

УДК 665.61:547.83

Распределение и состав низкомолекулярных азотсодержащих оснований в высокосмолистых высокопарафинистых нефтях

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

*Институт химии нефти Сибирского отделения РАН,
проспект Академический, 4, Томск 634021 (Россия)**E-mail: dm@ipc.tsc.ru*

(Поступила 14.03.13; после доработки 29.05.13)

Аннотация

Изучены низкомолекулярные азотсодержащие основания высокосмолистых высокопарафинистых нефтей. Показано, что их структурно-групповой состав не зависит от содержания в нефтях смолисто-асфальтеновых веществ и парафинов и характеризуется набором соединений, типичным для основной массы добываемых нефтей.

Ключевые слова: нефть, смолы, парафины, азотсодержащие основания

ВВЕДЕНИЕ

Запасы нефтей с содержанием твердых парафинов более 6 мас. % представляют собой важнейшую часть сырьевой базы мировой нефтяной отрасли [1, 2]. Так, в 2011 г. их доля составила более 70 % от общего количества добытых в России нефтей. Высокое содержание парафинов существенно осложняет технологические процессы добычи, транспорта и переработки жидких углеводородов. В связи с этим актуальными становятся исследования состава и свойств высокопарафинистых нефтей. Опубликованные в научной литературе данные касаются главным образом изучения их физико-химических свойств и распределения высокомолекулярных алканов [3, 4]. При этом практически неисследованными остаются гетероатомные, в частности азотсодержащие, соединения высокопарафинистых нефтей. В то же время известно, что низкомолекулярные азотистые основания (АО) являются природными поверх-

ностно-активными веществами и принимают участие в различных взаимодействиях нефтяной системы [5, 6]. Кроме того, они проявляют высокую химическую и термическую стабильность, вследствие чего отрицательно влияют на процессы каталитической переработки дистиллятных фракций и эксплуатационные показатели товарных нефтепродуктов [7].

Нами исследуются характеристики низкомолекулярных АО высокопарафинистых нефтей. Изучены их распределение и структурно-групповой состав в малосмолистой высокопарафинистой нефти и показано [8], что от малосмолистых парафинистых нефтей (содержание парафинов не выше 6.0 %) она отличается более низкой концентрацией низкомолекулярных АО. В то же время малосмолистая высокопарафинистая нефть имеет типичный для нефтей сравнения набор этих соединений.

Настоящая работа посвящена исследованию количественного содержания и состава низкомолекулярных АО в высокосмолистых высокопарафинистых нефтях.

ТАБЛИЦА 1

Характеристика исследованных нефтей и нефтей сравнения

Образцы Нефти	Содержание, мас. %				
	П	САВ	N _{общ}	N _{осн}	
Исследуемые нефти					
(высокомолистая высокопарафинистая)					
1	м/р Мамуринское	20.9	25.5	0.26	0.08
2	м/р Ащисай	18.9	19.7	0.23	0.07
3	м/р Эмлиххайм	10.0	26.9	0.18	0.05
Нефти сравнения					
4	Малосмолистая парафинистая (25)*	≤6.0	5.5	0.11	0.02
5	Высокомолистая парафинистая (2)*	≤6.0	17.4	0.14	0.03
6	Малосмолистая высокопарафинистая	15.3	7.6	0.11	0.01

* В скобках указано число образцов, по которым проведено усреднение.

Примечание. П – парафины, САВ – смолисто-асфальтеновые вещества, N_{общ} – содержание азота, N_{осн} – содержание азоторганических оснований.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования выбраны высокомолистые высокопарафинистые нефти месторождений Мамуринское (Поволжье), Ащисай (Казахстан) и Эмлиххайм (Германия) (табл. 1).

Общее содержание азота (N_{общ}) определяли в реакторе Покровского [9], серы (S_{общ}) – колбовым методом по Шенигеру [10], содержание азоторганических оснований (N_{осн}) – методом неводного потенциометрического титрования раствором хлорной кислоты в диоксане, описанным в работе [11].

Низкомолекулярные АО экстрагировали уксуснокислым раствором серной кислоты с массовым соотношением минеральной и органической кислот и воды, равным 25 : 37.5 : 37.5 соответственно [12]. Выделенные соединения фракционировали на силикагеле, модифицированном щелочью, при массовом соотношении образец/адсорбент, равном 1 : 100 [13]. Исчерпывающую десорбцию осуществляли растворителями с элюирующей силой (ϵ_{AB}^0), равной 0.20 и 0.60 [14].

ИК-спектры регистрировали на FTIR-спектрометре Nicolet 5700 в области 4000–400 см⁻¹. Масс- и хромато-масс-спектры получали с помощью прибора Thermo Scientific. Условия масс-спектрального анализа и методика рас-

чета приведены в работах [15, 16], условия хромато-масс-спектрального анализа – в работе [17].

Результаты проведенного исследования сравнивали с аналогичными данными, полученными для малосмолистых парафинистых нефтей [18] – основного сырья для нефтеперерабатывающих заводов, а также с данными, полученными для высокопарафинистой, но малосмолистой нефти (месторождение Фестивальное, Западная Сибирь) [8] и для высокомолистых парафинистых нефтей месторождений Нижне-Табаганское и Новоютымское (Западная Сибирь) [19] с целью определения влияния содержания смолисто-асфальтеновых веществ (САВ) и парафинов на распределение и состав АО.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Как следует из данных табл. 1, содержание N_{общ} и N_{осн} в исследуемых нефтях колеблется в пределах 0.18–0.26 и 0.05–0.08 % соответственно. Для нефтей сравнения эти значения ниже, хотя высокомолистые парафинистые образцы ближе к исследуемым нефтям по содержанию общего (в среднем 0.14 %) и основного азота (в среднем 0.03 %), чем малосмолистые парафинистые (средние значения 0.11 и 0.02 % соответственно) и малосмолистая высокопарафинистая нефти (0.11 и 0.01 % со-

ТАБЛИЦА 2

Характеристика низкомолекулярных азотистых оснований (АО) исследуемых нефтей и нефтей сравнения

Образцы	Выход концентрата АО, мас. %	Содержание в концентрате, %		
		N _{общ}	N _{осн} *	S _{общ}
1	0.06	3.47	3.44/2.5	2.37
2	0.06	3.96	3.94/3.6	1.55
3	0.07	2.68	2.68/3.8	3.36
4	0.05	3.36	3.34/8.8	н/д
5	0.04	3.65	3.63/4.8	3.06
6	<0.01	3.78	3.77/1.9	2.60

* В знаменателе приведено содержание относительно исходной нефти.

Примечание. Н/д – нет данных.

ответственно). Такое распределение общего и основного азота указывает на отсутствие связи между парафинистостью нефтей и содержанием в них азотистых соединений. В то же время наличие прямой зависимости между содержанием N_{общ} и N_{осн} и смолистостью образцов вполне закономерно, так как основная масса азотистых соединений нефтей концентрируется в САВ [19].

Количество соединений, экстрагируемых из нефтяных образцов, включая образцы сравнения, изменяется от <0.01 до 0.07 % (табл. 2). В состав выделяемых АО переходит от 1.9 до 8.8 отн. % основного азота исходных нефтей.

Смолистость нефтей влияет на выход АО, а парафинистость нефтей – на долю связанного с ними основного азота. Так, в высокосмолистых нефтях содержание низкомолекулярных АО выше (0.04–0.07 мас. %) по сравнению с малосмолистыми нефтями (<0.01–0.05 мас. %). В то же время для парафинистых нефтей независимо от содержания САВ характерна более высокая степень извлечения основного азота (4.8–8.8 отн. %), чем для высокопарафинистых (1.9–3.8 отн. %). Скорее всего, это связано со структурными особенностями АО высокопарафинистых и парафинистых нефтей.

По данным ИК-спектроскопии, качественный состав низкомолекулярных АО исследуемых нефтей аналогичен составу этих компонентов в нефтях сравнения [8]. Во всех случаях экстрагируемые АО представлены бензопроизводными пиридина (характерный дуплет в области 1580–1520 см⁻¹), которые частично со-

держат карбоксильную группу (полосы поглощения в областях 3211–3203, 1734–1722 см⁻¹) и атом серы (см. табл. 2).

При хроматографическом разделении концентратов, выделенных из высокосмолистых высокопарафинистых нефтей на модифицированном силикагеле, АО распределяются по двум фракциям: Ф-1 и Ф-2 (табл. 3). От 50.0 до 93.3 отн. % оснований элюируется во фракции Ф-1 и, согласно данным ИК-спектроскопии, они не содержат в своем составе азотсодержащих кислот. Карбоксилсодержащие АО элюируются в более полярные фракции Ф-2. Аналогичный характер фракционирования АО отмечен и для малосмолистой высокопарафинистой нефти сравнения [8]. Анализ данных табл. 3 позволяет сделать вывод о том, что выход фракций зависит от содержания в нефтях парафинов и не связан с их смолистостью. Максимальным выходом наименее полярной фракции характеризуется самая высокопарафинистая нефть месторождения Ма-

ТАБЛИЦА 3

Результаты разделения концентратов азотистых оснований исследуемых нефтей и нефтей сравнения на SiO₂/NaOH

Фракции	ε _{ав} ⁰	Выход, отн. %			
		Образцы			
		1	2	3	6
Ф-1	0.20	93.3	81.6	50.0	61.6
Ф-2	0.60	6.7	18.4	50.0	38.4

ТАБЛИЦА 4

Структурно-групповой состав низкомолекулярных азотистых оснований исследуемых нефтей и нефтей сравнения

Соединения	z	Содержание, отн. % (на сумму идентифицированных соединений)					
		Образцы					
		1	2	3	4	5	6
C_nH_{2n-z}N		64	65	62	66	64	66
Пиридины	9–13	9	10	11	5	9	10
Хинолины	11–19	17	17	14	18	20	16
Бензохинолины	17–23	13	13	12	18	15	13
Дибензохинолины	23–29	9	8	8	9	7	9
Азапирены	21–25	10	10	9	10	9	10
Бензоазапирены	27–31	6	7	8	6	4	8
C_nH_{2n-z}NS		36	35	38	34	36	34
Бензотиазолы	9–15	10	12	12	8	11	10
Тиофенохинолины	15–19	12	11	11	10	11	10
Бензотиофенохинолины	21–27	9	10	10	11	10	9
Дибензотиофенохинолины	27–33	5	4	5	5	4	5

Примечание. Обозн. см. табл. 1.

муринское (образец № 1), а минимальным – нефть месторождения Эмлиххайм (образец № 3), в которой содержание парафинов минимально (см. табл. 1). Такое распределение низкомолекулярных оснований по продуктам хроматографического разделения свидетельствует о том, что в составе низкомолекулярных АО нефтей с более высоким содержанием парафинов выше доля структур с развитым алкильным замещением.

Состав АО наиболее представительных по выходу фракций Ф-1 изучен методами масс- и хромато-масс-спектрометрии. В соответствии с результатами масс-спектрометрического анализа низкомолекулярные АО исследуемых нефтей в основном представлены одинаковыми наборами соединений с эмпирическими формулами C_nH_{2n-z}N и C_nH_{2n-z}NS, где z – степень водородной ненасыщенности (табл. 4). Установленные типы оснований свойственны и нефтям сравнения. Характер распределения идентифицированных соединений не зависит от смолистости и парафинистости нефтей. В исследуемых нефтях и нефтях сравнения доминируют азаарены (62–66 отн. %), представленные алкил- и нафтенопроизводными пиридина, хинолина, бензо- и дибензохинолинов, азапирена и бензоазапирена. Для всех нефтяных образцов характерно повышенное содер-

жание хинолинов (14–20 отн. %) и бензохинолинов (12–18 отн. %). На долю серосодержащих АО приходится от 34 до 38 отн. %. Во всех нефтях они представлены алкил- и нафтенопроизводными бензотиазола, тиофенохинолина, бензо- и дибензотиофенохинолинов, большую часть которых составляют бензотиазолы (8–12 отн. %), тиофено- (10–12 отн. %) и бензотиофенохинолины (9–11 отн. %).

Хромато-масс-спектрометрический анализ позволил выделить в составе хинолинов и бензохинолинов исследуемых нефтей алкилзамещенные структуры, которые содержат в заместителях ароматического ядра 2–8 и 1–6 атомов углерода соответственно. Среди них идентифицированы 3- и 8-этилдиметилхинолины (*m/z* 185), 8-этилтриметил-, 2-этилтриметилхинолины и 2,4-диметил-8-изопропилхинолин (*m/z* 199), 2,3,4-триметил-8-изопропилхинолин (*m/z* 213), 8-изопропилтетраметилхинолин (*m/z* 227), 2-метил- (*m/z* 193), 2,3-диметил-, 2,4-диметил- (*m/z* 207) и 2,4,6-триметилбензо(н)хинолины (*m/z* 221).

Сопоставление полученных результатов с данными ранее проведенных исследований показывает, что по набору гомологов в составе алкилхинолинов и алкилбензохинолинов и наличию идентифицированных соединений исследуемые высокосмолистые высо-

копарафинистые нефти практически не отличаются ни от высокосмолистых парафинистых и малосмолистых высокопарафинистых нефтей сравнения [8, 19], ни от основной массы добываемых в России малосмолистых нефтей с содержанием парафинов не более 6.0 мас. % [8, 18].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, структурно-групповой состав низкомолекулярных АО высокосмолистых высокопарафинистых нефтей не зависит от содержания в них смолисто-асфальтеновых веществ и парафинов и характеризуется набором соединений, типичным для основной массы добываемых нефтей. Во всех нефтях основными представителями низкомолекулярных АО являются алкил- и нафтенопроизводные пиридина, хинолина, бензо- и дибензохинолинов, азапирена, бензоазапирена, бензотиазола, тиофенохинолина, бензо- и дибензотиофенохинолинов.

Различия наблюдаются в количественном содержании АС, выделяемых из нефтей методом кислотной экстракции. В нефтях с более высоким содержанием смолисто-асфальтеновых веществ выше доля таких соединений, а в нефтях с более высоким содержанием парафинов преобладают структуры с развитым алкильным замещением.

Сходство качественного состава низкомолекулярных АО высокосмолистых высокопарафинистых нефтей и основной массы добываемых нефтей предполагает использование единых технологических схем для облагораживания их дистиллятных фракций.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Полицук Ю. М., Яценко И. Г. // География и природные ресурсы. 2001. № 4. С. 60–66.
- 2 Горная энциклопедия / под ред. Е. А. Козловского. М.: Сов. энцикл., 1984–1991. Т. 1. 560 с.
- 3 Халикова Д. А., Юсупова Т. Н. // Нефтегазовое дело. 2009. Т. 7, № 1. С. 133–136.
- 4 Ганеева Ю. М., Фосс Т. Р., Юсупова Т. Н., Романов А. Г. // Нефтехимия. 2010. Т. 50, № 1. С. 19–24.
- 5 Герасимова Н. Н., Коваленко Е. Ю., Сагаченко Т. А. // Нефт. хоз-во. 1998. № 5. С. 59–61.
- 6 Прозорова И. В., Лоскутова Ю. В., Коваленко Е. Ю., Мин Р. С., Небогина Н. А. // Нефть и газ. 2009. № 3. С. 96–102.
- 7 Багрий Е. И., Нехаев А. И. // Нефтехимия. 1999. Т. 39, № 2. С. 83–97.
- 8 Герасимова Н. Н., Сагаченко Т. А., Аюрова А. М. // Изв. Томск. политехн. ун-та. 2012. Т. 320, № 3. С. 137–139.
- 9 Чумаченко М. Н., Хандрик Т. А., Соснина Н. П., Воротникова В. А. // Химия и технология топлив и масел. 1983. № 5. С. 39–40.
- 10 Климова В. А. Основные микрометоды анализа органических соединений. М.: Химия, 1975. С. 104–110.
- 11 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.
- 12 Герасимова Н. Н., Сагаченко Т. А., Бейко О. А., Огородников В. Д. // Нефтехимия. 1987. Т. 27, № 1. С. 32–38.
- 13 Коваленко Е. Ю., Герасимова Н. Н., Сагаченко Т. А., Голушкова Е. Б. // Химия и технология топлив и масел. 2001. № 4. С. 33–35.
- 14 Лукьянов В. И., Бейко О. А. // Проблемы химии нефти: Сб. науч. тр. / под ред. Г. Ф. Большакова. Новосибирск: Наука, 1992. С. 56–64.
- 15 Туров Ю. П., Сагаченко Т. А., Унгер Ф. Г. // Журн. аналит. химии. 1988. Т. 43, № 8. С. 1406–1409.
- 16 Полякова А. А. Молекулярный масс-спектральный анализ органических соединений. М.: Химия, 1983. 248 с.
- 17 Коваленко Е. Ю., Герасимова Н. Н., Сагаченко Т. А., Мин Р. С. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2012. № 4. С. 42–46.
- 18 Герасимова Н. Н., Коваленко Е. Ю., Сагаченко Т. А. // Химия уст. разв. 2005. Т. 13, № 5. С. 507–514.
- 19 Герасимова Н. Н., Коваленко Е. Ю., Сергун В. П., Сагаченко Т. А., Мин Р. С. // Химия и технология топлив и масел. 2006. № 4. С. 38–41.