, в недалекой перспективе тяжелые нефти будут составлять основную массу углеводородного сырья, поступающего на

нефтеперерабатывающие предприятия [2]. Переход к нетрадиционному сырью требует усовершенствования существующих и создания принципиально новых технологий переработки и получения высококачественных нефтепродуктов. Эффективное решение этих задач сдерживается недостатком информации о химической природе компонентов тяжелых нефтей и их роли в формировании дисперсной системы. Особого внимания требуют смолисто-асфальтеновые вещества (САВ), которые считаются перспективным резервом углубления переработки нефтей и повышения степени их квалифицированного использования [3]. Интерес к изучению состава и структуры смол и асфальтенов обусловлен тем, что

в них сосредоточена основная масса гетероатомных компонентов нефтей, в частности азоторганических оснований (АО), которые негативно влияют на процессы каталитической переработки нефтяных фракций, качество и эксплуатационные характеристики горюче-смазочных материалов, окружающую среду и здоровье человека [4, 5].

Цель данной работы – изучение состава азотистых оснований в смолах тяжелой нефти месторождения Усинское (Республика Коми), одного из наиболее крупных месторождений тяжелых нефтей в России, разрабатываемых в настоящее время [6]. Для определения вклада АО смолистых веществ в продукты термической переработки тяжелого углеводородного сырья проведен сравнительный анализ основных соединений азота исходной нефти.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили: 1) нефть Усинского месторождения, битуминозная (плотность 971.5 кг/м<sup>3</sup>), высокосернистая (общее содержание серы  $S_{\text{общ}}$  1.97 мас. %), высокосмолистая (содержание САВ 29.7 мас. %); 2) нефтяные смолы (содержание в нефти 22.1 мас. %), полученные по стандартной методике [7].

Концентрирование АО проводили из разбавленных гексаном деасфальтизированной нефти и смол в соответствии со схемой, включающей стадии осаждения высокомолекулярных оснований газообразным хлористым водородом (К-1), доосаждения растворимых в углеводородной среде хлористоводородных солей АО с помощью диэтиламина (К-2) и экстракции низкомолекулярных АО уксуснокис-

лым раствором серной кислоты (К-3) [8]. Соединения К-1 и К-2 разделяли методом горячей экстракции гексаном на растворимые (К-1<sup>ГР</sup> и К-2<sup>ГР</sup>) и нерастворимые (К-1<sup>ГНР</sup> и К-2<sup>ГНР</sup>) в нем компоненты [9].

Полученные концентраты и продукты их разделения охарактеризованы комплексом аналитических методов, включая анализ элементного состава с использованием СНNS-анализатора Vario EL Cube, функциональный анализ азотистых соединений (АС) методом неводного потенциометрического титрования [10], измерение молекулярных масс криоскопией в бензоле [7], ЯМР-Фурье-спектроскопию, структурно-групповой анализ (СГА) [11–13], газовую хромато-масс-спектрометрию (ГХ-МС).

Спектры ЯМР <sup>1</sup>H регистрировали на спектрометре ЯМР-Фурье AVANCE AV 300 (фирма Bruker) при 300 МГц в растворах CDCl<sub>3</sub>. Внутренний стандарт – тетраметилсилан.

ГХ-МС анализ АО осуществляли на DFS-приборе фирмы Thermo Scientific. Условия получения и обработки информации приведены в [14]. Для идентификации индивидуальных соединений использовали компьютерную библиотеку масс-спектров NIST 02 и литературные данные [15, 16]. Относительное содержание каждого соединения определяли как отношение его содержания к суммарному содержанию всех идентифицированных соединений.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Нефть Усинского месторождения характеризуется высокими концентрациями общего ( $N_{\text{общ}} = 0.64$  мас. %) и основного ( $N_{\text{осн}} = 0.19$  мас. %) азота. Содержание  $N_{\text{общ}}$  и  $N_{\text{осн}}$  в смолах исследуемой нефти составляет 1.09 и 0.55

ТАБЛИЦА 1

Выделение азотистых оснований из нефти и смол

Образцы	Нефть					Смолы				
	Выход, отн. %	ММ, а. е. м.	Содержание			Выход, отн. %	ММ, а. е. м.	Содержание		
			$N_{\text{общ}}$ , мас. %	$N_{\text{осн}}$ , мас. %	отн. %*			$N_{\text{общ}}$ , мас. %	$N_{\text{осн}}$ , мас. %	отн. %*
К-1	7.4	1240	1.57	1.20	47	8.3	1290	1.36	1.17	51
К-2	1.4	494	1.50	0.99	7	0.5	519	1.36	0.90	3
К-3	1.3	366	2.18	1.34	9	0.2	392	1.42	1.31	2

\* Относительно  $N_{\text{осн}}$  нефти.

мас. % соответственно. Из приведенных данных следует, что на долю АО смол приходится более 50 % содержащихся в них АС и 64 отн. % основного азота нефти.

Суммарное количество соединений, выделяемых из нефти, несколько больше (10.1 мас. %), чем из смол (9.0 мас. %), при этом в обоих случаях их количество в составе концентратов снижается в ряду: К-1 > К-2 > К-3 (табл. 1).

Относительное содержание АО в составе АС, выделенных из нефти, колеблется от 61 до 76 отн. %, а в составе АС, выделенных из смол, – от 66 до 92 отн. %. Общая степень извлечения  $N_{\text{осн}}$  из нефти составляет 63 %, из смол – 56 % относительно  $N_{\text{осн}}$  нефти и более 86 %  $N_{\text{осн}}$ , содержащегося в смолах. В обоих случаях основания преимущественно выделены в виде нерастворимых в углеводородной среде хлористоводородных солей. С помощью диэтиламина и серной кислоты из нефти и смол выделено 16 и 5 отн. % АО нефти соответственно. При этом в нефти доля оснований, как доосажденных диэтиламином (7 отн. %), так и экстрагируемых серной кислотой (9 отн. %), существенно выше, чем в смолах (3 и 2 отн. % соответственно) за счет выделения их из масляных компонентов [8].

Результаты определения молекулярных масс (ММ) свидетельствуют о том, что концентраты К-1 из нефти и смол содержат высокомолекулярные соединения, диэтиламином осаждаются хлористоводородные соли соединений с меньшей молекулярной массой, а серной кислотой экстрагируются наиболее низкомолекулярные основания (см. табл. 1). Хотя одноименные продукты характеризуются близкими значениями средних молекулярных масс,

АО смол и нефти различаются по содержанию растворимых в гексане соединений в составе концентратов, выделяемых с помощью хлористого водорода (К-1 и К-2). В смолах на долю фракций К-1<sup>ГР</sup> и К-2<sup>ГР</sup> приходится более половины выделенных АО (табл. 2).

Средние ММ соединений, растворимых в гексане, существенно ниже ММ соединений фракций К-1<sup>ГНР</sup> и К-2<sup>ГНР</sup>, в которых сконцентрированы наиболее высокомолекулярные основания нефти и смол (см. табл. 2). Следует отметить, что в обоих случаях АО К-2<sup>ГР</sup> представлены соединениями, которые по средним ММ приближены к низкомолекулярным АО концентратов К-3.

Методом СГА охарактеризован состав средних молекул АО концентрата К-3 и продуктов фракционирования концентратов К-1 и К-2. Сравнительный анализ показал, что средние молекулы низко- (К-3, К-2<sup>ГР</sup>) и высокомолекулярных (К-1<sup>ГР</sup>, К-1<sup>ГНР</sup>, К-2<sup>ГНР</sup>) АО нефти и смол состоят из полициклических ядер, включающих ароматические и насыщенные циклы с различным алкильным обрамлением (табл. 3). Одноименные концентраты нефти и смол имеют близкие значения параметров, характеризующих состав полициклических ядер средних молекул АО, и одинаковую направленность их изменения. С ростом ММ наблюдается увеличение значений структурных характеристик, отражающих общую цикличность средних молекул ( $K_o$ ) и число ароматических ( $K_a$ ) и нафтеновых ( $K_n$ ) колец соответствующих образцов.

Максимальными размерами полициклического ядра характеризуются средние молекулы оснований К-1<sup>ГНР</sup>, минимальными – сред-

ТАБЛИЦА 2

Разделение азотистых оснований нефти и смол

Образцы	Нефть				Смолы			
	Выход, отн. %	ММ, а. е. м.	Содержание $N_{\text{осн}}$ , мас. %	Содержание $N_{\text{осн}}$ , отн. %*	Выход, отн. %	ММ, а. е. м.	Содержание $N_{\text{осн}}$ , мас. %	Содержание $N_{\text{осн}}$ , отн. %*
К-1 <sup>ГР</sup>	28	527	1.33	14	48	592	1.32	28
К-1 <sup>ГНР</sup>	72	1510	1.15	33	52	1566	1.03	23
К-2 <sup>ГР</sup>	31	330	1.31	3	58	346	1.12	2
К-2 <sup>ГНР</sup>	69	616	0.70	4	42	647	0.56	1

\* Относительно  $N_{\text{осн}}$  нефти.

ние молекулы оснований К-3 и К-2<sup>ГР</sup>. Соединения К-1<sup>ГР</sup> и К-2<sup>ГНР</sup> нефти и смол занимают промежуточное положение по общей цикличности средних молекул. При этом основной вклад в цикличность средних молекул всех образцов вносят нафтеновые кольца. Их доля в структуре низкомолекулярных оснований К-3 и К-2<sup>ГР</sup> составляет 51–58 и 77–80 отн. %, в структуре высокомолекулярных оснований К-1<sup>ГР</sup>, К-2<sup>ГНР</sup> и К-1<sup>ГНР</sup> – 53–56, 58–66 и 59–60 отн. % соответственно. Повышенными значениями параметра  $K_n$  характеризуются средние молекулы оснований смол.

Количество углеродных атомов в парафиновых цепях ( $C_n$ ) средних молекул АО смол существенно выше (2–23), чем в парафиновых цепях средних молекул АО нефти (2–8). При этом в обоих случаях наиболее развитым алкильным замещением характеризуются низкомолекулярные соединения К-3 и высокомолекулярные соединения К-1<sup>ГР</sup>. Для средних молекул АО смол определены более высокие значения параметра ( $C_\gamma$ ), соответствующего количеству групп  $CH_3$ , удаленных от ароматических ядер. Это может свидетельствовать либо о большем числе алкильных заместителей в их структуре, либо о большей степени их разветвленности. Алкильные фрагменты в средних молекулах соединений К-2<sup>ГР</sup>, К-2<sup>ГНР</sup> и К-1<sup>ГНР</sup> смол и нефти представлены только метильными заместителями ( $C_n = C_\gamma$ ) (см. табл. 3).

По данным ГХ-МС анализа продуктов К-3 и К-1<sup>ГР</sup>, в составе низкомолекулярных АО нефти и смол присутствуют алкилпроизводные хинолина, бензо- и дибензохинолинов, в составе высокомолекулярных оснований – алкилпроизводные бензо-, дибензохинолинов и азапиренов. Максимум в распределении идентифицированных соединений приходится на алкилбензохинолины. Их доля в составе низкомолекулярных оснований равна 76–84, в составе высокомолекулярных оснований – 92–94 отн. %. Результаты сравнительного анализа идентифицированных алкилбензохинолинов показывают, что их качественный состав практически не зависит от природы и молекулярной массы исследуемого образца. Во всех случаях они представлены одинаковым набором соединений состава  $C_1$ – $C_6$  (рис. 1).

ТАБЛИЦА 3

Расчетные параметры средних молекул компонентов концентратов азотсодержащих оснований нефти и смол

Параметры	Образцы				
	К-3	К-2 <sup>ГР</sup>	К-1 <sup>ГР</sup>	К-2 <sup>ГНР</sup>	К-1 <sup>ГНР</sup>
<b>Нефть</b>					
Кольцевой состав					
$K_o$	3.94	4.96	6.70	9.50	24.09
$K_a$	1.92	1.12	2.96	3.94	9.79
$K_n$	2.02	3.84	3.74	5.56	14.30
Число алкильных углеродных атомов					
$C_n$	7.95	1.88	7.96	2.66	6.18
$C_r$	2.54	1.88	2.85	2.66	6.18
<b>Смолы</b>					
Кольцевой состав					
$K_o$	3.02	4.90	6.66	9.01	24.83
$K_a$	1.26	1.00	3.13	3.08	9.82
$K_n$	1.76	3.90	3.53	5.93	15.01
Число алкильных углеродных атомов					
$C_n$	13.31	2.32	11.78	6.00	22.71
$C_r$	3.20	2.32	3.36	2.98	7.89

В качестве примера на рис. 2 приведены масс-хроматограммы  $C_3$ -бензохинолинов низкомолекулярных азотистых оснований К-3 нефти и смол по иону с  $m/z$  221.

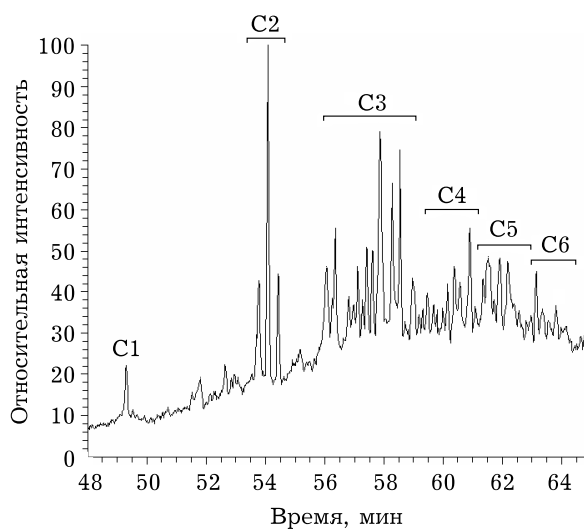


Рис. 1. Распределение  $C_1$ – $C_6$  алкилбензохинолинов в концентрате К-3 нефти при сканировании по масс-хроматограмме. Значения  $m/z$ : 193 ( $C_1$ ), 207 ( $C_2$ ), 221 ( $C_3$ ), 235 ( $C_4$ ), 249 ( $C_5$ ), 263 ( $C_6$ ).

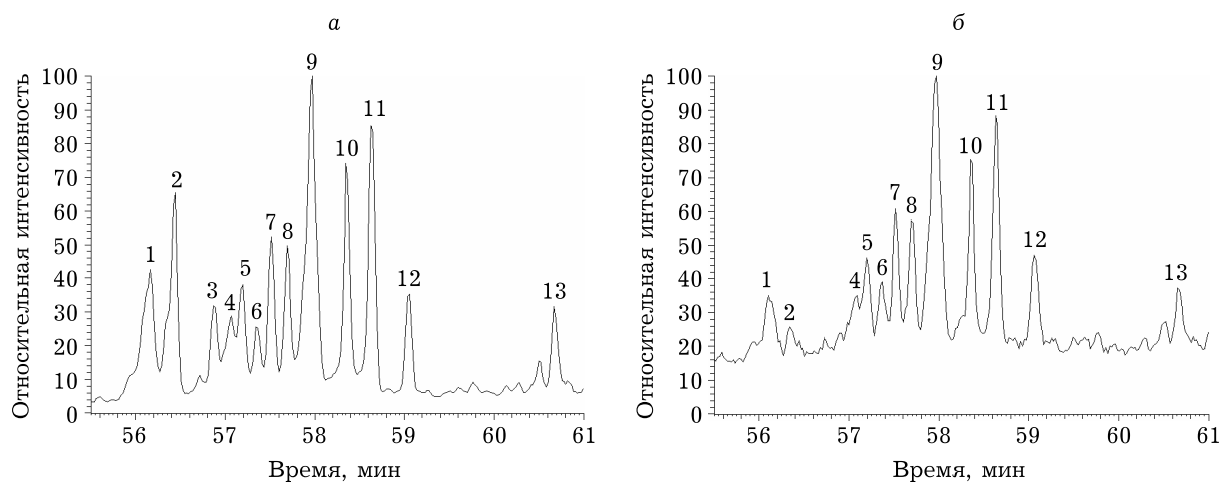


Рис. 2. Масс-хроматограммы  $C_3$ -алкилбензохинолинов по иону с  $m/z$  221 в составе К-3: а – нефть, б – смолы.

В обоих исследуемых образцах они представлены смесью триметилбензохинолинов (ТМБХ), структуры которых отличаются либо положением атома азота, либо положением метильных групп. Установлено, что среди них присутствует 2,4,6-ТМБ(н)Х (пик 9). В то же время ТМБХ нефти и смол различаются по соотношению отдельных изомеров. Из сопоставления масс-хроматограмм следует, что в составе ТМБХ нефти выше относительное содержание структур с экранированным атомом азота (пики 1–3).

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, проведенный сравнительный анализ распределения и состава азотсодержащих оснований в тяжелой нефти Усинского месторождения и ее смолистых компонентах показал, что смолы аккумулируют более половины основного азота нефти. Азотсодержащие основания нефти и ее смолистых компонентов представлены высоко- и низкомолекулярными соединениями. Аналогичные по методу выделения концентраты азотистых оснований нефти и смол имеют близкие значения параметров, которые характеризуют состав полициклических ядер их средних молекул. Основной вклад в цикличность средних молекул всех образцов вносят нафтеновые кольца. При этом средние молекулы оснований смол отличаются более выраженным нафтеновым характером и более развитым алкильным замещением.

В составе низкомолекулярных АО нефти и смол присутствуют алкилзамещенные структуры хинолина, бензо- и дибензохинолинов; в составе высокомолекулярных оснований – структуры бензо-, дибензохинолинов и азапирена. Большая часть идентифицированных соединений представлена алкилбензохинолинами, качественный состав которых практически не зависит от природы и молекулярной массы исследуемого образца. В нефти и смолах они представлены широким набором триметилбензохинолинов, структура которых отличается либо положением атома азота, либо положением метильных групп. Низкомолекулярные основания нефти характеризуются более высокой долей структур с экранированным атомом азота.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Дорохин В. П., Палий А. О. // Нефтепромысловое дело. 2004. № 5. С. 47–50.
- 2 Запивалов Н. П. // Георесурсы. 2002. № 1. С. 32–35.
- 3 Химический состав нефтей Западной Сибири / Под ред. Г. Ф. Большакова. Новосибирск: Наука, 1988. 288 с.
- 4 Багрий Е. И., Нехаев А. И. // Нефтехимия. 1999. Т. 39, № 2. С. 83–97.
- 5 Zhu X., Shi Q., Zhang Y., Pan N., Xu Ch., Chung K. H., Zhao S. // Energy & Fuels. 2011. № 25. P. 281–287.
- 6 Рузин Л. М., Морозюк О. А., Дуркин С. М. // Нефт. хоз-во. 2013. № 8. С. 51–53.
- 7 Современные методы исследования нефтей: спр.-метод. пособие / Под ред. А. И. Богомолова, М. Б. Телянко, Л. И. Хотынцевой. Л.: Недра, 1984. 431 с.
- 8 Воронова О. С., Герасимова Н. Н., Цой Л. А., Сагаченко Т. А., Бейко О. А. // Нефтехимия. 1987. Т. 27, № 4. С. 447–454.

- 9 Воронова О. С., Большаков Г. Ф., Бейко О. А., Туров Ю. П. // Нефтехимия. 1985. Т. 25, № 3. С. 349–359.
- 10 Безингер Н. Н., Гальперн Г. Д. // 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.
- 11 Инструментальные методы исследования нефти / Под ред. Г. В. Иванова. Новосибирск: Наука, 1987. 136 с.
- 12 Камьянов В. Ф., Большаков Г. Ф. // Нефтехимия. 1984. Т. 24, № 4. С.450–459.
- 13 Камьянов В. Ф., Большаков Г. Ф. // Нефтехимия. 1984. Т. 24, № 4. С.460–468.
- 14 Чешкова Т. В., Сагаченко Т. А., Мин Р. С. // Химия угл. разв. 2015. Т. 23, № 3. С. 285–290.
- 15 Bakel A. J., Philp R. P. // Org. Geochem. 1990. Vol. 16, No. 1–3. P. 353–367.
- 16 Schmitter J. M., Arpino P. J. // Mass-Spectrometry Rev. 1985. No. 4. P. 87–121.