

УДК 665:61

Распределение и состав азотсодержащих соединений в нефтях нижнесреднеюрских отложений Западной Сибири

Н. Н. ГЕРАСИМОВА, Е. Ю. КОВАЛЕНКО, Т. А. САГАЧЕНКО

*Институт химии нефти Сибирского отделения РАН,
проспект Академический, 3, Томск 634021 (Россия)**E-mail: lgosn@ipc.tsc.ru*

(Поступила 18.06.04)

Аннотация

Изучены распределение и состав низкомолекулярных азотсодержащих компонентов в нефтях нижнесреднеюрского комплекса Западной Сибири. Выявлена зависимость количественного содержания и качественного состава гетероорганических соединений азота от геолого-геохимических условий залегания нефти. Установлено, что групповой и индивидуальный составы азотистых соединений нижнесреднеюрских нефтей типичны и для нефтей из меловых и верхнеюрских отложений Западно-Сибирской нефтегазоносной провинции. Явных различий в распределении преобладающих типов низкомолекулярных азотсодержащих соединений в исследованных нефтях не выявлено.

ВВЕДЕНИЕ

Западная Сибирь – один из крупнейших нефтедобывающих регионов мира. Основная добыча жидких углеводородов на территории Западной Сибири ведется из меловых и верхнеюрских отложений [1]. Интенсивная эксплуатация этих комплексов привела к истощению разведанных в них запасов, которые практически не восполняются. Стабилизацию уровня добычи нефти в регионе связывают с освоением нижнесреднеюрских нефтеносных этажей. Их высокая перспективность определяет необходимость проведения исследований, направленных на повышение эффективности поисково-разведочных работ и технологических процессов добычи и переработки нефтей новых месторождений. Основу таких исследований составляют данные об особенностях химического состава нефти. В настоящее время достаточно подробно исследован углеводородный состав нижнесреднеюрских нефтей Западной Сибири, выявлен ряд закономерностей его изменения в зависимости от различных природных факторов [2, 3–5]. Имеющаяся информация о составе гетероатомных соединений этих нефтей не позволяет получить полного представления о химическом составе нефти в целом.

Настоящая работа посвящена исследованию количественного содержания и состава низкомолекулярных азотсодержащих соединений (АС) в нефтях нижнесреднеюрского комплекса Западной Сибири. Интерес к изучению низкомолекулярных азотистых компонентов обусловлен значительным негативным влиянием органических соединений азота на процессы нефтедобычи [6] и каталитической переработки нефтяных фракций [7], качество горюче-смазочных материалов [8], окружающую среду [6].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследованные в работе образцы нефти отобраны с площадей, расположенных в Томской области и на юго-востоке Тюменской области в пределах Нюрольской впадины (Нижнетабаганская, Герасимовская, Западно-Останинская, Кулгинская, Широкая), Нижневартовского (Приколтогорская) и Демьянского (Пихтовая, Ново-Ютымская) сводов. Изученные образцы залегают в интервале глубин 3292–2681 м и различаются величиной соотношения концентраций пристана и фитана ($Pr/Ph = 1.0–4.4$), характеризующей в определенной мере окислительно-восстановительные условия накопления исходного органического вещества [9] (табл. 1).

Общее содержание АС ($N_{\text{общ}}$) определяли в реакторе Покровского [10], азоторганических оснований ($N_{\text{осн}}$) – методом неводного потенциометрического титрования раствором хлорной кислоты в диоксане [11].

Выделение низкомолекулярных АС и их последующее фракционирование на сильно- и слабоосновные компоненты осуществляли методами кислотной экстракции [12] и жидкостно-адсорбционной хроматографии [13]. Получены продукты, содержащие смесь сильных и слабых оснований (K , K_0 , K_{01} , K_{011}), только сильные (K_1 , K_2 , K_{02}) и только слабые (K_{012}) основания. В соответствии с [14] сильные основания K_0 и продукты их последовательного хроматографического разделения на силикагеле, модифицированном HCl (K_{01}) и NaOH (K_{011}), отличаются от сильноосновных соединений K_1 и K_2 более развитым алкильным и/или нафтеновым замещением азаареновых ядер. Сильные основания K_1 отличаются от сильных оснований K_2 меньшей молекулярной массой и большей степенью ароматичности [12, 14].

Для выделения фракции азааренов соединения K_1 разделяли по методу двухступенчатой линейной элюционной адсорбционной

хроматографии на оксиде алюминия, модифицированном 3.75 % H_2O , с использованием бинарных смесей растворителей [15]. Получали продукт (K_1^A), элюируемый системой с $\varepsilon_{AB}^0 = 0.30$, в котором содержится большая часть сильных оснований исходного концентрата, представленных соединениями с экранированным атомом азота [15].

Масс-спектрометрический анализ (МСА) продуктов экстракционного и хроматографического разделения проводили на приборе МХ/1320 с прямым вводом образца в ионный источник (энергия электронов равна 70 эВ). Оптимальную температуру испарения образца (скорость нагрева 7 °С/мин) определяли по полному ионному току, при максимальном значении которого регистрировали масс-спектры [16]. Для расчета структурно-группового состава образцов использовали соотношение интенсивностей пиков молекулярных и псевдомолекулярных ионов в моноизотопных масс-спектрах [17].

Хромато-масс-спектрометрическое исследование азотистых оснований K_1^A проводили на приборе R10-10С фирмы NERMAG (Фран-

ТАБЛИЦА 1

Характеристика нефтей из отложений нижней и средней юры Западной Сибири

Номер образца	Площадь, скважина	Глубина отбора, м	Pr/Ph проб, [9]	Содержание, %		Тектонический элемент
				$N_{\text{общ}}$	$N_{\text{осн}}^*$	
<i>Нижняя юра</i>						
1	Приколтогорская, 2	3280–3292	4.2	0.06	0.011/18	Нижневартовский свод
2	Широтная, 53	3033–3052	1.8	0.12	0.020/17	Нюрольская впадина
3	Западно-Останинская, 444	2834–2860	4.4	0.10	0.019/19	
4	Герасимовская, 10	2828–2857	1.3	0.09	0.016/18	
<i>Средняя юра</i>						
5	Широтная, 53	2908–2920	2.7	0.10	0.016/16	Нюрольская впадина
6	Западно-Останинская, 444	2800–2814	1.2	0.10	0.018/18	
7	Герасимовская, 12	2770–2780	1.3	0.10	0.023/23	
8	Западно-Останинская, 444	2764–2774	1.2	0.09	0.018/20	
9	Герасимовская, 10	2742–2750	1.2	0.10	0.023/23	
10	Герасимовская, 1	2737–2748	1.0	0.10	0.024/24	
11	Кулгинская, 141	2744–2746	2.1	0.07	0.018/26	
12	Нижнетабаганская, 18	2712–2727	1.2	0.14	0.030/21	
13	Пихтовая, 200	2906–2927	1.2	0.15	0.034/23	Демьянский свод
14	Ново-Ютымская, 41	2681–2695	1.0	0.14	0.032/23	

*Первое значение – массовая доля, второе – отн. %.

ция) с системой сбора и обработки данных Spectral-500. Разделение основных соединений проводилось на кварцевой капиллярной колонке размером 30 г 0,32 мм с неподвижной фазой DB-5 (SE-54), газ-носитель – гелий. Масс-спектры сняты при энергии ионизации 70 эВ, температура ионизационной камеры и интерфейса 230 °С, время развертки спектра 0,4 с, диапазон регистрируемых масс 33–450. Идентификацию осуществляли путем сравнения со спектрами, полученными на однотипных фазах авторами [18, 19].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Как следует из данных табл. 1, общее содержание азота в изученных нефтях изменяется в широких пределах (0,06–0,15 мас. %). В нефтях нижней юры массовая доля АС ниже (в среднем 0,09 %), чем в среднеюрских нефтях (в среднем 0,11 %). Среди азотсодержащих компонентов присутствуют основные (массовая доля 0,011–0,034 %) и нейтральные соединения. Вверх по разрезу нижнесреднеюрского комплекса относительное содержание оснований изменяется от 17 до 26 отн. %, составляя в среднем для нижнеюрских нефтей 18 отн. %, для среднеюрских – 22 отн. %.

Массовая доля низкомолекулярных АС в исследуемых образцах колеблется от 0,078 до 0,262 % (табл. 2). В их составе выделяется 7,0–21,5 отн. % сильных оснований нефти. Из-за погрешностей в определении абсолютно содержания слабых оснований в нефти методом неводного потенциометрического титрования [20] степень извлечения этого типа азотистых соединений не рассчитывали.

Среди сильных оснований доля наиболее низкомолекулярных ароматических соединений K_1 составляет 1,2–5,7 отн. %, на долю сильных оснований K_2 приходится от 2,1 до 5,8 отн. %. Количество оснований с экранированным атомом азота в молекуле (K_0) колеблется в пределах 2,4–11,7 отн. %.

В нижнеюрских нефтях суммарная доля низкомолекулярных сильных оснований выше, чем в нефтях средней юры, – в среднем 13,5 и 11,5 отн. % соответственно. Это связано, главным образом, с ростом относительного содержания сильноосновных соединений концентратов K_0 . Если доля сильных оснований K_1 и K_2 в нефтях нижнесреднеюрского комплекса практически не меняется (в среднем 2,4–2,5 и 3,4–3,5 отн. % соответственно), то относительное количество сильных оснований концентрата K_0 вверх по разрезу уменьшается от 7,6 до 5,7 отн. %.

ТАБЛИЦА 2

Распределение сильных азотсодержащих оснований по продуктам выделения и разделения в нефтях из нижнесреднеюрских отложений Западной Сибири

Продукт, параметр	Содержание, %, в образце														
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	
K	0.078	0.241	0.152	0.102	0.184	0.262	0.087	0.141	0.086	0.183	0.200	0.184	0.182	0.193	
$N_{\text{осн}}$	абс.	1.60	1.30	1.69	1.50	1.70	1.48	1.93	2.80	1.90	1.00	1.00	1.20	1.30	1.20
	отн.	12.5	15.6	18.3	7.7	17.3	21.5	7.3	21.5	7.1	8.0	11.0	7.4	7.0	7.2
$N_{\text{сл/осн}}$	абс.	1.59	2.03	2.05	1.04	1.04	0.64	0.80	1.21	0.77	1.19	1.28	1.38	1.31	1.33
K_1	0.005	0.008	0.015	0.008	0.006	0.022	0.006	0.026	0.008	0.006	0.007	0.016	0.016	0.014	
$N_{\text{осн}}$	абс.	4.60	4.80	4.60	4.60	4.60	4.00	4.60	4.00	4.60	4.60	4.70	4.60	4.70	4.80
	отн.	2.1	2.0	3.6	1.8	1.4	4.9	1.2	5.7	1.6	1.2	1.8	2.5	2.2	2.1
K_2	0.018	0.033	0.030	0.021	0.038	0.033	0.022	0.039	0.023	0.027	0.042	0.025	0.026	0.026	
$N_{\text{осн}}$	абс.	2.00	2.40	2.70	2.20	2.20	2.70	2.70	2.70	2.60	2.80	1.50	3.00	2.80	3.00
	отн.	3.3	4.0	4.3	2.5	4.2	5.0	2.6	5.8	2.6	3.1	3.5	2.5	2.1	2.4
K_0	0.055	0.200	0.107	0.073	0.140	0.207	0.059	0.076	0.055	0.150	0.151	0.143	0.140	0.153	
$N_{\text{осн}}$	абс.	1.42	0.96	1.85	0.93	1.33	1.00	1.40	2.40	1.20	0.59	0.68	0.50	0.66	0.56
	отн.	7.1	9.6	10.4	3.4	11.7	11.6	3.5	10.0	2.9	3.7	5.7	2.4	2.7	2.7
$N_{\text{сл/осн}}$	абс.	2.26	2.50	2.35	1.44	1.37	0.81	1.18	2.24	1.20	1.45	1.70	1.66	1.70	1.68
	отн.	100.0	99.7	100.0	99.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	99.9	100.0	100.0	99.7	100.0

Примечание. Здесь и в табл. 4, 5: образцы № 1–4 – нижнеюрские отложения, № 5–14 – среднеюрские отложения.

ТАБЛИЦА 3

Распределение слабоосновных азотсодержащих соединений по продуктам фракционирования в нефтях из нижнесреднеюрских отложений Западной Сибири

Номер образца	Содержание в нефти относительно K_0^* , %				
	K_0	K_{01}	K_{02}	K_{011}	K_{012}
<i>Нижняя юра</i>					
2	0.200/100.0	0.051/26.0	0.149/74.0	0.031/16.0	0.020/10.0
3	0.133/100.0	0.029/22.0	0.104/78.0	0.017/13.0	0.012/9.0
4	0.073/100.0	0.018/25.0	0.055/75.0	0.011/15.0	0.007/10.0
<i>Средняя юра</i>					
5	0.140/100.0	0.050/36.0	0.090/64.0	0.026/19.0	0.024/17.0
6	0.076/100.0	0.018/24.0	0.058/76.0	0.014/18.0	0.004/6.0
7	0.059/100.0	0.012/20.0	0.047/80.0	0.008/14.0	0.004/6.0
9	0.055/100.0	0.012/22.0	0.043/78.0	0.007/13.0	0.005/9.0
10	0.150/100.0	0.030/20.0	0.120/80.0	0.012/8.0	0.016/12.0
11	0.151/100.0	0.039/26.0	0.112/74.0	0.018/12.0	0.021/14.0
12	0.153/100.0	0.031/20.0	0.123/80.0	0.015/10.0	0.016/10.0
13	0.140/100.0	0.028/20.0	0.110/80.0	0.012/9.0	0.016/11.0
14	0.153/100.0	0.030/20.0	0.123/80.0	0.012/8.0	0.018/12.0

*Первое значение – абсолютное содержание, второе – относительное.

ТАБЛИЦА 4

Структурно-групповой состав низкомолекулярных сильных азоторганических оснований нижнесреднеюрских нефтей Западной Сибири

Соединение	z^*	m^{**}	Содержание относительно суммы сильных оснований, отн. %, в образце							
			2	3	5	8	9	11	12	14
$C_nH_{2n-z}N$			63.9	65.4	65.1	65.4	65.7	64.4	65.6	65.7
Пиридины	9-13		1.0	2.4	6.7	6.9	6.1	7.1	7.0	8.8
	11	129	0.9	1.0	4.1	3.5	3.5	4.8	4.3	4.3
	13	169	2.4	2.2	3.6	5.0	3.7	3.6	4.7	5.1
	15	209	4.2	4.8	3.1	5.4	5.0	4.4	4.3	3.6
	17	249	6.3	6.0	3.6	3.0	2.1	2.9	3.3	3.5
	19	289	0.3	0.2	2.1	1.5	2.5	3.0	2.3	1.8
Хинолины			14.1	14.2	16.5	18.4	16.8	18.7	18.9	18.3
	17	179	5.7	5.3	4.1	5.3	3.8	5.4	4.0	4.8
	19	219	7.6	4.6	4.3	4.1	4.7	3.8	3.2	4.1
	21	259	5.6	4.7	3.1	2.6	4.5	3.3	4.5	3.0
	23	299	0.2	2.9	1.6	1.8	2.1	1.1	2.8	0.6
Бензохинолины			19.1	17.5	13.1	13.8	15.1	13.6	14.5	12.5
Дибензохинолины	23-29		9.4	11.0	7.1	6.2	5.8	6.4	6.5	7.5
Азапирены	21-25		8.9	11.6	9.3	9.1	9.2	6.9	8.4	8.6
БКС	27-37		11.4	8.7	12.4	11.0	12.7	11.7	10.3	10.0
$C_nH_{2n-z}NS$			36.1	32.8	34.9	34.6	34.3	35.6	34.4	34.3
Тиазолы	9-13		7.3	6.5	9.7	11.1	8.7	9.6	9.2	11.1
Тиофенохинолины	15-19		8.1	7.1	9.1	9.7	9.4	10.3	10.3	10.5
Бензотиофенохинолины	21-27		13.9	13.4	9.5	9.6	10.2	9.0	9.2	9.1
Дибензотиофенохинолины	27-31		6.8	5.8	5.2	3.4	4.6	4.7	4.4	3.3
БКС	33, 35		-	-	1.4	0.8	1.4	2.0	1.3	0.3

*Здесь и в табл. 5, 6: z – степень водородной ненасыщенности.

** m – молекулярная масса.

Самое высокое содержанием всех типов низкомолекулярных сильных оснований отмечено в нефти Западно-Останинской площади, расположенной на границе Нюрольской впадины и Пудинского мегавала (см. табл. 2).

Большая часть соединений K_0 всех исследованных нефтей (64.0–80.0 отн. %) приходится на сильные основания фракций K_{02} (табл. 3). Содержание близких по свойствам сильных и слабых оснований K_{011} изменяется от 8.0 до 19.0 отн. %, слабосиловых компонентов K_{012} – от 6.0 до 17.0 отн. %. По распределению указанных типов соединений нефти нижней и средней юры различаются незначительно. Так, относительное содержание соединений K_{02} , K_{011} и K_{012} для нефтей нижней и средней юры составляет в среднем 76, 15, 10 и 77, 12, 11 отн. % соответственно.

Незначительная выборка образцов нефти, залегающей в пределах сводов, не позволяет сделать вывод о влиянии геологической структуры на распределение низкомолекулярных АС в нефтях, хотя некоторая тенденция прослеживается. В целом нефти Нюрольской впадины содержат больше таких соединений, чем нефти Демьянского и Нижневартовского сводов.

Среди полифациальных нефтей Нюрольской впадины образцы с $Pr/Ph > 2$ отличаются в среднем более высоким содержанием низкомолекулярных сильных оснований (15.5 против 12.0 отн. %), близких по свойствам сильно- и слабосиловых соединений (15.0 против 13.0 отн. %) и слабосиловых компонентов (13.0 против 9.0 отн. %).

По данным МСА, который широко используется для исследования группового состава нефтяных компонентов, качественный состав АС нефтей нижнесреднеюрского комплекса Западной Сибири характеризуется набором рядов, типичных для нефтей мезозойского комплекса Западной Сибири [21].

Низкомолекулярные АС представлены алкил- и нафтенпроизводными пиридина, хинолина, бензо- и дибензохинолина, азапирена, тиазола, тиофено- и бензотиофенохинолина, циклических амидов типа пиридонов, их гидрированных аналогов – лактамов, хинолинкарбоновых кислот и соответствующих им эфиров, более конденсированных полициклоароматических соединений (БКС) (табл. 4, 5). Распределение установленных типов АС практически не зависит условий залегания

ТАБЛИЦА 5

Структурно-групповой состав низкомолекулярных слабосиловых азоторганических соединений нижнесреднеюрских нефтей Западной Сибири

Соединение	z	m	Содержание относительно суммы слабых оснований, отн. %, в образце						
			2	3	5	9	11	13	14
$C_nH_{2n-z}NO$			55.9	55.2	56.8	62.0	59.7	60.1	60.1
	3	153	2.2	2.1	4.4	4.7	3.1	4.8	4.2
	5	165	3.7	7.4	4.4	4.9	6.8	5.7	6.3
	9	147	3.2	2.8	3.1	3.7	3.1	2.7	2.9
	15	197	7.5	6.7	3.2	4.7	4.5	4.8	4.8
	17	237	1.5	1.2	2.9	2.8	3.1	2.6	2.7
Лактамы			18.1	20.2	18.0	20.8	20.6	20.6	20.9
Пиридоны	7–9		8.7	7.9	8.7	10.0	9.9	8.7	9.9
	11	145	1.9	1.2	4.7	5.4	4.9	4.9	5.4
	13	185	2.2	4.9	2.1	2.4	2.4	2.8	2.3
	15	225	4.4	2.5	5.6	5.1	4.9	5.9	5.4
Хинолоны			8.5	8.6	12.4	12.9	12.2	13.6	13.1
	17	209	4.4	3.3	6.0	5.8	4.8	5.0	4.5
	19	235	7.0	6.0	2.0	2.8	2.9	3.0	2.3
	21	275	3.6	3.4	3.1	3.4	3.5	3.0	3.4
Бензохинолоны			15.0	12.7	11.1	12.0	11.2	11.0	10.2
Дибензохинолоны	23–27		5.6	5.8	6.6	6.3	5.8	6.2	6.0
$C_nH_{2n-z}NO_2$			44.1	44.8	43.2	38.0	40.3	39.9	39.9
Хинолинкарбоновые кислоты	9.13–21.25		27.2	27.3	27.8	25.8	27.7	25.0	25.1
Эфиры хинолинкарбоновых кислот	13–21.25		16.9	17.5	15.4	12.2	12.6	14.9	14.8

исследованных нефтей. Среди сильноосновных соединений нижнесреднеюрских нефтей преобладают азаарены (63.9–65.7 отн. %), в составе которых доминируют хинолины (14.1–18.9 отн. %) и бензохинолины (12.5–19.1 отн. %). Содержание тиазолов в исследованных нефтях колеблется в пределах 6.5–11.1 отн. %, тиофено- и бензотиофенохинолинов составляет 7.1–10.5 и 9.0–13.9 отн. % соответственно.

Преобладающим типом слабых оснований являются гетероциклические амиды (пиридоны, хинолоны, бензо- и дибензохинолоны), суммарное содержание которых изменяется от 35.0 до 41.2 отн. %. Их основную долю составляют хинолоны (8.5–13.6 отн. %) и бензохинолоны (10.2–15.0 отн. %). Содержание лактамов колеблется от 18.0 до 20.9 отн. %. Слабые основания, содержащие в молекуле атомы азота и кислорода, представлены, главным образом, кислотами (60.9–68.7 отн. %).

При отсутствии явных различий в распределении преобладающих типов низкомолекулярных АС нефти нижней юры характеризуются более высоким относительным содержанием в их составе структур с большими размерами ароматического ядра и повышенной общей цикличностью. При переходе от нижнеюрских нефтей к нефтям средней юры среднее содержание бензохинолинов снижается с 18.3 до 13.8 отн. %, бензотиофенохинолинов и бензохинолонов – с 13.0 до 9.4 и с 13.9 до 11.1 отн. % соответственно. Сдвигается и максимум в распределении этих соединений. Так, для бензохинолиновых оснований и бензохинолонов в среднеюрских нефтях он приходится на алкилпроизводные ($z = 17$, в среднем 33.3 и 33.6 отн. % соответственно), а в нефтях нижней юры – на моноафтенпроизводные ($z = 19$) и составляет в среднем 33.3 и 46.8 отн. % для сильно- и слабоосновных соединений соответственно.

Исследования, выполненные с помощью метода хромато-масс-спектрометрии, не позволили выявить различий и в индивидуальном составе низкомолекулярных АС нижне-среднеюрских нефтей.

Анализировали продукты K_1^A , выделенные из образцов № 4, 9, 11, 12, 14. В составе всех азаареновых фракций установлены наборы серий, соответствующие алкилпроизводным хинолинов ($m/z = 213, 227, 241$) и

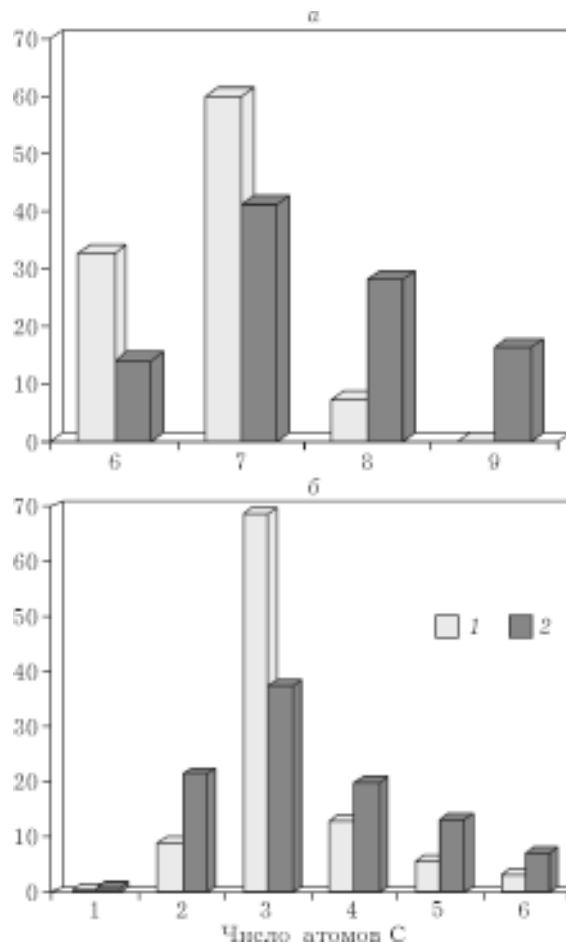


Рис. 1. Распределение алкилхинолинов (а) и алкилбензохинолинов (б) в разновозрастных нефтях Герасимовской площади: 1 – нижняя юра, образец № 4; 2 – средняя юра, образец № 9.

бензохинолинов ($m/z = 193, 207, 221, 235, 249, 263$). Незамещенных структур не обнаружено. Среди хинолиновых оснований нижнесреднеюрских нефтей преобладают C_7 -алкилпроизводные, среди бензохинолиновых – C_3 -алкилпроизводные. На рис. 1 представлено распределение алкилгомологов хинолина и бензохинолина в разновозрастных нефтях Герасимовской площади (образцы № 4, 9). Видно, что при переходе от нижнеюрской нефти к нефти из отложений средней юры в составе азааренов содержание преобладающих гомологов снижается: C_7 -алкилхинолинов с 59.9 до 41.1 отн. %, C_3 -алкилбензохинолинов с 68.7 до 37.2 отн. %.

Сравнительный анализ полученных данных с литературными позволил установить в составе C_7 -алкилхинолинов ($m/z = 227$) всех нефтей наличие структур с метильными, этильными и изопропильными заместителя-

ТАБЛИЦА 6

Изомерный состав C_7 -алкилхинолинов и C_3 -алкилбензохинолинов разновозрастных нефтей Герасимовской площади (по данным МСА, брутто-формула $C_{16}H_{21}N$)

m/z^*	Структура**	Содержание, отн. %, в образце	
		4	9
C_7-алкилхинолины			
227	8-Изопропил, C_4 -алкилхинолин	2.7	6.8
227	8-(Метил,пропил), C_3 -алкилхинолин	2.7	5.6
227	8-Изопропил, C_4 -алкилхинолин	3.2	6.3
227	8-Изопропил,тетраметилхинолин	45.7	21.4
227	«	18.4	20.4
227	«		
	8-(Метил,пропил), C_4 -алкилхинолин	15.7	13.5
227	Этил(1), C_5 -алкилхинолин	2.1	6.8
227	Этил(1), C_5 -алкилхинолин	1.0	6.8
227	Гептаметилазаарен	5.8	7.5
227	C_7 -Алкилазаарен	2.7	4.9
C_3-алкилбензохинолины			
221	Триметилбензохинолин	4.9	4.0
221	«	5.2	4.5
221	«	2.9	2.9
221	«	7.3	9.8
221	«	12.2	11.4
221	«	9.2	9.1
221	«	14.6	14.1
221	2,4,6-Триметил-бензо(h)хинолин	21.8	14.7
221	Триметилбензохинолин	7.8	12.0
221	«	11.2	12.0
221	«	2.9	4.5

* Данные МСА.

** Литературные данные.

ми [18]. Преобладает 8-изопропил,тетраметилхинолин (табл. 6). C_3 -Алкилбензохинолины ($m/z = 221$) представлены только метилзамещенными структурами [19], среди которых доминирует 2,4,6-триметилбензо(h)хинолин (см. табл. 6). В нижнеюрской нефти доля преобладающих изомеров выше, чем в нефти из отложений средней юры (79.8 против 55.3 и 21.8 против 14.7 отн. % для 8-изопропил,тетраметилхинолина и 2,4,6-триметилбензо(h)хинолина соответственно) (см. табл. 6).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований установлено, что низкомолекулярные азотсодержащие соединения нефтей нижнесред-

неюрского комплекса Западной Сибири представляют собой смесь сильно- и слабоосновных компонентов. Групповой и индивидуальный составы этих соединений не зависят от условий залегания нефти и типичны для нефтей мезозойского комплекса Западно-Сибирской нефтегазоносной провинции. Низкомолекулярные АС нефтей нижней и средней юры представлены алкил- и нафтенопроизводными пиридина, хинолина, бензо- и дибензохинолина, азапирена, тиазола, тиофено- и бензотиофенохинолина, циклических амидов типа пиридонов, их гидрированных аналогов – лактамов, хинолинкарбоновых кислот и соответствующих им эфиров, более конденсированных полициклоароматических соединений. Во всех нефтях преоблада-

ют азаарены и гетероциклические амиды. Большую часть этих соединений составляют хинолины, бензохинолины и бензохинолоны. В составе сильных оснований преобладают C_7 -алкилхинолины и C_3 -алкилбензохинолины. C_7 -алкилхинолины ($m/z = 227$) всех нефтей представлены структурами с метильными, этильными и изопропильными заместителями, C_3 -алкилбензохинолины ($m/z = 221$) – только метилзамещенными структурами. Для всех исследованных образцов характерно преобладание 8-изопропил,тетраметилхинолина и 2,4,6-триметилбензо(h)хинолина.

Явных различий в распределении преобладающих типов низкомолекулярных АС в исследованных нефтях не выявлено. Однако следует отметить, что с увеличением возраста вмещающих отложений в составе низкомолекулярных АС нефтей повышается относительное содержание сильных оснований с развитым алкильным и/или нафтеновым замещением. Более превращенные нефти обогащаются структурами с большими размерами ароматического ядра и повышенной общей цикличностью.

Полученные данные могут быть использованы при решении вопросов, связанных с процессами формирования нефтей в недрах и выбором технологий добычи и переработки нефтяного сырья.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Нефтегазоносные бассейны и регионы Сибири. Западно-Сибирский бассейн, Под. ред. А. Э. Конторовича, Наука, Новосибирск, 1994.
- 2 И. В. Гончаров, Геохимия нефтей Западной Сибири, Недра, Москва, 1984.
- 3 Г. Н. Гордадзе, И. А. Матвеева, В. Ф. Иванов, *Геология нефти и газа*, 6 (2000) 27.
- 4 А. Э. Конторович, В. П. Данилова, Е. А. Костырева, О. Ф. Стасова, *Геохимия*, 1 (1998) 3.
- 5 О. Ф. Стасова, Н. И. Ларичкина, Там же, 7 (1999) 742.
- 6 J. M. Schmitter, P. J. Arpino, *Mass Spectrometry Reviews*, 4 (1985) 87.
- 7 Е. Д. Радченко, Ю. Н. Зеленцов, Г. Н. Чернакова, Влияние органических азотсодержащих соединений на гидрокрекинг нефтяных фракций на цеолитсодержащих катализаторах, Москва, 1987.
- 8 Г. Ф. Большаков, Восстановление и контроль качества нефтепродуктов, Недра, Ленинград, 1982.
- 9 В. С. Сурков, О. В. Серебренникова, А. М. Казаков и др., Седиментогенез и геохимия нижнесреднеюрских отложений юго-востока Западной Сибири, Наука, Новосибирск, 1999.
- 10 М. Н. Чумаченко, Т. А. Хандик, Н. П. Соснина, В. А. Воротникова, *Химия и технология топлив и масел*, 5 (1983) 39.
- 11 Н. Н. Безингер, Г. Д. Гальперн, Методы анализа органических соединений нефти, их смесей и производных, Изд-во АН СССР, Москва, 1960, с. 141.
- 12 Н. Н. Герасимова, Т. А. Сагаченко, О. А. Бейко, В. Д. Огородников, *Нефтехимия*, 27, 1 (1987) 32.
- 13 Е. Ю. Коваленко, Н. Н. Герасимова, Т. А. Сагаченко, Е. Б. Голушкова, *Химия и технология топлив и масел*, 4 (2001) 33.
- 14 Ю. П. Туров, Н. Н. Герасимова, Т. А. Сагаченко, О. А. Бейко, *Нефтехимия*, 27, 1 (1987) 39.
- 15 Т. А. Сагаченко, Л. А. Гришанова, Н. Н. Герасимова и др., *Химия в интересах устойчивого развития*, 7 (1999) 189.
- 16 Ю. П. Туров, Т. А. Сагаченко, Ф. Г. Унгер, *Журн. аналит. химии*, 43, 8 (1988) 1406.
- 17 А. А. Полякова, Молекулярный масс-спектральный анализ органических соединений, Химия, Москва, 1983.
- 18 J. M. Schmitter, I. Ignatiadis, P. J. Arpino, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 47, 11 (1983) 1975.
- 19 I. Ignatiadis, J. M. Schmitter, P. J. Arpino, *J. Chromatography*, 324, 1 (1985) 87.
- 20 Т. А. Сагаченко, Н. Н. Герасимова, Л. А. Цой и др., VII Всесоюз. семинар «Органическое вещество в современных и ископаемых осадках»: Тез. докл., Ташкент, 1982, с. 59.
- 21 Т. А. Сагаченко, Азотсодержащие соединения нефтей Западной Сибири: Дис. ... д-ра хим. наук, Томск, 1997.