

ВЛИЯНИЕ НЕФТЕВЫТЕСНЯЮЩИХ КОМПОЗИЦИЙ НА РАСПРЕДЕЛЕНИЕ И СОСТАВ АЗОТИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЯХ

Н.Н. Герасимова, Е.Ю. Коваленко, Т.А. Сагаченко
(Институт химии нефти Сибирского отделения РАН, г.Томск)

Жидкие углеводороды, Усинское месторождение, состав тяжелых нефтей, азотистые соединения
Liquid hydrocarbons, usinks field, heavy oil composition, nitrogenous compounds

Effect of oil-displacing systems on the distribution and composition of nitrogenous compounds in heavy oils. Gerasimova N.N., Kovalenko E.Yu., Sagachenko T.A.

The distribution, composition and structure of low molecular nitrogenous compounds in Usinks field crude oils produced with and without using the oil displacing formulations were studied. It was found that the use of formulations did not affect a total content of low molecular nitrogenous compounds in the produced oils but lead to a decrease of a relative quantity of high aromatic strong bases and an increase of weak base components fraction among which a concentration of acids and ethers grows. It was also revealed that the molecular content of high aromatic strong bases did not change either. Fig. 2, tables 5, ref.8

В настоящее время добычу жидких углеводородов связывают с освоением трудноизвлекаемых запасов, в структуру которых входят высоковязкие высокосмолистые нефти. К наиболее крупным скоплениям тяжелых нефтей относится пермско-карбоновая залежь Усинского месторождения (республика Коми). Одним из перспективных направлений радикального повышения нефтеотдачи таких отложений может быть сочетание паротепловых и физико-химических методов воздействия на пласт. В связи с этим актуальным становится изучение влияния композиций различного действия на состав добываемых тяжелых нефтей.

В статье приведены данные о распределении, составе и строении низкомолекулярных азотистых соединений (АС) усинских нефтей, добытых без применения и с применением нефтевытесняющих композиций (НЕТРОЛЬНАЯ, НИНКА), разработанных в ИХН СО РАН [1]. Указанные композиции являются частью комплексных технологий, которые в настоящее время проходят опытно-промышленные испытания на Усинском месторождении.

Обсуждаемые в работе результаты получены с использованием методических и аналитических приемов, описание которых приведено в ранее опубликованных статьях, посвященных характеристике тяжелых усинских нефтей [2, 3].

Как следует из данных таблицы 1, исследуемые нефти почти не различаются по содержанию общего азота (Нобщ.). В составе АС всех образцов присутствуют основные (Носн), слабоосновные (Нсл.осн) и нейтральные (Ннейтр) вещества. Последние преобладают. Особенностью усинских нефтей является достаточно высокая концентрация сильных оснований, но сравнительно малое содержание слабоосновных соединений.

Таблица 1

Распределение азота в нефтях Усинского месторождения

Композиция	Содержание, % мас.			
	N _{общ}	N _{осн}	N _{сл.осн}	N _{нейтр}
Без применения	0,62	0,19	0,05	0,38
НЕТРОЛЬНАЯ	0,61	0,15	0,06	0,40
НИНКА	0,59	0,17	0,04	0,38

Общее количество низкомолекулярных АС, выделенных методом кислотной экстракции (К), составляет в исследованных нефтях 0,56-0,69 % мас. (табл. 2). По данным функционального анализа они представлены сильно- и слабоосновными компонентами. Сильные основания (Кэ + Ко11 + Ко2) составляют большую часть выделяемых АС (0,41 – 0,56 % мас.). Особенностью нефтей, добываемых с применением нефтевытесняющих композиций, является более низкое содержание высокоароматичных сильных оснований Кэ (в среднем 0,19 против 0,27 % мас.) и большее содержание (в среднем 0,20 против 0,12 % мас.) слабоосновных компонентов (Ко12 + Ко13). Выявленные различия в распределении оснований могут быть связаны с механизмом действия применяемых композиций. Они работают на доотмыв пласта, что подразумевает вовлечение в разработку остаточной нефти, в которой понижена доля наиболее ароматичных сильных оснований и повышена доля слабоосновных компонентов [4].

По данным качественной ИК-спектроскопии сильные основания исследованных нефтей представлены пиридиновыми соединениями (дуплет полос поглощения в области 1600- 1500 см⁻¹). В колебательных спектрах фракций слабых оснований проявляются полосы поглощения карбонильной группы амидов (1688 и 1650 см⁻¹). Кроме того, в ИК-спектрах фракций сильных и слабых оснований обнаружены полосы поглощения карбонильной группы сложных эфиров (1734 см⁻¹), а также гидроксильного (3211-3203 см⁻¹) и карбонильного (1722 см⁻¹) фрагментов карбоксильной группы, которые могут входить в структуру ароматических гетероциклических азотсодержащих соединений.

Таблица 2

Распределение низкомолекулярных азоторганических оснований в нефтях Усинского месторождения, добываемых без применения и с применением композиций

Продукт	Показатель, % мас.	Композиция		
		Без применения	НЕТРОЛЬНАЯ	НИНКА
К	Выход	0,69	0,69	0,56
	N _{осн}	1,69	1,52	2,12

	$N_{\text{сл.осн}}$	0,57	0,89	0,66
Кэ	Выход	0,27	0,20	0,18
	$N_{\text{осн}}$	2,56	2,08	3,13
Ко	Выход	0,42	0,49	0,38
	$N_{\text{осн}}$	1,13	1,31	1,63
	$N_{\text{сл.осн}}$	0,94	1,25	0,97
Ко1	Выход	0,19	0,40	0,22
	$N_{\text{осн}}$	0,74	1,01	1,50
	$N_{\text{сл.осн}}$	2,07	1,54	1,68
Ко11	Выход	0,09	0,14	0,07
	$N_{\text{осн}}$	1,64	2,87	4,77
Ко12	Выход	0,08	0,17	0,12
	$N_{\text{сл.осн}}$	3,20	2,44	2,48
Ко13	Выход	0,04	0,09	0,03
	$N_{\text{сл.осн}}$	3,36	2,20	2,41
Ко2	Выход	0,20	0,09	0,16
	$N_{\text{осн}}$	1,58	2,64	1,77

Присутствие азотсодержащих кислот и эфиров в составе и сильных и слабых оснований определяется положением функциональной группы относительно атома азота в пиридиновом цикле [5].

В соответствии с данными масс-спектрометрии, среди сильных оснований исследуемых нефтей присутствуют соединения с эмпирическими формулами $C_nH_{2n-z}N$, $C_nH_{2n-z}NS$, $C_nH_{2n-z}NO_2$, где z – степень водородной ненасыщенности (табл. 3). Их можно отнести к изобарно-гомологическим сериям алкил-, нафтен- и бензопроизводных хинолина, азапирена, тиюфенохинолина, хинолинкарбоновой кислоты и соответствующих эфиров.

Во всех случаях основную долю (45,7–46,7 % отн.) идентифицированных соединений составляют азаарены ($C_nH_{2n-z}N$), среди которых доминируют бензо- и дибензохинолины. На соединения с общей формулой $C_nH_{2n-z}NO_2$ приходится 28,6–30,8 % от суммы идентифицированных сильных оснований. Большая их часть представлена кислотами, которые содержатся в сопоставимых количествах. Обнаруженные в составе азоткислородсодержащих оснований эфиры имеют распределение, сходное с соответствующими кислотами. В распределении оснований с общей формулой $C_nH_{2n-z}NS$ в нефти, добытой без применения композиций, отмечено повышенное относительное содержание бензотиюфенохинолинов, в нефтях, добытых с применением композиций – бензо- и дибензотиюфенохинолинов.

Таблица 3

Структурно-групповой состав сильных оснований нефтей Усинского месторождения, добываемых без применения и с применением композиций

Соединение	z	Содержание, % отн.		
		Композиция		
		Без применения	НЕТРОЛЬНАЯ	НИНКА
$C_nH_{2n-z}N$	11-41	45,7	46,0	46,7
Хинолины	11-19	5,9	8,0	7,7
Бензохинолины	17-23	10,4	8,3	8,8
Дибензохинолины	23-29	9,9	8,9	8,4
Трибензохинолины	29-35	4,8	5,6	6,8
Азапирены	21-27	5,2	6,5	7,6
Бензоазапирены	27-33	2,9	6,2	5,1
Более конденсированные структуры	35-41	6,6	2,5	2,3
$C_nH_{2n-z}NS$	15-37	23,5	23,5	24,7
Тиюфенохинолины	15-21	6,8	6,6	6,5
Бензотиюфенохинолины	21-27	7,9	6,9	7,5
Дибензотиюфенохинолины	27-33	6,2	7,3	7,9
Трибензотиюфенохинолины	33-37	2,6	2,7	2,8
$C_nH_{2n-z}NO_2$ (кислоты)	13-31	17,6	17,4	15,8
Хинолинкарбоновые	13-19	5,4	5,6	5,0
Бензохинолинкарбоновые	19-25	6,3	5,8	5,8
Дибензохинолинкарбоновые	25-31	5,9	6,0	5,0
$C_nH_{2n-z}NO_2$ (эфиры кислот)	15-31	13,2	13,1	12,8
Хинолинкарбоновых	15-19	4,4	4,3	3,3
Бензохинолинкарбоновых	19-25	4,9	5,2	5,2
Дибензохинолинкарбоновых	25-31	3,9	3,6	4,3

Слабые основания исследуемых нефтей представлены соединениями с эмпирическими формулами $C_nH_{2n-z}NO$, $C_nH_{2n-z}NS$ и $C_nH_{2n-z}NO_2$ (таблица 4). Среди них установлены алкил-, нафтен- и бензопроизводные бензохинолона, его гидрированного аналога – лактама, бензотиахинолона, хинолинкарбоновой кислоты и соответствующих эфиров.

По распределению идентифицированных слабых оснований исследуемые нефти различаются (табл. 4). В нефти, добытой без применения композиций, преобладают производные ароматических циклических амидов и их аналогов – лактамов (54,6 % отн.). Большую часть слабых оснований в нефтях, добытых с применением композиций, составляют соединения ряда кислот и эфиров (в среднем 50,1 против 24,3 % отн.) Кроме того, в этих нефтях достаточно высоко

содержание $C_nH_{2n-z}NO$ соединений (в среднем 41,7 % отн.) и существенно ниже содержание соединений ряда бензотиахинолона (в среднем 7,8 против 21,2 % отн.).

Основную массу амидов нефти, добытой без применения композиций, составляют дибензо- и трибензохинолоны, а нефтей, добытых с применением композиций, - дибензохинолоны. Максимумы распределения лактамов во всех нефтях приходятся на структуры с $z=23$ и 27. Среди серосодержащих слабых оснований во всех случаях доминируют дибензотиахинолоны. В составе слабоосновных кислот и эфиров преобладают соединения, содержащие в структуре бензохинолиновое ядро.

Во всех нефтяных образцах молекулы сильноосновных АС в максимумах распределения содержат от 3 до 12 атомов углерода. Преобладающие типы слабых оснований по числу атомов углерода в алифатическом замещении незначительно различаются. В нефти, добываемой без применения композиций, максимумы в их распределении приходятся на структуры, содержащие 6 - 12 алкильных атомов углерода. В нефтях, добываемых с применением композиций – на структуры, содержащие в парафиновых фрагментах от 5 до 15 углеродных атомов.

Таблица 4

Структурно-групповой состав слабых оснований нефтей Усинского месторождения, добываемых без применения и с применением композиций

Соединение	z	Содержание, % отн.		
		Композиция		
		Без применения	НЕТРОЛЬНАЯ	НИНКА
$C_nH_{2n-z}NO$	21-33	54,6	41,7	41,7
Бензохинолоны	21	6,7	8,8	8,9
Дибензохинолоны	23-27	10,6	14,0	16,9
Трибензохинолоны	29-33	12,0	6,1	3,6
Лактамы	21-33	25,3	12,9	12,2
—	21	1,5	-	-
—	23	4,5	4,9	3,2
—	25	3,9	0,6	2,3
—	27	8,1	6,1	3,5
—	29	2,2	0,6	2,0
—	31	2,6	0,6	1,2
—	33	2,5	-	-
$C_nH_{2n-z}NS$	19-29	21,2	9,8	5,7
Бензотиахинолоны	19-21	6,2	3,9	1,1
Дибензотиахинолоны	23-27	11,1	4,4	3,8
Трибензотиахинолоны	29	3,9	2,5	0,7
$C_nH_{2n-z}NO_2$ (кислоты)	17-31	14,0	28,5	28,3
Хинолинкарбоновые	17	-	11,7	7,1
Бензохинолинкарбоновые	19-25	7,0	12,9	16,6
Дибензохинолинкарбоновые	25-29	3,6	4,0	4,7
Трибензохинолинкарбоновые	31	3,4	-	-
$C_nH_{2n-z}NO_2$ (эфиры кислот)	17-31	10,3	19,0	24,4
Хинолинкарбоновых	17	-	6,6	6,7
Бензохинолинкарбоновых	19-25	6,3	11,2	15,4
Дибензохинолинкарбоновых	25-29	3,5	1,2	2,3
Трибензохинолинкарбоновых	31	0,5	-	-

С привлечением метода хромато-масс-спектрометрии [6] изучены структурные особенности алкилзамещенных бензохинолинов и бензотиофенохинолинов, входящих в состав сильных оснований концентратов Кэ. Такие высокоароматичные основания наиболее активно сорбируются на поверхности катализаторов, поэтому их присутствие в углеводородном сырье в большей степени осложняет протекание процессов каталитической переработки дистилятных фракций [7]. Кроме того, обладая высокой термодинамической устойчивостью, эти соединения сохраняются в продуктах гидрооблагораживания нефтяных дистилятов и оказывают негативное воздействие на окружающую среду, здоровье человека при сгорании топливных материалов [7]. Алкилбензохинолины и алкилбензотиофенохинолины всех нефтей представлены гомологами $C_1 - C_8$. Максимумы в распределении азааренов и гибридных оснований приходятся на C_3-C_4 бензохинолины и бензотиофенохинолины соответственно (табл. 5).

Таблица 5

Распределение алкилзамещенных сильных оснований в нефтях Усинского месторождения, добываемых без применения и с применением композиций

Соединение	Эмпирическая формула	Молекулярная масса	Содержание относительно соответствующих типов соединений, % отн.		
			Композиция		
			Без применения	НЕТРОЛЬНАЯ	НИНКА
Алкилбензохинолины (БХ)			100,0	100,0	100,0
C_1 БХ	$C_{14}H_{11}N$	193	0,6	0,1	0,9
C_2 БХ	$C_{15}H_{13}N$	207	6,0	24,3	22,0
C_3 БХ	$C_{16}H_{15}N$	221	29,0	32,7	27,9

C ₄ БХ	C ₁₇ H ₁₇ N	235	28,2	15,5	26,1
C ₅ БХ	C ₁₈ H ₁₉ N	249	21,5	9,9	14,1
C ₆ БХ	C ₁₉ H ₂₁ N	263	7,8	8,6	5,9
C ₇ БХ	C ₂₀ H ₂₃ N	277	6,2	5,7	1,9
C ₈ БХ	C ₂₁ H ₂₅ N	291	0,7	3,2	1,2
Алкилбензотиофенохинолины (БТХ)			100,0	100,0	100,0
C ₁ БТХ	C ₁₅ H ₉ NS	249	1,1	1,0	5,7
C ₂ БТХ	C ₁₆ H ₁₁ NS	263	8,9	7,2	19,4
C ₃ БТХ	C ₁₇ H ₁₃ NS	277	33,2	20,8	31,1
C ₄ БТХ	C ₁₈ H ₁₅ NS	291	34,2	40,4	29,9
C ₅ БТХ	C ₁₉ H ₁₇ NS	305	17,6	17,9	11,2
C ₆ БТХ	C ₂₀ H ₁₉ NS	319	4,5	7,6	2,7
C ₇ БТХ	C ₂₁ H ₂₁ NS	333	0,5	3,3	-
C ₈ БТХ	C ₂₂ H ₂₃ NS	347	-	1,8	-

Во всех исследованных нефтях одноименные типы оснований имеют сходный изомерный состав, о чем свидетельствует отсутствие различий в их масс-фрагментограммах. В качестве примера приведены масс-фрагментограммы преобладающих гомологов для нефти, добытой с применением композиции НИНКА (рис. 1,2).

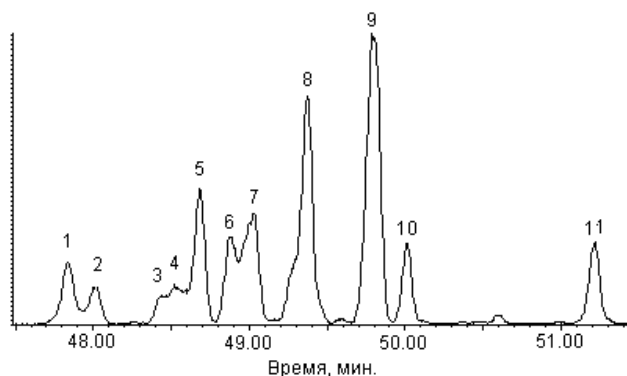


Рис. 1. Масс-фрагментограмма C₃-бензохинолинов по иону 221 (пики 1 – 11)

По характеру фрагментации трициклических азааренов [8] можно сделать вывод, что в составе C₁ – C₃-бензохинолинов всех исследованных образцов присутствуют структуры только с метильными заместителями. Сравнение с литературными данными позволило идентифицировать в составе таких алкилбензохинолинов: 2-метилбензо(н)хинолин, 2,3-диметилбензо(н)хинолин, 2,4-диметилбензо(н)хинолин и 2,4,6-триметилбензо(н)хинолин [6]. Структуру и положение заместителей для C₄ – C₈ бензохинолинов и C₁ – C₈ бензотиофенохинолинов из масс-спектров установить не удалось.

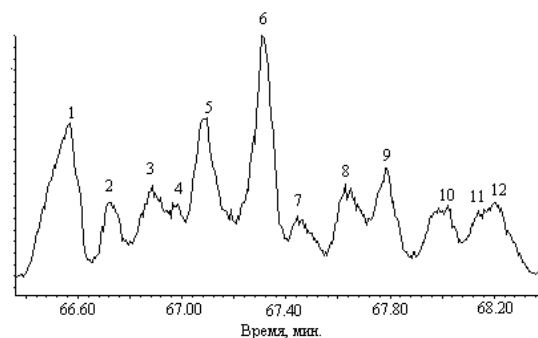


Рис. 2. Масс-фрагментограмма C₄-бензотиофенохинолинов по иону 291 (пики 1 – 12)

Из анализа полученных данных следует, что применение композиций не влияет на общее содержание АС и распределение их отдельных типов в добываемых нефтях; на общее содержание низкомолекулярных АС, но приводит к уменьшению в их составе относительного количества высокоароматичных сильных оснований и увеличению доли слабоосновных компонентов, среди которых возрастает концентрация кислот и эфиров. Не оказывает существенного влияния на молекулярный состав высокоароматичных сильных оснований.

Список литературы

1. Алтунина Л.К., Кувшинов В.А., Чертенков М.В., Бураков А.Ю. Возможности увеличения нефтеотдачи залежи высоковязких нефтей сочетанием паротеплового и физико-химического воздействий. // Материалы IV-й Всероссийской научно-практической конференции «Добыча, подготовка, транспорт нефти и газа». – Томск. 2007. – С. 8 – 14.
2. Герасимова Н.Н., Коваленко Е.Ю., Сагаченко Т.А. Характеристика азоторганических соединений тяжелых нефтей Усинского месторождения // Известия вузов. Нефть и газ. №5. 2009. – С.93-97.
3. Герасимова Н.Н., Коваленко Е.Ю., Сагаченко Т.А. Влияние тепловых методов добычи на состав азотистых соединений усинских нефтей. // Известия вузов. Нефть и газ. №2. 2010. – С.107-111.

4. Коваленко Е.Ю., Герасимова Н.Н., Лукьянов В.И., Сагаченко Т.А. Азотсодержащие основания остаточных нефтей. // Известия вузов. Нефть и газ. №6. 1999. – С.86-93.
5. Jewell D.M. The role of nonhydrocarbons in the analysis virgin and biodegraded petroleum // Petroleum in the marine environment. Adv. in Chem. N.Y. Ser. 185. 1980. — P. 219–232.
6. Ignatiadis I., Schmitter J.M., Arpino P.J. Separation et identification par chromatographie en phase gazeuse et chromatographie en phase gazeuse-spectrometrie de masse de composés azotes d'une huile lourde desasphaltee // Journal of Chromatography. V. 324. № 1. 1985. – P. 87–111.
7. Багрий Е.И., Нехаев А.И. Нефтехимия и защита окружающей среды. // Нефтехимия. №2. Т.39. 1999. - С. 83–97.
8. Schmitter J.M., Colin H., Excoffler J.-L., Arpino P.J. and Gulochon G. Identification of Triaromatic Nitrogen Bases in Crude Oils. // Anal. Chem. 54. 1982. - P.769-772.

Сведения об авторах

Герасимова Н.Н., к. х. н., ст. научный сотрудник, Институт химии нефти СО РАН, г. Томск, тел.: (382-2) 49-21-44

Коваленко Е.Ю., к. х. н., научный сотрудник, Институт химии нефти СО РАН, г. Томск, тел.: (382-2) 49-21-44

Сагаченко Т.А., д. х. н., вед. научный сотрудник, Институт химии нефти СО РАН, г. Томск

Gerasimova N.N., Candidate of Chemical Sciences, Institute of Petroleum Chemistry, SB of RAS, Tomsk, phone: +7 (3822) 49-21-44

Kovalenko Yu.A., Candidate of Science, scientific worker, Institute of Petroleum Chemistry, SB of RAS, Tomsk, phone: +7 (382-2) 49-21-44

Sagachenko T.A., Doctor of Chemistry, leading scientific worker, Institute of Petroleum Chemistry, SB of RAS, Tomsk, phone: +7(3822) 49-21-