
СТРАНИЧКА МОЛОДОГО УЧЕНОГО

УДК (665.61+665.62)547.83

DOI: 10.15372/KhUR20170314

Азоторганические основания высокопарафинистой нефти и полученного из нее асфальтосмолопарафинового отложения

А. М. АЮРОВА, Н. Н. ГЕРАСИМОВА

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

(Поступила 05.04.16; после доработки 24.05.17)

Аннотация

Будучи природными поверхностно-активными веществами, азоторганические основания влияют на поведение нефтяной дисперсной системы в условиях пласта и при техногенном воздействии на нефтяные флюиды. В этой связи характеристики основных соединений высокопарафинистых нефтей и образующихся асфальтосмолопарафиновых отложений важны для понимания участия этих соединений в образовании органических отложений. В работе изучены распределение и состав азоторганических оснований в высокопарафинистой нефти и в полученной из нее в лабораторных условиях модели асфальтосмолопарафинового отложения. С использованием методов осаждения, экстракции и жидкостно-адсорбционной хроматографии на импрегнированных сорбентах из нефти и осадка выделены концентраты высоко- и низкомолекулярных оснований. Среди азоторганических оснований высокопарафинистой нефти преобладают высокомолекулярные соединения с сильно развитым алкильным обрамлением. Доля таких соединений в осадке выше, чем в нефти, что указывает на их преимущественное участие в формировании отложений. Состав выделенных оснований охарактеризован методами ИК- и ^1H ЯМР-спектроскопии, хромато-масс-спектрометрии. По данным структурно-группового анализа, средние молекулы азоторганических оснований нефти и осадка состоят из полициклических ядер, включающих ароматические и насыщенные циклы с различным алкильным обрамлением. В средних молекулах высокомолекулярных оснований с сильно развитым алкильным замещением (число алкильных атомов углерода $C_n = 29-32$) может содержаться 2–3 ароматических и 4–5 насыщенных циклов. Слабоалкилированные ($C_n = 3-5$) высокомолекулярные основания более цикличны за счет развития как ароматических ($K_a = 6-9$), так и нафтеновых колец ($K_n = 10-13$). Алкильные заместители в структуре их средних молекул представлены только метильными группами. В соответствии с результатами хромато-масс-спектрометрического исследования состав низкомолекулярных оснований нефти и асфальтосмолопарафинового отложения характеризуется одинаковыми наборами алкилзамещенных хинолинов, бензо-, дибензохинолинов и азапиренов, среди которых доминируют алкилбензохинолины.

Ключевые слова: высокопарафинистая нефть, асфальтосмолопарафиновое отложение, азоторганические основания, содержание, состав, ИК- и ^1H ЯМР-спектроскопия, хромато-масс-спектрометрия

ВВЕДЕНИЕ

Увеличение доли высокопарафинистых нефтей в общем объеме запасов жидких уг-

леводородов ставит перед нефтяной отраслью ряд сложных задач, связанных с созданием новых технологий рационального использования такого нетрадиционного сырья [1]. Высо-

кая концентрация твердых парафинов способствует их выпадению из нефтяного раствора и образованию, совместно со смолами и асфальтенами, асфальтосмолопарафиновых отложений (АСПО), которые снижают эффективность технологий, применяемых для добычи и транспорта нефтей [2]. При разработке способов борьбы с АСПО необходима информация о химической природе компонентов осадка и нефтей, из которых они получены. Известно, что в смолистых веществах сосредоточена основная масса гетероатомных соединений нефти, в частности, азоторганических оснований (АО), которые являются природными поверхностно-активными веществами и оказывают существенное влияние на поведение нефтяной дисперсной системы в условиях пласта и при техногенном воздействии на нефтяные флюиды [3–5]. В этой связи изучение характеристик АО высокопарафинистых нефтей и образующихся в них АСПО важно для понимания роли этих соединений в образовании органических отложений. В настоящей работе представлены результаты исследования состава и распределения АО в высокопарафинистой нефти и образованном из нее АСПО.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследованы образцы типичной высокопарафинистой нефти Западной Сибири и АСПО,

ТАБЛИЦА 1

Характеристика объектов исследования

| Объекты | Содержание, мас. % | | | | |
|---------|--------------------|------------|-------|------------------|------------------|
| | П | Асфальтены | Смолы | $N_{\text{общ}}$ | $N_{\text{осн}}$ |
| Нефть | 9.2 | 1.2 | 6.5 | 0.26 | 0.017 |
| АСПО | 22.9 | 1.3 | 9.5 | 0.30 | 0.034 |

полученного из нее в лабораторных условиях методом холодного стержня (выход 17.5 мас. %) [6]. Из данных табл. 1 следует, что нефть и АСПО практически не различаются по содержанию асфальтенов. Органическое отложение отличается более высоким содержанием парафинов (П), смолистых компонентов, общего ($N_{\text{общ}}$) и основного ($N_{\text{осн}}$) азота.

Азоторганические основания выделяли из деасфальтенизированных образцов нефти и АСПО в соответствии со схемой (рис. 1), включающей осаждение высокомолекулярных оснований газообразным хлористым водородом (К-1), экстракцию низкомолекулярных АО уксуснокислым раствором серной кислоты (К-2) и концентрирование высокомолекулярных АО, не осаждаемых хлороводородом, методом жидкостно-адсорбционной хроматографии на оксиде кремния, импрегнированном соляной кислотой (К-3) [7, 8]. Соединения К-1 разделяли методом экстракции на растворимые (К-1^{ГР}) и не растворимые (К-1^{ГНР}) в гексане компоненты [9], соединения К-2 – методом жидкостно-адсорбционной хроматографии на оксиде кремния, модифи-

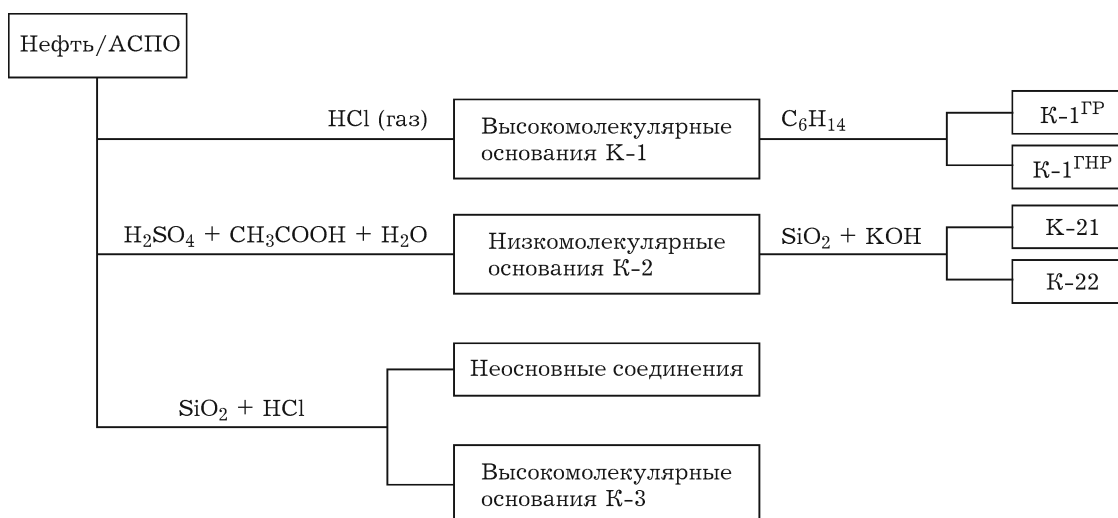


Рис. 1. Схема выделения и разделения азоторганических оснований.

цированном КОН, на азот- (К-21) и азоткислородсодержащие (К-22) структуры [8].

Анализ концентратов АО и продуктов их разделения выполнен с использованием оборудования Центра коллективного пользования Томского научного центра СО РАН.

Элементный состав образцов определяли с использованием CHNS-анализатора Vario EL Cube, величину $N_{\text{осн}}$ – методом неводного потенциометрического титрования [10], средние молекулярные массы (ММ) – методом криоскопии в бензоле [11].

ИК-спектры получали на ИК-Фурье-спектрометре Nicolet 5700 в области 4000–400 см^{-1} . Образцы растворяли в CCl_4 , наносили на пластинки из KBr, полученные пленки высушивали.

^1H ЯМР-спектры регистрировали на спектрометре ЯМР-Фурье Avance AV 300 фирмы Bruker при 300 МГц в растворах CDCl_3 . Внутренний стандарт – тетраметилсилан. По ^1H ЯМР-спектрам рассчитывали относительное содержание протонов в различных структурных фрагментах, исходя из площадей пиков в соответствующих областях спектра, м. д.: $H_{\text{ар}}$ (доля протонов, содержащихся в ароматических структурах) 6.6–8.5; H_{α} (доля протонов у атомов углерода в α -положении к ароматическим ядрам) 2.2–4.0; H_{β} и H_{γ} (доля протонов в метиленовых и в концевых метильных группах алифатических фрагментов молекул соответственно) 1.1–2.1, 0.3–1.1 соответственно.

Совокупность данных об элементном составе, средних молекулярных массах и распределении протонов в ^1H ЯМР-спектрах образцов использована для расчета средних структурных параметров молекул АО по методикам, изложенным в [12, 13]. Определены следующие параметры: общее число (K_o), число ароматических (K_a) и нафтеновых циклов (K_n) в средней молекуле, число атомов углерода в парафиновых структурных фрагментах сред-

ней молекулы (C_n), количество атомов С, находящихся в не связанных с ароматическими ядрами терминальных метильных группах (C_r).

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 °С/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 данные [14, 15] и компьютерную библиотеку масс-спектров NIST 02. Относительную распространенность каждого отдельного соединения оценивали как отношение его содержания к суммарному содержанию всех идентифицированных соединений.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Как следует из данных табл. 2, нефть и полученное из нее АСПО слабо различаются по суммарному содержанию выделенных соединений (6.7 и 7.6 мас. % соответственно) и доле связанного с ними основного азота (65.7 и 61.0 отн. % соответственно), большая часть которого (57.2 и 55.8 отн. % для нефти и АСПО соответственно) входит в состав высокомолекулярных оснований К-1 и К-3. При этом в обоих случаях относительное содержание основного азота в К-1 меньше по сравнению с таковым в К-3. Такое различие связано со структурой высокомолекулярных АО.

ТАБЛИЦА 2

Распределение азоторганических оснований в нефти и асфальтосмолопарафиновом отложении

| Образцы | ММ, а. е. м. | | Выход, мас. % | | Доля $N_{\text{осн}}$, отн. % | |
|---------|--------------|------|---------------|------|--------------------------------|------|
| | Нефть | АСПО | Нефть | АСПО | Нефть | АСПО |
| К-1 | 836 | 793 | 0.7 | 0.8 | 24.8 | 9.2 |
| К-2 | 354 | 365 | 0.1 | 0.2 | 8.5 | 5.2 |
| К-3 | 907 | 868 | 5.9 | 6.6 | 32.4 | 46.6 |

Согласно применяемой методике [7], в виде нерастворимых в углеводородной среде хлористоводородных солей выделяются соединения, представленные полициклическими конденсированными структурами со слабо развитым алкильным замещением. Результаты дифференциации высокомолекулярных оснований К-1 нефти и АСПО на растворимые и не растворимые в гексане продукты показали, что они представлены смесью соединений с различной молекулярной массой. Преимущественно (61–76 отн. %) это не растворимые в гексане основания (К-1^{ГНР}), близкие по молекулярной массе (956 и 1243 а. е. м. для нефти и АСПО соответственно) к высокомолекулярным основаниям К-3 (907 и 868 а. е. м. соответственно). Растворимые в гексане компоненты (К-1^{ГР}) по средним ММ (484 и 538 а. е. м. соответственно) близки к низкомолекулярным АО, выделяемым методом кислотной экстракции (К-2, 354–365 а. е. м. соответственно). Сравнительные результаты выделения более алкилированных структур высокомолекулярных АО свидетельствуют о том, что доля оснований К-3 в составе АСПО выше по сравнению с их долей в нефти – 46,6 и 32,4 отн. % соответственно. Следовательно, в образовании АСПО преимущественно участвуют высокомолекулярные высокоалкилированные АО.

Этот вывод согласуется с данными СГА высокомолекулярных АО нефти и АСПО. Анализ рассчитанных значений основных структурных параметров молекул соединений К-3 и продуктов дифференциации соединений К-1

на растворимые и не растворимые в гексане компоненты показал, что средние молекулы соединений К-1^{ГР}, К-1^{ГНР} и К-3 нефти и АСПО состоят из ароматических, нафтеновых и парафиновых структурных фрагментов (табл. 3). Наибольшей общей циклическостью (K_o) характеризуются высокомолекулярные основания К-1^{ГНР}. В полициклической системе их средних молекул больше ароматических (K_a) и насыщенных (K_n) колец, нежели в структуре средних молекул К-1^{ГР} и К-3. Средние молекулы высокомолекулярных оснований К-3 и более низкомолекулярных оснований К-1^{ГР} сопоставимы между собой по параметрам K_o , K_a и K_n . При этом во всех случаях насыщенные кольца преобладают над ароматическими. Средние молекулы оснований К-1^{ГНР} также характеризуются наименьшим числом атомов углерода в алифатических фрагментах, которые представлены только метильными группами (3–5). Это следует из отношения общего числа алкильных углеродных атомов к числу атомов углерода в группах CH_3 , удаленных от ароматических ядер (C_n/C_r). Наиболее развитым алкильным замещением отличаются средние молекулы соединений К-3, в структуре которых возможно присутствие алкильных заместителей с числом углеродных атомов до 6–7. Наличие длинных алкильных заместителей в молекулах соединений К-3 подтверждается данными качественной ИК-спектроскопии. В ИК-спектрах этих образцов наблюдаются достаточно интенсивные полосы поглощения при $722–721\text{ см}^{-1}$, характерные

ТАБЛИЦА 3

Расчетные значения важнейших структурных параметров молекул азоторганических оснований

| Параметры | Нефть | | | АСПО | | |
|----------------------------------|-------------------|--------------------|------|-------------------|--------------------|------|
| | К-1 ^{ГР} | К-1 ^{ГНР} | К-3 | К-1 ^{ГР} | К-1 ^{ГНР} | К-3 |
| Число алкильных атомов углерода: | | | | | | |
| C_n | 10.0 | 4.5 | 31.5 | 10.1 | 3.0 | 29.5 |
| C_r | 3.0 | 4.5 | 4.6 | 2.8 | 3.0 | 5.0 |
| Кольцевой состав: | | | | | | |
| K_o | 5.6 | 21.8 | 7.2 | 6.3 | 17.0 | 6.6 |
| K_a | 2.3 | 9.2 | 2.5 | 2.1 | 6.4 | 1.9 |
| K_n | 3.3 | 12.6 | 4.7 | 4.2 | 10.6 | 4.7 |

Примечание. K_o , K_a , K_n – общее число, число ароматических и нафтеновых циклов в средней молекуле соответственно; C_n – число атомов углерода в парафиновых структурных фрагментах средней молекулы; C_r – количество атомов С, находящихся в не связанных с ароматическими ядрами терминальных метильных группах.

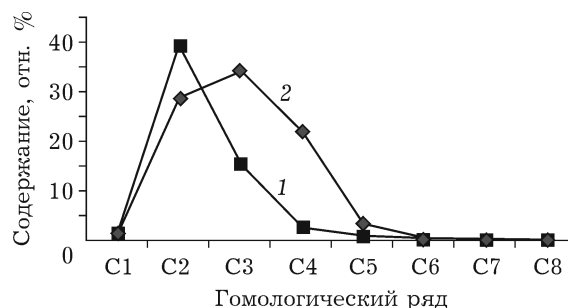
ТАБЛИЦА 4

Структурный состав азоторганических оснований К-1^{ГР}

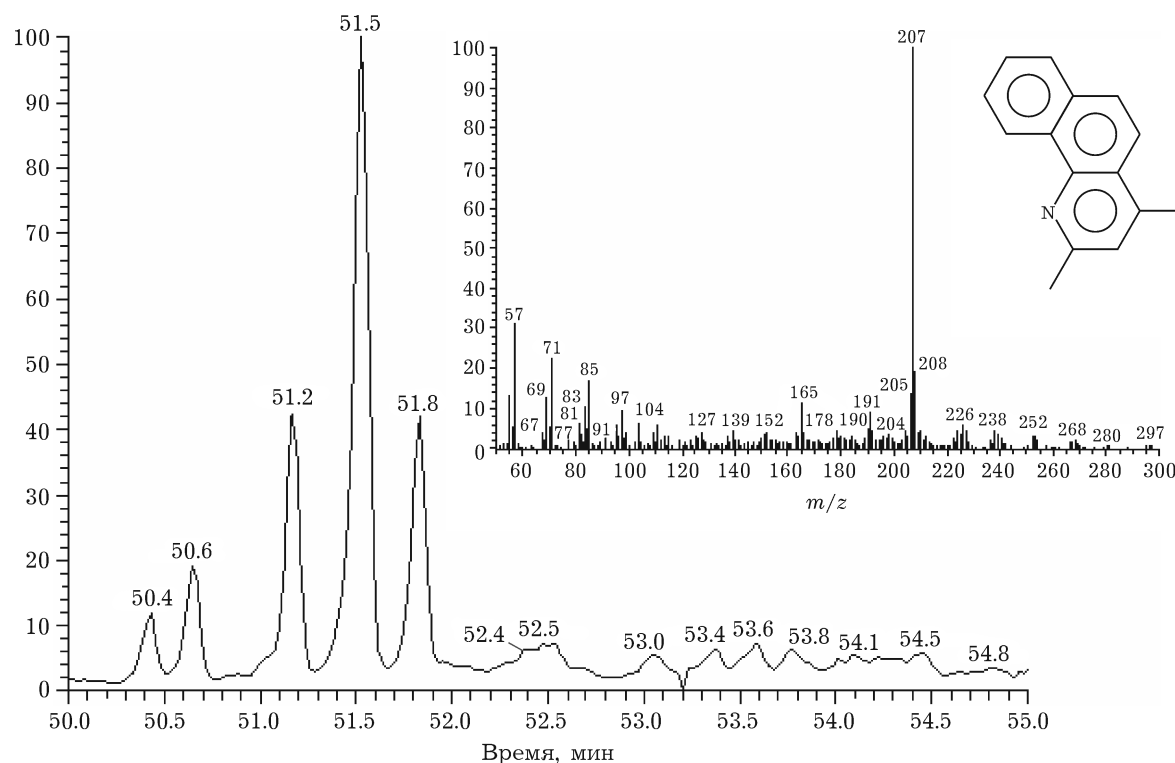
| Соединения | Эмпирическая формула | Гомологи | | Содержание, % относительно идентифицированных структур | |
|-----------------|----------------------|--------------|--------------|--|------|
| | | Нефть | АСПО | Нефть | АСПО |
| Хинолины | $C_nH_{2n-11}N$ | C_4-C_{10} | C_6-C_{10} | 3.2 | 19.7 |
| Бензохинолины | $C_nH_{2n-17}N$ | C_1-C_8 | C_1-C_8 | 90.8 | 61.5 |
| Дибензохинолины | $C_nH_{2n-23}N$ | C_1-C_7 | C_1-C_7 | 2.6 | 7.6 |
| Азапирены | $C_nH_{2n-21}N$ | C_3-C_9 | C_3-C_9 | 3.4 | 11.2 |

для алкильных фрагментов с числом углеродных атомов более 4. Средние молекулы оснований К-1^{ГР} занимают промежуточное положение по значениям C_n и по размерам заместителей (3–4 атома углерода).

При общих тенденциях в изменении структуры средних молекул оснований К-1^{ГР}, К-1^{ГНР} и К-3 нефти и АСПО средние молекулы высокомолекулярных оснований органического отложения характеризуются меньшим числом ароматических и насыщенных колец и меньшим количеством атомов углерода в алкильном замещении. Соединения К-1^{ГР} АСПО и нефти по расчетным значениям K_a , K_n , C_n и C_r различаются несущественно.

Рис. 2. Распределение алкилбензохинолинов в К-1^{ГР} АСПО (1) и нефти (2).

Структурное сходство оснований К-1^{ГР} нефти и АСПО подтверждается результатами исследова-

Рис. 3. Масс-фрагментограмма С₂-бензохинолина по иону m/z 207 в К-1^{ГР} нефти и масс-спектр пика с временем удерживания 51.5 мин.

дования их индивидуального состава методом ГХ-МС. Среди оснований этих образцов присутствуют алкилпроизводные хинолина, бензохинолина, дибензохинолина и азапирена с максимальным содержанием алкилбензохинолинов (табл. 4). Одноименные типы соединений характеризуются схожим молекулярно-массовым распределением.

В качестве примера на рис. 2 приведены кривые распределения алкилбензохинолинов в К-1^{ГР} нефти и АСПО. Максимумы распределения в обоих случаях приходятся на гомологи C₂-C₃, в составе которых идентифицирован 2,4-диметилбензо(н)хинолин. На рис. 3 приведены масс-фрагментограмма C₂-бензохинолина в К-1^{ГР} нефти по иону *m/z* 207 и масс-спектр пика (время удерживания 51.5 мин), совпадающий с масс-спектром 2,4-диметилбензо(н)хинолина в компьютерной библиотеке масс-спектров NIST-02.

Основания К-2 представляют собой сложную смесь бензопроизводных пиридина, часть которых содержит в структуре карбоксильную группу. Об этом свидетельствует наличие в ИК-спектрах образцов полос поглощения, характерных для валентных колебаний связей С=N пиридинового кольца (1500–1580 см⁻¹), связей С=C полициклической ароматической системы (1600 см⁻¹) и валентных колебаний С=О (1720–1700 см⁻¹) и ОН (3271–3100 см⁻¹) фрагментов кислотных функций [18]. В результате разделения К-2 на сорбенте, импрегнированном КОН, получены продукты К-21 и К-22. По данным ИК-спектроскопии, в составе соединений К-21 азотсодержащих кислот нет. Полосы поглощения, характерные для карбоксильных групп, проявляются только в ИК-спектрах соединений К-22, которые составляют большую часть оснований К-2 (60 и 66 % в К-2 нефти и АСПО соответственно). Следовательно, в формировании органического отложения участвуют, главным образом, низкомолекулярные полифункциональные основания.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, установлено, что высокопарафинистая нефть и полученное из нее АСПО содержат высокомолекулярные азотор-

ганические основания с сильно и слабо развитым алкильным замещением, а также низкомолекулярные основания. В обоих образцах преобладают высокомолекулярные высокоалкилированные соединения, но в АСПО их доля выше, чем в нефти. Методом СГА установлено, что в средних молекулах высокомолекулярных оснований с сильно развитым алкильным замещением (C_n = 29–32) может содержаться 2–3 ароматических и 4–5 насыщенных циклов. Слабоалкилированные (C_n = 3–5) высокомолекулярные основания более цикличны за счет развития и ароматических (K_a = 6–9), и насыщенных фрагментов (K_n = 10–13). Алкильные заместители в структуре их средних молекул представлены только метильными группами. Среди низкомолекулярных оснований нефти и АСПО присутствуют алкилпроизводные хинолина, бензо-, дибензохинолина и азапирена. Одноименные типы соединений имеют схожий характер молекулярно-массового распределения. Значительную роль в формировании органического отложения играют низкомолекулярные полифункциональные основания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Запивалов Н. П. // Георесурсы. 2002. № 1. С. 32–35.
- 2 Иванова Л. В., Буров Е. А., Кошелев В. Н. // Нефтегазовое дело. 2011. №1. С. 268–284.
- 3 Герасимова Н. Н., Коваленко Е. Ю., Сагаченко Т. А. // Нефт. хоз-во. 1998. № 5. С. 59–61.
- 4 Сафиева Р. З. Химия нефти и газа. Нефтяные дисперсные системы: состав и свойства. Учеб. пособие. Ч. 1. М.: РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина, 2004. 112 с.
- 5 Землянский Е. О., Гребнев А. Н., Гулятьев С. В. // Нефть и газ Западной Сибири: матер. междунар. науч.-техн. конф. Тюмень: ТюмГНГУ, 2005. Т. 1. 272с.
- 6 Воронова О. С., Герасимова Н. Н., Цой Л. А., Сагаченко Т. А., Бейко О. А. // Нефтехимия. 1987. Т. 27, № 4. С. 447–454.
- 7 Коваленко Е. Ю., Герасимова Н. Н., Сагаченко Т. А., Голушкова Е. Б. // Химия и технология топлив и масел. 2001. № 4. С. 33–35.
- 8 Воронова О. С., Большаков Г. Ф., Бейко О. А., Туров Ю. П. // Нефтехимия. 1985. Т. 25, № 3. С. 349–359.
- 9 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.
- 10 Современные методы исследования нефтей: спр.-метод. пособие / под ред. А. И. Богомолова, М. Б. Темьянко, Л. И. Хотынцева. Л.: Недра, 1984. 431 с.
- 11 Инструментальные методы исследования нефти / под ред. Г. В. Иванова. Новосибирск: Наука, 1987. 136 с.

- 12 Химический состав нефтей Западной Сибири / под ред. Г. Ф. Большакова. Новосибирск: Наука, 1988. 288 с.
- 13 Bakel A. J., Philp R. P. // *Org. Geochem.* 1990. Vol. 16, No. 1-3. P. 353-367.
- 14 Schmitter J. M., Arpino P. J. // *Mass-Spectrometry Rev.* 1985. No. 4. P. 87-121.

