

УДК 665.64:547.83

АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ ОСНОВАНИЯ БИТУМИНОЗНЫХ НЕФТЕЙ

© 2023 г. Н. Н. Герасимова^{1,*}, Т. А. Сагаченко^{1,**}, Р. С. Мин^{1,***}

¹ ФГБУН Институт химии нефти СО РАН (ИХН СО РАН), 634055 Томск, Россия

*e-mail: dm@ipc.tsc.ru

**e-mail: dissovet@ipc.tsc.ru

***e-mail: lgosn@ipc.tsc.ru

Поступила в редакцию 31.10.2022 г.

После доработки 28.11.2022 г.

Принята к публикации 07.12.2022 г.

Методы структурно-группового анализа и хроматомасс-спектрометрии использованы для характеристики высоко- и низкомолекулярных азотсодержащих оснований битуминозных нефтей из различных нефтегазоносных провинций России. Установлено, что высокомолекулярные основания близки по своей структурной организации: их усредненные молекулы практически не различаются по числу структурных блоков, содержанию в них ароматических и нафтеновых циклов и числу атомов углерода в парафиновых фрагментах. Показано, что в составе низкомолекулярных оснований всех нефтей присутствуют сходные наборы алкилзамещенных хинолинов, бензохинолинов, азапиренов, тиофено- и бензотиофенохинолинов.

Ключевые слова: битуминозная нефть, азотсодержащие основания, состав, структура

DOI: 10.31857/S0023117723020044, EDN: BFCYPW

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к изучению химической природы азотсодержащих оснований (АО) нефтяных дисперсных систем обусловлен, главным образом, их негативным влиянием на процессы добычи и нефтепереработки и качество получаемых горюче-смазочных материалов [1–5]. Особое значение исследования, направленные на получение данных о составе и структуре АО, имеют в настоящее время. Это связано с неуклонным ростом в балансе добываемого и перерабатываемого углеводородного сырья доли тяжелых нефтей, одной из особенностей которых является высокое содержание гетероатомных компонентов, в частности, азоторганических соединений основного характера. Для разработки технических решений в области рационального использования такого нетрадиционного углеводородного сырья необходимы получение и обобщение информации о строении АО тяжелых нефтей.

В данной работе обсуждаются особенности структуры и молекулярный состав АО тяжелых нефтей различных нефтегазоносных провинций (НГП) России.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы нефтей отобраны из отложений палеозойского комплекса Тимано-Печорской НГП

(Усинское месторождение, I) и Волго-Уральской НГП (Ашальчинское месторождение, II и Нурлатское месторождение, III). Нефти относятся к классу битуминозных ($\rho = 971.5, 978.0$ и 964.0 кг/м³), высокосернистых ($S = 1.98, 3.89, 4.70$ мас. %), характеризуются высоким содержанием общего ($N_{\text{общ}}$) и основного азота ($N_{\text{осн}}$), но при этом различаются по суммарному содержанию азотистых соединений и доле оснований в их составе. Так, концентрация $N_{\text{общ}}$ в ряду нефтей I–II–III возрастает ($0.64\text{--}0.67\text{--}0.73$ мас. %), а концентрация $N_{\text{осн}}$ уменьшается ($0.19\text{--}0.12\text{--}0.07$ мас. %). Следовательно, относительное содержание $N_{\text{осн}}$ ($N_{\text{осн}}/N_{\text{общ}} \times 100$) в исследованных нефтях снижается и составляет соответственно $29.7\text{--}17.9\text{--}9.6$ отн. %. Большая часть основного азота нефтей в ряду I–II–III ($55.0\text{--}67.5\text{--}71.1$ отн. %) концентрируется в их смолистых веществах. На долю асфальтенов приходится соответственно $16.4\text{--}21.9\text{--}27.0$, на долю масел – $28.3\text{--}10.6\text{--}1.9$ отн. %. Такая особенность распределения $N_{\text{осн}}$ по нефтяным компонентам может свидетельствовать о том, что АО битуминозных нефтей, использованных в работе, различаются по химической природе.

АО выделяли из деасфальтизированных нефтей по схеме (рис. 1), основанной на сочетании методов осаждения высокомолекулярных АО газообразным хлористым водородом (К-1), доосаждения растворимых в углеводородной среде

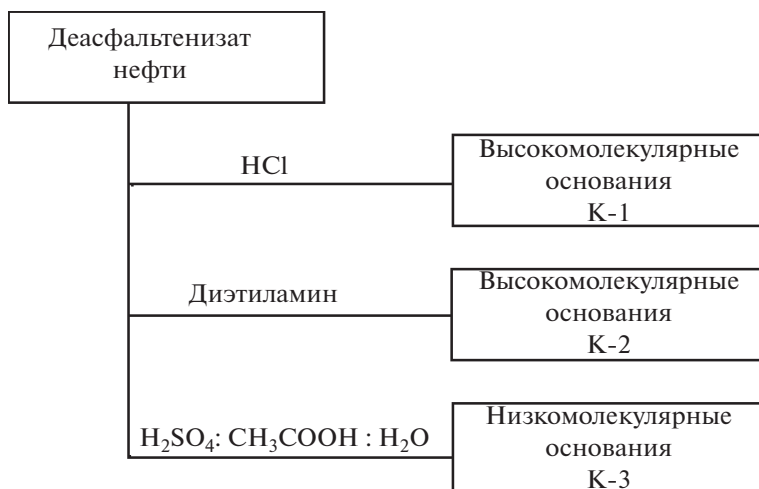


Рис. 1. Схема выделения азотсодержащих оснований.

хлористоводородных солей высокомолекулярных АО с помощью диэтиламина (К-2) и экстракции низкомолекулярных оснований уксуснокислым раствором серной кислоты (К-3) [6]. Предварительное выделение асфальтенов способствует снижению вязкости нефтяной системы и, как следствие, более полному извлечению АО из смол и масел. Дифференцирование оснований по молекулярной массе в процессе выделения значительно упрощает задачу последующего изучения их состава и строения.

Для характеристики полученных концентратов К-1, К-2 и К-3 использовали метод структурно-группового анализа (СГА) [7, 8], основу которого составляют значения их средних молекулярных масс, данные элементного анализа и результаты определения относительного содержания протонов в различных структурных фрагментах молекул выделенных соединений [9–11].

Элементный состав концентратов определяли на автоматическом анализаторе CHSN “Vario EL Cube”. Молекулярные массы (ММ) измеряли методом криоскопии в бензоле. Спектры ^1H ЯМР снимали на спектрометре ЯМР-Фурье “AVANCE AV 400” фирмы “Bruker”, используя в качестве растворителя CDCl_3 , а в качестве стандарта — тетраметилсилан. Расчет средних структурных параметров молекул АО проводили по программе, зарегистрированной в Роспатенте (Russian Federal Service for Intellectual Property) [12].

Рассчитаны: общее число колец (K_o) и число атомов углерода в парафиновых (C_n) структурах усредненной молекулы; число структурных блоков в усредненной молекуле (m_a); общее число (K_o^*), число ароматических (K_a^*) и нафтеновых (K_n^*) циклов в структурном блоке; количество атомов углерода в парафиновых фрагментах (C_n^*) струк-

турного блока; количество алифатических атомов углерода, находящихся в α -положении к ароматическим ядрам (C_α^*), и количество атомов углерода в не связанных с ароматическими ядрами терминальных метильных группах (C_γ^*).

Хроматомасс-спектрометрический (ГХ–МС) анализ образцов АО выполнен на приборе DFS фирмы “Thermo Scientific”. Подробное описание условий получения спектров, их обработки и подходов к идентификации соединений приведено в [6].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как следует из данных, приведенных в табл. 1, общее количество выделяемых АО симбатно концентрации в нефтях основного азота. В ряду нефтей I–II–III суммарное содержание концентратов снижается и составляет 10.10–6.89–3.23 мас. % соответственно. Во всех случаях большую часть выделенных соединений составляют высокомолекулярные основания К-1, при этом их относительное содержание в составе АО нефтей в ряду I–II–III увеличивается (74.1–82.0–91.0 отн. %). Количество высокомолекулярных соединений К-2 в нефти I сопоставимо с количеством низкомолекулярных оснований К-3, а в нефтях II и III количество оснований К-2 существенно ниже количества оснований К-3.

Согласно данным СГА углеводородные скелеты усредненных молекул высокомолекулярных и низкомолекулярных оснований всех нефтей по своему строению идентичны. Их основу составляют полициклические структуры (K_o), обрамленные алкильными заместителями (C_n) (табл. 2). Наибольшими размерами полициклических фрагментов характеризуются усредненные молекулы оснований К-1, наименьшими — усреднен-

Таблица 1. Результаты выделения азотсодержащих оснований

Образец	Нефть I (Усинское месторождение)			Нефть II (Ашальчинское месторождение)			Нефть III (Нурлатское месторождение)		
	доля, мас. %	ММ, а.е.м.	содержание $N_{\text{осн}}$, мас. %	доля, мас. %	ММ, а.е.м.	содержание $N_{\text{осн}}$, мас. %	доля, мас. %	ММ, а.е.м.	содержание $N_{\text{осн}}$, мас. %
К-1	7.37	1240	1.18	5.67	840	0.96	2.98	800	0.86
К-2	1.41	494	0.99	0.39	605	0.98	0.04	550	0.92
К-3	1.32	366	1.34	0.83	358	2.21	0.21	325	0.87

ные молекулы оснований К-3. Соединения К-2 занимают промежуточное положение по общей цикличности молекул. Аналогично изменяется и число парафиновых атомов углерода в алкильном замещении усредненных молекул АО концентратов в ряду К-1 – К-2 – К-3.

Усредненные молекулы наиболее высокомолекулярных АО преимущественно двублочные ($m_a = 2.61–2.08–1.94$). В составе высокомолекулярных оснований К-2, помимо двублочных молекул, присутствуют молекулы, построенные из одного структурного блока ($m_a = 1.44–1.51–1.51$), а в составе низкомолекулярных оснований К-3 преобладают моноблочные молекулы ($m_a = 1.24–1.23–1.08$). Основу структурного блока усредненной молекулы АО каждого концентрата составляет обрамленная алкильными группами полициклическая система (K_o^*), в которой в сопоставимых количествах сочетаются ароматические (K_a^*) и нафтенные (K_n^*) циклы. Явных различий в значениях параметров (K_o^*), (K_a^*), (K_n^*) средних структурных блоков АО одноименных концентратов нефтей I–II–III не прослеживается. Не существенно меняется и число парафиновых атомов углерода в структурных блоках АО одноименных концентратов всех нефтей.

Число атомов углерода, непосредственно связанных с ароматическим ядром (C_α^*) структурных блоков высокомолекулярных оснований К-1 всех нефтей, больше четырех.

Это указывает на то, что содержащиеся в структурных блоках ароматические и нафтенные кольца сконденсированы между собой и ароматическое ядро расположено внутри нафтенноароматического образования. Особенностью АО К-2 и К-3 является крайнее расположение ароматических ядер в полициклической системе их средних структурных блоков ($C_\alpha^* < 4$).

Среднее число атомов углерода в парафиновых фрагментах (C_n^*) структурных блоков усредненных молекул высоко- и низкомолекулярных АО всех нефтей превышает количество терминаль-

ных метильных групп в насыщенных фрагментах молекул (C_γ^*). Следовательно, многие из этих фрагментов представляют собой линейные или слабоборазветвленные алкильные цепочки.

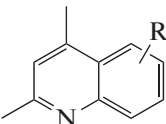
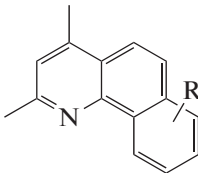
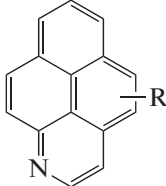
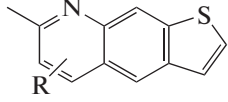
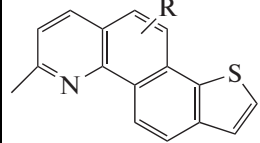
Совокупность результатов, полученных с привлечением методом СГА, позволяет сделать вы-

Таблица 2. Расчетные параметры средних молекул азотсодержащих оснований по данным структурно-группового анализа

Параметр	Нефть I			Нефть II			Нефть III		
	К-1	К-2	К-3	К-1	К-2	К-3	К-1	К-2	К-3
K_o	15.76	5.83	3.94	10.80	7.52	4.35	10.74	6.51	3.38
C_n	20.85	8.48	7.95	12.19	8.89	5.78	9.61	9.67	6.28
m_a	2.61	1.44	1.24	2.08	1.51	1.23	1.94	1.51	1.08
K_o^*	6.04	4.06	3.17	5.18	4.98	3.54	5.54	4.31	3.14
K_a^*	3.08	1.93	1.54	2.69	2.01	1.51	2.54	2.02	1.19
K_n^*	2.96	2.13	1.63	2.49	2.96	2.02	3.00	2.28	1.95
C_n^*	7.99	5.90	6.40	5.85	5.88	4.70	4.96	6.40	5.83
C_α^*	4.71	3.33	3.60	4.62	4.12	3.94	4.52	3.95	3.38
C_γ^*	2.15	1.67	2.05	1.37	1.84	1.92	1.86	1.69	2.03
N^*	0.53	0.37	0.46	0.47	0.36	0.48	0.51	0.52	0.39
S^*	0.48	0.32	0.31	0.62	0.44	0.41	0.82	0.63	0.78

Примечание. Величина K_o – общее число колец и C_n – число атомов углерода в парафиновых структурах усредненной молекулы; m_a – число структурных блоков в усредненной молекуле; K_o^* – общее число, K_a^* – число ароматических и K_n^* – число нафтенных циклов в структурном блоке усредненной молекулы; C_n^* – количество атомов углерода в парафиновых фрагментах, C_α^* – количество алифатических атомов углерода, находящихся в α -положении к ароматическим ядрам и C_γ^* – количество атомов углерода в не связанных с ароматическими ядрами терминальных метильных группах структурного блока.

Таблица 3. Молекулярный состав азотсодержащих оснований

Соединение	Структура	Нефть I		Нефть II		Нефть III	
		К-1гр	К-3	К-1гр	К-3	К-1гр	К-3
Алкилхинолины		C ₄ –C ₈	C ₃ –C ₇	C ₃ –C ₈	C ₄ –C ₈	C ₃ –C ₈	C ₃ –C ₇
Алкилбензо-хинолины		C ₁ –C ₆	C ₁ –C ₆	C ₂ –C ₈	C ₂ –C ₇	C ₂ –C ₆	C ₂ –C ₄
Алкилазапирены		C ₁ –C ₅	Отсутствуют	C ₃ –C ₅	C ₁ –C ₅	C ₃ –C ₆	C ₁ –C ₄
Алкилтиофено-хинолины		C ₂ –C ₅	C ₂ –C ₆	C ₄ –C ₇	C ₂ –C ₆	C ₂ –C ₇	C ₃ –C ₆
Алкилбензо-тиофенохинолины		C ₁ –C ₄	C ₁ –C ₄	C ₂ –C ₆	C ₂ –C ₇	C ₂ –C ₇	C ₁ –C ₆

вод, что высоко- и низкомолекулярные АО использованных в работе битуминозных нефтей имеют сходное строение молекул.

Следует отметить, что в составе исследованных высоко- и низкомолекулярных оснований тяжелых нефтей присутствуют мультигетероатомные структуры. Так, часть структурных блоков средних молекул всех АО, наряду с атомом азота, содержит атомы серы (табл. 2). Наиболее богаты серой структурные блоки средних молекул высоко- и низкомолекулярных оснований наиболее высокосернистой нефти III.

Ранее нами показано, что концентраты К-1 представляют собой сложные смеси соединений с широким молекулярно-массовым распределением, разделение которых методом экстракции горячим *n*-гексаном позволяет выделить из них фракции гексанорастворимых (К-1гр) и гексанонерастворимых компонентов (К-1гнр) [13, 14]. АО К-1гр отличаются от АО К-1гнр меньшей молекулярной массой, пониженной ароматичностью молекул за счет более развитого нафтенового и алкильного замещения ароматических ядер и могут быть охарактеризованы методом ГХ-МС [6].

Экспериментально установлено, что в составе концентратов К-1, выделенных из нефтей I–II–III, доля оснований К-1гр (ММ = 527–517–411 а.е.м.) составляет 27.5–28.1–45.5%.

ГХ-МС фракций К-1гр и концентратов низкомолекулярных АО К-3 позволила получить дополнительную информацию о составе АО тяжелых нефтей.

Согласно полученным данным, в составе АО К-1гр и К-3 всех нефтей присутствуют сходные наборы азот- и азотсерусодержащих соединений (табл. 3). Идентифицированные азаарены и гибридные соединения представлены близкими по молекулярно-массовому распределению алкилхинолинами, алкилбензохинолинами, алкилазапиренами, алкилтиофенохинолинами и алкилбензотиофенохинолинами. Наличие одноименных соединений в составе АО, полученных различными способами выделения, вероятнее всего, связано с особенностями их структуры, обусловленными, в частности, экранированием атома азота пиридинового кольца алкильными заместителями [15, 16]. Сравнение масс-хроматограмм идентифицированных соединений показывает, что в составе АО К-3 доля гомологов с

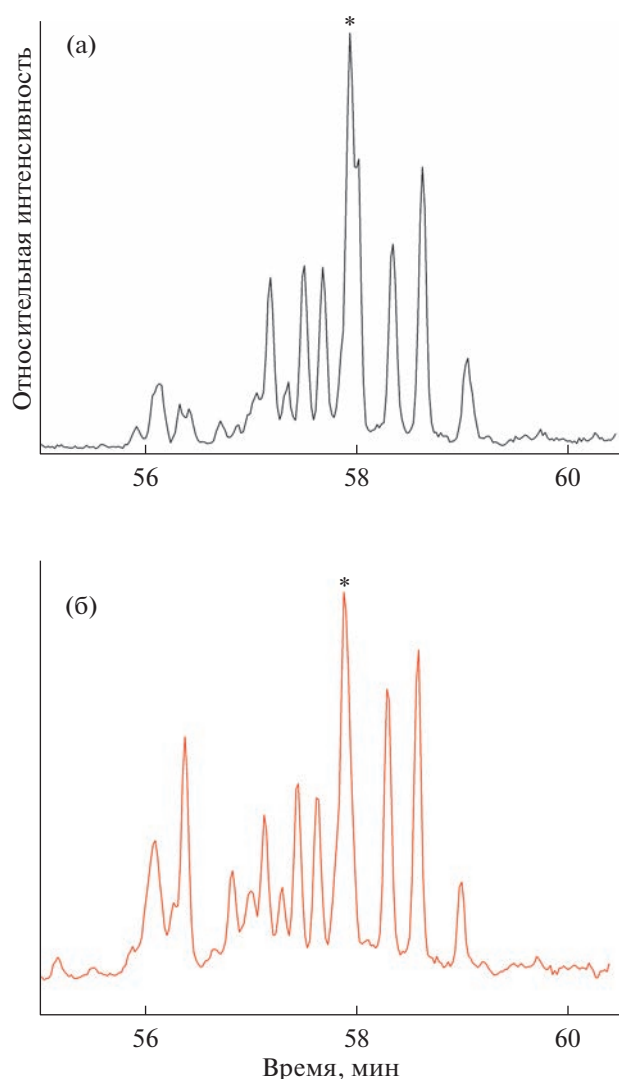


Рис. 2. Масс-хроматограммы C_3 -бензо[*h*]хинолинов по $m/z = 221$ К-1гр (а) и К-3 (б) нефти I (звездочка – 2,3,4-триметилбензо[*h*]хинолин).

экранированным атомом азота выше, чем в составе АО образцов К-1гр. В качестве примера на рис. 2 приведены масс-хроматограммы C_3 -бензохинолинов, установленных в составе К-1гр и К-3 нефти I ((а) и (б) соответственно). В обоих образцах они представлены смесью триметилбензо[*h*]хинолинов. Однако среди C_3 -бензохинолинов К-3 выше доля структур с большей хроматографической подвижностью, что указывает на повышенное содержание изомеров с экранированным атомом азота.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено сравнительное изучение структуры и молекулярного состава АО тяжелых палеозойских нефтей месторождений Усинское (I, Тима-

но-Печорская НГП), Ашальчинское и Нурлатское (II и III, Волго-Уральская нефтегазоносная провинция), различающихся по суммарному содержанию азотистых соединений и доле оснований в их составе.

Показано, что во всех нефтях АО представлены сложной смесью высокомолекулярных (К-1, К-2) и низкомолекулярных компонентов (К-3).

Количество выделяемых АО симбатно концентрации в нефтях основного азота и снижается при переходе от нефти I к нефти III. Основной вклад в состав АО всех нефтей вносят наиболее высокомолекулярные основания К-1, относительное содержание которых в сумме выделенных соединений в ряду нефтей I–II–III увеличивается. Количество высокомолекулярных соединений К-2 в нефти I сопоставимо с количеством низкомолекулярных оснований К-3, а в нефтях II и III количество оснований К-2 существенно ниже количества оснований К-3.

АО одноименных концентратов имеют сходное строение усредненных молекул. Так, молекулы оснований К-1 состоят преимущественно из двух структурных блоков. В составе высокомолекулярных оснований К-2, помимо двублочных молекул, присутствуют молекулы, построенные из одного структурного блока, а в составе низкомолекулярных оснований К-3 преобладают моноблочные молекулы. Основу структурного блока усредненной молекулы АО каждого концентрата составляет обрамленная алкильными фрагментами полициклическая система, в которой в сопоставимых количествах сочетаются ароматические и наftenовые циклы. Ароматическое ядро среднего структурного блока молекул АО К-1 расположено в центре его полициклической системы, в средних структурных блоках молекул АО К-2 и К-3 оно занимает крайнее положение.

По общей цикличности средних структурных блоков молекул, содержанию в них ароматических и наftenовых циклов и числу атомов углерода в парафиновых фрагментах, многие из которых представляют собой линейные или слаборазветвленные алкильные цепочки, АО одноименных концентратов нефтей I–II–III практически не различаются.

В составе АО всех нефтей присутствуют сходные наборы азот- и азотсерусодержащих соединений. Идентифицированные азаарены и гибридные соединения представлены близкими по молекулярно-массовому распределению алкилхинолинами, алкилбензохинолинами, алкилазапиренами, алкилтиофенохинолинами и алкилбензотиофенохинолинами.

Результаты проведенного исследования расширяют представления о составе и строении компонентов тяжелых нефтей и могут быть использо-

ваны при разработке инновационных способов их переработки.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН, финансируемого Минобрнауки РФ (НИОКТР 1210312000185-6).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Prado G.H.C., Rao Y., De Klerk A.* // *Energy Fuels*. 2017. V. 31. № 1. P. 14.
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b02779>
2. *Chen X., Liu Y., Li S., Feng X., Shan H., Yang C.* // *Energy Fuels*. 2017. V. 31. № 4. P. 3659.
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b03230>
3. *Kong J., Wei X.Y., Yan H.L., Li Z.K., Zhao M.X., Li Y., Zong Z.M.* // *Fuel*. 2015. V. 159. P. 385.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.06.091>
4. *Chen X., Li T., Xin L., Yang Y., Shan H., Yang C.* // *Catalysis Communications*. 2016. V. 74. P. 95.
<https://doi.org/10.1016/j.catcom.2015.11.008>
5. *Li S.J., Liu N.N.* // *Petroleum Science and Technology*. 2017. V. 35. № 11. P. 1141.
<https://doi.org/10.1080/10916466.2017.1312444>
6. *Cheshkova T.V., Sergun V.P., Kovalenko E.Y., Gerasimova N.N., Sagachenko T.A., Min R.S.* // *Energy Fuels*. 2019. V. 33. № 9. P. 7971.
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b00285>
7. *Камьянов В.Ф., Большаков Г.Ф.* // *Нефтехимия*. 1984. Т. 24. № 4. С. 450.
8. *Головко А.К., Камьянов В.Ф., Огородников В.Д.* // *Геология и геофизика*. 2012. Т. 53. № 12. С. 1786. [*Russian Geology and Geophysics*, 2012, vol. 53, no. 12, p. 1374.
<https://doi.org/10.1016/j.rgg.2012.10.010>].
9. *Fergoug T., Bouhadda Y.* // *Fuel*. 2014. V. 115. № 1. P. 521.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.07.055>
10. *Nguyen N.T., Kang K.H., Lee C.W., Kim G.T., Park S., Park Y.K.* // *Fuel*. 2019. V. 235. p. 677.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.08.035>
11. *Ok S., Mal T.K.* // *Energy Fuels*. 2019. V. 33. № 11. P. 10391.
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b02240>
12. *Дмитриев Д.Е., Головко А.К.* Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ QMR № 2010612415 от 06.04.10 г. [Certificate of Registration of Computer Program QMR No. 2010612415 from 06.04.10]
13. *Герасимова Н.Н., Мин Р.С., Сагаченко Т.А.* // *Изв. Томск. политехн. ун-та. Инжиниринг георесурсов*. 2018. Т. 329. № 11. С. 17. [*Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2018, vol. 329, no. 11, p. 17].
<https://doi.org/10.18799/24131830/2018/11/205>
14. *Герасимова Н.Н., Сагаченко Т.А., Мин Р.С., Федорова Т.В.* Азотистые основания смол битуминозной нефти Ашальчинского месторождения Татарстана и их превращения при термической обработке. // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2020. Т. 28. № 3. С. 246.
<https://doi.org/10.15372/KhUR2020225>
15. *Kovalenko E.Yu., Gerasimova N.N., Sagachenko T.A., Min R.S., Patrakov Y.F.* // *Energy Fuels*. 2020. V. 34. № 8. P. 9563.
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c01796>
16. *Химический состав нефтей Западной Сибири / под ред. Г.Ф. Большакова.* Новосибирск: Наука. Сибирское отделение, 1988. 288 с.