

### Сведения об авторах

**Полищук Б.О.**, д.т.н., профессор, заведующий кафедрой «Текстильное производство», Тюменский государственный нефтегазовый университет, тел.: (3452)68-27-20

**Мезина Т.В.**, аспирант, кафедра «Текстильное производство», Тюменский государственный нефтегазовый университет, тел.: (3452) 68-27-20

**Polyschuk B.O.**, Doctor of Technical Sciences, professor, Head of Department "Textile Manufacture", Tyumen Oil and Gas University, phone: (3452) 68-27-20

**Mezina T.V.**, graduate student at Department «Textile Manufacture» of the Tyumen State Oil and Gas University, phone: (3452) 68-27-20

УДК 665.666.6

### ВЛИЯНИЕ ТЕПЛОВЫХ МЕТОДОВ ДОБЫЧИ НА СОСТАВ АЗОТИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ УСИНСКИХ НЕФТЕЙ

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

*Тяжелые нефти, добыча, тепловые методы, азотистые соединения, состав*

*Heavy oils, oil production, thermal methods, nitrogen compounds, composition*

UDC 665.666.6

**Thermal recovery methods effect on the composition of nitrogen compounds in oils of Usinsk field.** Gerasimova N.N., Kovalenko E. Yu., Sagachenko T.A.

The distribution and composition of nitrogen-organic compounds in heavy oils of Usinsk field produced without applying oil recovery enhancement methods and using steam thermal treatment are studied. The specific feature of crude oil nitrogen compounds undergone the impact of steam is an increase in the content of weak-base components, in a quantity of low-molecular bases including nitrogen-oxygen containing compounds. The composition of weak and strong bases of such oil is characterized by an increased fraction of polycyclic naphteno-aromatic structures. Fig.1, table 4, ref. 8.

Увеличение доли высоковязких высокосмолистых нефтей в общем объеме добываемого углеводородного сырья требует применения технологий нефтедобычи и нефтепереработки, эффективных по отношению к тяжелым нефтяным системам. Одним из широко применяемых методов извлечения тяжелых нефтей является паротепловое воздействие (ПТВ) на пласт в виде пароциклической обработки добывающих скважин и стационарной закачки перегретого пара через нагнетательные скважины [1]. Известно, что при высоких температурах и давлениях водяной пар может выступать в качестве теплоносителя, растворителя и реагента, способного участвовать в химических превращениях [2]. В связи с этим важной задачей является изучение влияния тепловых методов повышения нефтеотдачи на качественный состав добываемых нефтей.

В работе представлены результаты сравнительного исследования азотистых соединений (АС) тяжелых нефтей пермо-карбоновой залежи Усинского месторождения (республика Коми) [ЗТПУ], добываемых на естественном режиме (скв. 8145) и с применением стационарной закачки пара (зона ПТВ-3) [1].

## Химия и технология переработки нефти и газа

Паротепловая обработка пласта (табл. 1) почти не влияет на общее содержание АС ( $N_{\text{общ}}$ ) [4] в исследуемых нефтях, однако приводит к перераспределению в их составе основных ( $N_{\text{осн}}$ ), слабоосновных ( $N_{\text{сл-осн}}$ ) и нейтральных ( $N_{\text{нейтр}}$ ) веществ [5]. Снижается относительное содержание основных (с 31 до 27 % отн.) и нейтральных АС (с 61 до 53 % отн.) соединений и возрастает относительное содержание слабых оснований (с 8 до 20 % отн.). Рост содержания слабоосновных АС может быть связан с процессами деструкции и окисления нефтяных компонентов, протекающими в системе при стационарном высокотемпературном воздействии водяного пара [2].

Таблица 1

### Распределение азота в нефтях Усинского месторождения

Нефть	Содержание, % мас.			
	$N_{\text{общ}}$	$N_{\text{осн}}$	$N_{\text{сл-осн}}$	$N_{\text{нейтр}}$
Скв. 8145	0,62	0,19	0,05	0,38
Зона ПТВ-3	0,60	0,16	0,12	0,32

Среди нефтяных соединений азота особого внимания заслуживают низкомолекулярные компоненты, которые, являясь термически и химически устойчивыми, отрицательно влияют на каталитические процессы переработки углеводородного сырья и качество товарных нефтепродуктов [6,7].

Низкомолекулярные азотсодержащие основания (К) экстрагировали из деасфальтенизированных нефтей раствором серной кислоты в уксусной кислоте при соотношении минеральной, органической кислот и воды 25:60:15 [8]. Общее содержание таких компонентов в нефти, добытой с применением ПТВ (0,95 % отн.), выше чем в нефти, добытой на естественном режиме (0,69 % отн.) (табл. 2). В обоих случаях низкомолекулярные АС представлены сильными и слабыми основаниями. В нефти скв. 8145 на долю сильных оснований приходится 73,5 %, на долю слабых – 24,8 %, в нефти после ПТВ их относительное содержание почти равно (47,3 и 49,6 % соответственно).

Последующее использование раствора серной кислоты в уксусной при соотношении кислот и воды 25:37,5:37,5 позволяет дифференцировать соединения суммарного концентрата К на сильные основания ( $K_9$ ) и смесь сильных и слабых оснований ( $K_0$ ). Для разделения соединений концентрата  $K_0$  применяли метод жидкостно-адсорбционной хроматографии на силикагеле L 40/100. Процесс осуществляли в две стадии: на первой ступени использовали сорбент, модифицированный соляной кислотой, на второй – сорбент, модифицированный гидроксидом натрия [8]. В результате получили фракции, содержащие сильноосновные ( $K_{011}$  и  $K_{02}$ ) и слабоосновные ( $K_{012}$ ) соединения.

Таблица 2

### Распределение низкомолекулярных азотистых соединений в нефти, скв. 8145 (1) и в нефти, зона ПТВ-3 (2) Усинского месторождения по продуктам выделения и разделения

Образец	Содержание в нефти, % мас.		Содержание азота в образце, % мас.			
			основного		слабоосновного	
	1	2	1	2	1	2
К*	0,69	0,95	1,69	1,23	0,57	1,29
$K_9$	0,27	0,22	2,56	2,34	отс.	отс.
$K_0$	0,42	0,73	1,13	0,88	0,94	1,66
$K_{01}$	0,20	0,40	0,74	0,41	1,95	3,00
$K_{011}$	0,09	0,18	1,64	0,92	отс.	отс.
$K_{012}$	0,11	0,22	отс.	отс.	3,54	5,40
$K_{02}$	0,22	0,33	1,48	1,45	отс.	отс.

\* - содержание  $N_{\text{общ}}$  в К: для образца 1 – 2,30 % мас., для образца 2 – 2,56 % мас.

Сильные основания фракций  $K_{011}$  и  $K_{02}$  отличаются от соединений фракции  $K_3$  более развитым алкильным и/или нафтеновым замещением азаареновых ядер [8].

Количество сильных оснований  $K_3$  в обеих нефтях почти одинаково. Содержание соединений фракций  $K_{011}$  и  $K_{02}$  в нефти, добытой с помощью ПТВ выше, чем в нефти, добытой без применения пара. Также в нефти из зоны ПТВ-3 наблюдается и увеличение концентрации слабоосновных компонентов ( $K_{012}$ ).

Масс-спектрометрический анализ фракций  $K_3$ ,  $K_{011}$  и  $K_{012}$  показал, что применяемый способ разработки залежи не влияет на групповой состав сильных и слабых оснований. Общими изобарными классами для исследованных низкомолекулярных АС обеих нефтей являются соединения с общей эмпирической формулой  $C_nH_{2n-z}X$ , где  $X=N, NS, NO$  и  $NO_2$ , а  $z$  – степень водородной ненасыщенности (табл. 3, 4).

Сильные основания в обоих случаях представлены алкил-, нафтен- и бензопроизводными хинолина, азапирена, тиюфенохинолина, хинолинкарбоновой кислоты и ее эфира (табл. 3). При этом в нефти, добываемой на естественном режиме, преобладают азаарены, а в нефти после ПТВ –  $C_nH_{2n-z}NO_2$ -тип соединений. Различия наблюдаются и в распределении всех установленных структур. Так, в составе азааренов нефти скв. 8145 доминируют бензо- и дибензохинолины, с максимальным содержанием алкилбензохинолинов и алкилдибензохинолинов ( $z=17$ ; 3,2 % отн.,  $z=23$ ; 4,4 % отн., соответственно) и мононафтенобензохинолинов ( $z=19$ ; 3,3 % отн.). В нефти после ПТВ максимумы распределения приходятся на мононафтенопроизводные дибензо- ( $z=19$ ; 3,3 % отн.) и трибензохинолинов ( $z=25$ ; 2,7 % отн.).

Среди соединений с общей формулой  $C_nH_{2n-z}NO_2$  преобладают кислоты, которые в обеих нефтях в сопоставимых количествах представлены структурами с хинолин-, бензохинолин- и дибензохинолиновым ядром. Однако, если в нефти скв. 8145 доминируют мононафтенопроизводные хинолин- ( $z=15$ ; 2,8 % отн.) и бензохинолинкарбоновых ( $z=21$ ; 2,6 % отн.) кислот и алкилпроизводные ( $z=25$ ; 2,2 % отн.) дибензохинолинкарбоновых кислот, то в нефти из зоны ПТВ-3 максимумы распределения приходятся на динафтенопроизводные ( $z=17$ ; 3,4 % отн.) хинолинкарбоновых кислот и на мононафтенопроизводные бензохинолин- ( $z=21$ ; 3,1 % отн.) и дибензохинолинкарбоновых ( $z=27$ ; 2,9 % отн.) кислот. Обнаруженные в составе азоткислородсодержащих оснований эфиры хинолин-, бензо- и дибензохинолинкарбоновых кислот имеют распределение, сходное с соответствующими кислотами.

В составе азосерусодержащих оснований обеих нефтей повышено содержание бензотиюфенохинолинов. При этом в нефти, добытой без дополнительного воздействия на пласт, максимумы в их распределении приходятся на алкил- ( $z=21$ ; 2,6 % отн.) и мононафтенопроизводные ( $z=23$ ; 2,4 % отн.), а в нефти после ПТВ – на моно- ( $z=23$ ; 3,1 % отн.) и динафтенопроизводные ( $z=25$ ; 2,4 % отн.). Следует отметить достаточно высокое содержание тиюфенохинолинов в нефти скв. 8145 и дибензотиюфенохинолинов в нефти из зоны ПТВ-3.

С использованием хромато-масс-спектрального исследования показано сходство в распределении алкилпроизводных азааренов и азотсерусодержащих оснований обеих нефтей. Установлено, что максимальным содержанием характеризуются C5-C6 хинолины, C2-C3 бензо- и дибензохинолины, C3-C5 азапирены, C2-C4 бензоазапирены, C3-тиюфенохинолины, C2-C4-бензо- и дибензотиюфенохинолины. Тем не менее, под воздействием пара в составе азотистых оснований нефти уменьшается относительное содержание высокоалкилированных структур (рисунок).

Среди слабых оснований идентифицированы алкил-, нафтен- и бензопроизводные бензохинолонов, бензотиахинолонов, бензохинолинкарбоновых кислот и соответствующих им эфиров (см. табл. 4). В обоих образцах преоблада-

## Химия и технология переработки нефти и газа

ют производные циклических амидов и их гидрированных аналогов – лактамов. В составе амидов доминируют трибензохинолоны, почти в равных количествах представлены алкил- ( $z=29$ ; 5,4 % отн.) и мононафтенотпроизводными ( $z=31$ ; 6,6 % отн.) в образце нефти, добытой на естественном режиме, и мононафтенот- ( $z=31$ ; 4,2 % отн.) и динафтенотпроизводными ( $z=33$ , 4,8 % отн.) в образце нефти после ПТВ. Дополнительно в этом образце в сопоставимых

Таблица 3

**Структурно-групповой состав сильных оснований нефти, скв. 8145 (1) и нефти, зона ПТВ-3 (2) Усинского месторождения**

Соединения	Степень водородной ненасыщенности (z)	Содержание, % отн.	
		1	2
<b><math>C_nH_{2n-z}N</math></b>	<b>11-41</b>	<b>45,7</b>	<b>32,7</b>
Хинолины	11-19	5,9	4,5
Бензохинолины	17-23	10,4	4,6
Дибензохинолины:	23-29	9,9	6,9
Трибензохинолины	29-35	4,8	5,4
Азапирены	21-27	5,2	4,8
Бензоазапирены	27-33	2,9	3,5
Более конденсированные структуры	35-41	6,6	3,0
<b><math>C_nH_{2n-z}NS</math></b>	<b>15-37</b>	<b>23,5</b>	<b>25,8</b>
Тиофенохинолины	15-21	6,8	5,0
Бензотиофенохинолины:	21-27	7,9	8,4
Дибензотиофенохинолины	27-33	6,2	7,6
Трибензотиофенохинолины	33-37	2,6	4,8
<b><math>C_nH_{2n-z}NO_2</math> (кислоты)</b>	<b>13-31</b>	<b>17,6</b>	<b>24,2</b>
Хинолинкарбоновые	13-19	5,4	7,3
Бензохинолинкарбоновые	19-25	6,3	8,3
Дибензохинолинкарбоновые	25-31	5,9	8,6
<b><math>C_nH_{2n-z}NO_2</math> (эфиры кислот)</b>	<b>15-31</b>	<b>13,2</b>	<b>17,3</b>
Хинолинкарбоновых	15-19	4,4	5,6
Бензохинолинкарбоновых	19-25	4,9	7,3
Дибензохинолинкарбоновых	25-31	3,9	4,4

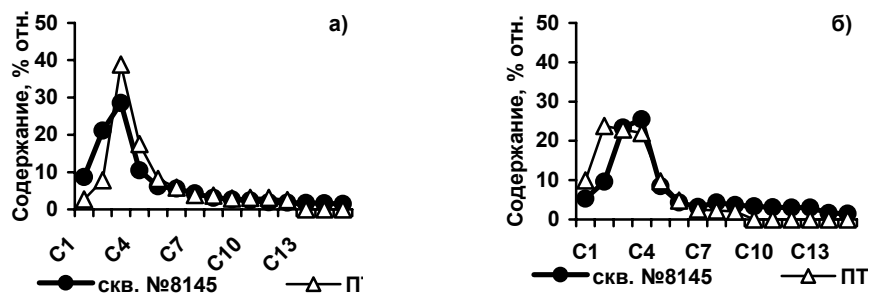
Таблица 4

**Структурно-групповой состав слабых оснований нефти, скв. 8145 (1) и нефти, зона ПТВ-3 (2) Усинского месторождения**

Соединения	Степень водородной ненасыщенности (z)	Содержание, % отн.	
		1	2
<b><math>C_nH_{2n-z}NO</math></b>	<b>21-37</b>	<b>54,6</b>	<b>57,7</b>
Бензохинолоны	21	6,7	6,3
Дибензохинолоны	23-27	10,6	5,6
Трибензохинолоны:	29-33	12,0	11,7
Тетрабензохинолоны	35, 37	-	10,7
Лактамы	21-33	25,3	23,4
—	21	1,5	-
—	23	4,5	3,7
—	25	3,9	3,7
—	27	8,1	3,2
—	29	2,2	4,3
—	31	2,6	4,2
—	33	2,5	4,3
<b><math>C_nH_{2n-z}NS</math></b>	<b>19-29</b>	<b>21,2</b>	<b>16,8</b>
Бензотиахинолоны	19-21	6,2	5,9
Дибензотиахинолоны:	23-27	11,1	8,2
Трибензотиахинолоны	29	3,9	2,7
<b><math>C_nH_{2n-z}NO_2</math> (кислоты)</b>	<b>19-31</b>	<b>14,0</b>	<b>12,4</b>
Бензохинолинкарбоновые	19-25	7,0	2,2
Дибензохинолинкарбоновые	25-29	3,6	9,2

## Химия и технология переработки нефти и газа

Трибензохинолинкарбоновые	31	3,4	1,0
$C_nH_{2n-z}NO_2$ (эфиры кислот)	19-31	10,3	13,0
Бензохинолинкарбоновых	19-25	6,3	1,9
Дибензохинолинкарбоновых	25-29	3,5	10,6
Трибензохинолинкарбоновых	31	0,5	0,5



**Рисунок. Распределение алкилпроизводных бензохинолина (а) и бензотиофенохинолина (б) в нефтях Усинского месторождения**

количествах с трибензохинолонами идентифицированы тетрабензохинолоны, представленные алкил- ( $z=35$ ; 6,4 % отн.) и мононафтенпроизводными ( $z=37$ ; 4,3 % отн.). На лактамы приходится от 23,4 до 25,3 % отн. идентифицированных компонентов. Третью часть (8,1 % отн.) лактамов нефти скв. 8145 составляют соединения с протодефицитностью, равной 27. В нефти после ПТВ основная масса лактамов (12,8 % отн.) приходится на компоненты с  $z=29$  ч 33. Среди кислот нефти, добываемой на естественном режиме, доминируют бензохинолинкарбоновые, а в нефти из зоны ПТВ-3 – дибензохинолинкарбоновые кислоты. В обоих случаях преобладают их динафтенпроизводные ( $z=23$ ; 3,7 % отн. и  $z=29$ ; 5,0 % отн.). Аналогично распределяются эфиры соответствующих кислот. Основная масса  $C_nH_{2n-z}NS$  соединений, проявляющих слабоосновные свойства, в исследуемых нефтях приходится на дибензотиохинолоны с максимальным содержанием алкилгомологов ( $z=23$ ; 7,8 % отн.) в нефти, добываемой на естественном режиме, и алкил- ( $z=23$ ; 3,2 % отн.) и динафтенпроизводных ( $z=27$ ; 4,3 % отн.) в нефти после ПТВ.

### Выводы

Под действием пара в нефти увеличивается:

- количество соединений, проявляющих свойства слабых оснований;
- количество низкомолекулярных АС;
- относительное содержание кислот и эфиров среди сильноосновных соединений;
- в составе низкомолекулярных сильных и слабых азотистых оснований возрастает доля полициклических ароматических структур и структур, содержащих полициклические нафтенароматические фрагменты.

### 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-ой всероссийской научно-практической конференции «Добыча, подготовка, транспорт нефти и газа». – Томск. 2007. – С. 8 – 14.
2. Антипенко В.Р., Петров В.А., Савельев В.В., Лукьянов В.И. Изменение состава нефти Усинского месторождения при термоллизе в среде водяного пара. // Нефтепереработка и нефтехимия. №12. 2007. – С. 18 – 24.
3. Герасимова Н.Н., Коваленко Е.Ю., Яновская С.С., Сергун В.П., Сагаченко Т.А., Мин Р.С. Сернистые

## Химия и технология переработки нефти и газа

и азотистые соединения тяжелых высокосмолистых нефтей Усинского месторождения. // Известия ТПУ. №3. Т. 314. 2009. - С. 127-131.

4. Чумаченко М.Н., Хандрик Т.А., Соснина Н.П., Воротникова В.А. Определение азота в нефтях и нефтепродуктах. // Химия и технология топлив и масел. № 5. 1983. - С. 39-40.

5. Безингер Н.Н., Гальперн Г.Д. Функциональный анализ азотистых оснований и амидов и групповой анализ азотистых соединений нефти. // Методы анализа органических соединений нефти, их смесей и производных. – М.: Из-во АН СССР, 1960. – С.141-169.

6. Багрий Е.И., Нехаев А.И. Нефтехимия и защита окружающей среды. // Нефтехимия. №2. Т.39. 1999. - С. 83– 97.

7. Schmitter J.M., Arpino P.J. Azaarenes in fuels. // Mass - spectrometry Revies. № 4. 1985. - P. 87 - 121.

8. Коваленко Е.Ю., Герасимова Н.Н., Сагаченко Т.А., Голушкова Е.Б. Азотсодержащие основания тяжелой нефти месторождения Ван-Еган. // Химия и технология топлив и масел. №4. 2001. - С. 33 - 34.

### Сведения об авторах

**Герасимова Н.Н.**, к. х. н., ст. научный сотрудник, Институт химии нефти СО РАН, г. Томск, тел.: (382-2) 49-14-57

**Коваленко Е.Ю.**, к. х. н., научный сотрудник, Институт химии нефти СО РАН, г. Томск, тел.: (382-2) 49-16-23

**Сагаченко Т.А.**, д. х. н., вед. научный сотрудник, Институт химии нефти СО РАН, г. Томск, тел.: (382-2) 49-14-57

**Gerasimova N.N.**, Candidate of Chemical Sciences, Institute of Petroleum Chemistry, SB of RAS, Tomsk, phone: +7 (3822) 49-14-57

**Kovalenko Yu.A.**, Candidate of Science, scientific worker, Institute of Petroleum Chemistry, SB of RAS, Tomsk, phone: +7 (382-2) 49-16-23

**Sagachenko T.A.**, Doctor of Chemistry, leading scientific worker, Institute of Petroleum Chemistry, SB of RAS, Tomsk, phone: +7(3822) 49-14- 57