

С. Р. СЕРГИЕНКО,
Б. А. ТАЙМОВА, Е. И. ТАЛАЛАЕВ

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
НЕУГЛЕВОДОРОДНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ
НЕФТИ

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
АКАДЕМИЯ НАУК ТУРКМЕНСКОЙ ССР
ИНСТИТУТ ХИМИИ

С.Р.СЕРГИЕНКО,
Б.А.ТАИМОВА, Е.И.ТАЛАЛАЕВ

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
НЕУГЛЕВОДОРОДНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ
НЕФТИ

СМОЛЫ И АСФАЛЬТЕНЫ



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
МОСКВА 1979

Высокомолекулярные неуглеводородные соединения нефти. Смолы и асфальтены. Сергиенко С. Р., Таимова Б. А., Талалаев Е. И. М.: Наука, 1979, 269 с.

Монография содержит обзор современного состояния исследований в области химического состава и свойств, структуры, методов исследования и направлений переработки и использования смолисто-асфальтовых веществ нефти. Изложены научные основы комплексной химической переработки тяжелых нефтяных остатков, являющейся одной из важнейших народнохозяйственных проблем.

Книга рассчитана на широкий круг химиков, инженерно-технических работников, преподавателей и студентов вузов.

Ответственный редактор

доктор химических наук профессор

А. А. ПОЛЯКОВА

ПРЕДИСЛОВИЕ

Углубление процесса переработки нефти, или, что то же самое, повышение степени ее использования и повышение выходов ценных товарных нефтепродуктов — высококачественных моторных топлив и химических продуктов, стало в наше время одним из актуальнейших направлений совершенствования технологии переработки нефти. Основным резервом для эффективного решения этой задачи является тяжелая, или высокомолекулярная, часть нефти, составляющая при нынешней технологии переработки нефти 25—30% от поступившей в переработку сырой нефти и получившая название «тяжелые нефтяные остатки». Если учесть, что больше половины этих «остатков» составляют так называемые неуглеводородные компоненты нефти, или смолисто-асфальтеновые вещества, то станет ясно, какое большое научное значение и практическую актуальность приобретает проблема изучения состава, строения, свойств, химических реакций и основных направлений химической переработки и технического использования нефтяных смол и асфальтенов. Вполне понятно поэтому, что эта область химии и технологии и геохимии нефти все больше и больше привлекает к себе внимание исследователей и инженеров. За последние годы заметно расширилась география исследований в этой области и увеличилось число публикаций по составу, структуре и методам исследования смол и асфальтенов. Опубликованные материалы рассредоточены в многочисленных специальных периодических изданиях разных стран и поэтому труднодоступны. Обобщающие монографические работы по смолисто-асфальтеновым веществам нефти отсутствуют. В монографии одного из авторов «Высокомолекулярные соединения нефти», второе издание которой вышло в 1964 г. на русском и в 1965 г. — на английском языке, несколько специальных глав посвящены этому вопросу.

В настоящей монографии дан критический обзор состояния проблемы на основании использования многочисленных литературных источников, монографических и периодических изданий, а также собственных исследований. Более подробно излагаются работы, имеющие принципиальное научное значение: методы исследования, их приложимость и воспроизводимость получаемых

экспериментальных результатов; элементный состав и молекулярная структура смол и асфальтенов, их сходство и различие; химические реакции и термическая стабильность смол и асфальтенов, возможность использования их в процессах химической переработки тяжелых нефтяных остатков. Авторы пытались максимально полно изложить основные исследования по нефтяным смолам и асфальтенам. Сделана попытка заглянуть в будущее и высказать соображения в отношении возможных направлений безостаточной переработки нефти. Принцип комплексной безостаточной переработки лежит в основе химико-технологических производств в экономике социалистического общества. Авторы надеются, что данная книга поможет в какой-то мере специалистам в области химии и технологии нефти более быстро и эффективно использовать в своей работе накопленный к настоящему времени материал по теории и экспериментальным методам исследования высокомолекулярных неуглеводородных компонентов нефти — смол и асфальтенов.

В подготовке и техническом оформлении монографии большую помощь нам оказали сотрудники и товарищи по работе: М. П. Челпанова, Д. К. Бекниязова, В. Г. Ласточкина, А. Овезов, А. Н. Аксенова, Н. М. Парфенова, — за что мы выражаем им глубокую благодарность.

Все пожелания и критические замечания авторы примут с благодарностью.

Авторы

ВВЕДЕНИЕ

Научно-техническая революция, обусловившая высокие темпы развития промышленности, создание новых отраслей техники, быстрый рост скоростей всех видов транспорта, интенсивную автоматизацию производственных операций, интенсификацию сельскохозяйственного производства за счет механизации основных процессов, быстрое развитие сверхзвуковой авиации и выход в космическое пространство, резко повысила потребление энергии. Нефти принадлежит решающая роль среди используемых в современной технике источников энергии.

Нефть в наше время стала одним из решающих факторов общего технического прогресса и мировой политики. Разразившийся в последние годы энергетический кризис с особой силой подчеркнул, какую важную роль играет нефть в решении не только технических, но и политико-экономических проблем в современном обществе.

Нефтедобывающая и нефтеперерабатывающая отрасли промышленности в настоящее время играют исключительно важную роль в экономике промышленно развитых стран, оказывая огромное, а в ряде случаев определяющее влияние почти на все отрасли производства, но прежде всего на энергетику, транспорт и химическую промышленность. Весь воздушный, подводный и надводный флот, в значительной степени железнодорожный транспорт, автомобильный и тракторный парк, обслуживающий сельское хозяйство, промышленность и строительство, приводятся в движение при помощи энергии, получаемой при сжигании нефтяного топлива.

Около 90% мировой добычи нефти потребляется для энергетических целей. И хотя в настоящее время только 5—7% ее используется в качестве химического сырья, все чаще звучат высказывания в пользу сокращения энергетического потребления нефти и сохранения ее как ценного химического сырья для будущего. Известный американский ученый М. Кальвин особенно четко сформулировал свою позицию о химическом использовании нефти. «Приближается время, — пишет он, — когда мы будем использовать углеводороды, содержащиеся в нефти, только как химическое

сырье, а не в качестве горючего. Состав этого сырья, из которого химия надеется получить самый разнообразный ассортимент материалов — от чулок до лекарственных препаратов, необходимо поэтому знать очень точно, вплоть до мельчайших деталей» [1]. К этому надо добавить, что не только углеводороды, но и такие гетероатомные компоненты нефти, как серу- и азотсодержащие соединения, асфальтены и смолы получают со временем квалифицированное использование в химической промышленности в качестве сырья, промежуточных и вспомогательных материалов. Несомненно, что до конца нашего столетия соотношение энергетического и химического потребления нефти должно заметно измениться в сторону увеличения доли химического потребления нефти и снижения доли нефти как источника энергии. В мировом энергетическом балансе заметно повысится удельный вес природного газа и твердых видов ископаемых горючих, ядерной энергии. Тем не менее, основным направлением потребления нефти, по крайней мере в предстоящие 40—50 лет, несомненно, останется направление энергетическое.

Основными крупными нефтедобывающими районами в настоящее время являются страны Ближнего и Среднего Востока, содержащие в своих недрах около 60% мировых запасов и дающие почти половину мировой добычи нефти, Советский Союз и страны Латинской Америки.

Наиболее крупными потребителями нефти являются США, страны Западной Европы, Советский Союз и Япония. Причем Япония, Франция и некоторые страны Западной Европы на 100% покрывают свои потребности в нефти за счет импорта, США — на 25—30%, Великобритания, Италия, ФРГ — на 94—98%. Прогнозируют, что уже в 1985 г. США будут покрывать свои потребности в нефти на 60% и в газе на 20% за счет импорта [2]. В 1970 г. в энергетическом балансе США нефть и газ составляли 78%, затем в результате энергетического кризиса началось резкое снижение этих источников энергии: в 1975 г. до 69%; на 1985—1990 гг. прогнозируют дальнейшее снижение доли нефти и газа до 55%. Ожидают, что в 1990 г. ядерная энергия покроет 16% энергетического баланса США. В ближайшие 10—15 лет нефть и газ будут доминировать в энергетическом балансе этой страны. Несмотря на все усилия преодолеть энергетический кризис, США вынуждены предусматривать все возрастающий импорт нефти, так как за счет собственных ресурсов они не смогут удовлетворить все возрастающие потребности в энергии, расход которой за период 1970—1990 гг. увеличится в два раза [3].

В настоящее время по уровню суммарной переработки нефти и по потреблению нефтепродуктов страны Западной Европы обогнали США. Очень быстрыми темпами развиваются нефтеперерабатывающая и нефтехимическая промышленности Японии.

Потребление нефти в этой стране превысило 300 млн. т в год. Это выше уровня потребления нефти любой из западноевропейских стран.

В нашей стране в годы девятой пятилетки (1971—1975 гг.) суммарная добыча нефти превысила 2 млрд. т, и по годовой добыче нефти мы уже обогнали США. Согласно Директивам XXV съезда партии на десятую пятилетку, в 1980 г. годовая добыча нефти, включая газовый конденсат, в Советском Союзе должна достигнуть 620—640 млн. т [4, с. 177; 5], что составит не менее 16—17% мировой добычи.

Характер топливно-энергетического потребления нефти, а следовательно, и направления ее переработки в разных районах земного шара определяются структурой потребления нефтепродуктов. Так, например, США, с их огромным автомобильным парком, подвергают нефть глубокой каталитической переработке с целью получения максимально высоких выходов автомобильных бензинов (46—49%), а потребление топочных мазутов здесь сравнительно низкое. В странах Западной Европы из нефти получают 18—20% автомобильных бензинов, а потребление топочных мазутов здесь составляет 33—35%. Западная Европа характеризуется более высоким коэффициентом использования нефти в качестве сырья в химической промышленности по сравнению с США.

Наиболее глубоко перерабатывают нефть, с целью получения высоких выходов и большого ассортимента химического сырья, в Японии и ФРГ. Что касается средних нефтяных фракций, используемых в качестве топлив для дизельных и реактивных двигателей, то выходы их на перерабатываемую нефть находятся приблизительно на одном уровне (30—35%) почти во всех промышленно развитых странах мира.

Нефтяная промышленность, история которой имеет немногим более 100 лет, прошла несколько этапов своего развития, качественно различающихся между собой. Эволюция в процессах нефтепереработки и характер этих процессов обуславливались практическими требованиями к качеству и количеству вырабатываемых промышленностью нефтяных продуктов.

В табл. 1 предложена периодизация нефтеперерабатывающей промышленности, в основу которой легли три положения: технологические процессы переработки нефти, основные вырабатываемые промышленностью товарные нефтепродукты и главные направления потребления этих нефтепродуктов. Как видно из этой таблицы, набор технологических процессов переработки нефти с течением времени увеличился, особенно начиная с третьего периода, т. е. со второй половины 30-х годов нашего столетия. Параллельно с увеличением числа процессов шла все более глубокая химизация переработки нефти. В первый период задача сводилась лишь к простому выделению из нефти потенциально содержащих-

ТАБЛИЦА 1

Основные этапы развития нефтеперерабатывающей промышленности

Период	Технологические процессы	Основные товарные продукты	Главные направления в потреблении продуктов
I (1865—1900)	Прямая перегонка	Осветительный керосин, смазочные масла, мазут	Освещение, смазка машин и вагонных бунг, сжигание мазута в паровых машинах паровых
II (1900—1935)	Прямая перегонка, термический крекинг	Бензин, керосин, смазочные масла, мазут, асфальт	Топливо для двигателей, освещение, смазка машин и моторов, топливо для электростанций и заводских котельных, дорожное покрытие, гидро- и электроизоляционные материалы
III (1935—1950)	Прямая перегонка, термический крекинг, пиролиз, каталитический крекинг, каталитическое алкилирование, каталитическая полимеризация, каталитическая гидроочистка, окисление	Автомобильный бензин, керосин, реактивное топливо, смазочные масла, топливный мазут, дизельное топливо, асфальт, кокс, нефтехимические продукты, фенол, кетоны, стирол, олефины, алкилбензолы и др.	Авиационное и автомобильное моторное топливо, смазочные материалы, топливо для тепловых электростанций, промышленных и коммунальных котельных, топливо для моторов в промышленности, транспорте, сельском хозяйстве и строительстве, сырье для технологических целей, для металлургической, пищевой, бумажной, электротехнической и других отраслей промышленности, для дорожных целей и строительства
IV (современный период)	Прямая перегонка, термический крекинг, коксование, каталитический крекинг, каталитическое алкилирование, каталитическая полимеризация, каталитический гидрокрекинг, каталитическая гидроочистка, каталитический риформинг, пиролиз, окисление, карбамидная депарафинизация, микробиологический синтез	Широкий ассортимент моторных топлив и смазочных масел, битумы, кокс, технический углерод и др. Широкий ассортимент нефтехимических продуктов: моно- и диолефины, стирол, бензол и его гомологи, спирты и кислоты, спирты и фенол, галлоидпроизводные, кетоны и альдегиды, водород, парафин и др.	Горючее и смазочные материалы для всех видов моторов, машин и двигателей, исходные и вспомогательные материалы при производстве большого ассортимента технического и бытового назначения

ся в ней компонентов. Эту операцию удавалось осуществить методами атмосферной и вакуумной перегонки. Во втором периоде наряду с перегонкой нефти начали применять процесс высокотемпературного расщепления (термического крекинга) более высококипящих углеводородных компонентов нефти с целью повышения выходов более легкокипящих фракций (бензиновых и керосиновых), спрос на которые не удавалось полностью удовлетворить только за счет выделения содержащихся в нефтях компонентов. Термический крекинг был первым шагом на пути химизации процесса переработки нефти. Широкое промышленное использование этого процесса было обусловлено сильно возросшим спросом на бензин в связи с быстрым ростом автомобильного парка. Развитие автомобильной промышленности было, таким образом, первым толчком к техническому совершенствованию процессов переработки нефти. Быстрый рост автомобильного, а затем и самолетного парка, работающих на карбюраторных двигателях, был причиной нарастания мощностей по производству бензинов, а совершенствование карбюраторного двигателя, увеличение степени сжатия в его цилиндре предъявляло требования непрерывного повышения качества бензинов, в первую очередь повышения его антидетонационных свойств. Чтобы удовлетворить эти требования, потребовалась дальнейшая, более глубокая, химизация нефтепереработки, разработка новых технологических, в большинстве случаев каталитических, процессов. В середине 30-х годов нефтеперерабатывающая промышленность освоила процесс каталитического крекинга, позволившего получать из нефти с достаточно высокими выходами стабильный и относительно высокооктановый базовый бензин, удовлетворяющий основным требованиям автомобильного двигателя. Однако для получения более высокооктановых бензинов для нужд авиации потребовалось разработать процессы производства синтетических высокооктановых добавок — алкилатов, алкилбензолов, полимербензинов и др. Были разработаны и освоены процессы алкилирования непредельных углеводородов и бензола, полимеризации олефинов, а также процессы термокatalитического «облагораживания» прямогонных бензинов и бензинов термического крекинга.

Задача резкого увеличения выпуска автомобильных и авиационных бензинов при одновременном существенном улучшении эксплуатационных качеств их была решена в результате технического прогресса в нефтеперерабатывающей промышленности на основе использования достижений науки в области химии нефти и органического катализа. Значительное число новых технологических процессов и установок было внедрено в нефтеперерабатывающую промышленность, что позволило заводам работать более гибко, значительно повысить степень использования нефти как сырья и увеличить ассортимент выпускаемой товарной продукции.

Третий период в развитии нефтеперерабатывающей промышленности характеризуется сравнительно широким внедрением в технологию нефтепереработки химических, включая и каталитические, методов и процессов для решения основной технической проблемы — получение максимальных выходов высококачественных моторных топлив. Эта проблема как с количественной, так и с качественной стороны была успешно решена. Наиболее высококачественные авиационные бензины в начале 40-х годов нередко на 60% и больше состояли из синтетических компонентов, полученных с использованием каталитических процессов алкилирования, полимеризации и изомеризации.

Начало четвертого периода нефтепереработки хронологически совпадает с серединой нашего столетия. Его можно было бы характеризовать как период полной химизации всей технологии переработки нефти, за исключением процесса первичной ее перегонки. Эта всеобщая, тотальная химизация нефтепереработки и увеличение удельного веса каталитических процессов направлены на решение широкого комплекса технических, технологических и технико-экономических вопросов: повышение степени использования сырья, увеличение ассортимента товарных нефтепродуктов, повышение их качества, повышение выходов наиболее ценных нефтепродуктов, в том числе моторных топлив, смазочных масел, исходных и промежуточных продуктов для химической промышленности. Широкое внедрение получают водородные каталитические процессы: гидрирование, гидрокрекинг, гидродесульфирование и др. Для повышения технических свойств масел налаживается производство так называемых присадок, т. е. добавок, улучшающих эксплуатационные свойства нефтяных масел, а также производство синтетических масел. Крупнозаводское оформление получают процессы производства и разделения ароматических углеводородов, а также выделения из нефтепродуктов неразветвленных парафинов и их тонкая химическая очистка с целью подготовки высококачественного исходного материала для промышленности микробиологического синтеза.

Освоение нефтеперерабатывающей промышленностью новых процессов позволило не только удовлетворить потребности народного хозяйства в нефтепродуктах топливно-энергетического направления, но и вырабатывать значительные количества нефтехимических продуктов, получивших широкое применение в промышленности органического синтеза как исходные, промежуточные и вспомогательные материалы при производстве разнообразных товарных продуктов технического и широкого народного потребления. Особенно возрос удельный вес потребления нефти в качестве химического сырья во второй половине нашего столетия. Стремление увеличить выходы из нефти светлых продуктов топливного потребления и резко повысить эксплуатационные качества широ-

кого ассортимента моторных топлив обусловило быстрый технический прогресс в нефтеперерабатывающей промышленности как в аппаратном оформлении, так и, особенно, в разработке и освоении новых химико-технологических процессов, преимущественно каталитических, и внедрение новых эффективных катализаторов для этих процессов.

Если в начальный период использования нефти в качестве химического сырья исходным материалом для синтеза органических

ТАБЛИЦА 2

Рост потребности в этилене в капиталистических странах [6]

Страна	млн. т в год	
	1973 г.	1980 г.
США	10,5	19,2
Страны Западной Европы	8,2	17,7
Япония	4,25	7,5
Прочие капиталистические страны	1,8	5,0
Всего	24,75	49,4

соединений служили главным образом такие побочные продукты нефтепереработки, как газообразные углеводороды, прежде всего олефины и бензол нефтеперерабатывающих заводов, то теперь производство олефинов (этилен и пропилен) и ароматических углеводородов (бензол и его гомологи) превратилось в самостоятельную крупную отрасль нефтехимического синтеза. Во всех промышленно развитых странах быстрыми темпами сооружались пиролизные установки по производству этилена и пропилена. Единичная мощность таких установок за короткое время возросла с 10—25 до 250—450 тыс. т олефина в год, а в отдельных случаях — до 500 тыс. т в год и выше. Менее чем за 10 лет потребность в этилене в капиталистических странах [6] увеличится в 2 раза, с 25 млн. т в 1973 г. до 50 млн. т в 1980 г. (табл. 2).

Перспективы развития таких важных продуктов нефтехимического производства, как этилен, пропилен, бензол и его гомологи, стали в последние годы одной из актуальнейших проблем, широко обсуждаемых в научных журналах по химии и химической технологии. Наряду с нефтью и природным газом обсуждается также и возможность использования бурых углей как исходного материала для производства этих важнейших источников углеводородного химического сырья [7—9].

Быстрый технический прогресс нефтеперерабатывающей промышленности позволил создать широкий ассортимент дешевого высококачественного нефтяного углеводородного сырья, ставшего основным исходным материалом для многоотраслевой промышленности органического синтеза. Только на основе нефтехимического сырья могла получить такое могучее развитие промышленность высокополимерных синтетических материалов (пластические массы, синтетические химические волокна, синтетические каучуки, моющие средства и др.), обеспечившая области новой техники конструкционными материалами с уникальными физико-механическими и эксплуатационными свойствами, а легкую промышленность — большим ассортиментом красивых, прочных и дешевых синтетических материалов для производства товаров широкого народного потребления — одежды, обуви, предметов домашнего обихода, облицовочных материалов.

В настоящее время в промышленно развитых странах сырье нефтяного происхождения обеспечивает производство около 90% продукции органического синтеза, производство которой превысило (суммарно) 100 млн. т в год. Химическое потребление нефти достигнет к 1980 г. 10%, а общее производство продуктов органического синтеза из нефтегазового сырья — 200 млн. т в год. Наиболее многотоннажным является производство пластических масс, суммарное количество которых в 1980 г., по прогнозам, достигнет 100 млн. т [10]. Это больше, чем производство цветных металлов. Производство синтетических смол и пластических масс в Советском Союзе в 1980 г. составит 5,5—6 млн. т [11]. Хорошо известно, что пластические массы как новый конструктивный материал, не имеющий себе аналогов среди природных веществ, получили самое широкое применение в машиностроении, в корабле-, самолетостроении и автомобилестроении, в производстве строительных материалов и товаров широкого народного потребления, в новой технике, в частности в производстве космических кораблей и электронно-вычислительной техники. Велико потребление нефтяного сырья в производстве и таких многотоннажных синтетических продуктов, как каучук, моющие средства, волокна, уровень мирового производства каждого из которых достигает или превысил 10 млн. т в год. С каждым годом возрастает доля синтетических материалов в производстве одежды, обуви и предметов домашнего обихода.

В период наиболее бурного развития промышленности высокополимерных материалов (с 1950 по 1970 г.) мировое производство пластических масс увеличилось в 12 раз. Мировое потребление пластических масс на душу населения составило в 1970 г. 8 кг в год. В отдельных же промышленно развитых странах, как видно из табл. 3, этот рост за тот же период в десятки раз выше.

Надо добавить, что среди многотоннажных потребителей нефтепродуктов в отраслях химической промышленности находится

ВВЕДЕНИЕ

также производство азотно-туковых удобрений, потребляющее много миллионов тонн водорода нефтяного происхождения при синтезе аммиака.

В ближайшей перспективе должна получить широкое развитие микробиологическая промышленность, производящая белково-витаминные концентраты на основе использования в качестве исходного сырья нефтяные парафины [12, 13].

ТАБЛИЦА 3

Динамика роста производства и потребления пластических масс за 20 лет (1950–1970 гг.)

Страна	Производство пластических масс *	Потребление пластических масс *	Количество потребляемых пластических масс на душу населения, кг
Япония	300	255	51
ФРГ	51	41	73
Франция	48	38	31
Чехословакия	28	24	17
Италия	24	61	31
ГДР	10	10	22
Англия	9,5	8,0	26
США	9,0	9,5	43
Мировое производство (или потребление)	17,0	12,0	8,0

* Приведенные цифры показывают, во сколько раз увеличилось производство (или потребление) пластических масс за 20 лет.

Чем более широкий ассортимент товарных и сырьевых химических продуктов из нефти мы получаем и чем более высокие требования к качеству и экономичности производства этих продуктов предъявляются, тем острее становится научно-техническая проблема комплексного, максимально полного использования всего потенциала нефти как ценного химического сырья. В докладе на XXV съезде партии Л. И. Брежнев подчеркнул, что «...увеличение производства сырой нефти мало что даст, если значительная ее часть будет сжигаться в виде мазута вместо того, чтобы использоваться для получения более ценных видов топлива, продуктов нефтехимии, для увеличения экспортных ресурсов» [4, с. 59]. Директивы XXV съезда партии предусматривают решение в десятой пятилетке комплексной задачи в нефтеперерабатывающей и нефтехимической

промышленностях — проблемы глубокой переработки нефти и увеличение производства высококачественных моторных топлив и смазочных материалов, расширение ассортимента нефтехимического сырья. По производству синтетических смол и пластических масс, химических волокон, конструкционных полимерных материалов и синтетических каучуков предусмотрены повышенные темпы выпуска продукции по сравнению с общим приростом промышленной продукции [4, с. 175, 182].

В соответствии с решением XXV съезда партии в десятом пятилетии в нашей стране предусмотрена организация крупнотоннажного производства жидких парафинов для нужд микробиологической промышленности и производства синтетических моющих средств. На выбор комплекса технологических процессов, применяемых в нефтеперерабатывающей промышленности разных стран, наиболее существенное влияние оказывают структура потребления товарных нефтепродуктов и химическая природа подлежащих переработке сырых нефтей.

В странах Западной Европы выход бензина из нефти за последние годы снизился с 22 до 15,5% и все же 8—10% вырабатываемого бензина остается в избытке. Поэтому здесь большая часть бензина используется в качестве пиролизного сырья для производства этилена, пропилена, ароматических углеводородов. Для обеспечения тепловых электростанций применяется мазут, выходы которого составляют 33—35% на перерабатываемую нефть [14].

В нашей стране осуществляется ряд радикальных технических мероприятий по развитию процессов глубокой переработки мазутов методами каталитического крекинга, гидрокрекинга, коксования [15].

В США природный газ в больших размерах используется в качестве пиролизного сырья в производстве этилена и пропилена, а также топлива на тепловых электростанциях. Основным же направлением использования нефти является производство моторных топлив, главным образом автомобильного бензина.

За последние годы существенное влияние на направление технологического и аппаратного оформления процессов нефтепереработки начинают оказывать такие факторы, как ассортимент химического сырья, вырабатываемого из нефти, и меры защиты от загрязнений окружающей среды. Наряду с заменой водяного охлаждения воздушным и многократным использованием оборотной воды путем тщательной очистки загрязненных заводских вод, большое внимание уделяется очистке выбросных заводских газов, загрязняющих атмосферу [16]. О масштабах загрязнения атмосферы можно судить по следующим данным. В атмосферу нашей планеты выбрасывается в течение года 20 млн. т смесей органических веществ [17], 21 млн. т окислов азота и более 100 млн. т окислов серы, причем 38% этих загрязнений приходится на долю США [18].

Следует отметить, что утилизация таких выбросов загрязнений атмосферы, как окислы серы, имеет не только большое социально-гигиеническое значение, но и служит источником больших материальных ценностей. Так, например, 18% всей производимой в нашей стране серной кислоты получается из серы, выделяемой из нефти при ее переработке. В США 84% производимой серной кислоты получается из «нефтяной серы».

Доля химического потребления нефти заметно возросла за период 1950—1970 гг. (рис. 1). Однако из сопоставления масштабов добычи нефти и размеров производства продуктов органического синтеза (около 200 млн. т в 1980 г.) показывает, что даже за пределами 1980 г. общее потребление нефти в качестве сырья для промышленности органического синтеза едва ли превысит 10% от общего количества добываемой на нашей планете нефти. Однако этого количества нефти вполне достаточно, чтобы почти полностью исключить использование в качестве химического сырья таких видов сельскохозяйственного сырья, как зерно, картофель, животные жиры, растительные масла и другие продукты, направив их применение по своему прямому назначению — в качестве пищевых продуктов.

Добыча и потребление нефти нарастали необычайно быстрыми темпами, особенно в последние 15—20 лет. В нашей стране за 100 лет (с 1864 по 1964 г.) было добыто 3,2 млрд. т нефти. О динамике роста нефтедобычи в нашей стране можно судить по следующим данным: в 1913 г. было добыто 10,8 млн. т нефти, в 1940 г. — 31,0, в 1960 — 148, в 1970 — 353, в 1975 — 500 млн. т. Если для добычи первого миллиарда тонн нефти в нашей стране потребовалось 90 лет, то второй миллиард был получен уже за 7 лет, а третий — за 4,5 года [19]. Только за годы девятой пятилетки (1971—1975 гг.) в Советском Союзе добыто 2 млрд. т нефти, причем ежегодный прирост добычи составил 20—25 млн. т. Планом десятой пятилетки предусмотрено увеличение добычи нефти за 5 лет на 149,2 млн. т [20]. Ежегодный прирост нефти в десятой пятилетке соста-

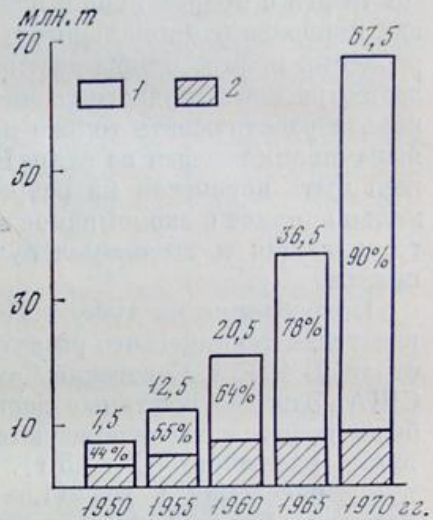


РИС. 1. Мировое производство органических химикатов

1 — суммарное производство (млн. т) и доля нефти (%); 2 — продукция из других источников

вит 30 млн. т. В 1980 г. наша страна получит 620—640 млн. т нефти и конденсата [4, с. 177]. За всю историю человечество извлекло из недр нашей планеты 43 млрд. т нефти, а только за один 1975 год — более 3 млрд. т. Учитывая непрерывное снижение запасов нефти в недрах нашей планеты, настало время подумать о мерах наиболее рационального и максимального экономического потребления нефти. Чтобы достичь наиболее полного удовлетворения всех отраслей народного хозяйства в продуктах переработки нефти, нельзя рассчитывать только на непрерывное наращивание темпов выкачивания нефти из недр. Центр тяжести науки и техники должен быть перенесен на разработку мер, обеспечивающих максимально полное и экономичное использование всех компонентов нефти, включая и высокомолекулярные смолисто-асфальтеновые вещества.

Потребление на душу населения нефти является одним из показателей технического развития и энергетической обеспеченности стран. В 1975 г. Советский Союз по уровню добычи нефти обогнал США. Эти две нефтяные державы дают более 40% мировой добычи нефти и характеризуются высоким потреблением нефти на душу населения (2—2,5 т). Высоким потреблением нефти на душу населения в год (1,5—2,5 т) характеризуются и страны Западной Европы, практически не имеющие своей нефти и все свои потребности в нефти покрывающие за счет импорта [21].

Темпы технического прогресса в наше время в решающей степени определяются энерговооруженностью. Потребление энергии на нашей планете быстро возрастает. Производство условного топлива (в пересчете на нефть) в 1974 г. составило 19,3 млн. м³ в сутки, а в 2000 г., по прогнозам, должно увеличиться до 48 млн. м³ в сутки или 17 520 млн. м³ в год, т. е. увеличиться почти в 2,5 раза [21]. Если в первой половине XX в. основным источником энергии являлся уголь, то уже к середине 50-х годов в энергетическом балансе уголь уступил первое место нефти. Доля нефти в энергетическом балансе промышленно развитых стран Западной Европы особенно быстро повысилась в 50-х годах.

Из приведенных в табл. 4 данных [3, 21] видно, что хотя прогноз на 2000 г. предусматривает как общую тенденцию в мировом топливно-энергетическом балансе повышение удельного веса ядерной энергии и угля и снижение доли нефти, и в 2000 г. основными источниками энергии остаются нефть и газ — 50—53% в США и в социалистических странах и 70% в странах Западной Европы и Японии.

Быстрый рост добычи нефти и значительно более благоприятные технико-экономические показатели нефти перед углем определили ее ведущую роль в мировом топливно-энергетическом балансе. К началу 1960-х годов на долю нефти приходилось уже более 50% энергетического баланса. Тенденция к непрерывному

ВВЕДЕНИЕ

ТАБЛИЦА 4

Мировой топливно-энергетический баланс и доля в нем (%) различных источников энергии

Источник энергии	Мировой баланс (1970)	США		Европа		Япония	
		1974	2000	1974	2000	1974	2000
Уголь	31,5	18	28	21	14	15	15
Нефть	43,1	47	40	58	53	77	65
Природный газ	17,1	29	13	12	18	1	4
Гидроэнергия	5,3	4	5	7	4	6	3
Ядерная энергия	0,2	2	14	2	11	1	13
Всего, %	97,2	100	100	100	100	100	100
Доля (%) от мирового потребления	100	30	23	20	18	6	6

ТАБЛИЦА 4 (окончание)

Источник энергии	Мировой баланс (1970)	Прочие капиталистические страны		Капиталистические страны (суммарно)		Социалистические страны, включая СССР	
		1974	2000	1974	2000	1974	2000
Уголь	31,5	19	23	19	21	52	37
Нефть	43,1	56	47	55	48	29	30
Природный газ	17,1	13	15	18	14	16	20
Гидроэнергия	5,3	11,5	10	7	6	3	5
Ядерная энергия	0,2	0,5	5	1	11	—	8
Всего, %	97,2	100	100	100	100	100	100
Доля (%) от мирового потребления	100	16	18	72	65	28	35

росту доли нефти в энергетическом балансе давала основания прогнозировать, что к 1980 г. уровень ее превысит 60%.

Однако разразившийся в начале 1970-х годов мировой энергетический кризис, сопровождавшийся ростом цен на нефть и нефтепродукты, внес свои поправки в эти слишком оптимистические прогнозы. Согласно данным статистического отчета ООН «Мировые запасы энергии», фактическая доля нефти в мировом энергетическом балансе 1974 г. составила 44,8%, т. е. снизилась приблизительно на 15% против планировавшейся первоначально, а доля

природного газа возросла в 3 раза (с 7 до 21%). Не оправдались и надежды на быстрый рост доли атомной энергии в мировом энергетическом балансе 1980—1985 гг. Тем не менее, суммарный удельный вес нефти и природного газа в современном мировом энергетическом балансе составляет $\frac{2}{3}$ и, вероятно, удержится на таком уровне 10—15 лет. Лишь заметный рост удельного веса атомной энергии, угля и газа может снизить долю нефти в топливно-энергетическом балансе.

В настоящее время, как и на заре развития нефтяной промышленности, энергетическое потребление нефти является основным направлением ее использования. 90% добываемой нефти используется в качестве источника энергии в двигателях различной конструкции, в стационарных топках на тепловых электростанциях, на промышленных предприятиях.

Основной задачей нефтеперерабатывающей промышленности на сравнительно длительный период остается производство из нефти широкого ассортимента нефтепродуктов топливного потребления и прежде всего высококачественных топлив для двигателей, установленных на всех видах транспорта: авиация, надводные и подводные корабли, автомобили и тепловозы, а также для двигателей огромного тракторного парка, работающего в сельскохозяйственном и промышленно-строительном производстве. При выборе направления и комплекса технологических процессов переработки нефти особую актуальность приобретают процессы сортировки и подготовки нефтей к переработке, а также учет особенностей химической природы нефтей, добываемых на различных месторождениях. Только в нашей стране нефть, поступающая на нефтеперерабатывающие заводы, добывается более чем на 400 промышленно эксплуатируемых месторождениях [22].

В балансе добываемых нефтей непрерывно повышается доля сернистых и высокосернистых, а также тяжелых высокосмолистых нефтей. Лишь за последние несколько лет доля этих нефтей в балансе добычи в нашей стране нефтей увеличилась с 75% до 80—82% [15]. Соответственно возрастает роль водородных каталитических процессов, позволяющих за счет десульфуризации и насыщения водородом перерабатываемых нефтей получить высококалорийные топлива с хорошими эксплуатационными качествами. Задачи переработки нефти все усложняются. Возникают новые сложные научные и технические задачи, обусловленные как характером сырья, так и требованиями экономики. Комплексная химическая переработка нефти, обеспечивающая максимальное ее использование, а в пределе — безостаточное использование ее как сырья, требует глубокого изучения химического состава и строения всех компонентов нефти и особенно наиболее сложной и наименее изученной ее части — смол и асфальтенов. Потребуется проведение обширных и всесторонних фундаментальных и прикладных научных

исследований для разработки научных основ как общих, так и специальных реакций и процессов, обеспечивающих наиболее рациональные пути химической переработки нефти.

XXV съезд партии наметил конкретные пути по снижению удельного веса нефти и природного газа в топливно-энергетическом балансе страны. «В этой пятилетке, — сказано в докладе А. Н. Косыгина, — закладываются основы для того, чтобы в дальнейшем рост нашего энергетического потенциала шел преимущественно за счет гидроэнергии, атомного топлива и дешевых углей. Что касается нефти и газа, то прирост их добычи будет все в большей мере направляться на технологические нужды» [4, с. 140]. Так в перспективных планах нашей страны партия закладывает основы непрерывного роста доли нефти и природного газа в технологическом их использовании, т. е. в потреблении в качестве ценного химического сырья.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кальвин М. Химическая эволюция. М.: Мир, 1971, с. 62.
2. Антропов П. Я. Топливо-энергетический потенциал Земли. Изд. 2-е. М.: ВИНТИ, 1976, с. 38—45.
3. Oil and Gas J., 1975, 73, p. 159—166.
4. Постановление XXV съезда партии «Основные направления развития народного хозяйства СССР на 1976—1980 годы». Материалы XXV съезда КПСС. М.: Изд-во полит. лит., 1976.
5. Закон СССР о Государственном пятилетнем плане развития народного хозяйства СССР на 1976—1980 годы. — «Правда», 1976, 30 октября.
6. Chem. and Eng. News, 1974, 52, p. 8.
7. Riaux M. — Chem. and Eng. Review, 1977, 9, p. 7—16.
8. Madsack Hans-jürgen, Buskies Ulrich. — Erdöl und Kohle-Erdgas-Petrochem. ver Brenst-Chem., 1977, 30, S. 29—35.
9. Калечин И. В. — Кинетика и катализ, 1977, 18, вып. 5, с. 1122—1128.
10. Костандов Л. А. — Агитатор, 1976, № 8, с. 10.
11. Костандов Л. А. — Ж. хим. пром., 1977, № 11, с. 4—8.
12. Dimmling W., Seipensbusch R. — Hydrocarbon Process, 1975, 54, p. 169.
13. Oil and Gas J., 1971, 69, p. 46.
14. Sherwood P. W. — Petroleum, 1966, 29, p. 241.
15. Федоров В. С. — Химия и технология топлив и масел, 1977, № 11, с. 3—12.
16. Petrol. Times, 1972, 76, p. 28.
17. Neil Hiff. — New Sci., 1972, 53, N 781, p. 263.
18. Rev. Assoc. franç. techn. pétrole, 1972, 214, p. 25.
19. Остатков Н. Д. Природные ресурсы БССР. Минск, 1970.
20. Брежнев Л. И. Речь на Пленуме ЦК КПСС 25 октября 1976 г. — «Правда», 1976, 26 октября.
21. Voss J. M. — World Oil, 1977, с. 68, 70, 72, 77—78.
22. Федоров В. С. — «Химия и жизнь», 1972, № 12, с. 15.

КОМПОНЕНТНЫЙ СОСТАВ
ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОЙ ЧАСТИ НЕФТИ

Согласно принятому нами ранее определению [1], к высокомолекулярным веществам нефти мы относим ту ее часть, для которой характерен молекулярный вес выше 400 и которая содержит остаточную часть после отгонки фракции до 350—400° С. Эта часть нефти в случае легких нефтей составляет 30—35%, тогда как в тяжелых высокосмолистых нефтях содержание ее достигает 60% и более. Компонентный состав ее включает углеводородную и неуглеводородную, или гетероатомную, части. Соотношение этих компонентов в сильной степени зависит от химической природы нефтей и колеблется в довольно широких пределах. В нефтях легких и средних, особенно нафтенового и нафтеново-парафинового основания, резко преобладает углеводородная часть, в тяжелых же, высокосмолистых, нефтях ароматического основания неуглеводородные компоненты составляют половину и больше остаточной части нефти. Углеводородные компоненты составляют наиболее легкую часть, молекулярный вес которой колеблется в пределах 400—800, и лишь небольшая ее часть характеризуется более высоким молекулярным весом. Среди высокомолекулярных углеводородов нефти резко преобладают структуры гибридного, или смешанного, типа, в молекулах которых присутствуют одновременно структурные звенья разного типа: ароматические, нафтеновые и алифатические. Из высокомолекулярных углеводородных компонентов негибридного строения в остаточной части присутствуют лишь парафиновые углеводороды. С повышением молекулярного веса углеводородов повышается содержание в них циклических структур, преимущественно ароматических, а также степень конденсированности последних.

Неуглеводородные компоненты нефти включают две основные составляющие: смолы и асфальтены. Основным структурным каркасом их (90—95%) является углеводородный скелет. Причем существует близкая структурная аналогия в углеродном скелете полициклических высокомолекулярных углеводородов, смол и асфальтенов, что, несомненно, служит указанием на наличие генетической связи между ними. В молекулы смол и асфальтенов, кроме элементов-органогенов: углерода, водорода, кислорода и азота, вхо-

дит сера, и в них практически полностью сконцентрированы все содержащиеся в нефтях металлы (V, Ni, Co, Fe, Al, Mn, Mo и др.). По размерам молекул смолы близки к углеводородам, молекулярные веса их варьируют в пределах 500—1200. Наиболее высокомолекулярную часть неуглеводородных компонентов нефти составляют асфальтены, молекулярные веса которых варьируют в пределах 1000—3000. В последнее время появились данные, свидетельствующие о том, что незначительная часть асфальтенов может иметь более высокие молекулярные веса (до 5000 и даже несколько выше).

Суммарное содержание высокомолекулярных неуглеводородных компонентов в нефтях колеблется в довольно широких пределах, от следовых количеств до 40% и выше. Тяжелые высокосмолистые нефти, типа хаудагской, калифорнийской и т. д., по содержанию смолисто-асфальтеновых веществ уже приближаются к природным асфальтам.

Заметно различаются между собой неуглеводородные компоненты и по соотношению в них смол и асфальтенов (табл. 5) [1, 2]. Из приведенных в таблице данных видно, что общее содержание высокомолекулярных неуглеводородных компонентов в нефтях разного возраста и разной химической природы изменяется в весьма широких пределах, от 1—2% в легких малосмолистых нефтях до 41,0% в нефтях тяжелых и до 60% в природных асфальтах. Сильно различаются между собой нефти и по соотношению в них смол и асфальтенов (от 3—5 до 20—22). Это различие обусловлено, очевидно, степенью геохимических превращений исходного материнского вещества, или, что то же самое, возрастом нефтей.

Важным обстоятельством, сильно усложняющим процессы нефтепереработки, является непрерывное увеличение в балансе добываемой нефти доли сернистых, высокосернистых и тяжелых высокосмолистых нефтей. В настоящее время на долю сернистых и высокосернистых нефтей в балансе добываемых в Советском Союзе нефтей приходится около 80% [7]. Высокосернистые и высокосмолистые нефти все чаще встречаются на новых нефтяных месторождениях Ближнего Востока. Так, например, нефть одного из месторождений Сирии (Чаратчон) весьма близка по содержанию серы и высокомолекулярных неуглеводородных компонентов к хаудагской нефти Южно-Узбекистанского месторождения. Она характеризуется высоким удельным весом (0,937), высоким содержанием серы (4,4%) и смолисто-асфальтеновых веществ (40%), тогда как фракции, кипящие до 300° С, составляют всего 29%.

В табл. 6 приведена классификация нефтей по содержанию в них смолисто-асфальтеновых веществ.

В балансе добываемых в настоящее время нефтей преобладают нефти второй группы (смолистые) и наблюдается тенденция к увеличению доли нефтей третьей группы. Содержание асфальтенов в сырых нефтях колеблется в пределах от 1 до 4—5%, а в смолисто-

ГЛАВА ПЕРВАЯ

ТАБЛИЦА 5

Содержание в нефтях смол и асфальтенов (в %)

Нефть	Удельный вес нефти (d_4^{20})	Нефть		Смолисто-асфальтеновая часть	
		смолы	асфальтены	смолы	асфальтены
Давенпортская (Оклахома)	0,796	1,3	0,0	100,0	0,0
Доссорская	0,892	2,0	0,0	100,0	0,0
Радченковская	0,840	2,0	Следы	100,0	0,0
Сураханская	0,860	4,0	0,0	100,0	0,0
Бибиайбатская	0,867	5,0	0,0	100,0	0,0
Грозненская парафинистая	0,844	4,5	0,9	83,0	17,0
Техасская	0,845	5,0	1,3	93,0	7,0
Грозненская беспарафинистая	0,860	8,0	1,5	84,0	16,0
Челекенская	0,848	6,3	0,3	95,0	5,0
Котуртепинская (восточная)	0,855	6,6	0,6	91,0	9,0
Гюргянская	0,881	9,0	0,7	93,0	7,0
Майкопская	0,848	6,5	0,3	96,0	4,0
Ромашкинская	0,867	10,6	3,8	74,0	26,0
Туймазинская	0,852	10,9	3,9	74,0	26,0
Бавлинская	—	10,3	2,0	84,0	16,0
Бинагадинская	0,921	12,0	0,6	95,0	5,0
Котуртепинская (западная)	0,874	13,9	0,9	94,0	6,0
Жетыбайская	0,860	15,5	2,7	85,0	15,0
Узеньская	0,867	17,0	2,6	87,0	13,0
Норийская	—	13,7	1,9	90,0	10,0
Небитдагская	0,876	17,7	1,3	92,0	8,0
Гантингтонбигская	0,897	19,0	4,0	83,0	17,0
Ильская	0,970	22,5	1,4	94,0	6,0
Чаратчонская	0,937	23,1	17,1	57,0	43,0
Хаудагская	0,932	32,8	8,2	80,0	20,0
Асфальт (Атабаска)	—	22,7	37,6	38,0	62,0
Битум Воя [3]	1,147	19,5	36,5	34,8	65,2
Гильсонит нямедский	1,061	22,6	50,9	30,8	69,2
Западная Тэбука (Тимапо-Печера)	0,866	17,3	4,2	80,5	19,5
Лембью [3]	0,885	22,7	4,0	85,0	15,0
Чибью	0,878	14,9	1,5	90,9	9,1
Ярегская	0,947	18,1	3,7	83,0	17,0
Джебольская	0,838	2,9	0,4	87,9	12,1
Нижнеомринская	0,828	3,6	0,2	94,7	5,3
Мухановская [4]	0,850	7,6	1,7	81,7	18,3
Карамайская (КНР) [5]	0,866	14,3	1,8	88,8	11,2
Абуродеская (АРЕ) [6]	0,912	15,2	10,8	60,0	40,0

асфальтеновой части нефти на долю асфальтенов приходится в основном 15—30%, с отклонениями на 5—10% лишь в случае нефтей первой и третьей групп. Удельный вес нефтей первой группы в общем балансе добываемых нефтей невелик.

Из рассмотренных выше данных отчетливо видны две противоположные тенденции в изменении состава добываемых сырых нефтей и в соотношении товарных продуктов, вырабатываемых нефтеперерабатывающей промышленностью. С одной стороны, по

ТАБЛИЦА 6
Классификация нефтей

Группа нефти	Месторождения нефти	Содержание в нефти смолисто-асфальтеновых веществ, %	Доля асфальтенов в смолисто-асфальтеновых веществах, %
1. Малосмолистые нефти	Апшеронские, Северо-Кавказские, Доссорские, Оклахомские, Техасские	от 1—2 до 10	от следов до 7—10%
2. Смолистые нефти	Туймазы, Бавлы, Ромашкино, Гюргяны, Майкопское, Западно-Сибирское, Техасские	10—20	15—26
3. Высокосмолистые нефти	Калифорнийские, Гантингтонбигское, Ильское, Хаудаское, Чаратчонское	23—40	17—40

мере роста добычи нефти заметно увеличивается доля нефтей с высоким содержанием углеводородных компонентов, прежде всего сераорганических соединений и смолисто-асфальтеновых веществ. С другой — технический прогресс обуславливает необходимость выработки более широкого ассортимента высококачественных моторных топлив, а также непрерывный рост удельного веса этих топлив среди других товарных нефтепродуктов.

Иначе говоря, непрерывно развивающаяся техника требует выработки из нефти моторных топлив в количествах, намного превышающих их фактическое потенциальное содержание в исходном сырье. Эта проблема может быть решена только путем повышения глубины переработки нефти и более высокой степенью использования всех ее компонентов, включая и самую высокомолекулярную часть.

В первый период развития нефтеперерабатывающей промышленности, включая первое десятилетие XX в., основными товарными продуктами были керосин и смазочные масла. Потенциальное

их содержание в перерабатываемых нефтях вполне обеспечивало выработку этих продуктов в количествах, отвечающих потребностям рынка. Соотношение вырабатывавшихся в это время нефтепродуктов характеризовалось следующими цифрами: керосин 30—33%, смазочные масла 2—3%, бензин 2—3%, нефтяные остатки (мазут) 60—63%.

В связи с быстрым развитием сначала автомобильной, а затем и авиационной промышленности резко повысился спрос на бензин. Удовлетворить возросшие потребности в бензине просто отбором содержащейся в перерабатываемых нефтях бензиновой фракции нефтяная промышленность не могла, несмотря на сильно возросшее количество добываемой нефти. Освоение сначала процесса термического крекинга, а затем в 1930-х годах каталитического крекинга и вовлечение в переработку высокомолекулярных компонентов позволили значительно повысить выходы бензинов. За 30 лет (1900—1930 гг.) производство легких нефтепродуктов, главным образом бензина, было увеличено в 800 раз [8]. Увеличение выходов бензина достигалось за счет расщепления средних фракций нефти (200—350°С). К началу 30-х годов резко изменился профиль нефтеперерабатывающей промышленности. Она получила ярко выраженное топливное направление при ведущем положении бензинового производства. Нефтяные остатки составляли 52—53%, а выходы так называемых светлых нефтепродуктов не превышали 45—47%, причем не менее $\frac{3}{4}$ из них приходилось на долю автомобильного и авиационного бензинов.

Во второй половине 40-х годов ясно определилась тенденция вытеснения в авиации карбюраторного двигателя турбореактивным, потребляющим нефтяные топлива среднего фракционного состава. Широкое применение в народном хозяйстве (в водном и наземном видах транспорта, а также в огромном тракторном парке сельского хозяйства, промышленности и строительстве) получил дизельный двигатель. В связи с этим резко возросло потребление дизельного топлива. В настоящее время прямое потребление нефтяных топлив среднего фракционного состава достигло удельного веса, равного 30—35% от перерабатываемой нефти.

Керосино-газойлевые фракции нефти стали остродефицитными продуктами. Потенциальное содержание их в перерабатываемых нефтях ниже, чем прямая потребность в них для реактивных и дизельных двигателей. Вместе с тем средние фракции нефти являлись также основным сырьем для каталитического крекинга — многотоннажного процесса производства автомобильных бензинов. Для нормализации баланса нефтепродуктов в качестве сырья для каталитического крекинга начали использовать более тяжелые нефтяные фракции (350—500°С), а целевыми продуктами наряду с бензином становятся средние фракции, используемые как дизельное и реактивное топливо.

Таким образом, был сделан новый шаг в направлении углубления переработки нефти и повышения степени использования ее за счет вовлечения в процесс переработки более высокомолекулярных углеводородов. Однако высокомолекулярные неуглеводородные компоненты нефти, т. е. смолисто-асфальтеновая ее часть, по-прежнему не вовлекаются в химическую переработку; они концентрируются в так называемых тяжелых нефтяных остатках. Дальнейшему использованию подвергается лишь небольшая часть тяжелых

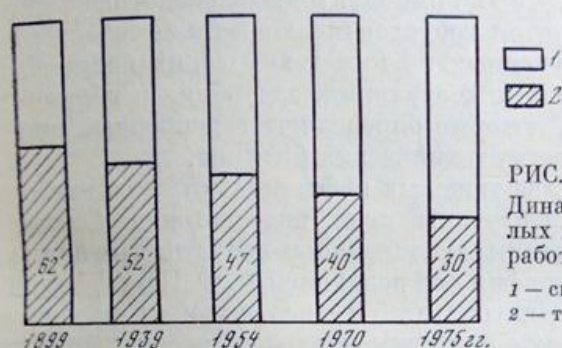


РИС. 2.

Динамика роста выхода светлых нефтепродуктов при переработке нефти

1 — светлые продукты, %;
2 — тяжелые остатки, %

нефтяных остатков (не более 3—5% на переработанную нефть) как сырье для производства технических битумов и кокса.

Динамика роста глубины переработки нефти, или, что то же самое, динамика снижения выходов тяжелых нефтяных остатков на переработанную нефть, показана на рис. 2. Из приведенных данных видно, что за истекшие три четверти столетия количество тяжелых нефтяных остатков снизилось более чем в два раза и составляет в настоящее время около 30% [9]. Если учесть, что содержание смолисто-асфальтеновых веществ в высокосмолистых нефтях достигает 30—40% (см. табл. 5), то станет очевидным, что современная нефтепереработка близка к исчерпанию потенциала содержащихся в нефтях углеводородных компонентов и единственным существенным резервом дальнейшего повышения степени использования нефти как химического сырья остаются высокомолекулярные неуглеводородные ее компоненты, т. е. смолисто-асфальтеновые вещества.

Однако для наиболее эффективного использования тяжелых нефтяных остатков необходимо знать их состав и свойства, термическую стойкость и направление термохимических и каталитических превращений основных их компонентов — высокомолекулярных углеводородов, смол и асфальтенов.

Как по своим физическим свойствам и по числу входящих в их состав соединений, так и особенно по разнообразию атомного состава и химическому строению этих молекул тяжелые нефтяные остатки представляют собою крайне сложную многокомпонентную

гетерогенную систему. Тяжелые нефтяные остатки — сложная коллоидная система органических соединений, в которой твердые асфальтены (дисперсионная фаза) диспергированы в среде, каковой является смесь взаиморастворимых нефтяных смол и гибридных структур полициклических углеводородов. Стабильность этой коллоидной системы обусловлена наличием в ней поверхностно-активных компонентов и в сильной степени зависит как от химической природы высокомолекулярных углеводородов, так и от соотношения в этой системе основных компонентов: углеводородов, смол и асфальтенов. Эти же факторы обуславливают и такие свойства нефтяных остатков и полученных из них технических битумов, как адгезия, термостабильность, коагуляция, адсорбция и образование внутренней структуры, которые определяют в решающей степени эксплуатационные качества технических битумов.

К сожалению, свойства тяжелых нефтяных остатков как сложных коллоидных систем изучены пока недостаточно. Одним из серьезных источников данных о коллоидных свойствах технических битумов является монография под редакцией Д. Ф. Пфейффера [10]. В ряде ранее опубликованных статей и в названной выше монографии обобщены результаты экспериментальных исследований голландских химиков по изучению физических свойств и эксплуатационных качеств асфальтов в зависимости от их компонентного состава и характера обработки. В статье «Асфальтитовый битум как коллоидная система» Д. Ф. Пфейффер и Р. Н. Саал [11] писали: «Большая часть асфальтовых битумов содержит вещества, нерастворимые в низкомолекулярных алифатических углеводородах, которые при нагревании не размягчаются, а разлагаются: сначала вспучиваются, а затем спекаются. Эта часть обычно называется асфальтенами».

Более 100 лет назад Д. И. Менделеев отмечал, что при прямой перегонке нефти в кубах уже при температуре выше 250—300° С наблюдалось разложение высокомолекулярных углеводородов ее. «...часть нефтяного материала разлагается, — писал он, — образуя газы и претерпевая такое изменение, при котором разрушаются самые ценные составные начала нефти, т. е. самые тяжелые и густые смазочные нефтяные масла и парафины» [12, с. 759]. Естественно, что здесь речь идет о разложении брызг нефти, попадавших на горячую поверхность перегонных кубов выше уровня кипящей жидкой нефти. Д. И. Менделеев также подчеркивает связь склонности нефти к термическому разложению с плотностью нефти, т. е. с более высоким содержанием в ней более тяжелых компонентов. Он отмечает, что при осторожном нагревании нефти даже в вакууме, после отгонки половины нефти, наступает сильное газообразование, связанное с ее разложением. «Это разложение, — пишет Д. И. Менделеев, — особенно сильно тогда, когда погонны имеют удельный вес более 0,85, и растет с плотностью» [12, с. 342]. Теперь

это наблюдение Д. И. Менделеева не вызывает никакого сомнения, так как хорошо известно, что чем тяжелее нефть, тем легче она поддается термическому разложению. Отсюда следует практический вывод: чем тяжелее нефть, тем менее жесткому термическому воздействию она должна подвергаться, если мы хотим избежать термической деструкции наиболее высокомолекулярных ее компонентов.

Интенсивное термическое разложение сернистой ромашкинской нефти при перегонке в вакууме наблюдалось уже при температуре $300-350^{\circ}\text{C}$ [5]. При отгонке из этой нефти бензиновой части (до 200°C) при атмосферном давлении и температуре в пределах $60-260^{\circ}\text{C}$ шла не только концентрация смолисто-асфальтовых веществ, но и вновь частичное образование асфальтенов, что видно из следующих данных: в сырой нефти на долю асфальтенов приходилось 26,6% суммарного содержания смолисто-асфальтовых веществ, а в отбензиненной нефти — 33,3%. Иными словами, в процессе отгонки бензина из сырой нефти, когда температура нагревания нефти не превышала 260°C , содержание асфальтенов в смолисто-асфальтовой части увеличивалось на 29%. Затем на примере двух нефтей (бессернистой гурьянской и сернистой ромашкинской) была изучена термическая стабильность 50%-ного мазута при нагревании в течение 20 час. при 350°C . Отгонка из сырых нефтей углеводородной части проводилась при атмосферном давлении для фракции, выкипающей до 200°C , и при 6—8 мм рт. ст. — для вытекающей части. Температура нагревания в обеих стадиях не превышала 260°C . Критерием для оценки глубины термического превращения служили суммарное содержание смолисто-асфальтовых веществ в нефтепродуктах и доля асфальтенов в последних.

Из приведенных в табл. 7 данных видно, что в случае бессернистой нефти в процессе отгонки из сырой нефти бензино-керосиновых фракций идет простая концентрация смолисто-асфальтовых веществ. Нефть эта при длительном нагревании при температуре до 260°C оставалась вполне термостабильной. В случае же сернистой ромашкинской нефти уже при отбензинивании наблюдается, наряду с концентрацией смолисто-асфальтовых веществ, вновь образование асфальтенов за счет превращения смол. Из данных таблицы также видно, что при нагревании 50%-ного мазута из сернистой нефти при 350°C идет быстрое накопление асфальтенов при практически постоянном суммарном содержании смолисто-асфальтовых веществ. Уже после 20-часового нагревания доля асфальтенов в смолисто-асфальтовых веществах составила 50%. В случае же малосмолистой бессернистой нефти при нагревании в течение первых 10 час. при 350°C суммарное количество смолисто-асфальтовых веществ в 50%-ном мазуте немного снизилось (на 6%), а доля асфальтенов в них повысилась (на 10%).

Таблица 7. Характер количественного и качественного изменения смолисто-асфальтеновых веществ при нагревании нефтей и нефтепродуктов

Нефтепродукт	Содержание в нефтепродукте, %			Содержание асфальтенов *	Содержание в нефтепродукте, %			Содержание асфальтенов *
	смола	асфальтенов	сумма		смола	асфальтенов	сумма	
	Ромашкинская нефть				Гюргянская нефть			
Сырая нефть	10,6	3,8	14,4	26,6	9,2	0,7	9,9	7,1
Отбензиненная нефть	13,3	4,9	18,2	32,2	—	—	—	—
50%-ный мазут	18,0	9,0	27,0	33,3	20,0	1,4	21,4	6,5
50%-ный мазут, нагревавшийся при 350° С								
10 час.	14,5	12,1	26,6	45,5	13,1	2,6	15,7	16,6
20 »	13,8	13,9	27,7	50,2	11,9	2,3	14,2	16,8

* Имеется в виду содержание асфальтенов в смолисто-асфальтеновых веществах.

Таблица 8. Влияние содержания смолисто-асфальтеновых веществ в нефтепродуктах на глубину термических превращений при 450° С

Нефтепродукт	Содержание, %															
	смолы				асфальтены				смолы+асфальтены				наибены			
	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
Отбензиненная нефть	14,4	5,2	8,6	3,1	5,4	11,5	8,9	0,3	19,8	16,7	17,5	3,4	—	12,0	20,8	50,8
Откеросиненная нефть	19,7	13,4	13,2	0,9	8,4	15,7	15,3	0,2	28,7	29,1	28,5	1,1	—	1,8	2,4	87,2
50%-ный мазут	17,1	12,9	16,0	0,7	9,6	16,6	16,1	0,2	26,7	28,5	32,1	0,9	—	5,6	5,8	63,6

Примечание. 1 — исходный нефтепродукт; 2, 3, 4 — продолжительность нагревания исходного продукта 10, 20 и 30 час. соответственно.

Дальнейшее нагревание уже не оказало существенного влияния. Эти данные согласуются с ранними наблюдениями, показавшими, что нижним температурным пределом термической стойкости кавказских бессернистых нефтей при перегонке их является температура $300-350^{\circ}\text{C}$ [13]. Подтвердилось экспериментально утверждение И. М. Губкина о том, что в процессе перегонки нефти идет не только концентрация содержащихся в сырой нефти смолистых веществ, но и вновь идет их образование [14].

Только при отгонке самой легкой, бензиновой, части нефти практически не наблюдается термического разложения, а идет лишь неосложненная концентрация смолисто-асфальтеновой части, на что указывает как суммарное содержание последних в отбензиненной нефти, так и соотношение в них смол и асфальтенов: оно такое же, как и в исходной сырой нефти.

При дальнейшей отгонке более тяжелой части нефти или при нагревании отбензиненной нефти при температуре выше 300°C заметным становится процесс образования смол и асфальтенов. Причем при низких температурах и при относительно невысоких концентрациях смолисто-асфальтеновых веществ в нефтепродуктах идет медленное накопление асфальтенов при практически неменяющемся суммарном содержании смолисто-асфальтеновых веществ. Процесс обрывается на образовании из смол асфальтенов: углеводороды \rightarrow смолы \rightarrow асфальтены. По мере увеличения содержания смолисто-асфальтеновых веществ в нефтепродуктах и доли асфальтенов в последних термическим превращениям все в большей степени подвергаются не только углеводороды и смолы, но и асфальтены, низший порог термической стабильности которых находится около 400°C .

Из данных табл. 8 следует, что при длительном нагревании при 450°C образцов, обогащенных смолисто-асфальтеновыми веществами, происходит термическое разложение по схеме углеводороды \rightarrow смолы \rightarrow асфальтены \rightarrow карбены [15]. Однако достаточно интенсивное разложение смол и асфальтенов начинается лишь при концентрации их около 15%. При температуре до 350°C асфальтены оказываются термостабильными и не превращаются в карбены. Поэтому при длительном нагревании нефтепродуктов при температуре не выше 350°C наблюдается постепенное накопление асфальтенов и сохраняется относительно постоянное суммарное содержание смолисто-асфальтеновых веществ (в пределах 22—28%). Эта закономерность хорошо иллюстрируется данными, приведенными в табл. 9.

При нагревании при 450°C 50%-ного мазута под давлением (начальное 40 атм) азота термическое разложение смолисто-асфальтеновых веществ шло несколько глубже, а при нагревании в атмосфере углекислоты и водорода — несколько мягче; полученные

ТАБЛИЦА 9

Изменение состава смолисто-асфальтеновых веществ при нагревании нефтепродуктов из ромашкинской нефти при 350° С

Нефтепродукт	Исходный продукт		Продукт после 10-часового нагревания		Продукт после 20-часового нагревания	
	I	II	I	II	I	II
Отбензиненная нефть	20	27	25	33	22	35
Откеросиненная нефть	28	30	26	42	27	46
50%-ный мазут	27	45	27	45	28	50

Примечание. I — общее содержание смол и асфальтенов (в %); II — доля асфальтенов (в %).

результаты сопоставимы с результатами, полученными в опытах при нагревании без давления.

Правильная оценка роли отдельных составляющих нефтей в процессе образования смол и асфальтенов при высоких температурах требовала исследования высокотемпературных процессов превращения нефтепродуктов, содержащих основные компоненты (углеводороды, смолы, асфальтены) в неизменном состоянии и в широком спектре их количественных соотношений. С этой целью отбензиненная ромашкинская нефть разделялась на концентраты с различным содержанием углеводородных и неуглеводородных компонентов. Для разделения был использован предложенный М. А. Капелюшниковым метод так называемой ретроградной конденсации, или холодной перегонки [16]. В качестве растворителей были использованы углеводородные газы под давлением, и все компоненты нефти, кроме асфальтенов, удалось перевести при сравнительно низких температурах (не выше 100—140° С) в надкритическое состояние. Затем при ступенчатом снижении давления в системе осуществляется фракционирование, которое идет в обратном, по сравнению с горячей перегонкой, порядке — сначала выделяются наиболее высокомолекулярные компоненты, затем средние и т. д. Были получены образцы широкого фракционного состава (200°—к.к.) и не менее широкого компонентного состава: образец 1 содержал 94,8% углеводородов и 5,2% смол; образец 2 — 72,4% углеводородов, 25,6% смол и 2,0% асфальтенов, образец 3 — 38,7% углеводородов, 47,0% смол и 14,3% асфальтенов.

При длительном нагревании при 450° С все три образца такого широкого компонентного состава претерпевали глубокие термические превращения, по своему характеру приближающиеся к про-

ТАБЛИЦА 10

*Состав продуктов термического разложения образца 1
при длительном нагревании при 450° С*

Продолжительность нагревания, час.	Состав продуктов разложения, вес. %	
	жидкие и твердые	газообразные
10	65	35
20	49	51
30	36	64

цессу полукоксования [17]. Даже в случае образца 1, в котором содержалось всего 5,2% смол, при полном отсутствии асфальтенов, после 30-часового нагревания при 450° С (табл. 10) образовалось 36% продуктов полукоксования, содержащих 22% углеводов. В случае образцов, содержащих от 28 до 61% смолисто-асфальтеновых веществ, количество углеводов составляло 9—11%.

Неуглеводородная часть продуктов термического разложения, как видно из табл. 11, составлявшая от 78 до 91%, на всех стадиях термического разложения всех трех образцов состояла на 95—99% из карбенов (нерастворимых в бензоле продуктов карбонизации). Из этих данных видно, что высокомолекулярная часть нефти, содержащая от 40 до 95% углеводов и от 5 до 61% смолисто-асфальтеновых веществ, при длительном нагревании при 450° С претерпевает глубокие термические изменения с образованием продуктов уплотнения и карбонизации и газообразных продуктов. Продукты глубокой карбонизации по своему элементному составу приближались к полукоксам (С до 93%; Н 3,5—4%).

Выше уже отмечалось, что процесс образования асфальтенов начинается лишь при наличии в нефтепродукте пороговой концентрации смол. Поэтому в начальной стадии (в первые часы) нагревания фракции, содержавшей всего 5% смол, несомненно, шел преимущественно процесс образования смол, тогда как в образцах с высоким содержанием смолисто-асфальтеновых веществ в самой начальной стадии нагревания процесс термических превращений шел в полном объеме по схеме углеводороды → смолы → асфальтены → карбены.

То же самое относится и к асфальтенам. Их термические превращения начинают протекать интенсивно лишь при достижении определенной пороговой их концентрации. Причем концентрация эта зависит от температуры — чем выше температура процесса, тем ниже пороговая концентрация смол и асфальтенов, при которой начинается их интенсивное термическое превращение. Из при-

веденных в табл. 11 данных видно, что на скорость и глубину термических превращений, даже при 450° С, существенное влияние оказывают концентрация смолисто-асфальтеновых веществ и доля в них асфальтенов. Так, например, интенсивность и глубина термических превращений образца, содержащего 5% смол, достигают

ТАБЛИЦА 11

Состав углеводородных компонентов в продуктах из ромашкинской нефти после нагревания при 450° С (в %)

Компоненты	Исходный продукт	Продукт после нагревания в течение		
		10 час.	20 час.	30 час.
<i>Образец 1</i>				
Углеводороды	94,8	57,0	41,2	21,6
Смоли	5,2	9,8	4,6	3,2
Асфальтены	—	1,6	1,2	0,6
Карбены	—	31,6	53,0	72,6
Доля карбенов в углеводородных компонентах, %	—	73,5	90,0	92,6
<i>Образец 2</i>				
Углеводороды	72,4	27,4	19,8	9,4
Смоли	25,6	3,1	3,2	1,3
Асфальтены	2,0	1,1	0,6	0,4
Карбены	—	68,2	76,4	88,9
Доля карбенов в углеводородных компонентах, %	—	94,6	95,3	98,1
<i>Образец 3</i>				
Углеводороды	38,7	22,1	24,0	11,2
Смоли	47,0	1,2	1,8	1,2
Асфальтены	14,3	0,6	0,4	0,2
Карбены	—	76,1	73,8	87,4
Доля карбенов в углеводородных компонентах, %	—	97,7	97,1	98,4

только после 30-часового нагревания такой степени, какой образец, содержащий 61% смолисто-асфальтеновых веществ (на долю асфальтенов приходится 23%), достигает после 10-часового нагревания.

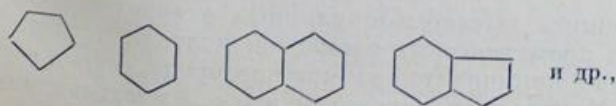
Следовательно, химическая природа нефти, особенно содержание углеводородных компонентов в тяжелых нефтяных остатках и их состав, оказывает весьма существенное влияние на интенсивность и глубину термических превращений как самих компонентов, так и углеводородной части нефтяных остатков.

Если коксование тяжелых нефтяных остатков не рассматривать как целевой процесс получения высококачественного нефтяного кокса, то высокотемпературную переработку недифференцированных нефтяных остатков вряд ли можно рассматривать как рациональное направление использования этого ценного нефтяного сырья для производства высококачественных источников энергии, особенно моторных топлив. Первым и непосредственным источником повышения выходов моторных топлив из нефти следует считать высокомолекулярные углеводороды, содержащиеся в тяжелых нефтяных остатках. Поэтому извлечение этих углеводородов из тяжелых нефтяных остатков и переработка с помощью каталитических процессов, при обязательном насыщении водородом, — одна из актуальнейших технологических задач нефтепереработки. Вторым резервом и источником повышения степени использования нефти как химического сырья являются смолистые вещества, содержащиеся в нефти и при первичной переработке ее целиком попадающие в нефтяные остатки. Химическая переработка нефтяных смол — задача более трудная, но разрешимая. Здесь также требуется применение водородных каталитических процессов при сравнительно высоких давлениях и температурах.

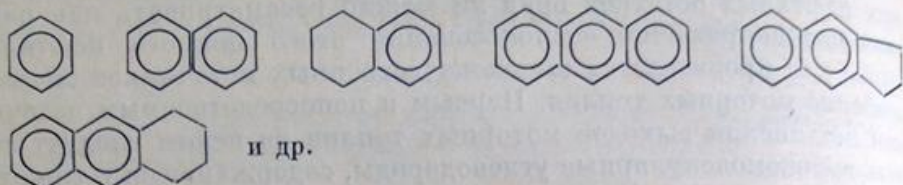
Третий компонент тяжелых нефтяных остатков — асфальтены. Это наиболее высокомолекулярная и наиболее сложная по элементному составу и молекулярному строению часть нефти. Содержащиеся в асфальтенах металлы и азотистые соединения являются причиной многих трудностей в каталитических процессах переработки тяжелой части нефти. Поэтому в настоящее время нецелесообразно, вероятно, рассматривать асфальтены как химическое сырье для дальнейшей переработки, а необходимо использовать их в качестве продукта непосредственного технического применения для целей изоляции, защитных покрытий металлических поверхностей, наполнителей полимерных материалов и др.

Таким образом, рациональные пути использования тяжелых нефтяных остатков должны включать в качестве первой, подготовительной, стадии разделение их на основные компоненты: углеводороды, смолы и асфальтены.

Накопленные к настоящему времени данные о составе и строении высокомолекулярных углеводородов нефти свидетельствуют об абсолютном преобладании среди них структур гибридных или смешанного строения. Такие структуры содержат одновременно алифатические цепочки различной длины и различной степени разветвления, изолированные и конденсированные циклопарафиновые звенья:



и, наконец, циклические структуры ароматической природы в виде изолированных бензольных колец или конденсированных систем из двух, трех и более бензольных и циклопарафиновых колец:



С повышением молекулярного веса усложняется строение нефтяных углеводородов, увеличивается их цикличность и повышается доля колец ароматической природы, увеличивается удельный вес конденсированных полициклических систем в гибридных молекулах и понижается содержание в них водорода.

Полициклические структуры высокомолекулярных углеводородов нефтей, содержащих большую долю конденсированных, преимущественно ароматических, систем, по характеру своего скелета приближаются к углеводородному каркасу молекул первичных нефтяных смол.

С повышением молекулярных весов для углеводородов всех гомологических рядов наблюдается постепенное снижение содержания водорода и выравнивание элементного состава, что видно из данных, приведенных в табл. 12 (см. также рис. 3).

ТАБЛИЦА 12

Зависимость элементного состава углеводородов (в %) от их молекулярных весов

Число С-атомов в молекуле	C_nH_{2n+2}		C_nH_{2n}		C_nH_{2n-6}	
	С	Н	С	Н	С	Н
6	83,72	16,28	85,71	14,29	92,30	7,70
16	84,96	15,04	85,71	14,29	88,07	11,93
40	85,41	14,59	85,71	14,29	86,64	13,36
70	85,54	14,46	85,71	14,29	86,24	13,76
100	85,59	14,41	85,71	14,29	86,08	13,92

Применение водородных процессов при переработке содержащихся в тяжелых нефтяных остатках высокомолекулярных углеводородов и смол является необходимым условием осуществления реакции гидрокрекинга высокомолекулярных углеводородных структур, гидрирования ароматических элементов молекул и удаления из неуглеводородных компонентов атомов кислорода, серы и азота. В 1877 г. Д. И. Менделеев подчеркивал, что «...в высококипящих

частях перегонки нефти заключается наибольшая трудность извлечения выгод из тяжелых сортов нефти» [12, с. 123] и что в решении этой трудной задачи «исследование тяжелых сортов нефти должно прийти на помощь к технике...» [12, с. 124].

При содержании в остаточных нефтяных фракциях более 30% смолисто-асфальтеновых веществ применение в технологических процессах температур выше 400°С сопряжено с глубоким термическим распадом не только неуглеводородных компонентов, но и

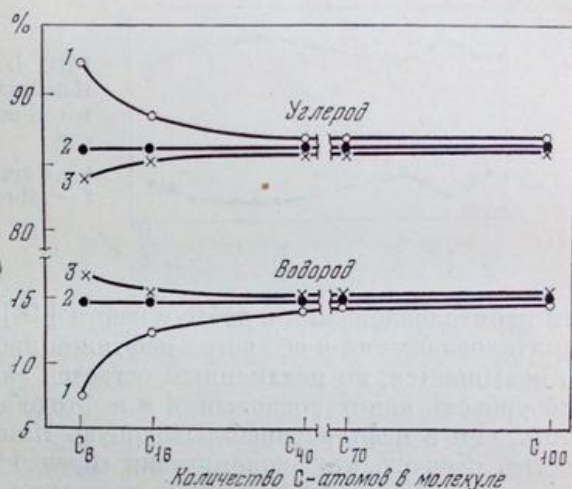


РИС. 3.

Элементный состав углеводородов разных гомологических рядов и молекулярных весов

Гомологический ряд:

1 — C_nH_{2n+2} ;

2 — C_nH_{2n} ;

3 — C_nH_{2n-6}

высокомолекулярных углеводородов, что приводит к большим потерям и значительному ухудшению технологических показателей процесса. Поэтому предварительное обессмоливание или деасфальтизацию такого сырья следует признать в такой же мере обязательной предварительной стадией подготовки нефтяного сырья к переработке, как обезвоживание и обессоливание нефти. Пути решения этой проблемы могут быть разными, однако при всех условиях должны быть соблюдены два принципиальных положения. Во-первых, разделение на основные компоненты тяжелых нефтяных остатков и высокосмолистых тяжелых нефтей должно базироваться на использовании физических методов, исключая сколько-нибудь существенное изменение потенциально содержащихся в них компонентов, особенно углеводородов. Во-вторых, дифференциация этих видов сырья (высокосмолистых тяжелых нефтей и нефтяных остатков) должна быть направлена прежде всего на возможно полное выделение содержащихся в них асфальтенов или углеводородов.

Введение стадии деасфальтизации сопряжено с известным удорожанием всего производственного комплекса переработки нефти,

но без этого нельзя добиться сколько-нибудь существенного повышения полноты использования потенциальных возможностей нефти как сырья. Следует также обратить внимание на то, что это удорожание в процессах переработки нефти значительно ниже удорожания, связанного с непрерывным ростом стоимости нефти, добываемой с более глубокозалегающих нефтяных залежей.

Из приведенных на рис. 4 данных видно, что затраты на капиталовложения в нефтепереработку приблизительно в 3 раза ниже,

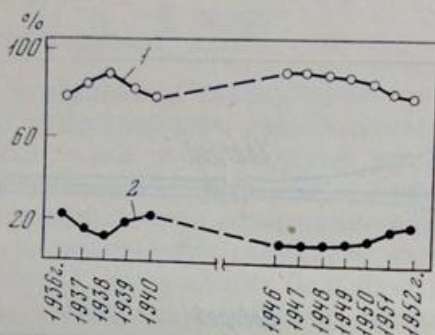


РИС. 4.
Капиталовложения в разные ветви нефтяной промышленности

- 1 — в нефтедобывающую;
2 — нефтеперерабатывающую

чем капиталовложения в добычу нефти [18]. Со временем уровень капиталовложений в обе ветви нефтяной промышленности медленно повышается, но неизменным остается значительно более высокий уровень капиталовложений в нефтедобывающую промышленность, чем в нефтеперерабатывающую. Из этих данных с очевидностью следует, что экономически гораздо выгоднее увеличивать капитальные затраты с целью повышения полноты использования нефти и обеспечить получение из 1 т сырой нефти 0,7 т топливных нефтепродуктов вместо ранее получавшихся 0,5 т, чем путем повышения капиталовложений в добычу нефти получить дополнительно 0,5 т сырой нефти. В. С. Федоров, отмечая значительные успехи отечественной нефтеперерабатывающей промышленности в освоении каталитических процессов и в снижении капиталовложений и себестоимости товарной продукции в результате введения на нефтеперерабатывающих заводах мощных комбинированных технологических установок, особо подчеркнул важность и сложность решения проблемы переработки мазутов как одного из решающих условий повышения степени использования нефти как ценного природного сырья [19]. Техничко-экономическое значение проблемы рациональной технологии комплексной химической переработки тяжелых нефтяных остатков легко понять и оценить, если вспомнить, что в 1975 г. наша страна добыла 50 млн. т нефти, что большая часть этой нефти была переработана на отечественных нефтеперерабатывающих заводах и что при этом было получено более 30% тяжелых нефтяных остатков.

Однако проблему разработки рациональной технологии переработки тяжелых нефтяных остатков не следует рассматривать как

единственный или наиболее эффективный путь углубления переработки и использования нефти. Эта проблема выдвинулась в настоящее время на первый план в результате сложившихся исторических и технико-экономических условий: уровень и масштабы нефтеперерабатывающей промышленности, удельный вес нефти в топливно-энергетическом балансе страны и структура потребления нефтепродуктов, химическая природа нефтей основных промышленных месторождений и их географическое положение и ряд других факторов.

Если же заглянуть в будущее, представить себе в перспективе научно обоснованное направление комплексной химической переработки нефти с полным использованием всех потенциально содержащихся в ней составляющих, тогда само понятие «нефтяные остатки» прозвучат, как архаизм.

О безостаточной переработке нефти мечтал Д. И. Менделеев. «А все дело-то в том, — писал Д. И. Менделеев, — что само существование «остатков» — зло, которое должно искоренить и которое искорениться должно. Искоренение этого зла и есть „утилизация”» [12, с. 548]. О полном использовании всех элементов, содержащихся в нефти, размышлял В. И. Вернадский. В статье «Нефть в науке девятнадцатого столетия», опубликованной более 75 лет назад, он писал: «Разнообразие свойств собранных в нефти соединений и элементов остается без применения, и лишь наступившему двадцатому веку предстоит овладеть вполне и целиком теми драгоценными телами — углеродистыми и азотистыми, — которые теперь большей частью бесследно или излишне таровато исчезают при употреблении нефти как топлива и для освещения». «Надо надеяться, — писал далее В. И. Вернадский, — что двадцатый век раздвинет химию углерода и в эту почти нетронутую область углерода в земной коре, которая до сих пор представляет много загадочного. Нефть является наиболее простым и удобным объектом таких исследований, и с нее начинается эта работа» [20].

Научное завещание великих корифеев русской науки Д. И. Менделеева и В. И. Вернадского двадцатому веку в исследовании и химической переработке нефти совпадает с основной технической тенденцией в развитии химической и нефтехимической промышленности в Советском Союзе — полная и безостаточная переработка и использование химического сырья в замкнутом технологическом цикле. Отсюда следует логический вывод, что наряду с решением одной из важнейших народнохозяйственных проблем современности — глубокой переработкой тяжелых нефтяных остатков, надо разрабатывать научные основы комплексной безостаточной химической переработки нефти, базирующейся на прочном фундаменте детальных исследований элементного состава, химического строения и химических реакций всех входящих в состав нефти химических компонентов в их неизменном состоянии.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Сергиенко С. Р.* Высокомолекулярные соединения нефти. М.: Гостоптехиздат, 1959.
2. *Сергиенко С. Р., Айдогдыев А. А., Короткий А. Г., Таимова В. А.* и др. Нефти месторождений Восточного побережья Каспия. Ашхабад: Ылым, 1972.
3. *Сергиенко С. Р., Курбский Г. П.*— Изв. АН ТуркмССР, серия ФТХ и ГН, 1961, № 6, с. 64; 1962, № 1, с. 35, 44.
4. *Гордаш Ю. Т., Сергиенко С. Р., Семячко Р. Я., Рекунова Э. А.*— ДАН БССР, 1961, 5, № 3, с. 112.
5. *Сергиенко С. Р., Ян Цуй-дин.*— Изв. АН ТуркмССР, серия ФТХ и ГН, 1959, № 6, с. 37.
6. *Сергиенко С. Р., Ораби А. М., Красавченко М. И., Земскова З. К.*— Изв. АН ТуркмССР, серия ФТХ и ГН, 1960, № 1, с. 55.
7. *Федоров В. С.*— XI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Пленарные доклады. М.: Наука, 1977, с. 70.
8. *Петров А. Д.* Химия моторных топлив. М.: Изд-во АН СССР, 1953, с. 5.
9. *Сергиенко С. Р.*— Изв. АН ТуркмССР, серия ФТХ и ГН, 1963, № 9, с. 3—16.
10. The properties of Asphaltic Bitumen. Ed. by J. Ph. Pfeiffer. New York; Amsterdam; London, 1950.
11. *Pfeiffer J. Ph., Saal R. N.*— J. Phys. Chem., 1940, 44, p. 139.
12. *Менделеев Д. И.* Соч., т. 10. Л.; М.: Изд-во АН СССР, 1949.
13. Химический состав нефтей и нефтяных продуктов. Труды НИИГрознефти, 1935, с. 258.
14. *Губкин И. М.* Учение о нефти. М.: ОНТИ, 1937, с. 125.
15. *Сергиенко С. Р., Красавченко М. И., Пустильникова С. Д.*— Труды Ин-та нефти, 1957, 10, с. 188—216.
16. *Капелюшников М. А., Жузе Т. П., Ушакова Г. С.*— Труды Всесоюзного совещания по химии и переработке нефти. Баку: Изд-во АН АзССР, 1953, с. 45—53.
17. *Сергиенко С. Р., Красавченко М. И.*— Труды Ин-та нефти, 1957, 10, с. 211—233.
18. *Сергиенко С. Р.*— Нефт. хоз., 1955, № 2, с. 71—78.
19. *Федоров В. С.*— Химия и технология топлив и масел, 1977, № 11, с. 3—12.
20. *Вернадский В. И.*— ЖРФХО, 1901, 33, вып. 4, с. 59, 66.

ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ
СМОЛ И АСФАЛЬТЕНОВ

Смоли и асфальтены, как первичные, содержащиеся в сырых нефтях, так и претерпевшие более или менее значительные химические изменения в процессах переработки нефти, относятся к углеводородным компонентам нефти. В их составе, наряду с элементами-органогенами: углеродом, водородом, кислородом, азотом, содержатся также атомы серы, а также в микроколичествах металлы (V, Ni, Fe, Ca, Mg, Cu, Ti, Mo, Co, Cr и др.). В смолах и асфальтенах сконцентрированы все содержащиеся в сырых нефтях металлы, большая часть азота, кислорода и значительная часть (от $\frac{1}{2}$ до $\frac{2}{3}$) серы. Смоли и асфальтены представляют собой, следовательно, наиболее гетерогенную по химическому составу часть нефти.

Каркас молекул смол и асфальтенов представляет собой углеродный скелет, на долю которого приходится от 78—80 до 87—88% общей массы молекул этих высокомолекулярных углеводородных компонентов нефти. Смоли несколько богаче водородом, чем асфальтены, и характеризуются более высоким отношением Н/С. Суммарное содержание гетероатомов (O, S, N) и металлов, а также их соотношение в молекулах смол и асфальтенов варьирует в широких пределах и зависит в сильной степени от химической природы нефтей.

О генетической связи между высокомолекулярными углеводородами, смолами и асфальтенами нефтей свидетельствует значительное сходство их углеродного скелета. Подобно высокомолекулярным полициклическим структурам гибридного строения, преимущественно нафтено-ароматическим углеводородам, высокомолекулярные углеводородные компоненты — смолисто-асфальтеновые вещества нефти — характеризуются аналогичным углеродным скелетом. Однако, наряду со сходством в строении углеродного скелета трех основных высокомолекулярных составляющих нефтей (углеводородов, смол и асфальтенов), имеются и весьма серьезные различия в их молекулярной структуре. В генетически связанном ряду высокомолекулярных углеводородов — смолы — асфальтены наблюдается тенденция постепенного обеднения водородом и обогащения углеродом; возрастает доля ароматических эле-

ментов структуры и повышается степень конденсированности их; снижается доля атомов углерода в «рыхлой» периферии (преимущественно парафино-циклопарафиновой природы) и соответственно повышается удельный вес атомов в центральном ядре молекул — полиядерной структуре с сильным преобладанием ароматических колец.

Изменения в структуре углеродного скелета свидетельствуют о реакции дегидроконденсации, преимущественно за счет гексаметиленовых колец. Особенно рельефно проявляется такой характер изменения углеродного скелета в смолисто-асфальтеновых веществах в процессах высокотемпературной переработки нефти. Этим и обусловлено различие в свойствах и строении нативных асфальтенов и асфальтенов, выделенных из тяжелых нефтяных остатков, полученных на различных стадиях высокотемпературной переработки нефти. Несмотря на аналогию в строении углеродного скелета, наблюдается резкое качественное различие в элементном составе высокомолекулярных углеводородов нефти и нефтяных смол. Первые имеют чисто углеводородную природу, т. е. полностью состоят из атомов углерода и водорода, вторые относятся к высокомолекулярным неуглеводородным компонентам нефти и, кроме углерода и водорода, содержат в своем составе O, S, N и металлы, суммарное содержание которых может достигать 10% и более. В высокомолекулярных же углеводородах лишь в случае сернистых и высокосернистых нефтей могут присутствовать более или менее значительные примеси сераорганических соединений, близких по строению углеродного скелета к высокомолекулярным углеводородам.

И если можно понять заблуждение А. Н. Саханена [1], допускавшего чисто углеводородную природу нефтяных смол и асфальтенов, в то время когда сведения о химической природе и элементном составе высокомолекулярных компонентов нефти вообще были весьма скудны, а методы разделения их на углеводородные и неуглеводородные составляющие были крайне ограничены и недостаточно надежны, то никак нельзя оправдать аналогичные утверждения в настоящее время. Следует отметить, что Саханен правильно отражал представление о генетической связи смол, асфальтенов и углеводородов, выразив это схемой углеводороды → смолы → асфальтены. Он считал, что этот ряд переходов может осуществляться как с участием серы и кислорода, так и без их участия.

Как ни странно, 45 лет спустя мы снова встречаемся с утверждением о чисто углеводородной природе нефтяных смол. Такая точка зрения была высказана в 1969 г. в докладе Г. Неймана [2]. Основой доклада послужили экспериментальные данные, полученные автором при изучении коллоидных свойств асфальтенов, выделенных из сырой венесуэльской нефти и полученного из этой нефти битума. Для перевода смолисто-асфальтеновых веществ, содер-

жащихся в нефти и в битуме, в коллоидное состояние они разбавлялись этиловым эфиром уксусной кислоты. Выделившиеся в виде хлопьев гель-коллоиды (0,5% из нефти и 29,5% из битума) затем разделялись на асфальтены и смолы осаждением *n*-пентаном из бензольного раствора. В случае битума асфальтены составили 28%, или 95% от суммарного коллоида, в случае сырой нефти — половину, или 0,25% от исходных 0,5% коллоидов. Очевидно, что попытка выделить смолисто-асфальтеновые вещества из сырой нефти не увенчалась успехом. Данные, полученные в опытах с битумом, заслуживают серьезного внимания. Из этих данных следует, что если рассматривать битум, т. е. концентрат смолисто-асфальтеновых веществ нефти, как коллоидную систему, то дисперсионной фазой в ней являются асфальтены, а средой — углеводороды и смолы или смесь, получившая название «мальтены».

Эти данные не подтверждают точку зрения Неймана, что дисперсионной средой является только углеводородная часть, а смолы и асфальтены составляют только дисперсную фазу. Те 5% осадка, которые он называет смолами, могут представлять собой пограничную область между смолами (наиболее высокомолекулярная ее часть) и асфальтенами (самая низкомолекулярная их часть), которая адсорбировалась на асфальтенах или образовала вокруг их коллоидных частиц тонкую пленку.

Основные положения доклада сформулированы автором следующим образом. Асфальтены и нефтяные смолы суть две группы, составляющие коллоидно-дисперсную часть сырой нефти. Эти две группы веществ различаются между собой по составу, строению, размерам частиц и свойствам. При переработке нефти коллоидные частицы концентрируются в остатках от перегонки, не претерпевая существенных изменений в структуре. Асфальтены содержат преобладающее количество содержащихся в нефти неуглеводородных компонентов. Нефтяные смолы построены почти исключительно из углеводородов. Рассматривается состав смол и асфальтенов и причины их сильно различающихся реологических свойств, а также влияние поверхностно-активных свойств веществ, содержащихся в асфальтенах, на смачивающие свойства битумов. Нельзя не согласиться с утверждением Г. Неймана, что многие свойства асфальтенов, прежде всего поверхностно-активные, часто довольно сильно меняются при отсутствии существенных изменений в химическом составе и структуре последних, что изменения этих свойств могут быть обусловлены наличием в асфальтенах примесей свободных нафтеновых кислот и редкоземельных солей нафтеновых кислот. Справедливо и утверждение о гетерогенности асфальтенов и нефтяных смол, а также о их слабой изученности. Однако два основных вывода доклада Г. Неймана: о чисто углеводородном составе нефтяных смол и об отсутствии изменений в строении смол и асфальтенов при высокотемпературной переработке нефти, нахо-

дятся в резком противоречии с обширными экспериментальными данными, накопленными за последние 25—30 лет в литературе о нефти, периодической и монографической. Эти положения не проявляют, а зашутывают и без того сложную картину наших представлений о составе, строении и свойствах высокомолекулярной части нефти, о характере их генетической связи, о возможностях и условиях их взаимных превращений.

При более глубоком разделении нефтяных смол на компоненты, сильно различающиеся между собой по содержанию водорода и гетероатомов (O, S, N), удается получить фракции, обогащенные водородом и содержащие минимальные количества гетероатомов. Однако наличие в их составе большего или меньшего количества гетероатомов, в том числе O, N, а также металлов заставляет бесспорно отнести их к группе неуглеводородных компонентов нефти. В зависимости от химической природы нефти в широких пределах варьирует соотношение в нефтяных смолах компонентов с высоким содержанием в их составе гетероатомов и водорода. Нефтяные смолы чисто углеводородного состава нам неизвестны. Конечно, при недостаточно полном разделении смолистой и высокомолекулярной углеводородной частей нефти последние, т. е. углеводороды, могут остаться в виде небольших примесей в смолах, но это уже не принципиальный, а чисто технический вопрос.

Между асфальтенами и смолами трудно провести четкую границу в силу близости их элементного состава и сходства в структуре углеродного скелета и их справедливо относят к одной группе высокомолекулярных веществ — неуглеводородным компонентам. В составе же нефтяных высокомолекулярных полициклических углеводородов и смол имеется принципиальное различие — последние являются гетероатомными производными углеводородов. Методы разделения асфальтенов и смол основаны на различии в размерах их молекул, а также обусловленном последним обстоятельством различии некоторых физических свойств (растворимость, адсорбционная способность, склонность к ассоциации и др.).

В случае смесей смол и высокомолекулярных углеводородов методы разделения могут основываться и на различной реакционной способности. Иначе говоря, наряду с чисто физическими методами, в этом случае могут быть использованы и химические методы разделения этих сложных смесей нефтяных компонентов. Разработка методов, позволяющих четко разделить асфальтены от смол и смолы от углеводородов, является одной из актуальнейших и трудных задач в химии высокомолекулярных соединений нефти.

На основании исследований асфальтенов, смол и высокомолекулярных углеводородов, выделенных из асфальта месторождения Атабаска, Д. Спайт [3] делает вывод, что усредненная структура высокомолекулярных смол и низкомолекулярных асфальтенов имеет поразительное сходство, за исключением того, что низкомо-

лекулярные асфальтены являются, по-видимому, полимерными аналогами смол. Речь идет, следовательно, о том, что молекулы даже наиболее низкомолекулярных асфальтенов состоят из нескольких молекул смол.

Г. О'Доннелл [4], исследовавший асфальтены, выделенные из двух образцов калифорнийских асфальтов многократным ступенчатым осаждением из бензольного раствора, с использованием силикагеля как адсорбента, получил фракции асфальтенов, с заметно различающимся атомным отношением С/Н (0,82 и 0,71). Причем наблюдалась тенденция увеличения содержания в асфальтенах серы и азота по мере обеднения их водородом, т. е. с повышением в них доли атомов углерода ароматической природы. При экстракции асфальтенов большими количествами изопентана из них было извлечено от 5 до 10% бесцветного парафина, адсорбированного на поверхности частиц асфальтена. Ароматические углеводороды также адсорбируются на асфальтенах. Это всегда надо иметь в виду, чтобы не делать ошибок в суждении об элементном составе асфальтенов, недостаточно полно освобожденных от адсорбированных на них углеводородов.

Для полного разделения неуглеводородных и углеводородных компонентов и эффективного разделения двух основных составляющих неуглеводородной части нефтей, природных асфальтов и тяжелых нефтяных остатков (асфальтенов и смол), предложено большое число модификаций селективного растворения и осаждения с использованием разнообразных органических растворителей в комбинации с адсорбционной хроматографией. Одним из примеров такой модификации может служить предложенная М. Бестужевым [5] методика выделения асфальтенов из асфальта с последующим разделением их на фракции. В качестве растворителей были последовательно использованы *n*-гептан (горячий), циклогексан, смесь *n*-гептана с бензолом, диэтиловый эфир. Фракционирование завершилось хроматографическим разделением.

Применение большого набора растворителей и использование наряду с углеводородами также их кислород- и галоидпроизводных, различающихся как по общей растворяющей способности, так и по избирательности, конечно, позволило получить большее число фракций асфальтенов, различающихся между собой не только по величине молекулярных весов.

Влияние химической природы растворителей на элементный состав полученных фракций асфальтенов выражается в том, что составные части асфальтенов, растворимые в кислород- и хлорсодержащих растворителях (спирте, трихлорэтилене и др.), отличались более богатым суммарным содержанием гетероатомов, особенно кислорода. Аналогичная закономерность наблюдалась при разделении нефтяных смол при помощи таких растворителей, как ацетон, фенол и этиловый спирт. В случае же применения четырех-

хлористого углерода наблюдалась обратная закономерность: часть нефтяных смол, извлекаемая этим растворителем, отличалась самым низким суммарным содержанием гетероатомов, более высоким содержанием водорода и по своему составу скорее напоминала углеводородную часть высокомолекулярных соединений нефти.

Г. О'Доннелл, внесший значительный вклад в разработку методов разделения и исследования смолисто-асфальтеновых веществ нефтей и природных битумов, так характеризовал состояние этой проблемы к началу второй половины нашего столетия [4]: «По сравнению с легкокипящими дистиллятами нефти, химический состав асфальта практически неизвестен. Хотя выполнено большое число превосходных работ по фракционированию асфальтов, большая часть их была направлена на сопоставление ряда асфальтов или имела конечной целью составление спецификаций».

Прошедшее с тех пор время внесло, конечно, весьма существенные изменения в общую картину состояния проблемы. Сильно увеличилось число исследований в области высокомолекулярных соединений нефти и расширилась их география. Значительно расширился набор экспериментальных методов разделения этих веществ на основные компоненты и анализа их элементного состава и химического строения. Унифицированы и стандартизованы методики, аппаратура и материалы, применяемые при исследовании высокомолекулярных компонентов нефти, что делает результаты более надежными, воспроизводимыми и сопоставимыми. Накоплен большой экспериментальный аналитический материал по свойствам и элементному составу неуглеводородных компонентов и высокомолекулярных углеводородов нефти, что позволяет сделать некоторые обобщения по элементному составу этих составляющих компонентов нефти. К сожалению, имеются серьезные расхождения по содержанию в неуглеводородных компонентах нефти такого важного элемента, как кислород, который обычно определяют по разности. Противоречия имеются и в данных по содержанию металлов (вероятно, из-за недостаточной унификации методов их определения). По-прежнему объектами исследования чаще всего служат высокомолекулярные соединения тяжелых нефтяных остатков, т. е. продукты, подвергавшиеся длительному высокотемпературному воздействию в процессах переработки и, следовательно, претерпевшие более или менее глубокие химические изменения. Особенно сильным изменениям подвергается неуглеводородная, т. е. смолисто-асфальтеновая, часть. Соединения же эти в неизменном состоянии, выделяемые из сырых нефтей и природных асфальтов в условиях, исключаящих их химические изменения, изучены значительно слабее. Экспериментальных данных, позволяющих надежно и с достаточной полнотой оценить характер химических превращений высокомолекулярных компонентов нефтей в процессах высокотем-

пературной переработки нефтей, пока сравнительно мало. Наиболее значительные по объему и надежные по качеству данные молекулярных углеводородов нефти. И это служит прочным фундаментом для дальнейшего изучения молекулярного строения их неуглеводородных производных, весьма близких к ним по структуре углеродного скелета. Здесь наши методы должны быть аналогичны с методами палеонтологов, реконструирующих весь облик давно исчезнувших животных по сохранившимся остаткам их скелета.

Для высокомолекулярных углеводородов, выделенных в неизменном состоянии из сырой нефти и из тяжелых остатков перегонки ее, значительно меньше различие в составе и свойствах, чем для неуглеводородных смолисто-асфальтеновых веществ, хотя некоторые химические изменения претерпевают и углеводороды при длительном нагревании их уже при температуре 300—350° С. Эти изменения бывают тем больше, чем выше содержание в нефтепродуктах смолисто-асфальтеновых веществ.

Уже отмечалось, что состав и строение нефтяных смол и асфальтенов имеют много общего, прежде всего, это сходство элементов структуры углеродного скелета и их элементного состава. В сырых нефтях и в тяжелых остатках от прямой перегонки нефтей значение величин отношения смолы/асфальтены варьирует, как правило, в пределах от 9:1 до 7:3, а в окисленных битумах и тяжелых крекинг-остатках — от 7:3 до 1:1 [6]. Большая физическая и химическая гетерогенность смолисто-асфальтеновых веществ, слабая термическая стабильность и близость структуры и элементного состава их молекул делают крайне трудной задачу их разделения и нахождения четкой границы раздела, если таковая существует. В распределении по молекулярным весам нефтяных асфальтенов и смол есть известное подобие спектру полимергомологов — от олигомеров до высокомолекулярных полимеров. Различие в элементном составе смол и асфальтенов иллюстрируется данными, полученными разными исследователями на обширном материале нефтей, асфальтов и тяжелых нефтяных остатков. Асфальтены, как правило, осаждались *n*-пентаном и переосаждались из бензольного раствора; смолы силикагелевые, т. е. выделенные адсорбционной хроматографией на крупнопористом силикагеле.

В табл. 13 приведены данные об элементном составе смол и асфальтенов, выделенных из сырых нефтей и тяжелых нефтяных остатков.

Обобщение данных об элементном составе природных смол и асфальтенов, выделенных из нефтей различных месторождений Советского Союза, резко различающихся между собой как по содержанию смолисто-асфальтеновых веществ (от легких ма-

ТАБЛИЦА 13

Элементный состав смол и асфальтенов

Нефть	Элементный состав, %						Отношение С/Н	
	С	Н	S	N	О (по разности)	сумма гетероатомов	процентное	атомное
Бавлинская	82,37	10,19	2,72	0,57	4,15	7,44	8,1	0,68
	83,50	7,76	3,78	1,15	3,81	8,74	10,8	0,90
Битковская	85,22	10,68	2,14	0,0	1,96	4,10	8,0	0,66
	85,97	8,49	1,65	0,0	3,99	5,64	10,1	0,85
Ильская	82,83	10,28	1,24	0,35	5,30	6,89	8,0	0,69
	83,70	8,38	1,33	0,91	5,68	7,92	10,0	0,84
Кызылтумшукская	—	—	—	—	—	—	—	—
	79,48	9,00	7,81	0,83	2,40	11,04	8,8	0,74
Гюргянская	84,06	10,25	1,90	1,72	2,07	5,69	8,2	0,78
	—	—	—	—	—	—	—	—
Небитдагская	81,22	10,46	2,25	0,0	6,07	8,32	7,8	0,65
	86,36	8,50	1,13	1,45	2,56	5,14	10,2	0,85
Ромашкинская	79,03	8,90	4,95	0,0	7,12	12,07	8,8	0,75
	83,66	7,87	4,52	1,19	2,76	8,47	10,6	0,89
Сагайдакская	86,15	10,31	1,41	0,0	2,13	3,54	8,4	0,69
	85,52	9,37	1,38	0,0	3,73	5,11	9,1	0,77
Туймазинская	80,90	9,90	4,67	0,0	4,57	8,18	8,2	0,69
	84,40	7,87	4,45	1,24	2,04	7,73	10,1	0,90
Абуродеская *	—	—	—	—	—	—	—	—
	82,86	7,80	5,32	1,00	3,02	9,34	10,6	0,89
Венесуэльская *	—	—	—	—	—	—	—	—
	83,10	7,60	4,60	0,40	1,80	6,80	10,1	0,90
Иракская *	—	—	—	—	—	—	—	—
	83,50	7,30	7,30	0,60	1,30	9,20	11,4	0,97
Мексиканская *	—	—	—	—	—	—	—	—
	81,40	8,00	8,30	0,60	1,70	10,60	10,2	0,85

Примечание. В числителе — данные для смол, в знаменателе — данные для асфальтенов.

* Тяжелые нефтяные остатки.

лосмолистых до тяжелых высокосмолистых нефтей), так и по содержанию сероорганических соединений (от высокосернистой кызылтумшукской до практически бессернистых нефтей Гюргянского и Небитдагского месторождений), позволяет сделать

ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ СМОЛ И АСФАЛЬТЕНОВ

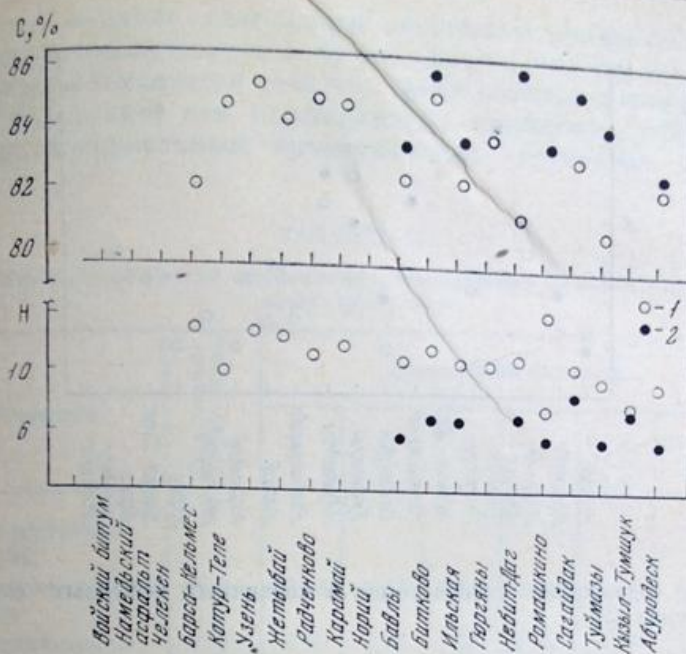


Рис. 5. Элементный состав нативных нефтяных смол (1) и асфальтенов (2)

совершенно четкие выводы об особенностях состава нефтяных смол и асфальтенов, их сходстве и различии. Как видно из приведенных в табл. 13 и 14 (см. также табл. 17 и рис. 5) данных, смолы и асфальтены заметно различаются по соотноше-

ТАБЛИЦА 14

Содержание (усредненное) углерода и гетероатомов в смолах и асфальтенах, выделенных из сырых нефтей и из тяжелых нефтяных остатков

Объект исследования	Содержание, %		Отношение C/H (среднее значение)	
	углерод	гетероатомы (сумма)	весовое	атомное
Смолы	82,62	7,00	8,2	0,70
Асфальтены	84,24	7,44	10,0	0,85
из сырой нефти	82,72	8,93	10,6	-
тяжелых нефтяных остатков	85,53	4,11	8,0	-
дорожных асфальтенов				

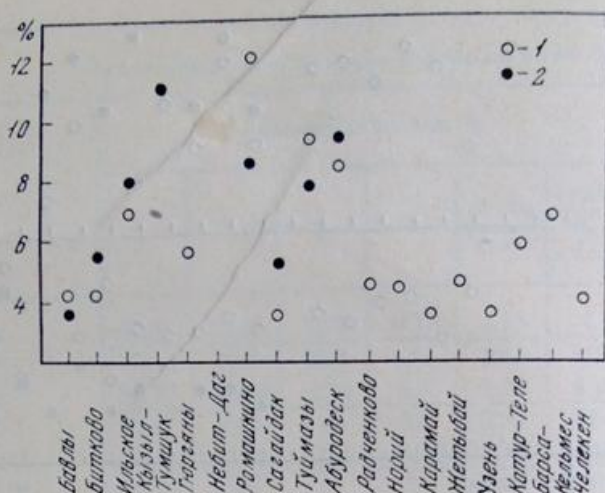


РИС. 6. Суммарное содержание гетероатомов в первичных нефтяных смолах (1) и асфальтенах (2)

нию, как весовому, так и атомному, содержащегося в их молекулах С и Н: для смол характерно более богатое содержание водорода, что свидетельствует о большем удельном весе их углеродного скелета, включающего атомы углерода алифатической и алициклической природы, тогда как в более полициклической и конденсированной структуре углеродного скелета молекул асфальтенов значительно более высокая доля атомов углерода ароматического характера и выше степень конденсированности циклических структурных элементов. Менее заметно различие в суммарном содержании гетероатомов (S, O, N), особенно серы. В значительной мере это относится и к суммарному содержанию в смолах и асфальтенах металлов. Как видно из рис. 6, для асфальтенов, как правило, характерно более богатое содержание гетероатомов (в сумме 3,5–7%). Исключение составляют сернистые нефти месторождений Ромашкино и Туймазы. Смолы этих нефтей характеризуются более высоким суммарным содержанием гетероатомов (9–12%), чем их асфальтены (7,5–8,5%). Смолы и асфальтены бавлинской нефти весьма близки по содержанию гетероатомов (около 4%).

Смолы и асфальтены заметно различаются по содержанию азота; он концентрируется преимущественно в асфальтенах. Это хорошо видно из данных табл. 15 как на примере нефтей, в которых азот содержится и в смолах, и в асфальтенах, но в последних в более высоких концентрациях, так и особенно на примерах таких нефтей, как ромашкинская, туймазинская, небит-

ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ СМОЛ И АСФАЛЬТЕНОВ

дагская, в которых азот почти полностью концентрируется в асфальтенах и отсутствует в смолах. Возможно, что это интересное явление объясняется тем, что такие азотсодержащие органические соединения, как порфириновые комплексы, относятся к более конденсированным ароматическим структурам асфальтенов.

ТАБЛИЦА 15

Элементный состав асфальтенов, выделенных из остаточных нефтепродуктов

Нефтепродукты	Содержание асфальтенов, %	Элементный состав, %						Весовое отношение С/Н
		С	Н	S	N	О (по разности)	S+N+O	
Тяжелые нефтяные остатки [6]:								
венесуальской нефти	28,3	83,10	7,60	4,60	0,40	1,80	6,80	10,1
иракской нефти	30,6	83,50	7,30	7,30	0,60	1,30	9,20	11,4
мексиканской »	25,1	81,40	8,00	8,30	0,60	1,70	10,40	10,2
абуродеской »	10,8	82,86	7,80	5,32	1,00	3,02	9,34	10,6
Дорожные асфальтены [7]:								
образец прямогонного остатка *	11,0	85,44	10,35	2,74	0,65	0,82	4,21	8,3
образец прямогонного остатка *	17,5	84,07	9,81	4,46	0,45	1,21	6,12	8,6
образец, обработанный паром	—	87,05	10,95	1,00	0,50	0,50	2,00	7,0

* Прямогонные остатки нефтей различного основания.

Смолы и асфальтены различаются также и по содержанию кислорода, причем в отличие от азота, концентрирующегося в основном в асфальтенах, кислород в большей части исследованных нефтей концентрируется преимущественно в смолах. Это особенно рельефно проявляется на примере тех же нефтей (ромашкинской, туймазинской и небитдагской). В таких же легких несернистых нефтях украинских месторождений, как битковская и сагайдагская нефти, в которых азот отсутствует, кислород в основном концентрируется в асфальтенах.

Вопрос о характере и закономерностях концентрационного распределения азот-, кислород- и серусодержащих соединений в нефтях, и в первую очередь в высокомолекулярных ее компо-

нефтях, имеет большой научный интерес и практическую актуальность в решении проблемы рациональных направлений химической переработки тяжелых нефтей и остаточных нефтепродуктов. К сожалению, эта проблема не получила пока должного научного освещения. В табл. 15 приведены данные об элементном составе асфальтенов, выделенных из тяжелых нефтяных остатков и дорожных асфальтов, т. е. из асфальтенов, подвергавшихся высокотемпературной обработке.

Асфальтены, выделенные из тяжелых нефтяных остатков (вторичные), характеризуются меньшим содержанием водорода и значительно более высоким содержанием гетероатомов, чем асфальтены, выделенные из сырых нефтей (первичные). Как в первичных, так и вторичных асфальтенах наибольшие колебания наблюдаются в суммарном содержании гетероатомов и в количественном соотношении последних. На содержании гетероатомов наиболее сильно сказывается химическая природа исходной нефти, ее элементный состав.

Химическая природа нефти сильно сказывается на термостабильности тяжелой ее части, на температурном пороге образования смол и асфальтенов, на скорости превращения смол в асфальтены. Так, например, было показано, что при окислении выделенных из разных нефтей смол (давление 15 атм, температура 150° С, продолжительность окисления 3 часа) образовалось различное количество асфальтенов, а именно: из легкой балаханской нефти — 5,3%, из доссорской нефти — 16,2%, из грозненской беспарафиновой нефти — 27,5% [8—10]. Причем смолы и асфальтены, полученные при окислении компонентов из разных нефтей, заметно различались между собой, особенно по составу гетероатомов и их количественному содержанию.

Для правильного понимания и оценки глубины и направления химических превращений, происходящих в процессе перехода смол в асфальтены, необходимо было смолы разделить на фракции близкого химического состава. Методика такого разделения смол должна была гарантировать химическую неизменность содержащихся в сырых нефтях смол и давать надежные, хорошо воспроизводимые результаты. Наиболее удовлетворительные данные были получены с помощью метода вытеснительной хроматографии на силикагеле с применением набора растворителей для последовательного вытеснения различных фракций смол. Этот метод предложен Черножуковым и Тиллюпо [11, 12]. Детально были исследованы природные смолы, выделенные из индивидуальных сырых нефтей различной химической природы. В качестве адсорбента применялся крупнопористый активированный силикагель определенной степени дробления. Адсорбированные на силикагеле смолы вытеснялись последовательным применением четыреххлористого углерода, бензола, спирто-бензольной смеси (1:1 об.)



ТАБЛИЦА 16

Количество смол (вес. %), десорбированных различными растворителями при хроматографическом разделении нефтей разных месторождений

Нефть	Четыреххлористый углерод			Бензол			Ацетон			Спирто-бензол (1:1)		
	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III
Битковская	23	13	87	32	24	76	42	34	66	3	—	—
Бавлинская	27	40	60	36	29	71	30	41	59	7	—	—
Ромашкинская	46	13	97	29	38	62	21	56	44	4	—	—
Туймазинская	46	22	78	33	37	63	18	62	38	3	—	—
Радченковская	38	8	92	30	16	84	31	35	65	1	—	—
Сагайдакская	8	11	89	58	52	48	33	31	69	1	—	—
Гюргянская	33	—	—	28	—	—	36	—	—	3	—	—
Небитдагская	20	16	84	48	18	82	27	47	53	5	—	—
Норийская	34	56	44	35	47	53	27	74	26	4	—	—
Ильская	33	28	72	47	28	72	26	61	39	4	—	—
Кызылтумшукская	32	5	95	51	9	91	15	24	76	2	—	—
Жетыбайская	13	—	—	19	—	—	—	—	—	68	—	—
Узеньская	8	11	89	24	11	89	—	—	—	68	11	89
Барсакельмесская	15	14	86	18	39	61	—	—	—	67	42	58
Котуртепинская	16	15	85	36	19	81	—	—	—	48	34	66
Челекенская	—	26	74	—	9	91	—	—	—	—	31	69

Примечание. I — % от исходной смолы; II — часть фракции, растворимой в феноле (% на экстракт); III — нерастворимая в феноле часть.

[13, 14]. Дальнейшее разделение фракций смол, полученных методом вытеснительной хроматографии, достигалось обработкой их фенолом [15, 16]. Были получены растворимая и нерастворимая в феноле части каждой хроматографической фракции смолы. Разделение шло по схеме, приведенной на стр. 51. Углеводородные фракции (ниже 350° С) из сырой нефти отгонялись в вакууме, достаточном для поддержания в перегонном бачке температуры не выше 200—260° С.

По приведенной выше методике были исследованы смолисто-асфальтеновые части нефтей основных месторождений Советского Союза. Кавказские месторождения представлены ильской, гюргянской и порийской нефтями; Урало-Волжские районы — нефтями туймазинской, ромашкинской, бавлинской и мухановской. Исследовались нефти месторождений Украины: битковская, сагайдакская и радченковская; месторождений Средней Азии и Казахстана — небитдагская, котуртепинская, барсакельмесская, кы-

ТАБЛИЦА 17

Элементный состав нефтяных смол различной степени разделения
 Фракция 1 — фракция, растворимая в феноле; фракция 2 — нерастворимая в феноле

Фракция смолы	Содержание фракции в смоле, %	Элементный состав, %						Отношение (весовое) C/H	Мол. вес
		C	H	S	N	O (по разности)	сумма гетероатомов		
Битковская нефть									
Неразделенная смола	100	85,22	10,68	2,14	0,0	1,96	4,10	8,0	924
I. Извлекаемая CCl_4	100	84,30	10,36	2,79	0,0	2,55	5,34	8,1	501
фракция 1	43	84,22	8,95	2,60	0,0	4,27	9,42	9,4	474
фракция 2	87	84,04	10,10	1,99	0,0	3,88	8,32	8,3	589
II. Извлекаемая бензолом	100	84,78	10,16	1,98	0,0	3,08	5,06	8,3	989
фракция 1	24	83,38	10,06	2,19	0,0	4,37	6,56	8,3	857
фракция 2	76	83,94	10,27	1,88	0,0	3,94	5,82	8,2	1056
III. Извлекаемая ацетоном	100	81,76	10,06	3,44	0,0	4,74	8,18	8,1	878
фракция 1	34	80,83	10,02	3,94	0,0	5,21	9,15	7,7	807
фракция 2	66	82,45	10,95	2,33	0,0	4,27	6,60	7,5	1456
IV. Извлекаемая спирто-бензолом (неразделенная фенолом)	100	80,71	10,11	2,93	0,0	6,25	9,18	8,0	897
Бавлинская нефть									
Неразделенная смола	100	82,37	10,19	2,73	0,57	4,15	7,45	8,1	620
I. Извлекаемая CCl_4	100	84,52	9,48	2,55	0,69	2,76	6,04	8,9	549
фракция 1	40	84,11	8,39	4,25	1,49	1,76	7,50	10,0	411
фракция 2	60	85,36	10,10	2,85	1,59	0,10	4,54	8,5	739
II. Извлекаемая бензолом	100	83,55	9,62	2,65	0,53	3,65	6,83	8,7	643
фракция 1	29	82,80	8,65	3,30	1,00	4,25	8,55	9,6	527
фракция 2	71	84,51	9,96	2,87	1,22	1,22	5,53	8,6	863
III. Извлекаемая ацетоном	100	81,30	9,87	3,30	0,50	5,07	8,87	8,2	613
фракция 1	41	80,59	9,43	4,73	0,74	4,51	9,98	8,5	511
фракция 2	59	82,23	10,53	3,07	1,23	2,94	7,24	7,8	613

ТАБЛИЦА 17 (продолжение)

Фракция смолы	Содержание фракции в смоле, %	Элементный состав, %					сумма гетероатомов	Отношение (весовое) С/Н	Мол. вес
		С	Н	S	N	О (по разности)			
Ромашкинская нефть									
Неразделенная смола	100	79,03	8,90	4,95	0,0	7,12	12,7	8,8	736
I. Извлекаемая CCl_4	100	81,91	9,38	—	—	—	8,71	8,7	816
фракция 1	13	82,70	8,56	—	—	—	8,74	9,6	507
фракция 2	87	83,62	9,71	—	—	—	6,67	8,6	1269
II. Извлекаемая бензолом	100	81,13	9,65	—	—	—	9,12	8,4	660
фракция 1	38	80,38	9,12	—	—	—	10,50	8,8	485
фракция 2	62	82,53	10,07	—	—	—	7,40	8,2	980
III. Извлекаемая ацетоном	100	78,53	10,01	—	—	—	11,46	7,9	826
фракция 1	56	78,62	9,84	—	—	—	11,54	8,0	493
фракция 2	44	81,72	10,37	—	—	—	7,91	7,9	1050
Туймазинская нефть									
Неразделенная смола	100	80,90	9,90	4,67	0,0	4,53	9,20	8,2	776
I. Извлекаемая CCl_4	100	84,10	9,80	4,00	0,0	2,10	6,10	8,6	725
фракция 1	22	83,20	8,70	4,50	0,0	3,60	8,10	9,6	421
фракция 2	78	84,50	10,20	3,80	0,0	1,50	5,30	8,3	1154
II. Извлекаемая бензолом	100	82,70	9,50	4,00	0,0	3,80	7,80	8,7	889
фракция 1	37	82,10	9,10	4,10	0,0	4,70	8,80	9,1	637
фракция 2	63	83,60	10,20	3,10	0,0	3,10	6,20	8,2	1090
III. Извлекаемая ацетоном	100	79,90	10,20	5,30	0,0	4,60	9,90	7,9	643
фракция 1	62	79,40	9,90	6,10	0,0	4,60	10,70	8,0	594
фракция 2	38	82,10	11,10	3,30	0,0	3,50	6,80	7,4	896
Ильская нефть									
Неразделенная смола	100	82,83	10,28	1,24	0,35	5,30	6,89	8,0	574
I. Извлекаемая CCl_4	100	83,83	10,26	1,61	—	—	5,91	8,2	532
фракция 1	28	83,24	9,63	2,80	—	3,54	7,66	9,2	473
фракция 2	72	85,27	10,84	0,94	0,86	2,09	3,89	7,9	614

II. Извлекаемая бензолом	100	81,83	10,05	1,61	1,38	5,13	8,12	8,1	512
фракция 1	28	82,08	9,38	2,51	2,00	4,03	8,56	8,8	401
фракция 2	72	82,75	10,71	1,29	0,83	4,42	6,54	7,8	607
III. Извлекаемая ацетоном	100	80,41	10,17	2,79	—	—	9,42	7,9	566
фракция 1	61	80,03	9,46	2,56	1,68	6,27	10,51	8,5	452
фракция 2	39	82,48	10,71	1,63	0,0	5,18	6,81	7,7	785
IV. Извлекаемая спирто-бензолом (неразделенная фенолом)	100	77,09	10,24	4,83	0,0	7,84	12,67	7,6	612
Сагайдакская нефть									
Неразделенная смола	100	86,15	10,31	1,41	0,0	2,13	3,54	8,4	833
I. Извлекаемая CCl ₄	100	86,40	10,01	1,80	0,0	2,31	3,59	8,6	769
фракция 1	41	87,06	9,10	1,18	0,0	2,66	3,84	9,6	542
фракция 2	89	87,25	10,40	0,82	0,0	1,53	2,35	8,4	841
II. Извлекаемая бензолом	100	86,83	10,15	0,83	0,0	2,19	3,02	8,5	1221
фракция 1	52	86,23	9,55	0,79	0,0	3,43	4,22	9,0	913
фракция 2	48	86,32	10,38	0,76	0,0	2,54	3,30	8,3	1459
III. Извлекаемая ацетоном	100	83,40	10,36	2,63	0,0	3,61	6,24	8,0	922
фракция 1	31	84,18	10,28	3,60	0,0	5,52	9,12	8,4	605
фракция 2	69	84,25	10,21	1,94	0,0	3,60	5,54	8,1	1093
IV. Извлекаемая спирто-бензолом (неразделенная фенолом)	100	82,79	9,97	2,31	0,0	2,93	7,24	8,3	877
Радченковская нефть									
I. Извлекаемая CCl ₄	100	85,00	10,50	1,00	0,45	3,05	4,50	8,1	770
фракция 1	8	83,82	8,46	1,60	0,56	5,42	7,72	9,7	493
фракция 2	92	85,12	10,54	0,77	0,40	2,91	4,32	8,1	1030
II. Извлекаемая бензолом	100	84,46	10,38	1,15	0,62	3,39	5,16	8,1	864
фракция 1	16	83,58	9,63	1,69	0,64	4,46	6,79	9,3	438
фракция 2	84	84,91	10,63	1,00	0,61	2,85	4,46	8,0	902
III. Извлекаемая ацетоном	100	81,76	10,39	2,76	0,70	4,39	7,85	7,9	1015
фракция 1	35	79,30	9,69	3,69	0,80	6,52	11,01	8,2	667
фракция 2	65	83,04	10,65	2,16	0,59	3,56	6,31	7,8	1206

ТАБЛИЦА 17 (продолжение)

Фракция смолы	Содержание фракции в смоле, %	Элементный состав, %						Отношение (весовое) С/Н	Мол. вес
		С	Н	S	N	О (по разности)	сумма гетероатомов		
Гюргянская нефть									
Неразделенная смола	100	86,04	10,25	1,90	1,72	2,07	5,69	8,2	595
I. Извлекаемая CCl_4	100	86,12	10,09	1,40	0,0	2,39	3,79	8,6	585
II. Извлекаемая бензолом	100	85,55	10,02	1,13	2,03	1,27	4,43	8,6	736
III. Извлекаемая ацетоном	100	80,37	10,20	2,85	1,75	4,83	9,43	7,9	637
Небитдагская нефть									
Неразделенная смола	100	81,22	10,46	2,25	0,0	6,07	8,32	7,6	587
I. Извлекаемая CCl_4	100	85,57	9,79	1,15	0,0	3,49	4,64	8,7	594
фракция 1	16	86,19	8,61	0,84	0,0	4,36	5,20	9,5	376
фракция 2	84	85,88	10,34	0,91	0,0	2,87	3,78	8,3	583
II. Извлекаемая бензолом	100	84,99	9,98	0,82	0,0	3,21	4,03	8,5	644
фракция 1	18	85,56	8,58	0,52	0,0	5,34	5,86	10,0	392
фракция 2	82	85,43	10,90	0,68	0,0	2,99	3,67	7,8	818
III. Извлекаемая ацетоном	100	81,37	11,02	1,28	0,0	6,33	7,61	7,4	733
фракция 1	47	81,36	10,08	2,13	0,0	6,43	8,56	8,1	632
фракция 2	53	83,65	10,06	1,00	0,0	4,29	5,29	7,6	960
IV. Извлекаемая спирто-бензолом (неразделенная)	100	78,73	10,90	2,24	0,0	8,13	10,37	7,2	465
Норийская нефть									
Неразделенная смола	100	86,48	9,13	0,84	0,0	3,55	4,39	9,5	459
I. Извлекаемая CCl_4	100	87,95	8,76	0,51	0,0	2,78	3,29	10,0	376
фракция 1	56	88,82	8,15	0,63	0,0	2,40	3,03	10,9	369
фракция 2	44	87,41	10,08	0,50	0,0	2,01	2,51	8,7	423

II. Извлекаемая бензолом	100	85,89	8,99	0,62	0,0	4,50	5,12	9,5	517
фракция 1	47	84,98	7,85	0,56	0,0	6,61	7,17	10,8	406
фракция 2	53	86,10	9,96	0,46	0,0	3,48	3,94	8,6	670
III. Извлекаемая ацетоном	100	81,87	10,00	1,70	0,0	6,43	8,13	8,2	610
фракция 1	76	81,78	9,64	1,82	0,0	6,76	8,58	8,5	440
фракция 2	24	84,41	11,12	1,95	0,0	2,52	4,47	7,6	687
IV. Извлекаемая спирто-бензолом (неразделенная)	100	78,06	9,75	2,61	0,0	9,58	12,19	8,0	685
Карамайская нефть (КНР)									
Неразделенная смола	100	84,89	10,93	0,81	0,6	2,11 *	3,52	7,8	1006
I. Извлекаемая CCl ₄	100	86,36	10,88	0,39	0,66	1,84 *	2,89	8,0	661
фракция 1	—	85,80	9,07	1,28	0,76	3,03 *	5,07	9,5	387
фракция 2	—	86,02	11,06	0,35	0,42	1,72 *	2,49	7,8	704
II. Извлекаемая бензолом	100	84,93	11,10	0,55	0,74	2,50 *	3,79	7,7	821
фракция 1	—	83,86	9,28	2,29	0,74	3,88 *	6,91	8,6	458
фракция 2	—	85,43	11,49	0,54	0,57	2,04 *	3,15	7,4	879
III. Извлекаемая спирто-бензолом	100	82,46	10,82	1,40	0,65	2,46 *	4,51	7,6	1026
фракция 1	—	80,99	10,24	1,70	1,07	3,93 *	6,70	7,9	757
фракция 2	—	83,97	11,15	0,63	0,78	2,36 *	3,77	7,5	—
Абуродская нефть (АРЕ)									
Неразделенная смола	100	82,30	9,55	4,87	1,16	2,12	8,15	8,7	892
I. Извлекаемая CCl ₄	100	82,55	10,03	5,53	0,72	1,17	7,42	8,2	717
фракция 1	—	83,61	8,25	6,12	1,45	0,59	8,16	10,0	382
фракция 2	—	83,80	10,03	5,53	0,72	—	5,80	8,4	795
II. Извлекаемая бензолом	100	82,87	9,95	5,20	0,82	1,16	7,18	8,3	740
фракция 1	—	83,44	9,14	5,00	1,63	0,77	7,40	9,1	450
фракция 2	—	83,80	10,37	4,77	0,85	0,21	5,83	8,1	803
III. Извлекаемая спирто-бензолом	100	80,41	9,63	5,11	1,11	3,78	9,96	8,2	799
фракция 1	—	80,41	9,30	5,25	2,43	2,61	10,29	8,7	497
фракция 2	—	82,60	10,16	4,25	1,58	1,41	7,24	8,2	962

ТАБЛИЦА 17 (продолжение)

Фракция смолы	Содержание фракции в смоле, %	Элементный состав, %						Отношение (весовое) С/Н	Мол. вес
		С	Н	S	N	О (по разности)	сумма гетероатомов		
Жетыбайская нефть**									
Неразделенная смола	100	84,30	11,07	0,82	0,57	3,24	4,63	7,6	1595
фракция 1	7	81,00	9,05	1,10	1,00	7,85	9,95	9,0	629
фракция 2	93	84,55	11,65	0,38	0,64	2,78	3,80	7,3	1692
Узеньская нефть									
Неразделенная смола	100	85,45	11,20	0,88	1,23	1,24	3,35	7,6	1501
фракция 1	9	82,83	9,61	1,35	1,29	4,92	7,56	8,6	636
фракция 2	91	86,33	11,35	0,38	1,13	0,81	2,32	7,5	1480
I. Извлекаемая CCl ₄	100	85,83	11,43	0,47	2,29	—	2,76	7,5	739
фракция 1	11	81,12	9,12	—	—	—	9,76	8,8	592
фракция 2	89	86,40	11,65	0,40	0,57	0,98	1,95	7,4	920
II. Извлекаемая бензолом	100	85,70	10,63	0,88	0,83	0,96	2,67	8,0	1156
фракция 1	11	83,27	9,70	1,42	1,01	4,60	7,03	8,5	587
фракция 2	89	87,05	11,36	0,61	0,60	0,38	0,38	7,6	1180
III. Извлекаемая спирто-бензолом	100	85,00	10,53	1,29	0,66	2,52	4,47	8,0	1829
фракция 1	11	83,01	9,50	1,49	0,97	5,09	7,49	8,7	800
фракция 2	89	86,93	10,97	1,07	0,52	0,51	2,10	7,9	1851
Котуртенинская нефть									
Неразделенная смола	100	84,70	10,01	—	—	—	5,29	8,4	1016
фракция 1	29	82,87	9,02	—	—	—	8,11	9,1	702
фракция 2	71	85,57	10,60	—	—	—	3,83	8,0	1068

I. Извлекаемая CCl_4	100	85,02	10,96	—	—	—	4,02	7,7	492
фракция 1	15	82,27	9,15	—	—	—	8,58	8,9	452
фракция 2	85	86,15	11,27	—	—	—	2,58	7,6	538
II. Извлекаемая бензолом	100	85,12	10,18	—	—	—	4,70	8,3	697
фракция 1	19	83,13	9,13	—	—	—	4,74	9,1	583
фракция 2	81	85,68	10,30	—	—	—	4,02	8,2	805
III. Извлекаемая спирто-бензолом	100	82,95	9,75	—	—	—	7,30	8,5	1088
фракция 1	34	80,10	9,57	—	—	—	10,33	8,6	798
фракция 2	66	84,65	10,84	—	—	—	4,51	7,8	1112
Барсакельмесская нефть									
Неразделенная смола	100	82,20	11,35	0,88	1,23	4,34	6,45	7,2	960
фракция 1	28	81,65	10,60	1,07	1,41	5,27	7,75	7,7	575
фракция 2	72	82,60	12,40	0,64	0,96	3,40	5,00	6,7	1209
I. Извлекаемая CCl_4	100	85,51	11,21	0,80	0,19	2,29	3,28	7,6	529
фракция 1	14	83,85	8,24	1,39	6,52	—	7,91	10,2	473
фракция 2	86	86,67	11,75	0,55	0,18	0,85	1,58	7,4	544
II. Извлекаемая бензолом	100	85,00	10,23	1,40	0,93	2,44	4,77	8,3	762
фракция 1	39	82,90	9,10	4,10	1,45	2,45	8,00	9,1	537
фракция 2	61	85,90	11,10	1,00	0,43	1,57	3,00	7,7	1032
III. Извлекаемая спирто-бензолом	100	80,34	9,83	2,31	1,09	6,43	9,83	8,1	1366
фракция 1	42	78,00	9,42	3,32	1,25	8,01	12,58	8,3	670
фракция 2	58	84,11	10,47	1,40	0,79	3,23	5,42	8,0	1480
Челекенская нефть									
Неразделенная смола	100	85,49	10,46	1,63	—	2,43	4,05	8,1	685
фракция 1	29	83,60	9,55	1,77	—	5,08	6,85	8,7	620
фракция 2	71	85,65	10,86	1,20	—	2,29	3,49	7,9	718
I. Извлекаемая CCl_4	100	86,39	10,47	1,53	—	1,64	3,17	8,3	571
фракция 1	26	85,19	9,12	—	—	—	5,39	9,5	447
фракция 2	74	87,36	10,96	1,40	—	0,28	1,68	8,0	583
II. Извлекаемая бензолом	100	86,02	9,73	1,90	—	2,35	4,25	8,8	835
фракция 1	9	85,16	8,23	2,03	—	4,58	6,61	10,4	525
фракция 2	91	87,31	10,16	1,22	—	1,31	2,53	8,6	867

ТАБЛИЦА 17 (окончание)

Фракция смолы	Содержание фракции в смоле, %	Элементарный состав, %					О (по разности)	сумма гетероатомов	Отношение (весовое) С/Н	Мол. вес
		С	Н	S	N					
III. Извлекаемая спирто-бензолом	100	85,77	10,31	1,62		2,30	3,92	8,3	1272	
фракция 1	31	85,43	9,83	2,10		2,64	4,74	8,7	590	
фракция 2	69	86,05	10,78	1,81		1,36	3,17	8,0	1312	
Б и т у м (Войское месторождение)										
I. Смолы, извлекаемые CCl ₄	100	84,98	9,93	3,15	0,90	1,04	5,09	8,6	474	
II. Смола, извлекаемая бензолом	100	84,09	9,88	3,17	0,86	2,00	6,03	8,5	470	
III. Смолы, извлекаемые спирто-бензолом	100	81,43	10,43	3,83	0,63	3,68	8,14	7,8	738	
А с ф а л ь т (Нямедьское месторождение)										
I. Смолы, извлекаемые CCl ₄	100	82,13	9,25	7,36	0,39	0,87	8,62	8,9	604	
II. Смолы, извлекаемые бензолом	100	81,61	9,16	6,65	0,79	1,79	9,23	8,9	783	
III. Смолы, извлекаемые спирто-бензолом из асфальта	100	80,43	9,93	4,59	0,64	4,41	9,64	8,1	744	

* Прямое определение.

** Данные по всем следующим нефтям взяты из [14], а по битуму и асфальту — из [17].

зылтумшукская, хаудагская, узеньская и жетыбайская. Были исследованы семь нефтей и два природных асфальта месторождений Тимано-Печерского района. Исследованы также нефти месторождений Абу-Родес (АРЕ) и Карамай (КНР).

Из данных табл. 16 видно, что на основании адсорбционно-хроматографического разделения исследованные нефти четко делятся на следующие группы. Первая группа нефтей характеризуется высоким выходом (около половины) фракции, извлекаемой четыреххлористым углеродом, и приблизительно $\frac{1}{3}$ бензольной фракции. Обе эти фракции имеют невысокую растворимость в феноле (от 13—22 до 38% соответственно). Вторую группу составляют высокоциклические нефти (радченковская, гюргянская, норийская, ильская). Фракции, извлекаемые четыреххлористым углеродом и бензолом, этой группы нефтей в количественном отношении почти равны (по 30—40%), но они очень сильно различаются по растворимости в феноле. Третью группу составляют нефти месторождений восточного побережья Каспия (жетыбайская, узеньская, барсакельмесская, котуртепинская). Они характеризуются очень низким содержанием фракции, извлекаемой четыреххлористым углеродом (8—15%), и низким содержанием бензольной фракции (18—24%), причем обе эти фракции характеризуются слабой растворимостью в феноле. Основная часть смол этой группы нефтей (около $\frac{2}{3}$) извлекается спирто-бензольной смесью, но и эта фракция характеризуется относительно низкой растворимостью в феноле. Высокой растворимостью смол в феноле резко выделяется норийская нефть, две фракции которой (четырёххлористая и бензольная) растворяются в феноле наполовину, а третья, ацетоновая, — на $\frac{3}{4}$. Близко к ней по растворимости в феноле подходит смола из ильской нефти. Наиболее низкой растворимостью в феноле обладают смолы из нефтей узеньской, кызылтумшукской и битковской, причем у смолы из узеньской нефти все три хроматографические фракции характеризуются одинаково низкой степенью растворимости в феноле (11,0%).

Влияние характера разделения смол по описанной выше методике видно из данных, приведенных в табл. 17. При хроматографическом разделении смол, выделенных из сырых нефтей и твердых природных битумов, наблюдаются следующие закономерности в изменении элементного состава фракций смол, полученных десорбцией с силикагеля в следующем ряду элюентов: четыреххлористый углерод—бензол—ацетон—спирто-бензольная смесь. Фракция смолы, извлекаемая четыреххлористым углеродом, характеризуется минимальным содержанием гетероатомов (S, O, N): обычно в пределах 3—5%, лишь в отдельных случаях до 5—8,5%. Весовое отношение C/N колеблется в пределах 8—8,6. Это фракция

характеризуется относительно низким молекулярным весом (500—700) и наиболее низким содержанием растворимых в феноле компонентов. В ряду фракций смол, извлекаемых бензолом, ацетоном и спирто-бензольной смесью, наблюдается непрерывное повышение содержания в них гетероатомов; для спирто-бензольных фракций оно лежит, как правило, в пределах 8—10%. Заметно повышаются и молекулярные веса: отношение С/Н меняется сравнительно мало, но наблюдается некоторое увеличение доли водорода.

Еще более резкое разделение смол по суммарному содержанию гетероатомов и по величине молекулярного веса наблюдается в случае обработки смол фенолом. Растворимая в феноле часть содержит в 1,5—2 раза больше гетероатомов, чем нерастворимая в феноле смола из той же фракции, а молекулярный вес ее в 1,5—2 раза ниже, чем нерастворимой части. В том же направлении идет и рост значений отношения С/Н, что свидетельствует о том, что параллельно с процессом обогащения растворимых в феноле смол гетероатомами идет процесс обеднения их водородом.

Большой научный интерес и практическую актуальность представляет знание качественного состава и концентрационного распределения в различных компонентах нефти металлов, содержащихся в нефтях в ничтожно малых количествах. Поскольку основная часть металлов концентрируется в смолисто-асфальтеновой части нефтей [18], то на примере бавлинской, гюргянской и ромашкинской нефтей был детально исследован вопрос о концентрационном распределении ванадия, никеля и других металлов в различных фракциях нефтей. Объектами исследования служили асфальтены, смолы различной степени разделения, откорошенная нефть и выделенные из нее углеводороды различной степени разделения [19]. Все компоненты нефти предварительно подвергались «озоленю», а полученная при этом зола подвергалась спектральному и химическому анализам. Никель определялся по методу Чугаева — Брунке [20], а ванадий — по методике Виноградова [21]. Содержание ванадия и никеля в разных компонентах высокомолекулярной части трех нефтей приведены в табл. 18 (см. также рис. 7).

Наряду с детальным химическим анализом смолисто-асфальтеновых компонентов с целью количественной характеристики концентрационного распределения в них ванадия и никеля, был проведен также спектральный анализ всего комплекса металлов в тех же фракциях смолисто-асфальтеновых веществ всех трех нефтей (табл. 19). Кроме того, спектральным методом был исследован характер распределения металлов между высокомолекулярной углеводородной частью и смолисто-асфальтеновыми компонентами ромашкинской и бавлинской нефтей (табл. 20).

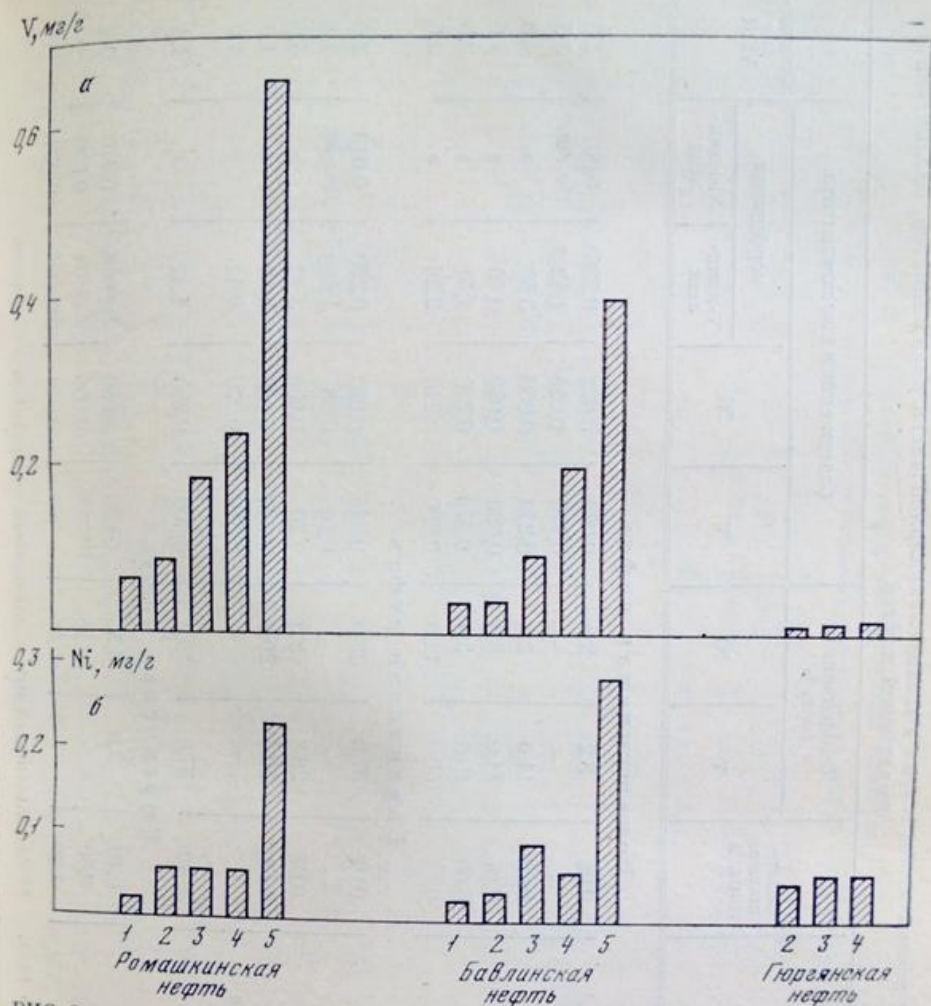


РИС. 7.

Содержание ванадия (а) и никеля (б) в компонентах смолисто-асфальтеновой части нефтей

1 — в мазуте; 2 — в нерастворимой в феноле части смолы; 3 — в неразделенной смоле; 4 — в растворимой в феноле части смолы; 5 — в асфальтенах.

Из приведенных в табл. 19 данных можно сделать выводы о корреляции между характером распределения металлов в смолисто-асфальтеновых компонентах и химической природой нефтей. Так, в близких по химическому составу ромашкинской и бавлинской нефтях преобладает содержание ванадия и никеля, которые равномерно распределены между асфальтенами и раз-

ТАБЛИЦА 18

Содержание ванадия и никеля в разных компонентах высокомолекулярной части ромашкинской, бавлинской и гюрганской нефтей

Компоненты нефти	Содержание зола, %	Содержание в золе, %		Содержание в 1 мг компонента				Отношение V/Ni
		V	Ni	V	Ni	порфирины		
						V-комплекс	Ni-комплекс	
Ромашкинская нефть								
Мазут (выше 350° С)	0,08	8,2	2,8	0,062	0,022	0,326	0,007	2,8
Неразделенная смола	—	—	—	0,190	0,055	1,42	Не обн.	3,5
Растворимая в феноле смола	0,20	11,0	2,6	0,240	0,050	3,50	»	4,8
Нерастворимая в феноле смола	0,07	11,0	6,6	0,080	0,050	0,46	»	1,6
Асфальтены *	0,60	10,0	3,5	0,670	0,230	1,51	»	2,9
Асфальтены **	0,14	50,0	12,0	0,800	0,220	2,26	»	3,6
Бавлинская нефть								
Мазут (выше 350° С)	0,01	37,0	23,0	0,044	0,022	0,220	0,013	2,0
Неразделенная смола	—	—	—	0,10	0,08	1,880	Не обн.	1,3
Растворимая в феноле смола	0,07	28,8	8,0	0,20	0,050	3,42	»	4,0
Нерастворимая в феноле смола	0,01	30,6	29,2	0,040	0,030	0,48	»	1,0
Смола, тщательно освобожденные от асфальтенов	—	—	—	0,020	0,020	0,42	»	1,0
Асфальтены *	0,10	37,0	25,0	0,400	0,280	1,42	»	1,4
Гюрганская нефть								
Неразделенная смола	0,10	2,0	4,5	0,020	0,050	Не обн.	0,040	0,4
Растворимая в феноле смола	0,80	—	0,58	Не обн.	0,050	Следы	0,500	—
Нерастворимая в феноле смола	1,20	—	0,34	»	0,040	Не обн.	0,020	—

* Асфальтены, пересажженные два раза.

** Асфальтены, отмытые длительной экстракцией n-пентаном.

ТАБЛИЦА 19

Спектральная характеристика состава металлов в зольной части смолисто-асфальте новых компонентов нефти

Компоненты нефти	Содержание металлов в 1 г компонента, мкг								
	V	Ni	Cu	Cr	Ti	Fe	Mn	Ca	Mg
Ромашкинская нефть									
Неразделенная смола	0,×	0,×	0,00×	Следы	Не обн.	0,0×	0,00×	0,×	0,0×
Растворимая в феноле смола	0,×	0,×	0,0×	»	»	0,0×	0,00×	0,×	0,0×
Нерастворимая в феноле смола	0,×	0,×	0,0×	»	»	0,0×	0,00×	0,0×	0,00×
Асфальтены *	0,×	0,×	0,0×	»	»	0,×	0,0×	0,×	0,00×
Асфальтены **	0,×	0,×	0,0×	»	0,00×	0,×	0,00×	0,00×	Следы
Бавлинская нефть									
Неразделенная смола	0,×	0,×	0,00×	Следы	Не обн.	0,0×	0,00×	0,0×	0,0×
Растворимая в феноле смола	0,×	0,×	0,0×	»	Следы	0,0×	0,00×	0,0×	0,00×
Нерастворимая в феноле смола	0,×	0,×	0,00×	»	»	0,00×	Не обн.	0,0×	Следы
Смолы, тщательно освобожденные от асфальтенов	0,0×	0,0×	0,00×	»	»	0,00×	0,000×	0,0×	0,00×
Асфальтены *	0,×	0,×	0,0×	»	Не обн.	0,×	0,00×	0,0×	0,0×
Гюргянская нефть									
Неразделенная смола	0,00×	0,0×	0,0×	Следы	Следы	0,0×	0,00×	0,×	0,0×
Растворимая в феноле смола	0,0×	0,0×	0,0×	0,00×	0,0×	0,0×	0,000×	×,×	0,00×
Нерастворимая в феноле смола	0,00×	0,×	0,0×	0,00×	0,00×	0,0×	0,000×	×,×	0,0×

Примечание. Крестиком обозначены первые цифры после запятой, показывающие содержание металла.

* Асфальтены, переосажденные два раза. ** Асфальтены, отмытые длительной экстракцией n-пентаном.

ТАБЛИЦА 20

Состав и концентрационное распределение металлов в высокомолекулярных компонентах нефти

Компоненты нефти	Содержание металла в 1 г компонента, мкг								
	V	Ni	Cu	Cr	Ti	Fe	Mn	Ca	Mg
Ромашкинская нефть									
Асфальтены	0,×	0,×	0,00×	Следы	Не обн.	0,×	0,0×	0,×	0,00×
Неразделенная смола	0,×	0,×	0,000×	Следы	Не обн.	0,0×	0,00×	0,×	0,0×
Мазут (> 350° С)	0,0×	0,0×	0,000×	0,000×	0,000×	0,0×	0,00×	0,0×	0,00×
Неразделенные углеводороды (> 350° С)	0,000×	0,00×	0,000×	Следы	0,0000×	0,00×	0,000×	0,00×	0,000×
Моноциклоароматические углеводороды	0,000×	0,000×	0,000×	»	Не обн.	0,00×	0,000×	0,0×	Следы
Бициклические углеводороды	Не обн.	0,00×	0,000×	»	»	0,×	0,000×	0,00×	0,00×
Бавлинская нефть									
Асфальтены	0,×	0,×	0,0×	Следы	Не обн.	0,×	0,00×	0,0×	0,0×
Неразделенная смола	0,×	0,×	0,0×	»	»	0,0×	0,00×	0,×	0,0×
Мазут (> 350° С)	0,0×	0,0×	0,000×	0,000×	0,00×	0,0×	0,000×	0,00×	0,000
Гюргинская нефть									
Неразделенная смола	0,00×	0,0×	0,0×	Следы	Следы	0,0×	0,00×	0,×	0,0×
Растворимая в феноле смола	0,0×	0,0×	0,0×	0,000×	0,0×	0,0×	0,000×	×,×	0,00×
Нерастворимая в феноле смола	0,00×	0,×	0,0×	0,00×	0,00×	0,0×	0,00×	×,×	0,0×

Примечание: Крестиком обозначены первые цифры после запятой, показывающие содержание металла. 2. Значения концентрации металлов, обведенные линией, лежат на границе аналитической достоверности, т. е. данные металлы практически отсутствуют или присутствуют в виде следов.

личными фракциями смол. Значительная часть ванадия в ромашкинской и бавлинской нефтях присутствует в виде ванадил-порфириновых комплексов, а никель-порфириновые комплексы практически отсутствуют. Кальций, магний, железо, медь распределяются в убывающем порядке, причем первые два металла концентрируются преимущественно во фракциях смолы, железо — в всех смолисто-асфальтовых компонентах. Хром и титан не обнаружены или присутствуют в виде следов. Sn, Zn, Pb, Co и Mo в исследуемых нефтях методами спектрального анализа обнаружить не удалось. Следует отметить, что наиболее высокие значения отношения V/Ni в норийской и бавлинской нефтях были отмечены в растворимой в феноле фракции смолы (4,8 и 4,0 соответственно). Совсем иная картина наблюдается в концентрационном распределении ванадия и никеля в смолисто-асфальтовых компонентах несернистой гюргянской нефти нафтеносного основания. Здесь преобладало содержание никеля, значение отношения V/Ni не превышало 0,4. В заметных количествах присутствовал никель в виде никель-порфириновых комплексов, тогда как ванадил-порфириновые комплексы не были вообще обнаружены, либо были обнаружены в виде следов (см. табл. 18).

Наконец, из данных, приведенных в табл. 19, видно, что методами спектрального анализа удалось проследить характер распределения металлов во всех высокомолекулярных компонентах нефти, включая как углеводородные компоненты (смолы и асфальтены), так и углеводороды разной степени разделения и их смеси (мазут).

Из данных табл. 20 четко видно, что основные металлы, содержащиеся в нефтях, в том числе содержащиеся в наиболее высоких концентрациях (V, Ni, Fe, Ca), практически полностью сконцентрированы в смолисто-асфальтовой части. В то время как в смолах и асфальтенах их концентрации не превышают десятых долей миллиграмма на грамм, при переходе к мазуту, содержащему более половины углеводородов, концентрация их снижается на порядок, а при переходе от мазута к углеводородам — на два порядка. Исчезающе малые концентрации металлов в высокомолекулярной углеводородной части обусловлены, вероятно, наличием в них небольших примесей смолы.

В монографии Л. Д. Меликадзе с соавторами [22] дана довольно полная сводка работ по содержанию микроэлементов в нефтях и по методам их исследования. Детально описан предложенный авторами фотохимический метод выделения микроэлементов из нефти и нефтепродуктов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Саханен А. Н.— Нефть и сланц. хоз., 1924, № 11-12, с. 933.
2. Neumann H. J. Erdöl und Kohle-Erdgas-Petrochem. ver. Brennst.-Chem. 1969, 23, S. 496.
3. Speight J. I.— Fuel, 1971, 50, p. 175.
4. O'Donnel G.— Analyt. Chem., 1951, 23 (6), p. 894.
5. Bestougeff M. A.— Compt. Rend. Acad. Sci., 1966, 262, p. 577.
6. Сергиенко С. Р. Высокомолекулярные соединения нефти. М.: Химия, 1964, с. 511.
7. Wetmore D. E., Hancock C. K., Trazler R. N.— Analyt. Chem., 1966, 38, p. 225.
8. Черножуков Н. И. О нефтяных смолах.— Труды НТО нефтяной промышленности. М.: Нефтяное изд-во, 1929.
9. Черножуков Н. И., Крейн С. Э. Окисляемость минеральных масел. М.: Гостоптехиздат, 1946.
10. Черножуков Н. И., Крейн С. Э., Лосиков Б. В. Химия минеральных масел. М.: Гостоптехиздат, 1951 [1959, 2-е изд.].
11. Тиллюпо Г. А., Черножуков Н. И.— Нефть. хоз., 1951, № 6, с. 50.
12. Тиллюпо Г. А. Исследование смол грозненской беспарафиновой нефти. Канд. дисс. М., 1954.
13. Сергиенко С. Р., Делоне И. О., Давыдов Б. Э., Тетерина М. П.— Труды Ин-та нефти, 1954, 4, с. 18.
14. Сергиенко С. Р., Айдогдыев А., Короткий А. Г., Таимова Б. А. и др. Нефти месторождений Восточного побережья Каспия. Ашхабад: Ылым, 1972, с. 194.
15. Черножуков Н. И., Лужецкий А. А.— Нефть. хоз., 1947, № 5, с. 48.
16. Rasnot W. S.— J. des Recherches du Centre Nation, de la recherche Scientifique, 1953, 13 (7).
17. Сергиенко С. Р., Курбский Г. П.— Изв. АН ТуркмССР, серия ФТХ и ГН, 1962, 1, с. 41.
18. Деменкова П. Я.— Труды ВНИГРИ, 1955, вып. 82, с. 182.
19. Сергиенко С. Р., Деменкова П. Я., Делоне И. О., Курбатская А. П.— Труды Ин-та нефти, 1959, 13, с. 118—126.
20. Гиллебранд В. Ф., Лендель Г. Э. Практическое руководство по неорганическому анализу. М.: ОНТИ, 1935.
21. Виноградов А. П.— ДАН СССР, 1931, серия А, 10, с. 249.
22. Меликадзе Л. Д., Годердзишвили К. Г., Зульфугарлы Дж. И. К изучению микроэлементов нефтей Грузии. Тбилиси: Мецниереба, 1976.

ГЛАВА ТРЕТЬЯ
МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЕСА
СМОЛ И АСФАЛЬТЕНОВ

Вопрос об истинных значениях массы молекул асфальтенов, или об их молекулярном весе, имеет принципиальное научное значение для понимания важнейших физических свойств самых сложных по химическому составу и наиболее высокомолекулярных по размерам молекул неуглеводородных составляющих нефти. Не менее важное значение имеет и знание истинных величин их молекулярных весов для решения вопроса о химической структуре и физическом строении этих твердых аморфных компонентов нефти. Неудивительно поэтому, что разработкой методов определения молекулярных весов асфальтенов и установлением связи между размерами их молекул и рядом фундаментальных физических их свойств, прежде всего реологическими свойствами и растворимостью, с образованием как истинных, так и коллоидных растворов, занимались многие исследователи на протяжении более 50 лет. Накоплен большой экспериментальный материал по изучению молекулярных весов смол и асфальтенов, выделенных из сырых нефтей, из тяжелых остатков продуктов переработки, из природных асфальтов. Если для нефтяных смол нет существенного расхождения в значениях молекулярных весов, полученных разными исследователями (обычно значения молекулярных весов лежат в пределах 400—1200), то для асфальтенов уже можно наблюдать большие расхождения. Данные, полученные различными методами, лежат в весьма широких пределах: от 2000—3000 до 240 000—300 000. Совершенно ясно, что самые низкие значения должны быть отнесены к собственно молекулам асфальтенов, т. е. истинным молекулярным их величинам. Значения же молекулярных весов в пределах от 10 000 до 300 000 соответствуют надмолекулярным частицам асфальтенов, т. е. ассоциатам молекул асфальтенов различной степени сложности. Значения молекулярных весов этих ассоциатов, или мицелл, зависят от многих факторов, но прежде всего от растворяющей способности и избирательности применяемых растворителей и концентрации асфальтенов в растворах. Весьма существенно на значениях найденных молекулярных весов частиц сказываются чистота и степень разделения по размерам молекул

ТАБЛИЦА 21

Растворяющая способность органических растворителей по отношению к асфальту месторождения Селеница и избирательность их в отношении асфальтенов

Растворитель	Количество экстрагируемых веществ из асфальта, %	Содержание асфальтенов в экстракте, %	Избирательность (S) *
Пентан	31,2	—	—
Гептан	37,2	2,75	0,10
Изооктан	34,4	—	—
Петролейный эфир (до 80° С)	38,6	—	—
Бензин (80–120° С)	44,0	—	—
Бензин (120–150° С)	51,2	—	—
Лигроин	56,6	20,5	0,55
Бензол	83,4	51,8	2,5
Толуол	82,2	49,7	2,4
Ксилол	85,4	52,0	2,2
Хлорбензол	81,4	62,2	10,2
Хлороформ	86,0	62,1	5,9
Четыреххлористый углерод	90,0	54,4	2,8
Трихлорэтилен	86,8	61,8	5,2
Серовуглерод	86,0	56,2	3,5
Пиридин	67,0	18,1	0,35
Диэтиловый эфир	47,6	15,1	—
Диоксан	49,6	56,5	12,1
Ацетон	32,0	8,8	0,19
Амиловый спирт	8,4	7,0	0,20
Этиловый »	14,0	3,7	0,13
Изоамиловый »	27,2	2,6	0,06
Этилацетат	39,6	19,2	0,26

* Избирательность действия растворителей в отношении асфальтенов вычислена нами по формуле $S = A/B$, где A — содержание асфальтенов в экстракте (в %); B — содержание смол в исходном асфальте (в %). В исходном асфальте значение $A/B = 59,2/16 = 3,7$.

исходных образцов асфальтенов, а также полярность применяемых растворителей.

Как влияет природа растворителя на их общую растворяющую способность в отношении природного асфальта и избирательность в отношении растворения асфальтенов, можно понять исходя из данных, приведенных в табл. 21, составленной нами [1] по результатам исследований Е. Мариани [2, 3].

Из данных табл. 21 видно, что наиболее высокой избиратель-

ностью обладает хлорбензол, в экстракте которого содержание асфальтенов более чем в 3 раза превышает концентрацию их в исходном асфальте. Пентан обладает 100%-ной избирательностью в отношении смолы и нулевой — в отношении асфальтенов. Почти такой же избирательностью обладают изооктан и гептан. Отсюда ясно, почему пентан применяется для осаждения асфальтенов из смесей их со смолами; для очистки асфальтенов от примесей смолы также применяется многократная экстракция пентаном. Общая растворяющая способность нитробензола и бромистого этила близка к общей растворяющей способности бензола, толуола и ксилола (86,0 и 81,8% соответственно). Нитробензол и бромистый этил характеризуются нулевой избирательностью в отношении асфальтенов. Ацетоуксусный эфир, метилэтилкетон, бензиловый спирт и анилин также характеризуются относительно высокой общей растворяющей способностью (51, 49, 45 и 43% соответственно) и нулевой избирательностью — в отношении асфальтенов. Освобожденный от бензола петролейный эфир, выкипающий ниже 80° С и состоящий преимущественно из гомологов пентана, по своей растворяющей способности и избирательности к смолистой части нефтей близок индивидуальным парафиновым углеводородам неразветвленного строения C₅—C₇, а также изооктану (см. табл. 21).

Для достижения максимально полного разделения смол и асфальтенов в качестве осадителей последних из растворов используют соединения, обладающие достаточно высокой общей растворяющей способностью, но практически совсем не растворяющие асфальтены. В этом случае удастся добиться максимально полного выделения всего потенциала содержащихся в растворе ас-

ТАБЛИЦА 22

Полнота осаждения асфальтенов разными растворителями из остаточного битума мексиканской нефти

Растворитель	Асфальтены, %	Растворитель	Асфальтены, %
n-Пентан	33,5	Этилциклогексан	0,0
n-Гептан	25,7	Диизопропиловый спирт	27,2
n-Нонан	23,6	Этил-трет.бутиловый эфир	23,7
Петролейный эфир деароматизированный	23,8	Диэтиловый »	23,0
2,2,4-Триметилпентан	32,2	Метил-трет.бутиловый »	19,0
2,2,3-Триметилбутан	27,2	Этил-трет.амиловый »	16,6
Диметилциклопентан	15,1	n-Дибутиловый »	13,3
Циклогексан	0,0	Метил-трет.амиловый »	7,3
Метилциклогексан	0,0	Метил-трет.гексилловый »	6,9

фальтенов и вместе с тем достаточно полно освободить последние от примесей смол, особенно при повторных операциях растворения и осаждения их.

Влияние состава и строения углеводородов C_5-C_9 и простых эфиров на полноту осаждения асфальтенов иллюстрируется данными табл. 22. В качестве объекта был взят остаточный битум из мексиканской нефти (т. размягч. $57^\circ C$ по методу кольца и шара; пенетрация при $25^\circ C$ равна 46) [4]. Обработка этого остаточного битума при комнатной температуре равными объемами разных растворителей дала данные, приведенные в табл. 22. Как в ряду парафиновых углеводородов, так и в ряду простых эфиров, примененных в качестве осадителей асфальтенов, отчетливо проявляется влияние двух факторов — состава и строения этих веществ — на растворяющую способность их в отношении асфальтенов: чем выше молекулярный вес углеводородной части молекулы и чем больше степень разветвления углеродного скелета, тем выше растворяющая способность их в отношении асфальтенов, или, что то же самое, тем меньше количество осаждаемых ими асфальтенов из раствора. Циклогексан и его метил- и этилзамещенные полностью растворяют первичные асфальтены (асфальтены в осадок не выпадали).

Влияние соотношения растворитель/остаточный битум нефти на полноту осаждения асфальтенов было изучено на примере деароматизированного петролейного эфира ($60-80^\circ C$) в качестве осадителя и остаточного битума из мексиканской нефти в качестве носителя асфальтенов. На 1 г битума бралось от 12,5 до 1000 мл петролейного эфира. Как видно из данных, приведенных в табл. 23 и на рис. 8, существенное увеличение соотношения осадитель/битум сказывается лишь в пределах $(12,5 \div 50)/1$. Дальнейшее увеличение соотношения уже неэффективно.

Для определения молекулярных весов асфальтенов применялись самые разнообразные методы: криоскопия и эбулиоскопия с использованием растворителей (бензол, циклогексан, нафталин,

ТАБЛИЦА 23

Влияние соотношения растворитель/смолистый остаток на полноту осаждения асфальтенов

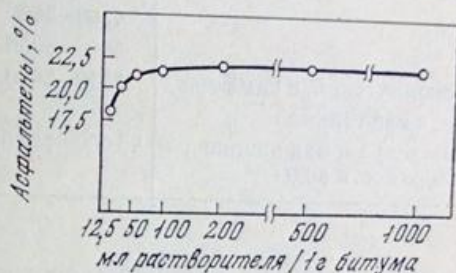
Показатель	Количество петролейного эфира, мл/г битума						
	12,5	25	50	100	200	500	1000
Осадок асфальтенов, взятый на битум, %	18,2	20,5	21,3	21,8	22,2	22,4	22,5
Прирост осадка, %	—	12,6	3,9	2,3	1,8	0,9	0,4

камфора, нитробензол и др.), измерение осмотического давления, центрифугирование, вискозиметрия, метод мономолекулярной пленки на воде, электронная микроскопия, диализ и др. Неудивительно поэтому, что диапазон количественных величин молекулярных весов асфальтенов, полученных разными исследователями при использовании принципиально различных методов и на разнообразных образцах смолисто-асфальтеновых веществ, оказался весьма большим.

Наиболее обширные исследования по определению молекулярных весов асфальтенов с использованием различных методов

РИС. 8.

Влияние соотношения петролейный эфир / битум на выход осадка (асфальтенов)



провел Д. Ф. Пфейффер [4]. При этом его данные, даже те, которые были получены при помощи одного и того же метода, сильно различались. Так, например, криоскопическим методом в бензоле были получены молекулярные веса в пределах 2000—4000, в нитробензоле — 800, а в камфоре — 600; эбулиоскопическим методом в бензоле — 12 000, а в сероуглероде — 13 000—22 000. Методом измерения осмотического давления получен мол. вес 82 000; методом мономолекулярной пленки на поверхности воды — 80 000—140 000. Приблизительно в таких же широких пределах лежат значения молекулярных весов асфальтенов, полученные другими исследователями различными экспериментальными методами (табл. 24).

Из данных табл. 24 видно, что значения молекулярных весов асфальтенов, полученные разными исследователями методом криоскопии с использованием различных растворителей (бензол, нафталин, камфора), близки между собой и лежат в пределах 1600—6000. Различие это обусловлено, вероятно, различной концентрацией применявшихся растворов асфальтенов, различной чистотой растворителей и точностью определения величины депрессии. Значения молекулярных весов асфальтенов, определенные вискозиметрическим методом в бензольных растворах асфальтенов при 25° С и концентрации 1,61—3,08%, ниже на 25—40% значений, найденных криоскопическим методом в бензоле. Г. Эккерт и Б. Уитмен [5] правильно отмечают, что о возможности применения вискозиметрического метода для определения молекулярных весов асфальтенов ничего нельзя сказать до тех

ТАБЛИЦА 24

Значения молекулярных весов асфальтенов, определенные разными исследователями

Метод определения	Мол. вес	Исследователи
Вискозиметрический (разбавленные растворы в бензоле)	700—1000	Эккерт и Уитмен [5]
	1800	Макк [6]
Криоскопический, в бензоле	2000—4000	Пфейффер [4]
	1600	Хильмен и Барнетт [7]
»	4300—5600	Катц [8]
»	5000—6000	Саханов и Васильев [9]
Криоскопический, в камфоре	2219—5600	Катц [8]
		Хильмен и Барнетт [7]
То же, в нафталине		Пфейффер и Сааль [10]
Мономолекулярная пленка на поверхности воды	80 000—140 000	

пор, пока не будут получены достоверные сведения о строении асфальтенов, а значения молекулярных весов, определенные вискозиметрическим методом, не получают подтверждения другими методами. Использование же формулы Штаудингера, предложенной для вычисления молекулярных весов в случае полимергомологических рядов линейных полимеров типа целлюлозы и каучуков на основе определения их вязкостей, неоправданно и поэтому были получены заниженные результаты. Тем более, что при определении молекулярных весов асфальтенов были использованы коэффициенты, найденные для углеводов и смол тех нефтепродуктов, из которых выделялись асфальтены. Высокие значения молекулярных весов асфальтенов (от 10 000 до 140 000—300 000), встречающиеся в литературе, относятся к коллоидным частицам асфальтенов различной величины и не имеют ничего общего с истинным весом молекулы. Это положение достаточно убедительно доказано многими исследованиями на основе прямых экспериментальных данных. Так, при электронно-микроскопических исследованиях сырой калифорнийской нефти [11, 12] не удалось обнаружить частиц диаметром более 65 Å, что соответствует молекулярному весу ниже 100 000. После обработки нефти бензолом или после пропускания через нее электрического тока в нефти появились частицы, обнаруживаемые с помощью электронного микроскопа. Это прямое доказательство вторичного происхождения этих крупных коллоидных частиц нефти, образовавшихся в результате ассоциации молекул асфальтенов.

В настоящее время получило всеобщее признание объяснение высоких значений молекулярных весов асфальтенов склонностью

молекул последних к ассоциации с образованием коллоидных частиц различных размеров. Следовательно, об истинных значениях молекулярных весов асфальтенов можно говорить лишь в тех случаях, когда они определяются в условиях, обеспечивающих получение истинных, а не коллоидных растворов асфальтенов и исключающих ассоциацию молекул последних даже в начальной стадии. Это удается достичь только в том случае, если в качестве растворителей применять высококипящие соединения, хорошо растворяющие асфальтены, а определение молекулярных весов асфальтенов проводить при относительно высоких температурах в сильно разбавленных растворах. Требование соблюдения этих условий обусловлено тем, что степень ассоциации молекул асфальтенов находится в прямой зависимости от концентрации асфальтенов в растворе и в обратной — от температуры. Молекулярные веса ассоциированных частиц асфальтенов варьируют в широких пределах — от истинного молекулярного веса до молекулярных весов самых крупных грубодисперсных коллоидных образований (мицелл). Г. Нейман и Ф. Бельштед [13] утверждают, что для асфальтенов вообще неизвестны растворители, в которых они, т. е. асфальтены, образовали бы истинные растворы. Авторы рассматривают асфальтены как смеси, лишь отдельные составные части которых способны образовать истинные растворы. Это утверждение находится в противоречии с собственными экспериментальными данными этих исследователей. При определении молекулярных весов асфальтенов, осажденных петролейным эфиром из венесуэльской нефти, криоскопическим методом они использовали различные растворители и разные температуры, но во всех случаях концентрация асфальтенов была постоянной (3,5 вес. %). В табл. 25, составленной по данным этих исследователей, приведены значения молекулярных весов асфальтенов и показан характер зависимости их от температуры. Только при температуре 60°C и ниже получены значения молекулярных весов в пределах от 4000 до 7200; при температуре 90°C значения молекулярных весов хорошо согласуются с данными других исследователей и укладываются в пределах 2150—4540. Как видно из данных, полученных в случае бензола, при концентрации асфальтенов в растворе, равной 3,5%, и при температуре 60°C и ниже, несомненно, уже идет ассоциация молекул асфальтенов, что и обуславливает высокие значения найденных молекулярных весов.

Авторы приведенных выше исследований справедливо объясняют большие расхождения в молекулярных весах асфальтенов их склонностью к ассоциации с образованием глобул, а также различием в методах определения и исходных материалах. Вследствие неспособности асфальтенов сольватироваться с низкими гомологами неразветвленных парафинов или вследствие слабой

ТАБЛИЦА 25

Значения молекулярных весов асфальтенов в зависимости от применяемых растворителя и температуры

Растворитель	25° С (абсолютное значение)	37° С		45° С		60° С		90° С (абсолютное значение)
		абсолютное значение	разница, % на 1° С	абсолютное значение	разница, % на 1° С	абсолютное значение	разница, % на 1° С	
Сероуглерод	4000	3850	0,31	—	—	—	—	—
Хлороформ	4530	4340	0,35	4050	0,81	—	—	—
Четыреххлористый углерод	7200	7080	0,14	6170	1,61	5970	0,22	—
Пиридин	—	—	—	—	—	3200	—	2150
Хлористый бензол	—	—	—	—	—	5180	—	4540
Бензол	—	5650	—	5300	—	4700	—	2820 *
Толуол	—	—	—	—	—	4490	—	3200
Этилбензол	—	—	—	—	—	—	—	3350
Ксилол (смесь изомеров)	—	—	—	—	—	—	—	4150
Мезителен	—	—	—	—	—	—	—	4270

* Экстраполировано на 90° С.

сольватируемости с более тяжелыми гомологами при смешении их с последними они соединяются в крупные шарообразные частички (глобулы) и выпадают в виде хлопьев. Такие полярные органические соединения, как диэтиловый эфир, этилацетат, метилэтилкетон, ацетон, изопропиловый спирт, также высаживают асфальтены [15—17].

Исходя из коллоидных свойств смолисто-асфальтеновой части нефтей, в которых асфальтены диспергированы в мальтенах, т. е. в углеводородно-смолистой среде, пытаются объяснить такие важные свойства технических битумов, как вязкость и реологические свойства [18]. При этом исходят из положения, что коллоидные системы определенной структуры подчиняются строгим закономерностям, в силу которых вязкостные и реологические свойства, а следовательно, и физико-механические эксплуатационные свойства битумов определяются формой, размером и концентрацией частиц, образующих ту или иную коллоидную систему.

Г. Силл и Т. Иен [19] на основании детального исследования двух образцов первичных асфальтенов, выделенных при комнат-

ной температуре из сырых нефтей, считают, что морфологически эти асфальтены можно рассматривать как сильно ассоциированный мультиполимер, молекулярный вес которого может варьировать в широких пределах — от нескольких тысяч до нескольких миллионов. Нельзя сказать, чтобы это определение отличалось ясностью, хотя эти исследователи давно занимаются изучением строения и свойств первичных нефтяных асфальтенов с использованием большого комплекса современных физических методов исследования.

Р. Винифорд [20] детально анализирует вопрос о больших расхождениях в значениях молекулярных весов асфальтенов. Хотя к тому времени уже было ясно, что очень высокие значения молекулярных весов асфальтенов относились к коллоидным частицам асфальтенов — к мицеллам или глобулам, а не к единичным молекулам, однако надежные количественные экспериментальные данные, подтверждающие это положение, отсутствовали. Винифорд считал невозможным понять и правильно оценить свойства и поведение асфальтенов как основного компонента коллоидной системы при таком состоянии вопроса, когда одни методы дают значение молекулярного веса асфальтенов, равное 300 тыс., а другие — 1000. Используя многочисленные экспериментальные методы (электронную микроскопию, ультрацентрифугирование, вискозиметрию и др.), Винифорд детально изучил склонность асфальтенов к ассоциации первичных асфальтенов в бензольных растворах в широких пределах концентрации — от 10,5 до 0,5%. Он показал, что даже в разбавленных растворах асфальтенов (в таких широко применяемых растворителях, как бензол, четыреххлористый углерод, *n*-бутиламин) идет процесс ассоциации молекул асфальтенов, в результате которого образуются крупные рыхлые хлопья. При интенсивном растирании или перемешивании эти хлопья частично или полностью разрушаются. Было показано, что при определении молекулярных весов методами, в случае применения которых идет интенсивное разрушение хлопьевидных ассоциатов, получают истинные молекулярные веса, порядка нескольких тысяч, тогда как определение в неподвижных системах дает значения «молекулярных весов» асфальтенов, близкие к 100 000. Из полученных данных Винифорд сделал вывод, что асфальтены характеризуются сравнительно низкими молекулярными весами (2000—5000), но молекулы в спокойном состоянии проявляют сильную тенденцию к ассоциации. Эта тенденция и обуславливает высокие «молекулярные веса», полученные некоторыми исследователями, пользовавшимися методами, когда ассоциаты не разрушались. Методы, в случае применения которых идет разрушение ассоциатов, дают низкие значения молекулярных весов асфальтенов.

На основании полученных результатов Винифорд дал опре-

деленную классификационную оценку существующим методам определения молекулярных весов асфальтенов. Методы эбуллиоскопии, осмотического давления, центрифугирования и некоторые другие, дающие значения «молекулярных весов» асфальтенов от 18 000 до 300 000, вообще не могут применяться для этих целей, так как они дают молекулярные веса ассоциатов, которые асфальтены образуют даже в разбавленных растворах в хороших растворителях.

Методы же, включающие интенсивное перемешивание (методы точек замерзания, точек кипения, вязкости и др.), дают значения молекулярных весов асфальтенов порядка 2500—5000, 600—4000, 900—4000. Критическая оценка полученных данных по молекулярным весам асфальтенов показала, что истинные значения их лежат в интервале 2000—5000. Таким образом, существующие противоречия можно считать в основном разрешенными.

Криоскопический метод определения молекулярных весов нефтяных смол и асфальтенов, при правильном выборе растворителя, температуры и концентрационных пределов растворов, позволяет получать устойчивые и хорошо воспроизводимые результаты.

Экспериментальное исследование характера влияния химической природы растворителя и концентрации асфальтенов в растворах с целью выяснения количественной зависимости межмолекулярных взаимодействий асфальтенов в растворах, в сравнительно широком интервале концентраций, от такого фактора, как полярность растворителей, показало, что с повышением полярности последних понижается степень ассоциации асфальтенов и смол в растворах [21]. В таком сильно полярном растворителе, как нитробензол (дипольный момент 3,95, диэлектрическая постоянная 36,0), ассоциация молекул смол совсем не имеет места, если концентрация смолы в растворе не превышает 3,5%. Как уже отмечалось, тенденция к ассоциации смол и асфальтенов понижается с повышением температуры, поэтому при криоскопическом методе определения молекулярных весов асфальтенов предпочтение следует отдавать высококипящим растворителям.

Сравнение величин молекулярных весов асфальтенов, определенных криоскопическим методом в трех растворителях (бензоле, нитробензоле и нафталине), показывает, что только в нафталиновом растворе асфальтенов были получены достаточно устойчивые значения молекулярных весов (2060—2200) в сравнительно широких пределах концентраций асфальтенов в растворах (от 2 до 16 вес. %). Это свидетельствует о том, что при 80° С (температура плавления) и выше в растворах нафталина не наблюдается ассоциация молекул асфальтенов даже при концентрациях их в растворе, равной 16%. В случае криоскопического определе-

ния молекулярных весов тех же асфальтенов в бензольном и нитробензольном растворах величины, сопоставляемые с молекулярными весами, полученными в нафталиновом растворе (около 2000), были найдены лишь при концентрациях асфальтенов в растворах не выше 2%. При увеличении концентрации асфальтенов в бензольном растворе до 5% значение молекулярного веса их повышается более чем в два раза, а при концентрации 15—16% достигает предельного значения (около 6000). Дальнейшее увеличение концентрации асфальтенов в бензольном растворе (до 23%) не оказывает существенного влияния на величину молекулярного веса. Аналогичная зависимость величин молекулярных весов асфальтенов от их концентрации в растворах наблюдается и в случае применения нитробензола.

Характер зависимости криоскопических значений молекулярного веса первичных асфальтенов из ромашкинской нефти от природы растворителя и концентрации асфальтенов в растворах показан на рис. 9.

Приведенные выше экспериментальные данные свидетельствуют о том, что в случае нафталина достаточно высокой чистоты криоскопический метод позволяет получать устойчивые и хорошо воспроизводимые значения молекулярных весов асфальтенов в сравнительно широких пределах концентрации асфальтенов в растворе (1—16%). При криоскопическом определении молекулярных весов смол в тех же растворителях в пределах концентрации их в растворах от 1 до 8% наблюдаются те же зависимости от концентраций, что и у асфальтенов. В нафталиновых растворах сохраняются постоянные значения молекулярных весов смол при концентрации от 1 до 7,5%. В нитробензольных растворах значения молекулярных весов почти постоянны в пределах концентраций 1—3,5%; при повышении концентрации смол в растворе до 7,5% наблюдается увеличение молекулярных весов на 10—12%. В бензольных же растворах устойчивые величины молекулярных весов смол наблюдаются лишь при концентрации их в растворе, не превышающей 2%. Экстраполяция кривых, характеризующих концентрационную зависимость молекулярных весов смол в случае всех трех растворителей (нафталин, нитробензол, бензол), к точке

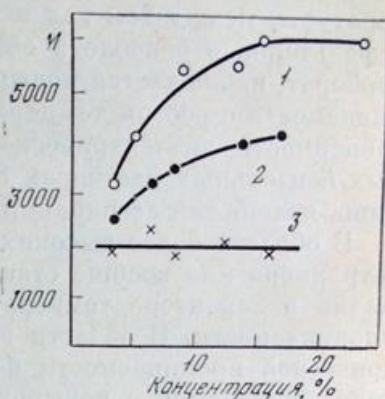


РИС. 9.

Зависимость молекулярных весов (M) асфальтенов из ромашкинской нефти от природы растворителя:

- 1 — бензол;
- 2 — нитробензол;
- 3 — нафталин

нулевой концентрации дает вполне удовлетворительные и хорошо согласующиеся значения молекулярных весов смол, с отклонениями, не превышающими 3—5%.

Изучение закономерностей изменения диэлектрической проницаемости бензольных растворов смол и асфальтенов в зависимости от температуры и концентрации растворов позволило использовать этот метод для обнаружения явлений ассоциации. Известно, что диэлектрическая проницаемость растворов неассоциированных полярных соединений снижается с повышением температуры, между тем как в концентрированных растворах смол и асфальтенов в бензоле в области температур от 10 до 25—30° С, наоборот, наблюдается повышение значений диэлектрической проницаемости с ростом температуры. Такой характер температурной зависимости диэлектрической проницаемости в концентрированных бензольных растворах смол и асфальтенов можно объяснить лишь явлениями ассоциации молекул смол и асфальтенов.

В области более высоких температур, где ассоциация молекул затруднена или вообще становится невозможной, исчезает и аномалия в характере температурной зависимости диэлектрической проницаемости. В области высоких температур значения диэлектрической проницаемости бензольных растворов смол и асфальтенов снижаются с повышением температуры, т. е. находятся в полном согласии с характером температурной зависимости ее в полярных неассоциированных растворах.

О наличии явлений ассоциации молекул асфальтенов в бензольных растворах и о характере ее зависимости от температуры и концентрации растворов свидетельствует и то обстоятельство, что при достаточно высокой для бензольных растворов температуре (65° С), затрудняющей явления ассоциации, диэлектрическая проницаемость растворов изменяется линейно с концентрацией. В области более низких температур (40° С и ниже) обнаруживается отклонение от линейного характера этого изменения, причем чем ниже температура, тем при более низкой концентрации асфальтенов в растворе проявляется это отклонение от линейного характера изменения. При температуре 40° С отклонение от линейного характера изменения диэлектрической проницаемости бензольных растворов асфальтенов наблюдается при концентрации их, равной 11—12%, при 20° С — 8—9%, а при 7° С — уже при концентрации асфальтенов в растворе, равной 4%.

Предложены эмпирические формулы, графики и номограммы для вычисления приблизительных значений молекулярных весов высококипящих нефтяных фракций. В основе их лежат экспериментальные данные по таким основным свойствам этих фракций и индивидуальных высокомолекулярных углеводородов, как плотность, вязкость, показатель преломления, анилиновые точки, температура кипения и др. [22—24]. Попытки использования этих

методов применительно к смолисто-асфальтовым веществам не дали положительных результатов.

Была предпринята попытка применить для определения молекулярного веса асфальтенов методику так называемого принципа «равных давлений паров» [25]. Принцип этой изящной методики, предложенной более 70 лет назад [26], был экспериментально разработан К. Растом [27]. Если в замкнутом пространстве поместить два раствора (разной молярной концентрации) нелетучих веществ в одном и том же растворителе, то вследствие более высокого парциального давления паров растворителя над поверхностью менее концентрированного раствора будет происходить изотермическая перегонка растворителя от менее концентрированного раствора к более концентрированному до тех пор, пока молярные концентрации обоих растворов не уравниются и не установится равновесие.

Если подобрать эталонный раствор известного вещества и определенной молярной концентрации так, чтобы растворитель не перегонялся из него в ту часть прибора, в которой помещен раствор с исследуемым веществом, то в этом случае изотермическая перегонка паров растворителя будет идти в обратном направлении, т. е. из раствора исследуемого вещества к эталонному раствору до тех пор, пока не установится равновесие между обоими растворами. Равновесие же наступит тогда, когда будет достигнуто равенство молярных концентраций (долей) компонентов в эталонном и исследуемом растворах. Зная молярную концентрацию вещества в эталонном растворе, определяют и равную ей молярную концентрацию раствора исследуемого вещества, и весовую концентрацию последнего. Исходя из этих данных вычисляют молекулярный вес исследуемого вещества. В качестве растворителя в опытах использовался толуол, а в качестве эталонного вещества — азобензол. Размер капель в приборе измерялся с помощью микроскопа. При обеспечении достаточной прецизионности измерения размеров капель метод этот представляется перспективным.

При выборе растворителя и условий определения молекулярных весов асфальтенов криоскопическим методом необходимо учитывать такие их свойства, как растворимость и сильно выраженную склонность к ассоциации молекул асфальтенов между собой и с растворителями, а также зависимость этих свойств от температуры и природы растворителя.

В зависимости от природы растворителя, температуры и концентрации асфальтенов в растворе можно получить истинные или коллоидные их растворы и соответственно истинные молекулярные веса последних или же массовые числа, характеризующие размеры коллоидных частиц или ассоциатов. Если криоскопическое определение молекулярных весов асфальтенов производить в условиях, обеспечивающих получение истинных, т. е. молеку-

лярных, их растворов, и если растворитель характеризуется достаточно высокой криоскопической константой, то получают вполне стабильные и хорошо воспроизводимые значения молекулярных весов.

Значения криоскопических констант лежат в довольно широких пределах: 3,9 для уксусной кислоты, 5,1 — для бензола, 6,9 — для нафталина и пиробензола, 40,0 — для камфоры. Изучение свойств асфальтенов позволило установить, что они характеризуются тем более высокой растворимостью в органических растворителях, чем полнее они диспергируются в мальтенах (высокомолекулярные углеводороды + смолы) нефти, из которой они были выделены [28, 29]. Была также установлена зависимость растворимости асфальтенов в неполярных или слабополярных органических растворителях от внутреннего давления последних $\gamma V^{-1/3}$, где γ — поверхностное натяжение, а V — молекулярный объем растворителя [30]. Так как значения молекулярного объема для многих органических растворителей довольно близки, то величина поверхностного натяжения дает правильное представление о внутреннем давлении последних. На рис. 10 показана зависимость растворимости асфальта от поверхностного натяжения и внутреннего давления растворителей. Свойства использо-

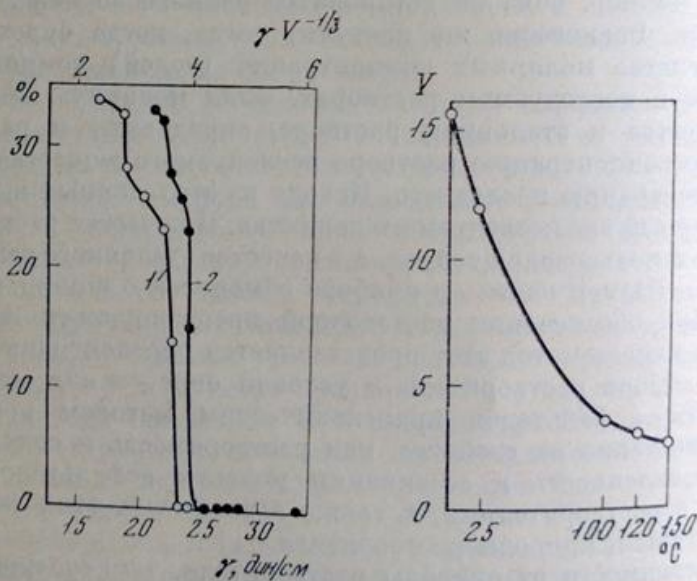


РИС. 10.

Зависимость растворимости асфальта от поверхностного натяжения (1) и внутреннего давления (2)

РИС. 11.

Зависимость волюминозности от температуры

ванных растворителей и полнота растворения в них асфальта показаны в табл. 26. Изучалась растворимость образца мексиканского асфальта, характеризовавшегося пенетрацией при 25° С, равной 40—50. Образец асфальта (2 г) обрабатывали 100 мл раствора, нерастворившийся остаток отфильтровывали в тигле Гуча и промывали 200 мл свежего растворителя. Из приведенных

ТАБЛИЦА 26

Свойства растворителей и их растворяющая способность в отношении асфальтенов

Растворитель	Мол. вес	Т. кип., °С	d_4^{20}	n_D^{20}	v_{20} , дин/см	$\gamma \cdot v^{-1/3}$	Нерастворимый остаток, %
n-Пентан	72	36,2	0,6263	1,3578	15,9	3,27	33,5
Изооктан (2,2,4-триметилпентан)	114	99,3	0,6919	1,3913	18,6	3,29	32,2
Изопентан (2,2,3-триметилбутан)	100	80,8	0,6919	1,3894	18,7	3,56	27,2
n-Гептан	100	98,4	0,6837	1,3916	19,9	3,77	25,7
3-Метилпентан	114	119,1	0,7055	1,3987	21,2	3,89	23,6
n-Нонан	128	149,4—150,8	0,7182	1,4055	22,6	4,01	15,1
Циклогексан	84	81,4	0,7778	1,4257	24,0	5,04	0,0
Метилциклогексан	98	99,4—100,3	0,7691	1,4228	23,2	4,61	0,0
Диметилциклопентан	98	90,5—91,4	0,7487	1,4112	21,3	4,19	0,0
Этилциклогексан	112	131,8—132,1	0,7879	1,4330	25,4	4,86	0,0
Бензол	78	80,1	0,8794	1,5011	28,2	6,32	0,0

в таблице данных видно, что образец асфальта полностью растворялся в тех углеводородах, величина внутреннего давления которых превышала 4,5. В растворителях с более низкими значениями внутреннего давления образец асфальта растворялся не полностью, причем растворяющая способность углеводородов в отношении асфальта была тем ниже, чем ниже были значения их внутреннего давления.

Весьма существенно отметить, что объем, который должны были бы занимать сухие частицы асфальтенов в растворе, или так называемая «волюминозность» асфальтенов (V), сильно зависит от температуры. Как видно из приведенных ниже данных и рис. 11, при повышении температуры от 0 до 150° С значение V снижается почти в 6 раз.

Температура, °С	0	25	100	125	150
Волюминозность	15,9	12,0	3,6	3,2	2,8

Критическое рассмотрение приведенного в этой главе обширного и противоречивого материала позволяет надеяться, что в объективной оценке истинных размеров молекул первичных нефтяных смол и асфальтенов и в выборе надежных экспериментальных методов определения этих величин мы продвигаемся вперед, освобождаясь от напластований, обусловленных субъективностью, несовершенством и недостатками прежних экспериментальных методов определения и сложностью самого объекта исследования. Нельзя, к сожалению, сказать, что все трудности преодолены и все вопросы разрешены. По-прежнему остаются неясными критерии оценки четкой границы между смолами и асфальтенами, отсутствуют также точные количественные характеристики сильноразбавленных растворов асфальтенов, которые помогали бы отличать истинные, молекулярные, их растворы, от коллоидных (на самой начальной стадии ассоциации молекул асфальтенов). Сложная высокомолекулярная смесь компонентов нефти, крайне гетерогенная по своему химическому составу и физической природе, — это поликомпонентная система (углеводороды, смолы, асфальтены), образующая непрерывный ряд взаимно смешивающихся растворов без четких границ раздела.

Исследование состава, свойств и молекулярных весов смол и асфальтенов, выделенных из тяжелых остаточных продуктов высокотемпературной и окислительной переработки нефти (крекинг-остатки, окисленный и остаточный битум, гудрон и др.), показало, что они заметно отличаются от первичных смол и асфальтенов, выделенных из сырых нефтей [31—35]. Смолы, выделенные из отбензиненной и откеросиненной нефти, из 50%-ного мазута, гудрона, крекинг-остатка, окисленного битума, характеризовались более низкими молекулярными весами, чем смола, выделенная из сырой нефти. То же самое относится и к молекулярным весам асфальтенов, выделенных из тяжелых остатков переработки нефти. Причем молекулярные веса смол и асфальтенов, выделенных из тяжелых нефтяных остатков, тем ниже, по сравнению с молекулярными весами первичных смол и асфальтенов, выделенных из сырых нефтей, чем более глубокой химической переработке нефть подвергалась. Несмотря на более низкие значения молекулярных весов вторичных, т. е. претерпевших химические изменения, смол и асфальтенов, по сравнению с первичными, растворимость их в органических растворителях ухудшается. Так, например, первичные асфальтены растворимы в циклогексане, а асфальтены, выделенные из тяжелых остатков высокотемпературной переработки нефти, наоборот, нерастворимы в циклогексане. Это применяется в аналитической практике для разделения первичных и вторичных нефтяных асфальтенов.

Изменения, которые претерпевают смолисто-асфальтеновые вещества нефти под воздействием высоких температур, идут в основ-

ном в следующих направлениях: гексаметиленовые кольца подвергаются дегидрированию, превращаясь в бензольные; изолированные бензольные и гексаметиленовые кольца превращаются в конденсированные, би- и полициклические, преимущественно ароматические, структуры. Алифатические заместители в циклах подвергаются более или менее глубокому крекингу.

Суммарный эффект термического воздействия на молекулы смол и асфальтенов состоит в следующем: в молекуле увеличивается доля ароматических, в том числе конденсированных, атомов углерода и снижается доля алифатических атомов углерода, идет обогащение молекул углеродом и снижается их молекулярный вес. Приблизительно в том же направлении идут процессы изменения смол и асфальтенов и при воздействии на них кислорода или других окисляющих агентов. Различие состоит лишь в том, что в первом случае реакции крекинга, дегидрирования и дегидроконденсации осуществляются под воздействием высоких температур, т. е. пиролизически, а во втором случае — термоокислительным путем: окислительный крекинг, окислительное дегидрирование, окислительная дегидроконденсация. Несколько напоминает по механизму и конечным продуктам процессы, протекающие при окислении кислородом тяжелых нефтяных остатков, окисление последних двуокисью серы [35]. Здесь также основным направлением реакции является дегидрирование с увеличением в продуктах реакции доли ароматических структур вообще и конденсированных полициклоароматических систем — в особенности.

В окисленном асфальте сильно повышается величина отношения асфальтены/смолы, что результируется в некотором увеличении его молекулярного веса, повышении твердости и хрупкости, снижении эластичности: температура размягчения повышается, пенетрация снижается. В элементном составе наблюдается изменение: идет заметное обогащение серой и углеродом и обеднение водородом (отношение C/H повышается). Почти весь кислород, содержащийся в SO_2 , выделяется в виде реакционной воды. Это обстоятельство, а также накопление серы в окисленном битуме, несомненно, указывают на то, что основным агентом дегидрирования при воздействии на нефтяные остатки двуокиси серы является содержащийся в ней кислород; сера же, если и участвует в процессе дегидрирования, то лишь в незначительной степени. Основное направление ее действия состоит в «сшивании» углеродных скелетов с образованием трехмерных структур. Процесс этот напоминает вулканизацию каучука при нагревании с элементарной серой. Вновь образовавшиеся молекулы асфальтенов в результате конденсации двух и более молекул ароматизированных в результате дегидрирования углеводородов и смол способствуют накоплению в битуме более жестких с меньшим молекулярным весом асфальтенов, чем первичные асфальтены. Эти новые полициклоароматические кон-

денсированные структуры изменяют первоначальную коллоидную структуру битума. При повышении величины отношения асфальтены/смолы асфальтены коагулируют и битум переходит из золь-коллоида в гель-коллоид. Асфальтены в окисленном диоксидом серы, так же как и в окисленном кислородом, битуме характеризуются

ТАБЛИЦА 27

Молекулярные веса асфальтенов, определенные криоскопическим методом

Растворитель	Концентрация *	Мол. вес	Криоскопическая константа К
Нитробензол	9,51	885	6,28±0,08 (по катехину)
	16,58	1135	
	20,50	1270	
	9,51	945	6,77±0,01 (по 2-метилнафталину)
	16,58	1215	
	20,50	1360	
Бензол	73,45	8120	5,22±0,01 (по 2-метилнафталину)
	96,53	10040	
	124,96	10910	
2-Метилнафталин	22,34	2460	9,35±0,27 (по индану)
	29,22	2600	
	36,94	3455	
	22,34	2085	7,90±0,30 (по нитробензолу)
	29,22	2205	
	36,94	2930	
	22,34	1780	6,75±0,15 (по 2-этилнафталину)
	29,22	1880	
	36,94	2500	

* Концентрация выражена в граммах асфальтенов на 1 кг растворителя.

более низким молекулярным весом по сравнению с асфальтенами, выделенными из тяжелых нефтяных остатков до окисления.

Чтобы получить надежные, сравнимые и воспроизводимые данные о содержании асфальтенов в сырых нефтях, асфальтах и остаточных нефтепродуктах, необходимо проводить осаждение их индивидуальными парафиновыми углеводородами в строго стандартизованном режиме. Из освобожденной от механических примесей и высушенной сырой нефти отгоняют фракции, выкипающие до 300° С, при нагревании нефти в колбе на масляной бане: легкая часть отгоняется при атмосферном давлении, а остаточная — в вакууме. Температура нефти в колбе не должна превышать 200° С, продолжительность нагревания — не более 7 час., содержание смолисто-асфальтеновых веществ в остатке (после отгонки фракции

до 300° С) не должно превышать 25—30%. Асфальтены из откросиненного остатка нефти осаждаются при 20° С в 0,5-литровой колбе свежеперегнанным *n*-пентаном, выкипающим в пределах 1° (25 объемов). После 24-часового отстаивания в темном месте осадок переносят на фильтр № 3, промывают 25 мл *n*-пентана, растворяют в бензоле и пересаждают свежеперегнанным *n*-пентаном (25 объемов). После 24-часового отстаивания в темном месте осадок отфильтровывают, переносят в патрон экстракционного аппарата и в течение 10 час. экстрагируют 100 мл *n*-пентана, сушат в вакуумном сушильном шкафу в токе азота при 60° С в течение 5 час. и подвергают анализу. Осаждение асфальтенов *n*-пентаном обязательно дублируется.

По такой же методике из откросиненного образца сырой нефти осаждают асфальтены эталонным свежеперегнанным *n*-гептаном и изооктаном. Если асфальтены выделяются из твердых или полутвердых образцов природных или промышленных образцов битума, то берется определенная навеска образца битума (2—5 г), растворяется в минимальном количестве свежеперегнанного бензола, отфильтровывается от механических примесей и при 20° С осаждается свежеперегнанным *n*-пентаном (соответственно *n*-гептаном, изооктаном) (25 объемов). Далее вся процедура проводится, как описано выше. Молекулярные веса приготовленных образцов асфальтенов определяются криоскопическим методом в нафталине. Необходимо каждый раз брать нафталин, возогнанный перед определением, и проверять его криоскопическую константу. Концентрацию асфальтенов в растворе необходимо брать в пределах 5—10%. Асфальтены, выделяемые из тяжелых нефтяных остатков переработки нефти, следует проверять на растворимость в свежеперегнанном циклогексане.

В табл. 27 приведены значения молекулярных весов, полученные криоскопическим методом при различных концентрациях асфальтенов в растворителях, различающихся по химической природе и полярности [36]. Эти данные хорошо согласуются с нашими результатами, приведенными на рис. 12. Авторы работы [36] справедливо отмечают, что молекулярные веса асфальтенов зависят от температуры, полярности растворителя и концентрации асфальтенов. Истинные и хорошо воспроизводимые значения мо-

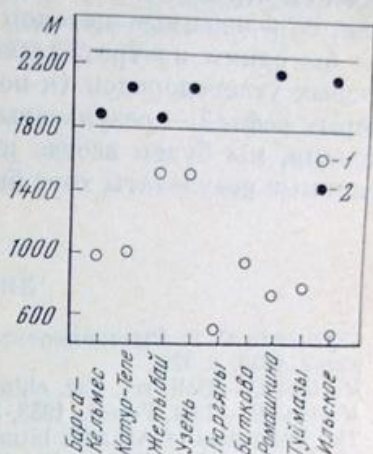


РИС. 12.

Молекулярные веса нефтяных смол (1) и асфальтенов (2)

лекулярных весов асфальтенов получаются только в тех условиях, которые исключают ассоциацию их молекул.

Необходимо вести дальнейшие систематические исследования по накоплению данных о молекулярных весах смол и асфальтенов, как первичных, так и выделенных из остаточных продуктов переработки нефти, с использованием нескольких из названных выше индивидуальных углеводородов в качестве осадителей. Зная данные по содержанию асфальтенов в сырых нефтях основных месторождений страны, а также в тяжелых остатках продуктов переработки, определенные методом осаждения в стандартных условиях хотя бы одним из трех названных выше индивидуальных парафиновых углеводородов (*n*-пентан, *n*-гептан, изооктан), а для некоторых нефтей — результаты осаждения асфальтенов всеми тремя методами, мы будем всегда иметь возможность получить вполне сравнимые результаты хотя бы по одному показателю.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сергиенко С. Р. Высокомолекулярные соединения нефти. М.: Гостоптехиздат, 1959, с. 373.
2. Mariani E.— Boll. sci. Fac. chim. ind. Bologna, 1942, N 3, p. 174 (XX).
3. Mariani E.— Inst. Petrol., 1953, 39, N 352, с. 240.
4. The Properties of Ashaltic bitumen. Ed. by J. Ph. Pfeiffer, New York; Amsterdam; London, 1950, p. 38—48.
5. Eckert G. W., Weetman B.— Ind. Eng. Chem., 1947, 39, p. 1512.
6. Mack C. J.— J. Phys. Chem., 1932, 36, p. 1901.
7. Hillman E. S., Barnett B.— Proc. Amer. Soc. Test. Mat., 1937, 37, p. 558.
8. Katz M.— Canad. J. Res., 1934, 10, p. 435.
9. Саханов А. Н., Васильев Н. А.— Нефть хоз., 1928, № 5, с. 643.
10. Preijfer J. Ph., Saal R. N.— J. Phys. Chem., 1940, 44, p. 139.
11. Katz D. L., Ben K. E.— Ind. Eng. Chem., 1945, 37, p. 195.
12. Preckshot G. W., Dezisle N. G., Cottrell C. E., Katz D. L.— Petrol. Technol., 1942, 5, 5; Technol. Publ., 1942, 1541.
13. Neumann H. J., Bellstedt F.— Erdöl und Kohle-Erdgas-Petrochemie, 1966, 19, S. 729—732.
14. Witherspoon P. A. Die kolloide Natur des Erdöls. Wissenschaftliche Tagung für Erdölbergbau. Budapest, 1962, 2, p. 439—473.
15. Neumann H. J.— Brenst.-Chem., 1965, 46, S. 275.
16. Neumann H. J., Rahimian J., Taghizadeh D.— Brenst.-Chem., 1967, 48, S. 66—69.
17. Neumann H. J.— Erdöl und Kohle-Erdgas-Petrochemie, 1965, 18, S. 865—870.
18. Fischer K. A., Schram A.— Erdöl und Kohle, 1959, 12, S. 386.
19. Sill G. A., Yen T. F.— Fuel, 1969, 48, p. 61—74.
20. Winiford R. S.— J. Inst. Petrol., 1963, 49, p. 215—221.
21. Давыдов Б. Э., Сергиенко С. Р., Литманович А. Д., Шахрай В. А.— Труды Ин-та нефти, 1958, 12, с. 76.
22. Рожков П. В., Калашников Л. Г., Корнилова Е. П., Шейнина Ф. А.— Нефть хоз., 1950, № 9, с. 38.
23. Cornelissen J., Waterman H.— J. Analyt. Chem., 1956, 15, p. 401.
24. Робинзон Е. А., Печеева М. А.— Химия и технология топлив и масел, 1956, № 7, с. 50.

25. *Kibry W.*— *J. Soc. Chem. Ind.*, 1943, 62, p. 58.
26. *Barger G.*— *J. Chem. Soc.*, 1904, 85, p. 286.
27. *Rast K.*— *Ber.*, 1921, 54, p. 1979.
28. *Nellenstein F. J.*— *J. Alexander's Colloid. Chem.*, 1931, 3, p. 535.
29. *Nellenstein F. J.*— *Science of Petrol.*, 1938, 4, p. 2760.
30. *Eilers H.*— *J. Phys. Coll. Chem.*, 1949, 53, p. 1195.
31. *Сергиенко С. Р., Красавченко М. И., Пустильникова С. Д.*— *Труды Ин-та нефти*, 1957, 10, с. 188.
32. *Сергиенко С. Р., Красавченко М. И.*— Там же, с. 211.
33. *Сергиенко С. Р., Корчагина В. И., Галич П. Н.* и др.— *Труды Ин-та нефти*, 1958, 12, с. 175.
34. *Сергиенко С. Р., Корчагина В. И., Галич П. Н.* и др.— Там же, с. 187.
35. *Vocca P. L., Petrossi U.*— *Rev. Combust.*, 1976, 30, p. 103.
36. *Speight J. G., Moschopedis S. E.*— *Fuel*, 1977, 56, p. 344.

ХИМИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ
СМОЛ И АСФАЛЬТЕНОВ

Изучение структурно-молекулярного строения смолисто-асфальтеновых веществ приобрело в наше время не только большой теоретический научный интерес, но и технико-экономическую актуальность, для разработки научных основ технологии комплексной безостаточной переработки тяжелых высокосмолистых нефтей и нефтяных остатков. Аналогия структур молекул нефтяных асфальтенов и асфальтенов сланцевых и бурогольных придает этой проблеме еще большую практическую актуальность. В недалекой перспективе заметно повысится удельный вес сланцев и бурых углей не только в топливно-энергетическом балансе, но и в ресурсах химического сырья для производства продуктов органического синтеза.

Успешное решение структурно-молекулярных вопросов во многом зависело от разработки эффективных методов разделения смол и асфальтенов — этих сложных гетерогенных смесей, на более простые группы близких по составу и строению веществ. Еще Д. И. Менделеев настойчиво пропагандировал и сам применял в своих опытах физические методы разделения и исследования нефтей. В статье «По нефтяным делам», опубликованной в 1885 г., он писал, что «...химический состав нефти не может быть иначе определяем, как при помощи первоначального физического разделения составных начал нефти на основании их летучести и различия в температуре кипения, растворимости и тому подобных свойств» [1, с. 426], и далее: «...я убедился, что важнейший и новый материал лабораторные точные исследования нефти могут дать именно со стороны физического анализа нефти» [1, с. 428].

Для практического использования твердых природных битумов в качестве дорожных покрытий, склеивающего и гидроизоляционного материала в строительстве достаточно было знать такие их свойства, как склонность к размягчению при сравнительно низких температурах и к переходу из твердого состояния в состояние вязкой жидкости, а также способность их смешиваться с растительными маслами и растворяться в жидких нефтепродуктах с образованием гомогенной пластической или густой жидкой массы.

Однако до конца XIX в. нефтеперерабатывающая промышленность еще не в состоянии была удовлетворить практические запросы (покрытие площадей и тротуаров в городах). Поэтому применялся только природный асфальт. Лишь широкое производство из нефти осветительного керосина, а затем и автомобильного бензина позволило организовать производство нефтяных битумов из тяжелых остатков, с богатым содержанием смол и асфальтенов. Широкое использование асфальта для дорожных покрытий, для производства кровельных, гидро- и электроизоляционных материалов тесно связано с развитием нефтеперерабатывающей промышленности. Основной ассортимент технических нефтяных битумов, составляющий около 3% от суммарного потребления нефти и нефтепродуктов, получают как при непосредственном использовании нефтяных гудронов, так и окислением тяжелых нефтяных остатков при 250—300° С. Масштабы и технология современной битумной промышленности, а также области применения, ассортимент и качественные показатели технических изделий из нефтяных битумов определяются потребностями и требованиями техники. Решению практических задач, связанных с производством и потреблением нефтяных битумов, подчинены научные исследования в этой области. Так как содержание смолисто-асфальтеновых веществ в нефти и получаемых из нее нефтепродуктов существенно сказывается на их технических свойствах и на глубине и направлении термических превращений, возникла практическая потребность в разработке методов количественного определения содержания смол и асфальтенов в нефтепродуктах. Поэтому первым и самым ранним этапом в развитии исследований смолисто-асфальтеновых веществ нефти в XX в. была разработка аналитических методик количественного их определения, основанных на различной растворимости и адсорбируемости. Затем наступил длительный период усовершенствования и стандартизации этих методик, что позволило осуществить удовлетворительное разделение смолисто-асфальтеновых веществ на основные их компоненты — смолы и асфальтены и в известных пределах фракционировать их, главным образом по размерам молекул.

Сложная многокомпонентная смесь углеводородных компонентов нефти была разделена на несколько фракций более или менее однородных по составу и свойствам веществ. Это несколько упрощало изучение их строения. К середине нашего столетия были разработаны и испытаны новые физические методы, позволяющие решать ряд структурно-молекулярных вопросов, касающихся сложных органических веществ. Удачно подобранный комплекс таких методов позволил приступить непосредственно к изучению строения молекул нефтяных асфальтенов. Корреляция полученных данных с прямыми химическими исследованиями делает особенно достоверными сведения о химическом строении молекул нефтяных

смола и асфальтенов. Удачное сочетание эффективных методов выделения и разделения смол и асфальтенов с комплексом прямых и косвенных физических и химических методов позволило приступить к изучению тонкой внутренней молекулярной структуры этих сложных компонентов нефти. Именно этим объясняется тот факт, что за последние 15—20 лет в исследовании нефтяных смол и асфальтенов произошел резкий качественный скачок в накоплении новых достоверных экспериментальных данных, прямых и косвенных, позволяющих судить как о структурных элементах в молекулах смол и асфальтенов, так и, с известной степенью достоверности, об общих принципах построения их молекул в целом.

К сожалению, в литературе все чаще встречаются далеко идущие выводы о строении молекул смол и асфальтенов, основанные на довольно ограниченном экспериментальном материале, полученном с использованием одного-двух методов и то не всегда надежных. Такой подход к решению структурно-молекулярных вопросов не правомерен. Очень важно также данные о строении молекул первичных, т. е. химически неизменных, смол и асфальтенов, выделенных из сырых нефтей, не распространять на вторичные асфальтены, выделенные из продуктов глубокой переработки нефти и, следовательно, претерпевшие существенные термохимические превращения.

Наши экспериментальные исследования показали [2], что при длительном нагревании уже при 300—350° С глубокие химические изменения претерпевают не только смолы и асфальтены, но и высокомолекулярные углеводороды, особенно в случае сернистых и высокосернистых нефтей. Смолы и асфальтены, первичные и вторичные, заметно различаются по элементному составу, строению и свойствам. В этом смысле совершенно справедливо утверждение американских исследователей [3] о том, что, хотя содержание асфальтенов часто включается в спецификации на асфальт, все же сомнительным является заключение, что можно строго выдержать зависимость между эксплуатационными свойствами асфальтов и содержанием в них асфальтенов.

В настоящее время еще не получены достаточно надежные результаты, позволяющие судить о структурно-молекулярной близости или о степени различия смол и асфальтенов, выделенных из нефтей различной химической природы, а между тем такие данные имеют очень важное значение как для решения химико-технологических задач, так и для понимания проблем геохимической истории и генезиса нефтей.

Имеющиеся в настоящее время достоверные данные, теоретические и экспериментальные, об элементном составе, физических свойствах и структурных звеньях, входящих в состав молекул высокомолекулярных соединений нефти вообще и неуглеводородных ее компонентов (смола и асфальтенов) — в частности, позво-

ляют достаточно обоснованно сформулировать ряд принципиальных научных положений, лежащих в основе структурно-молекулярной их архитектуры, и попытаться, опираясь на эти положения, дать схемы моделей структур молекул, прежде всего модели углеродного каркаса всех высокомолекулярных соединений нефти, как углеводов, так и неуглеводородных компонентов. Все полученные экспериментальные данные говорят о том, что в структуре углеродного скелета всех высокомолекулярных составляющих нефти — углеводов, смол и асфальтенов — имеется большое сходство. Он построен по гибриднему, т. е. смешанному, типу. Центральное ядро молекулы составляет полициклическая система, в состав которой входят шестичленные карбоциклические, преимущественно бензольные и отчасти циклопентановые и гетероциклические, кольца. Большая часть колец образует конденсированную полициклическую систему, преимущественно ароматическую. В периферийной части конденсированной полициклической системы (а иногда и в изолированных кольцах) часть водорода замещена на метильные группы и относительно короткие (C_2-C_4) алифатические цепочки, как неразветвленные, так и разветвленные, а также, возможно, и полиметиленовые кольца. В генетическом ряду высокомолекулярных углеводов — смолы — асфальтены наблюдаются следующие закономерные изменения в структуре углеродного скелета молекул: повышается общая степень цикличности, ароматичности и конденсированности; в конденсированном полициклическом ядре возрастает доля ароматических молекул и соответственно снижается доля насыщенных колец молекулы, снижаются доля алифатических С-атомов и содержание водорода. Повышаются компактность и молекулярный вес, и двухмерные «пластинчатые молекулы углеводов и смол переходят в трехмерные молекулы асфальтенов, состоящие из структурных блоков, аналогичные молекулам смол, структура которых напоминает грозди винограда [4, 5, 27].

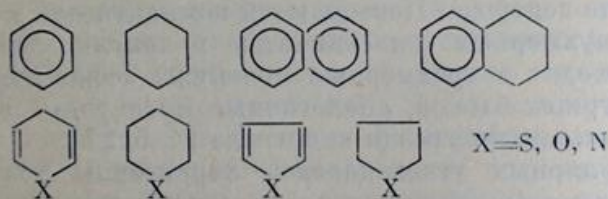
Для высокомолекулярных углеводов характерны только углерод-углеродные связи (алифатические, ароматические, нафтеновые или смешанные), смолы и асфальтены включают, в большей или меньшей степени, также и гетероатомные связи: $-C-O-$, $-C-S-$, $-C-N=$ и др.

Общие элементы в строении углеродного скелета всех высокомолекулярных соединений нефти, а также близость элементного состава смол и асфальтенов, несомненно, говорят о наличии генетической связи в ряду углеводов — смолы — асфальтены. Это подтверждено экспериментально: при мягком каталитическом гидрировании асфальтенов и смол получены углеводороды и смолы по своему составу, строению и молекулярным весам близкие к соединениям, выделенным из тех же сырых нефтей [6, 7].

Эти общие принципиальные положения, а также некоторые физические и структурные параметры молекул смол и асфальтенов,

полученные с помощью современных физических методов, позволили в последние годы значительно сблизить точки зрения различных исследователей о молекулярном строении нефтяных смол и асфальтенов. Практически стало общим представлением, утверждающее, что основными структурными блоками молекул смол и асфальтенов являются полициклические конденсированные системы, преимущественно ароматические, иногда перемежающиеся с гетероциклическими и насыщенными карбоциклическими (нафтеновыми) звеньями. Тот факт, что в молекулах высокомолекулярных углеводородов, смол и отчасти асфальтенов присутствует до 35—40% алифатических атомов углерода, свидетельствует о том, что внутри конденсированных полициклических структур имеются нафтеновые кольца, а периферия этих систем включает значительное количество алифатических заместителей. Вопрос о числе бензольных колец в полициклических конденсированных системах молекул смол и асфальтенов и соотношении их с нафтеновыми и гетероциклическими структурами еще ждет своего решения, и в этом отношении есть еще много противоречий. Несомненно, что различие в химической природе сырых нефтей должно существенно сказываться на этом структурно-молекулярном показателе.

По представлению некоторых исследователей, молекулы асфальтенов включают несколько компланарно расположенных конденсированных полициклических блоков (пластин), в состав каждого из которых входит от 8 до 30 пяти- и шестичленных колец. Ниже приведены основные структурные элементы, из которых строятся и структурные блоки молекул, и вся молекула в целом:



В конденсированной ароматической части структурных блоков основными строительными звеньями служат бензольные ядра, а дополнительные — пяти- и шестичленные гетероциклы, содержащие один гетероатом (O, S или N). Относительно положения и числа этих последних в структурных блоках достаточной ясности пока нет. Несомненно, однако, что этот фактор, так же как и природа гетероатома в кольце, в сильной степени зависит от химической природы нефти, из которой выделены исследуемые смолы и асфальтены.

Г. Силл и Т. Иен [8, 9], основываясь на своих экспериментальных исследованиях асфальтенов с использованием таких физических методов, как рентгенодифракционный, ЭПР, молекулярная

спектроскопия и некоторые другие, пришли к заключению, что асфальтены следует рассматривать как сложные системы, включающие двухмерные системы конденсированных ароматических колец, попеременно с короткими алифатическими цепями, и системы, включающие конденсированные нафтеневые кольца. Эти ароматические системы имеют тенденцию образовывать пачки графитоподобных слоев, окруженных неупорядоченными зигзагообразными цепями насыщенных углеводородов [8, 9]. Структура блоков отдельно с конденсированными ароматическими и нафтеневыми системами представляется маловероятной.

Согласно Силлу и Иену, конденсированные ароматические пластины (блоки) имеют тенденцию образовывать слоисто-столбчатую графитоподобную структуру, окруженную беспорядочно расположенными зигзагообразными цепями насыщенных углеводородов. С морфологической точки зрения эти структуры рассматриваются как сильноассоциированный мультиполимер, молекулярный вес которого лежит в широких пределах — от нескольких тысяч до нескольких миллионов. Ароматические центры диаметром 15 Å следует рассматривать как конденсированные. Было высказано предположение, что за счет таких конденсированных ароматических систем асфальтены могут образовывать комплексы, способные передавать заряд. Следует отметить, что приведенные выше представления Силла и Иена о строении структурных блоков асфальтенов и образующихся из них путем соединения различного числа таких блоков частиц асфальтенов весьма точно воспроизводят картину строения витрена. Строение витрена было предложено в начале 50-х годов В. И. Касаточкиным [10] на основании полученных им с сотрудниками данных при изучении методами рентгенографии и электронной микроскопии характера изменения тонкой структуры ископаемых углей на разных стадиях их химических превращений. Эти исследования показали, что в процессе химического метаморфизма углей, идущего с повышением содержания углерода и снижением содержания водорода и кислорода, наблюдаются глубокие структурно-молекулярные изменения, которые удается обнаружить методами рентгеноструктурного анализа.

По мнению В. И. Касаточкина, процесс метаморфизма угля сопровождается упорядочиванием углеродистого вещества, т. е. структуры углеродного скелета под воздействием двух процессов: чисто химического процесса конденсации углерода в форме гексагональных плоских атомных сеток типа графитных базисных углеродных атомных сеток и ориентации этих параллельно расположенных сеток в пакеты с образованием мезоморфных областей упорядоченности углерода. На рис. 13 представлено строение витрена по В. И. Касаточкину. Плоские сетки, состоящие из гексагональных карбоциклов (конденсированные структуры из бензольных колец), валентно связаны между собой периферийными молекулярными

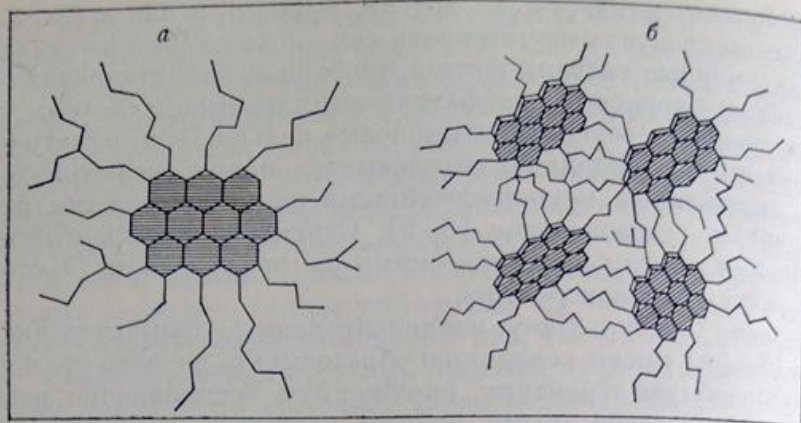


РИС. 13.

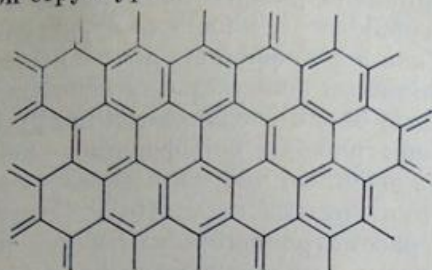
Строение витрена

а — структурный блок молекулы; б — молекула

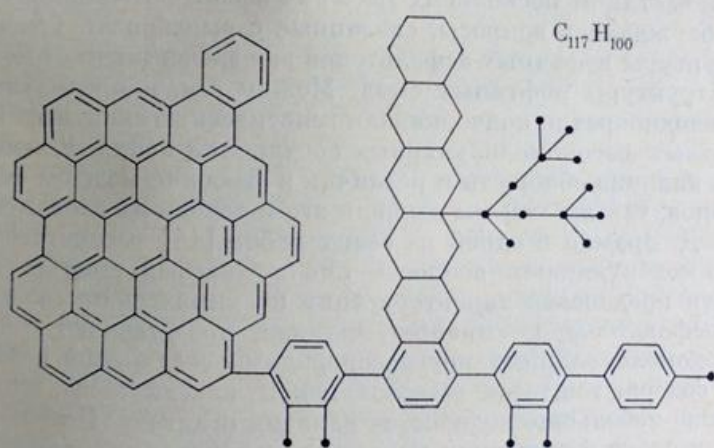
цепями, несущими разнообразные функциональные группы. Таким образом, В. И. Касаточкин рассматривает частицы витрена как пространственный полимер нерегулярного строения, состоящий из плоских гексагональноатомных (углеродных) сеток, или, что то же самое, копланарных конденсированных ароматических структур с алифатическими углеродными цепями на периферии [11]. Функциональные группы, содержащие гетероатомы, расположены преимущественно в боковых цепях. Приведенные основные положения о молекулярной структуре витрена вполне согласуются с многочисленными экспериментальными данными, полученными разными исследователями при изучении структуры нефтяных асфальтенов.

Многие положения концепции В. И. Касаточкина вполне приложимы и к объяснению молекулярной структуры нефтяных асфальтенов. Мы имеем в виду прежде всего такие фундаментальные положения этой точки зрения, как зависимость физических свойств от элементного состава этих соединений, утверждение, что основной структурной единицей (блоком) молекулярного строения является плоская гексагональная атомная сетка или копланарно конденсированные бензольные кольца с алифатическими короткими цепями на периферии этих плоских структурных блоков. Размеры и структура этих плоских структурных блоков могут сильно различаться, так же как могут различаться алифатические цепи по числу С-атомов, по степени разветвленности и по количеству и характеру функциональных групп в них. Эти структурные блоки образуют трехмерные молекулы за счет валентных связей посредством боковых цепей. Распределение сопряженных кратных связей в основной структурной углеродоатомной сетке, подобной

базисному монослою кристаллической решетки графита, которую в свое время предложил О. Аскан [12], вполне объясняет хорошую электропроводность таких углеродистых аморфных веществ и совсем не обязательно объяснять это свойство наличием кристаллической структуры.



Предложенная А. М. Бестужевым [13] гипотетическая структурная модель асфальтенов напоминает по основным показателям и принципу построения пластинчатый блок асфальтенов, который



положен в основу структурно-молекулярных представлений об асфальтенах Г. Силла и Т. Иена. Модель эта характеризуется такими показателями: общее число атомов С 116—117, Н 100—102; отношение Н/С 0,85; мол. вес 1495. Она состоит из четырех частей: конденсированное ароматическое ядро, содержащее 18 бензольных колец, линейная конденсированная нафтеновая структура, содержащая в своем составе пять циклогексановых колец, тетрафенильная цепочка, служащая соединительным мостом между ароматической и нафтеновой конденсированными структурами, и, наконец, алифатические заместители в нафтеновой и тетрафенильной частях. Маловероятной представляется структура молекул асфальтенов, в

которой полициклические конденсированные структуры ароматической и нафтеновой природы находятся в виде автономных звеньев, а алифатические заместители в периферийных бензольных кольцах поликонденсированных ароматических систем совсем отсутствуют.

Итак, мы имеем две принципиально различные точки зрения о характере «компановки», или «упаковки», плоских структурных блоков, в основе которых лежат конденсированные ароматические системы с алифатическими углеродными цепочками на периферии. По В. И. Касаточкину, структурные блоки соединяются между собой за счет валентных связей алифатических периферийных цепочек, образуя трехмерные неупорядоченные частички в результате соединения двух-трех и более структурных блоков. По Г. Силлу и Т. Иену, частички асфальтенов рассматриваются как пачки или столбцы графитоподобно упакованных структурных пластин (конденсированных ароматических) диаметром 15 Å каждая, причем здесь не указывается характер связей между пластинами и не проводится граница между «упаковками», соответствующими размерам истинных молекул асфальтенов, и ассоциатами коллоидных размеров с массой частиц от нескольких тысяч до нескольких миллионов.

Выше обсуждались вопросы, связанные с выяснением молекулярной структуры нефтяных асфальтенов вне зависимости от молекулярной структуры нефтяных смол. Между тем, в предыдущих главах мы неоднократно подчеркивали генетическую связь этих углеводородных высокомолекулярных соединений нефти. Рассмотрим теперь наличие общности и различия в строении молекул смол и асфальтенов, так же как мы сделали это в случае их элементного состава. Д. Эрдман в одной из своих работ [14] рассмотрению структурно-молекулярных вопросов смолисто-асфальтеновых веществ нефти предпослал характеристику их химического состава. Смолы и асфальтены, по мнению Эрדмана, представляют собою смеси высокомолекулярных углеводородных соединений нефти, в которых содержатся такие гетероэлементы, как кислород, азот и сера, а также небольшие количества ванадия и никеля. Используя большой комплекс физических методов для изучения углеродного скелета и соотношения в нем атомов углерода различной природы (ароматический, нафтеновый, парафиновый) в молекулах смол и асфальтенов, выделенных из сырых нефтей, природных асфальтенов и продуктов высокотемпературной переработки нефти, многие исследователи при решении принципиальных вопросов пришли к аналогичным выводам. В работах Эрдмана сделаны некоторые обобщения этих экспериментальных результатов. Важное научное значение имеет положение о том, что молекулы смол и асфальтенов состоят из нескольких плоских двухмерных пластин конденсированных ароматических и сферических нафтеновых структур, близких по своему строению. Принципиальное различие между смолами и асфальтенами, проявляющееся в различной их растворимости

в органических растворителях, обусловлено размерами их молекул (молекулярным весом) или степенью метаморфизма органического вещества в природных битумах.

То обстоятельство, что первичные смолы нефтей отвечают мол. весам 1200—1500, служит доказательством того, что молекулы смол являются составляющими звеньями молекул асфальтенов. Многие исследователи считают, что именно эту величину (1200—1500) и следует принимать за нижнюю границу молекулярного веса первичных асфальтенов и верхнюю границу молекулярного веса смол.

Полученные нами результаты для асфальтенов, выделенных из большого числа сырых нефтей, хорошо согласуются с этим показателем. При мягком каталитическом гидрировании первичных асфальтенов, выделенных из ромашкинской нефти [15], были получены смолы, по своим свойствам и составу близкие к первичным смолам, выделенным из той же ромашкинской нефти. Молекулярные веса смол, выделенных из продуктов гидрирования асфальтенов, т. е. образовавшихся в результате гидрогенолиза асфальтенов, были в 2—3 раза ниже, чем молекулярные веса исходных асфальтенов (1700 и 963, 1990 и 1005, 2415 и 1115, 2775 и 1125, 3250 и 1070 соответственно). Это является прямым экспериментальным подтверждением, что в нашем случае молекула асфальтенов распалась при гидрогенолизе на 2—3 монолитных структурных блока, ее составляющих, и что эти блоки по своему элементному составу и структуре близки к молекулам первичных смол, что свидетельствует о прямом генетическом единстве первичных смол и асфальтенов. Как и многие другие исследователи, Эрдман считает, что плоские полициклоконденсированные, преимущественно ароматические, блоки, соединяясь между собой за счет коротких парафиновых цепочек, расположенных на периферии конденсированных систем, образуют молекулы асфальтенов. Трудно согласиться с Эрдманом, что нафтеновая часть существует самостоятельно, независимо от конденсированных ароматических пластин, в виде сферических полициклических агрегатов.

На основании имеющихся в настоящее время экспериментальных данных по составу, свойствам и строению первичных нефтяных смол и асфальтенов можно, как нам представляется, с достаточной степенью достоверности сформулировать следующие положения об их химической природе и строении:

1. Смолы и асфальтены являются наиболее высокомолекулярными по своему составу гетероатомными соединениями нефти, образующими вместе с высокомолекулярными полициклоконденсированными углеводородами нефти общий генетический ряд.
2. Каркас структуры молекул смол и асфальтенов образует углеродный скелет, составляющий 80—90% от общего веса молекул.

3. Наряду с углеродом и водородом, в состав смол и асфальтенов входят также кислород, азот, сера и небольшие количества металлов (V, Ni, Co, Mn, Mo, Fe, Al и др.), содержание которых в сильной степени зависит от химической природы исходной нефти.

4. Основой структуры молекул смол является плоская конденсированная поликарбоциклическая сетка, состоящая преимущественно из бензольных колец. В этой структурной сетке могут содержаться нафталиновые и гетероциклические кольца (пяти- и шестичленные), количество и положение которых в конденсированной системе зависит от химической природы исходной нефти.

5. В периферийной части конденсированной системы, а возможно и внутри нее (в насыщенных кольцах) часть водорода замещена на углеводородные радикалы (алифатические, циклические или смешанные). Природа и количество этих заместителей сильно сказываются на соотношении в молекуле атомов углерода разного характера (ароматического, нафтенного, парафинового), а также и на свойствах смол. Заместители могут включать и функциональные группы ($-\text{OH}$, $-\text{SH}$, $-\text{NH}_2$, $>\text{CO}$ и др.).

6. Значения массы молекул смол лежат в пределах 500—1200, редко 1500. Смолы хорошо растворимы во всех органических растворителях. По сравнению с асфальтенами для смол характерно более высокое содержание водорода, более низкое содержание углерода; содержание гетероэлементов почти равно.

7. Молекулы смол являются структурными блоками, из которых в результате реакций дегидрогенизации и конденсации, с отщеплением H_2 , H_2O , H_2S , NH_3 , строятся молекулы асфальтенов. Следовательно, смолы и асфальтены нельзя рассматривать как полимергомологический ряд, образующийся в результате полимеризации моно-, ди-, тримеров в более высокополимерные продукты.

8. Молекулы асфальтенов, несомненно, являются продуктами конденсации двух-трех и более молекул смол. В результате установления новой валентной связи, преимущественно $-\text{C}-\text{C}-$, хотя не исключено установление связей $-\text{C}-\text{S}-\text{C}$ и аналогичной этой последней углеродной связи с другими атомами, образуются трехмерные молекулы асфальтенов неупорядоченной структуры.

9. Молекулы асфальтенов отличаются от молекул смол более высокими (в 2—5 раз) массами, более низким содержанием водорода и более высоким содержанием углерода, а в структурном отношении — более высоким содержанием конденсированных ароматических структур. Молекулярный вес асфальтенов лежит в пределах 1200—3000, а иногда и несколько выше.

10. Вопрос о положении гетероатомов в структуре молекул смол и асфальтенов пока нельзя считать решенным, так как на основании экспериментальных данных, полученных различными методами, делаются противоречивые выводы.

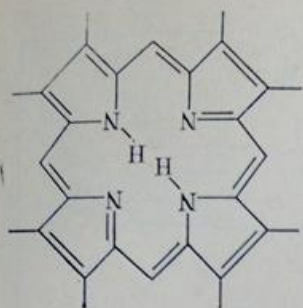
Предпринимались многочисленные попытки фракционирования

асфальтенов по молекулярным весам и по степени полярности с помощью ряда растворителей различной полярности и низших парафинов различного молекулярного веса (C_5-C_9). Для фракционирования асфальтенов был применен и метод гель-проникающей хроматографии [16]. Исследование методом ИК-спектроскопии характера зависимости химического строения и свойств асфальтенов от молекулярного веса показало ряд постоянных закономерностей. Выше уже отмечалось, что асфальтены характеризуются более высокой ароматичностью и конденсированностью полициклических структур, чем смолы. Эта тенденция наблюдается и при переходе от более низкомолекулярных фракций асфальтенов к более высокомолекулярным, хотя в данном случае зависимость, в количественном отношении, менее резкая. С повышением молекулярного веса асфальтенов число алифатических цепочек в молекуле, содержащих более трех атомов углерода, почти не меняется. Содержание полярных кислородных групп (гидроксильной и карбонильной) в асфальтенах снижается с повышением их молекулярного веса. Наиболее заметно рассмотренные выше закономерности в изменении химического состава и строения асфальтенов проявляются при высокотемпературной обработке как первичных асфальтенов, так и вторичных асфальтенов, содержащихся в продуктах переработки нефти. В ряду первичные асфальтены \rightarrow вторичные асфальтены \rightarrow карбены \rightarrow карбоиды \rightarrow кокс идет четко выраженный процесс карбонизации: повышается содержание углерода, а содержание водорода, серы, кислорода и азота снижается. Процесс этот сопровождается уменьшением массы и объема молекул, уплотнением и упорядочением трехмерной структуры в направлении образования столбчатой графитоподобной упаковки поликонденсированных гексагональных карбоциклических пластин, с превращением в результате в кристаллический углерод.

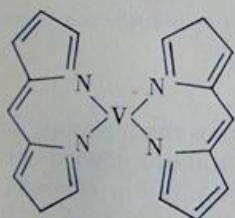
На стадии кокса в сильнокарбонизованном веществе еще содержится 1—2% водорода и могут еще присутствовать в небольшом количестве углеводородные цепочки, а может быть даже кольца, весьма прочно связанные с углеродным ядром [17]. Содержащиеся в нефтях в ничтожно малых количествах металлы, прежде всего ванадий и никель, практически полностью концентрирующиеся в смолисто-асфальтеновой части, в высокотемпературных процессах карбонизации нефтепродуктов, как эстафета, передаются от исходного продукта (смолисто-асфальтеновой части нефти) до конечного продукта этого ряда карбонизации — кокса.

Вопрос о положении атомов металлов в структуре молекул смол и асфальтенов и о характере их связей имеет не только большое научное значение, но и большую практическую актуальность в процессах нефтепереработки. Какими путями решать практически важную задачу деметаллизации нефти и на какой стадии ее переработки, — это едва ли не самый трудный вопрос в решении важ-

нейшей технико-экономической проблемы — выбор рациональных путей переработки и использования тяжелых нефтяных остатков и разработка химической технологии безостаточной переработки нефти. Многие исследователи высказывают предположение, что составной частью структуры молекул асфальтенов являются порфирины, а ванадий и никель входят в состав асфальтенов в виде соответствующих ванадил- и никель-порфириновых комплексов [14, 18]. Но этому предположению нельзя придавать абсолютного значения, так как встречаются нефти, в которых порфирины не были обнаружены, а металлы в микродозах все-таки присутствовали. Имеются прямые экспериментальные данные, свидетельствующие о том, что только 4—25% (в сумме) ванадия и никеля в нефтях содержатся в виде ванадил- и никель-порфиринов, вместе с тем свободные порфирины также содержатся в сырых нефтях. Наконец, молекулярные веса содержащихся в нефтях порфиринов и их комплексов имеют значения порядка 450—650; термическая стойкость их умеренна, они легко возгораются. Поэтому эти соединения должны были попадать в тяжелые дистиллятные фракции нефти, между тем известно, что металлы целиком сосредотачиваются в смолисто-асфальтеновой части. Следовательно, кроме ванадил- и никель-порфириновых комплексов должны существовать и иные формы связи металлов, в частности ванадия и никеля, с молекулами смол и асфальтенов. Этот вопрос еще ждет своего решения. Если же предположить, что в асфальтенах весь ванадий содержится в виде ванадил-порфириновых комплексов, то концентрация последних должна бы составить 0,4% от веса асфальтенов. Предполагают также, что основная часть азота, содержащаяся в высокомолекулярной части нефти, также структурно связана с порфиринами. Относительная легкость выделения порфиринов из нефти и возможность получения их синтетических моделей определенного состава и строения с целью идентификации выделяемых из нефти образцов порфирина обусловили интенсивное развитие исследований в области порфиринов [18—20]. Применение таких методов, как ИК-спектроскопия, электронно-спиновый резонанс и др., позволило получить как прямые, так и косвенные данные о положении гетероатомов в молекулах асфальтенов и о строении содержащихся в нефтях свободных порфиринов и их комплексов с металлами. Общее содержание порфиринов в сырых нефтях крайне невелико и колеблется в пределах от сотых до миллионных долей процента. Известны нефти, в которых порфирины совсем отсутствуют. Некоторые исследователи [20] считают, что в максимальных количествах в нефтях должны присутствовать алкилированные порфирины, являющиеся конечными продуктами распада хлорофилла в кислой среде, схема структуры которого следующая:



Свободные порфирины являются основаниями и легко извлекаются кислотами. Спектральный анализ более эффективен при исследовании свободных порфиринов, чем при исследовании их комплексов с металлами. Среди них наиболее часто встречаются ванадил- и никель-порфирины. Основываясь на данных, полученных при расчете свободных радикалов, было высказано предположение, что атом ванадия в ванадил-порфириновых структурах служит координационным центром в молекулах асфальтенов [14]. Он связан с четырьмя атомами азота в структуре типа полупорфирина. Атомы азота играют основную роль в образовании комплексов порфиринов с металлом.



Ванадил-порфириновый комплекс должен соединять листы-блоки конденсированных ароматических структур с атомом ванадия в «азотной дырке». По этому предположительному структурно-молекулярному представлению, ванадил- и никель-порфирины не только являются составной частью молекул асфальтенов, но и выполняют связующую роль в процессе образования трехмерной структуры асфальтенов из двухмерных строительных блоков. Т. Иен, Е. Тинан и Г. Воган [21] дают такое схематическое изображение соединения ванадил-порфиринового комплекса с конденсированными ароматическими блоками асфальтенов (рис. 14), длина которых составляет 9—15 Å.

В последние годы американские ученые в своих исследованиях широко используют метод электронно-спинового резонанса. Полученную по этому методу информацию они пытаются дифференцировать по структурным источникам молекул, ответственным за

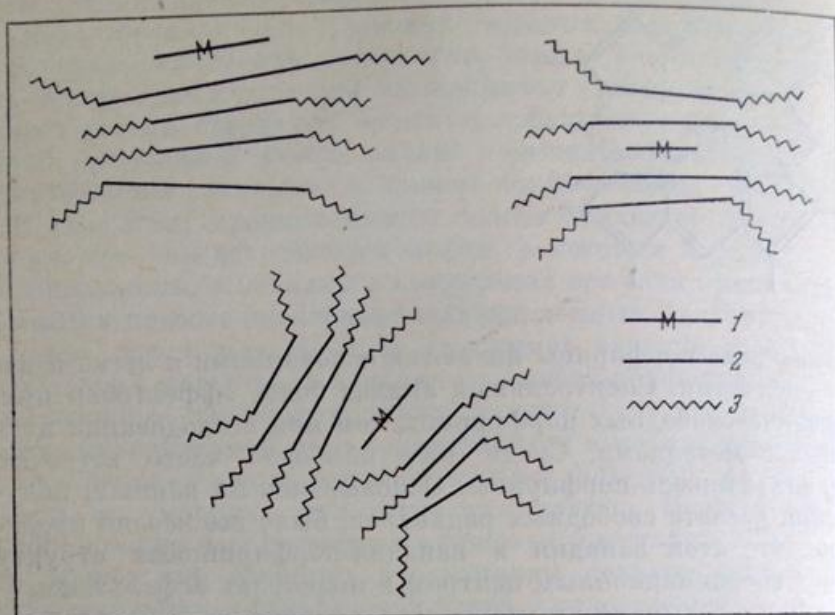


Рис. 14.

Гипотетическая схема соединения металло-порфиринового комплекса с блоками молекул (или мицеллами) асфальтенов

1 — металло-порфириновый комплекс; 2 — конденсированная ароматическая система; 3 — предельные цепочки

появление этого резонанса. Основным структурно-химическим фактором, обуславливающим появление электронно-спинового резонанса, они считают наличие в молекулах асфальтенов свободных радикалов, а также атомов ванадия [21]. На основании этой информации делается довольно неопределенное заключение о строении асфальтенов: асфальтены можно, по-видимому, рассматривать как перекрестно связанные, или ассоциированные, конденсаты мультикомпонентных систем, включающих индивидуальные молекулы ароматических, парафиновых и нафтеновых полициклов и гетероциклов. В благоприятных химических и физических условиях эти элементы соединяются мостиками или связями, образуя молекулы. Атомы таких металлов, как ванадий и никель, могут участвовать в углеводородной полициклической или гетероциклической системе. На рис. 14 приведены схематические модели структуры асфальтенов, различающиеся лишь по числу структурных блоков, входящих в частицу асфальтенов, и по положению в этой частице металлоорганического комплекса типа ванадил-порфирина. Прямые линии в структурных звеньях этих моделей соответствуют плоским пластинам поликонденсированных ароматических структур,

а зигзагообразные линии на конце прямых линий — это предельные углеродные звенья на периферии конденсированных структур. В этой схематической модели не дана четкая граница между молекулой асфальтенов и мицеллоподобными ассоциатами молекул.

Атомы кислорода и серы могут участвовать в структуре молекул асфальтенов и смол, как в полициклической конденсированной структуре, так и в периферийных заместителях, в виде функциональных групп ($-\text{OH}$, $-\text{SH}$ и др.) или соединительных мостиков в ди- и трехмерных молекулах, построенных из углеродных атомов ($-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$, $-\text{C}-\text{S}-\text{C}-$ и др.).

Интенсивно изучается вопрос о степени замещенности водорода в конденсированных полициклоароматических структурных блоках асфальтенов. Некоторые исследователи утверждают, что по крайней мере половина вакантных мест в периферии полициклоконденсированных блоков атомы водорода замещены на алифатические радикалы, содержащие, как правило, от 1 до 4 атомов углерода, или на замещенные нафтендовые кольца. О степени замещения в циклических структурах и о характере заместителей уже накоплен большой экспериментальный материал. В решении этого вопроса существенную роль играют такие химические методы, как окисление, пиролиз, и некоторые другие методы, которые позволяют практически полностью освободить конденсированную полициклическую структуру от «рыхлой» периферии. Так как конденсированное полициклоароматическое ядро практически не претерпевает в условиях опыта серьезных структурно-химических изменений, то по составу жидких и газообразных продуктов реакции можно составить представление о характере и количестве заместителей в структурных блоках асфальтенов.

В последнее время делаются попытки детально охарактеризовать нефти месторождений Западной Сибири. Причем, что очень важно, наряду с углеводородным составом легкой и средней частей нефтей, изучаются и высокомолекулярные неуглеводородные компоненты нефтей, в частности асфальтены. Для ряда нефтей было изучено содержание в них порфиринов и комплексов порфиринов с ванадием и никелем [22—24]. Получены новые данные по содержанию порфирина в нефтях Сибири, изучен групповой состав и молекулярные веса выделенных из нефтей порфиринов. Часть выделенных порфиринов идентифицирована с помощью синтетических моделей. К сожалению, отсутствие единой, в известной мере стандартной, методики выделения из нефти асфальтенов и дальнейшего их разделения затрудняет возможность сравнения результатов, полученных разными исследователями, а в ряде случаев приводит к совершенно неожиданным выводам. Решающую роль здесь должны играть два фактора: уверенность в том, что асфальтены полностью освобождены от смол и углеводов, и что при выделении

асфальтенов они не претерпели химических изменений. Для первичных нефтяных асфальтенов до сих пор не было отмечено присутствие фракций асфальтенов, значение молекулярных весов которых было бы ниже 1000. Правда, в одной из опубликованных работ [25], посвященных исследованию состава и структуры нефтяных асфальтенов, приводятся такие значения для отдельных фракций асфальтенов: исходные — 890, из раствора в гептане — 480, из ацетона — 570, из нонана — 280 и т. д. Молекулярные веса и элементный состав, отношение С/Н и некоторые другие свойства говорят о том, что эти низкомолекулярные фракции не имеют прямого отношения к асфальтенам. Это смолы и еще более низкомолекулярные гетероатомные соединения, «захваченные» асфальтенами при их осаждении.

На основании результатов многочисленных исследований первичных нефтяных асфальтенов можно считать надежными следующие показатели: мол. вес от 1200—3000 до 5000; отношение С/Н весовое 10—11,0, атомное 0,85—0,90; содержание ароматических атомов в молекуле 50% и выше (от суммарного количества С-атомов в молекуле); полная растворимость в бензоле и циклогексане; отсутствие растворимости в *n*-пентане. Если эти критерии в характеристике первичных нефтяных асфальтенов будут строго соблюдаться, то отклонения в количественных экспериментальных данных, полученных разными исследователями, в случае применения одинаковых методов и аппаратуры, будут объясняться либо различной химической природой нефти, из которой выделены асфальтены, либо методическими ошибками в эксперименте.

Для определения атомов металлов в структуре асфальтенов применяется большое число разнообразных методик, заметно различающихся по точности и воспроизводимости получаемых результатов. Вполне закономерно, что результаты, получаемые при использовании разных методик, часто сильно различаются и не могут быть сопоставимыми. Устранить эту трудность можно только в том случае, если принять единую методику, наиболее хорошо разработанную и дающую воспроизводимые результаты. Методика эта должна быть стандартной и в аппаратном оформлении. Экспериментальные данные, получаемые по такой методике, должны служить критерием в оценке достоверности результатов, получаемых другими методами.

Для решения структурно-молекулярной проблемы асфальтенов перспективным представляется метод моделирования. Из определенных материалов подбирается искусственная система, моделирующая структуру асфальтенов, и на ней детально изучаются качественные и количественные зависимости физических параметров от структурно-химических соотношений в молекуле. Метод моделирования интересен и перспективен лишь в том случае, если искусственная модель будет создаваться при полном учете

основных количественных и качественных соотношений сложных компонентов исследуемого объекта, например в нашем случае — первичных нефтяных асфальтенов. Правильно построенная искусственная модель молекулы или фрагментов молекулы асфальтенов запрограммированного состава и строения должна, несомненно, помочь решению задачи о структурных параметрах молекул асфальтенов и выяснению характера влияния последних на свойства и реакционную способность.

Эффективность применения метода моделирования к решению проблемы строения молекул асфальтенов будет тем выше, чем точнее искусственная модель по составу и строению будет воспроизводить молекулу или фрагменты молекулы асфальтенов нефти. Вряд ли можно признать удачной искусственную модель асфальтенов — спрессованную под давлением смесь сажи и синтетического линейного полиэтилена [26]. Сажа представляет собой почти чистый углерод с графитоподобной упаковкой атомов, а в молекулах линейного полимера тысячи атомов углерода соединены в длинную, слегка разветвленную цепь. Ни один из образующих искусственную «модель» компонентов даже отдаленно не воспроизводит строение молекул асфальтенов, основную часть которых составляет конденсированное полициклическое (преимущественно ароматическое) ядро. Часть периферических атомов водорода в ядре замещена алифатическими или циклическими структурными звеньями.

Синтетические модели, включающие конденсированную полициклическую структуру (5—10 карбоциклических и 1—2 гетероциклических кольца), могут быть, вероятно, с большим успехом использованы для моделирования основных структурных фрагментов молекулы асфальтенов. Дальнейшее усложнение таких синтетических моделей может быть достигнуто введением в их состав атомов металлов (V, Ni и др.), кислорода, серы и азота.

Путь создания искусственных моделей не всей молекулы асфальтенов, а ее основных структурных звеньев позволяет более надежно и полно воспроизвести в синтетической модели состав, свойства и строение реальных объектов исследования. Учитывая, что первой стадией высокотемпературных превращений асфальтенов должен быть процесс распада их на основные фрагменты, особенно по связям атомов углерода с гетероатомами, «фрагментальное моделирование» позволит вплотную подойти к выяснению химизма реакций превращения асфальтенов. Иными словами, открывается наиболее короткий и прямой путь для изучения научных основ химической переработки и использования смолисто-асфальтеновой части нефтей, так как именно эта часть нефти (высокомолекулярные углеводородные соединения) используется наименее эффективно, и поэтому именно она является основным источником дальнейшего повышения степени использования нефти.

Таким образом, для изучения высокомолекулярных соединений нефти, и в первую очередь асфальтенов, должен быть привлечен самый обширный комплекс экспериментальных методов, в том числе и метод моделирования.

Только на основе глубокого изучения физических свойств, элементного состава, химического строения, особенно определения состава и количества гетероатомов, природы их связи и положения в общей структуре молекул, направлений химических превращений можно разработать пути химико-технологической переработки этих сложных компонентов нефти. Изучение химического строения асфальтенов с использованием большого комплекса современных экспериментальных методов должно составить одно из основных направлений научного решения поставленной проблемы.

В настоящее время данных для полной характеристики высокомолекулярной части нефтей, особенно неуглеводородных ее компонентов, пока еще очень мало. Между тем знание состава и свойств этой части нефти имеет решающее значение для выбора технологии и режима химической безостаточной ее переработки. Поэтому весьма важным направлением исследования высокомолекулярной части нефти является «химическая инвентаризация» по таким показателям, как суммарное содержание смолисто-асфальтеновых веществ и соотношение в них основных компонентов (смоли и асфальтенов), содержание металлов, в первую очередь ванадия, в смолисто-асфальтеновой части.

Большой научный интерес и практическую актуальность представляет изучение характера влияния химической природы сырых нефтей на элементный и компонентный составы смол и асфальтенов, на величину отношения в них C/H и C-атомов разной химической природы (ароматических, нафтеновых, парафиновых), на суммарное содержание и количественное соотношение гетероатомов (S, O, N) и атомов металлов (V, Ni и др.), как на величину молекулярного веса, так и на другие физические характеристики.

Особое внимание следует обратить на изучение коллоидных свойств высокомолекулярных компонентов нефти на примерах тяжелых высокосмолистых нефтей, природных асфальтов, тяжелых нефтяных остатков и искусственно приготовленных коллоидных систем, в которых асфальтены будут служить дисперсной фазой, а высокомолекулярные ароматические углеводороды и нефтяные смолы — дисперсионной средой, при различных соотношениях компонентов в коллоидной системе. Необходимо также интенсивно изучать поверхностно-активные и адсорбционные свойства асфальтенов, выяснить зависимости этих свойств от качества и количества полярных структурных звеньев в составе их молекул и от химической природы нефтей, из которых они выделены.

Большой научный интерес и практическую актуальность представляет вопрос о содержании в асфальтенах и смолах металлоор-

ганических соединений, особенно комплексов ванадия и никеля. До сих пор не выяснен характер связей и положение содержащихся в нефтях металлов в структуре молекул смол и асфальтенов. Нет достаточной информации о концентрационном распределении металлов в смолах и асфальтенах разных нефтей и их основных реакциях.

В последние годы появилось значительное число данных о строении металл-порфиринов, выделенных из сырых нефтей. Однако имеются большие расхождения в количественных данных о характере их концентрационного распределения в компонентах сырых нефтей и наличия (отсутствия) конституционной или иной прямой связи с молекулами асфальтенов.

Исследования химических реакций нефтяных смол и асфальтенов, прежде всего реакций мягкого каталитического гидрирования, как с целью выяснения химического строения их путем ступенчатой дезагрегации отдельных частей их молекул, так и для выяснения возможных путей их химической переработки и использования, находятся еще пока в начальной стадии.

Ведутся исследования путей физической и химической модификации асфальтенов с целью практического использования в различных областях техники, например, активные наполнители в композициях на основе высокополимерных материалов, адсорбенты, матрицы для ионообменных материалов, исходный материал для получения разных видов технического углерода и т. п.

Заслуживает серьезного внимания изучение зависимости элементного состава, химического строения и канцерогенности различных нефтепродуктов. Весьма существенным является вопрос о существовании зависимости между степенью ароматичности и конденсированности полициклических углеводородов, смол и асфальтенов, присутствующих в нефти, продуктов ее переработки и канцерогенностью. До сих пор нет достаточной ясности в характере количественной зависимости канцерогенности продуктов нефтепереработки от технологических процессов и температурно-временных режимов осуществления их. Известно, что нефтяные остатки, получаемые в высокотемпературных процессах пиролиза, коксования и крекинга (термического и каталитического), отличаются более высокой канцерогенностью, чем прямогонные тяжелые нефтяные остатки. В продуктах же, получаемых в процессах каталитического гидрирования, наоборот, канцерогенность резко снижается или совсем исчезает.

Процессы образования асфальтенов в нефти и тяжелых нефтепродуктах становятся заметными лишь при достижении определенных концентраций смол и минимальной пороговой температуры процесса.

Процессы термического разложения асфальтенов также начинаются лишь при определенной температуре и достижении поро-

ТАБЛИЦА 28

Средние показатели элементного состава и строения первичных высокомолекулярных компонентов нефтей

Показатель	Углеводороды	Смолы	Асфальтены
Элементный состав, %			
С	89,0	83,0	84,5
Н	11,0	10,0	8,1
Содержание гетероатомов (сумма)	—	7,0	7,4
Отношение С/Н (вес.)	7,5–8,0	8,6	10,2
Молекулярный вес	500	700	2000
Содержание С-атомов, %:			
ароматические	52,0	76	82
нафтеновые	48,0	24	18
алифатические	36,0	23	18
Сумма циклических С-атомов	64,0	70	82
Количество колец в молекуле, %			
общее	8	10	20
ароматические	52	75	90
нафтеновые	48	25	10
в конденсированных системах	75	83	90
в изолированных системах	25	17	10
Число замещенных периферийных положений, %	—	—	60
Среднее число С-атомов в заместителях, %	—	—	4,0
Число CH_3 -заместителей *	—	—	47

* Число CH_3 -заместителей к общему числу заместителей (%) в конденсированном ароматическом ядре (блоке).

вой минимальной концентрации асфальтенов. При этом химическая природа нефтей оказывает большое влияние на уровень концентрации смолисто-асфальтеновых веществ в нефтепродуктах, пороговую температуру процессов образования и разложения вторичных неуглеводородных компонентов, на глубину их химических изменений. Так, например, в сернистых и высокосернистых нефтях, в силу более низкой их термической стабильности, процессы химических изменений основных компонентов высокомолекулярной их части начинаются при более низких температурах, чем в случае малосернистых и несернистых нефтей.

Большое влияние на интенсивность и глубину термохимических процессов оказывает длительность термического воздействия. Изучение качественных зависимостей глубины термических

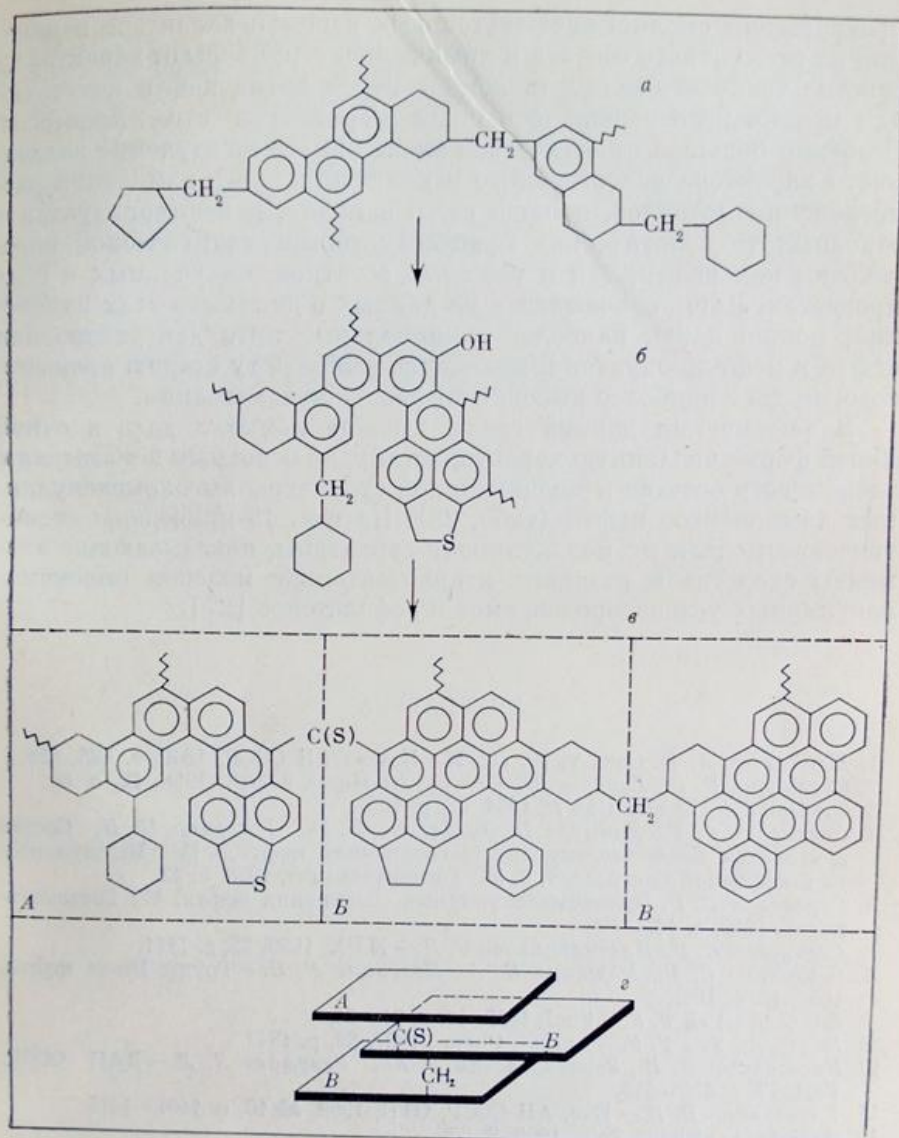


РИС. 15.

Гипотетические модели строения молекул высокомолекулярных соединений нефти и их генетической связи

а — углеводороды; б — смолы; в — асфальтены; г — модель внутримолекулярной упаковки асфальтенов

превращений смолисто-асфальтеновых веществ характера изменения их элементного состава и химической структуры от характера и режима технологических процессов переработки нефти актуально для правильного выбора основных параметров этих процессов. Особенно большое практическое значение имеет изучение зависимости характера качественного и количественного изменения распределения металлов, прежде всего ванадия, в нефтепродуктах в основных технологических процессах термokatалитической переработки как нефти, так и тяжелых остатков, получаемых в этих процессах. Лишь основываясь на данных о динамике этих изменений, можно найти наиболее рациональные пути деметаллизации нефти и нефтепродуктов и правильно выбрать ту стадию процесса, которая дает наиболее высокий эффект деметаллизации.

В заключении данной главы сделана попытка дать в самой общей форме численную характеристику, по основным показателям, элементного состава и молекулярной структуры высокомолекулярных компонентов нефти (табл. 28). На рис. 15 приведены схематические модели их молекулярной структуры, показывающие элементы сходства и различия в архитектонике молекул высокомолекулярных углеводородов, смол и асфальтенов [27].

ЛИТЕРАТУРА

1. Менделеев Д. И. Соч., т. 10. Л.; М.: Изд-во АН СССР, 1949, с. 426, 428.
2. Сергиенко С. Р., Гордаш Ю. Т.— Труды Ин-та нефти, 1958, 12, с. 88.
3. Trezler S.— Oil and Gas J., 1954, 52, p. 133.
4. Сергиенко С. Р., Давыдов Б. Э., Делоне И. О., Тетерина М. П. Состав и свойства высокомолекулярных соединений нефти.— IV Международный нефтяной конгресс, т. 6. М.: Гостоптехиздат, 1956, с. 22.
5. Сергиенко С. Р. Высокомолекулярные соединения нефти. М.: Гостоптехиздат, 1959, с. 16.
6. Сергиенко С. Р., Пустильникова С. Д.— ЖПХ, 1959, 32, с. 1811.
7. Сергиенко С. Р., Ножкина И. А., Ноздрина Е. В.— Труды Ин-та нефти, 1958, 12, с. 168.
8. Sill G. A., Yen T. F.— Fuel, 1969, 48, p. 61—74.
9. Sill G. A., Yen T. F.— Analyt. Chem., 1967, 39, p. 1847.
10. Касагочкин В. И., Золотаревская Э. Ю., Разумова Л. Л.— ДАН СССР, 1951, 79, с. 315—318.
11. Касагочкин В. И.— Изв. АН СССР, ОТН, 1953, № 10, с. 1401—1415.
12. Aschan O.— Chem. Zeit., 1909, S. 63.
13. Bestougeff M. A.— Ann. chim., 1968, p. 481—490.
14. Erdman G. Geochemistry of High Molecular Weight Non Hydrocarbon Fraction of Petroleum.— In the book: *Mc Milan. Advances Organic Geochemistry*. New York, 1964, p. 215.
15. Сергиенко С. Р., Пустильникова С. Д.— Изв. АН ТуркмССР, серия ФТХ и ГН, 1961, № 5, с. 47—66.
16. Altgelt K. N.— J. Appl. Polymer Sci., 1955, 9, p. 3389—3393.
17. Pfeiffer J. Ph., Saal R. N. J.— J. Phys. Chem., 1940, 44, p. 139—149.
18. Корвин А. Н. Нефтяные порфирины.— V Международный нефтяной конгресс, т. 4. М.: Гостоптехиздат, 1961, с. 45—54.

19. *Dunning H. M., Carlton J. K.*— *Analyt. Chem.*, 1956, 28, p. 1362.
20. *Sugihara J. M., Mc Lee L. R.*— *J. Org. Chem.*, 1957, 22, p. 795.
21. *Yen T. F., Tynan E. C., Vaughan G. B.*— In the book: *Spectrochemistry of fuels*, vol. 4. Ed. by R. A. Friedel. Plenum, 1970, p. 187—201.
22. *Серебренникова О. В.* Исследование структуры нефтяных ванадил-пориринов. Автореферат канд. дисс. Томск, 1975.
23. *Серебренникова О. В., Иваницкая Р. Ф., Титов В. И.*— *Геохимия*, 1974, 11, с. 1731.
24. *Серебренникова О. В., Мозжелина Т. К., Титов В. И.*— Тезисы докладов Всесоюзного совещания «Химический состав нефти». Ашхабад: Ылым, 1974, с. 52.
25. *Филимонова Т. А., Райда В. С., Кряжев Ю. Г.*— *Нефтехимия*, 1976, 16, № 2, с. 310—315.
26. *Yen T. F., Erdman J. G., Pollack S. S.*— *Analyt. Chem.*, 1964, 33, p. 1587; *Tynan E. C., Yen T. F.*— *Fuel*, 1969, 48, p. 192.
27. *Сергиенко С. Р.*— *Нефтехимия*, 1977, 17, с. 809.

ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ
СМОЛ И АСФАЛЬТЕНОВ

Непосредственное изучение специфических реакций смолисто-асфальтеновых веществ нефти было и остается одним из наиболее прямых путей познания их химической природы. Однако большая сложность и неоднородность этих высокомолекулярных компонентов нефти и низкая термическая стойкость затрудняли возможность применения отдельных реакций к исследованию химических превращений смол и асфальтенов. Тем не менее, ряд реакций был успешно использован для химической характеристики этих гетероатомных компонентов нефти. Так, например, было показано, что при действии на асфальтены магнийиодметила выделяется метан, что указывает на наличие в их молекулах активного водорода [1]. Для изучения химической природы смол и асфальтенов исследовались реакции их с HNO_3 , H_2SO_4 , PCl_5 , с раствором KMnO_4 и др. Во всех этих случаях действие реагентов направлялось на периферийную часть молекул смол и асфальтенов и практически мало задевало центральную часть молекул, состоящую из полициклоконденсированных, преимущественно ароматических, колец. В реакцию вступали, следовательно, функциональные группы ($-\text{OH}$, $-\text{SH}$, $>\text{CO}$ и др.), а также $-\text{C}-\text{C}-$ связи алифатических и предельных циклических звеньев молекул.

При действии на асфальтены перманганата калия, галоидов и других реагентов в молекулах их возрастает содержание полярных функциональных групп. Считают, что при этом образуются группы оксониевого или сульфониевого типа в результате присоединения галоидов к атомам кислорода или серы [2]. Асфальтены с формалином и серной кислотой образуют формалиты, вероятно, в результате реакции с ароматическими кольцами. Отмечается, что при взаимодействии первичных асфальтенов и галоидов (Br , Cl , I) присоединение идет преимущественно по σ -связи [3]. Под воздействием ионизирующей радиации можно осуществить реакцию алкилирования асфальтенов парафиновыми углеводородами C_{10} и выше [4]. Алкилирование проводилось в следующих условиях: соотношение компонентов — 25–30% асфальтенов и 70–75% алкилирующих углеводородов; температура

100–235° С, доза радиации от $6 \cdot 10^8$ до $1,7 \cdot 10^9$ рад. Алкилированные асфальтены характеризовались более высокими молекулярными весами и большим числом алкильных заместителей в молекулах, по сравнению с исходными асфальтенами.

При обработке асфальтенов элементарной серой или кислородом при температуре 150–200° С идут процессы дегидрогенизации и конденсации, вследствие чего повышается доля высококонденсированных ароматических структур в молекулах асфальтенов. В результате «сшивающего» эффекта атомов серы и кислорода возрастают молекулярный вес и объем молекул асфальтенов.

Изучались реакции взаимодействия асфальтенов и азотной кислоты с последующим сульфометилированием или сульфированием окисленных продуктов, а также реакция хлорирования асфальтенов с последующим гидролизом хлорпроизводных [5]. Спектральные исследования продуктов окисления асфальтенов азотной кислотой показали, что реакция идет преимущественно в направлении образования карбоксильных и фенольных гидроксильных групп.

Показана [6] возможность химической модификации асфальтенов с использованием в качестве первого этапа реакции нитрования, с последующим восстановлением нитрогрупп. Путем таких химических превращений были получены высокомолекулярные соединения, обладающие ионообменными свойствами.

Изучение реакций сульфирования смол и асфальтенов [7, 8] показало, что в этом случае реакция идет очень интенсивно и глубоко.

Основными химическими превращениями являются реакции сульфирования, окисления, дегидрирования и конденсации с дегидратацией. Основными объектами взаимодействия с H_2SO_4 являются предельные периферийные заместители в конденсированных ароматических структурах молекул смол и асфальтенов, но частично захватываются и нафтеновые кольца в центральном конденсированном ядре (дегидрирование) и изолированные бензольные кольца (окисление и сульфирование). Образовавшиеся в результате сульфирования и нитрования смол и асфальтенов продукты представляют собой хрупкие вещества черного цвета, обладающие катионообменными свойствами.

При окислении кислородом воздуха в водном растворе соды асфальтенов и смол, выделенных из остатков нефтепереработки, получены натриевые соли бензолрастворимых, водонерастворимых, водорастворимых кислот [9]. При окислении в этих условиях асфальтенов образовалось 13,5% алифатических дикарбоновых кислот и 32,9% бензолкарбоновых кислот, среди которых преобладают меллофановая (4,7%), пиромеллитовая (5,8%) и пренитовая (8,8%).

СУЛЬФИРОВАНИЕ

Серная кислота давно используется в процессах нефтепереработки для освобождения товарных нефтепродуктов от следов смол, непредельных углеводородов и некоторых загрязняющих веществ. Особенно успешно она применялась для доочистки осветительного керосина, смазочных масел и парафина.

В литературе имеется много данных по исследованию процессов сернокислотной очистки, по химической природе и свойствам продуктов сульфирования, удаляемых из нефтепродуктов [10—12].

Как избирательно действующий реагент серная кислота применяется преимущественно при низких температурах (20—40°С). Доочистку масел, полученных из остаточных продуктов (гудронов), производят серной кислотой при температуре 60—70°С. Качество очищенных серной кислотой нефтепродуктов и их выходы в сильной степени зависят от температуры процесса. Поэтому выбор оптимальных температур очистки для каждого продукта, как правило, обосновывается опытными данными.

При повышении температуры очистки увеличиваются потери (до 25—30%) в результате образования сульфокислот и изменяется консистенция кислого гудрона вследствие перехода нейтральных смол в соединения типа асфальтенов и асфальтеноподобных веществ, которые под действием серной кислоты превращаются в высококонденсированные соединения.

В качестве сульфорирующего агента при очистке нефтепродуктов используется не только сама серная кислота, но и смеси ее разного состава [13]. Выбору необходимой концентрации кислоты уделяется особое внимание. Обычно для очистки применяют 92—96%-ную кислоту. Если необходимо получить бесцветные масла (медицинские, парфюмерные), то применяют дымящую серную кислоту. При действии на асфальтены серной кислоты образуются соединения, не растворяющиеся в бензоле и хлороформе и растворяющиеся в пиридине. Маркуссон относил последние к оксониевым соединениям.

Изучалось действие 96%-ной серной кислоты на хлороформенные растворы асфальтенов, концентрация которых менялась в пределах 0,35—3,27, при величине отношения серная кислота / раствор, равной от 0,3 : 100 до 15 : 85. В этих условиях уже после 10-минутного перемешивания образовалось некоторое количество нерастворимого в хлороформе продукта уплотнения асфальтенов. Количество его увеличивалось с возрастанием величины отношения серная кислота / раствор асфальтенов. Наряду с увеличением количества нерастворимого в хлороформе продукта изменялись свойства и состав последнего: увеличивался его удельный вес (до 1,22) и повышалось содержание серы (до 3%) [11].

Детально изучался процесс сульфирования смолы, выделенной из битума [7]. Смола характеризовалась следующими показателями: уд. вес 1,006; мол. вес 797; элементный состав, %: С 82,40; Н 9,69; S 3,20; N 1,44; O 3,27. Сульфирование проводилось в стеклянном реакторе с мешалкой, помещенном в термостат. Газообразные продукты реакции улавливались раствором 10%-ной щелочи. Полученная смесь сульфопродуктов промывалась водой до отсутствия анионов SO_4^{2-} , высушивалась и обрабатывалась петролейным эфиром, выкипающим до 50°C , и бензолом. В нерастворимом сульфопродукте определялось содержание серы [14], сульфо-, карбоксильных и фенольногидроксильных групп по методу объемной емкости в различных средах [15, 16] и сульфоногрупп — по балансу серы исходя из содержания ее в сульфопродукте, смолах и в сульфогруппах.

Зависимость удельного расхода олеума и глубины протекания реакций при сульфировании смол определялась с помощью 20%-ного олеума при температуре 80°C в течение 2 час. Опыт-

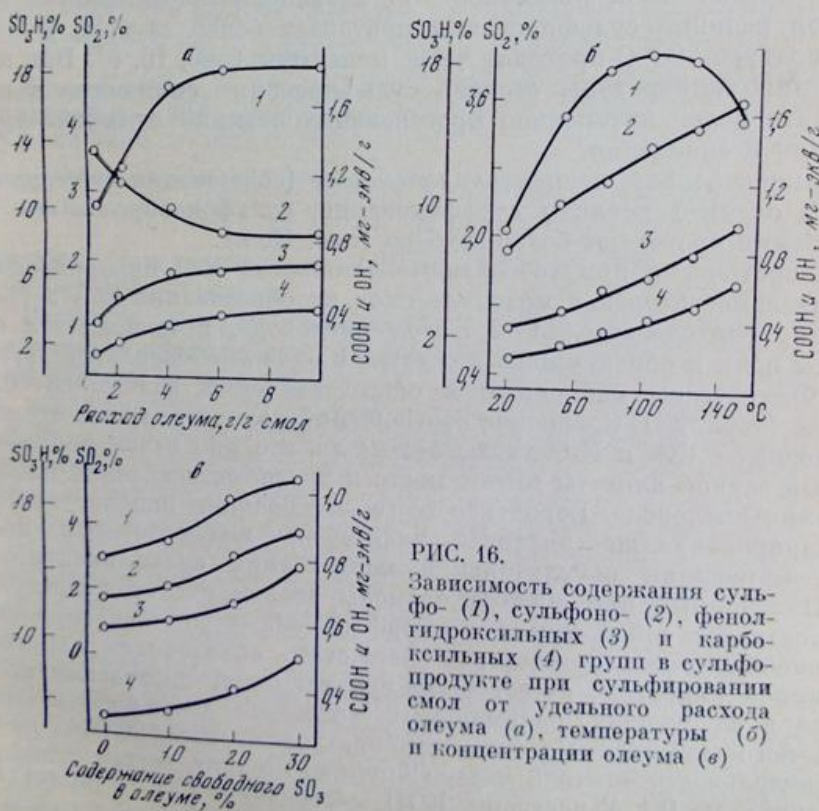


РИС. 16.

Зависимость содержания сульфо- (1), сульфоно- (2), фенольногидроксильных (3) и карбоксильных (4) групп в сульфопродукте при сульфировании смол от удельного расхода олеума (а), температуры (б) и концентрации олеума (в)

ные данные показали, что при действии на смолы сульфлирующего агента протекают реакции сульфирования, сульфообразования, окисления и уплотнения. При увеличении удельного расхода олеума до 4 г/г смол реакции сульфирования и окисления протекают более глубоко (рис. 16, а).

Дальнейшее повышение удельного расхода олеума уже мало влияет на глубину процесса. Степень сульфообразования с повышением удельного расхода олеума снижается. При окислении смол образуются сернистый ангидрид и двуокись углерода. При замене олеума серной кислотой в одинаковых условиях реакции сульфирования, сульфообразования и окисления протекают менее глубоко, но закономерность протекания этих реакций в зависимости от удельного расхода кислоты сохраняется такой же. Общий выход сульфопродуктов с повышением удельного расхода олеума увеличивается, а растворимых в бензоле — снижается.

Изучение влияния температуры на процесс сульфирования смол (удельный расход 20%-ного олеума 4 г/г, продолжительность опыта 2 часа) показало, что с повышением температуры основная реакция сульфирования протекает более глубоко и при температуре 100° С проходит через максимум (рис. 16, б). При повышении температуры степень сульфирования снижается в результате более интенсивно протекающих реакций сульфообразования и окисления.

С повышением концентрации олеума (содержания свободного SO₂ в олеуме) реакции сульфирования, сульфообразования и окисления протекают более глубоко (рис. 16, в).

Теоретически при «обгорании» алкильных или циклопарафиновых заместителей в молекуле смол на образование CO₂ и H₂O должно расходоваться 1—2 г-атом кислорода, в зависимости от длины цепи и образующегося остатка в виде карбоксильной группы. Фактически найденные в опыте значения равны 0,8—0,9 г-атом (табл. 29). Сравнение соотношений количеств грамм-атомов кислорода в CO₂ и H₂O указывает на то, что при взаимодействии смол и серной кислоты имеют место и другие направления расходования кислорода. Вероятнее всего, это реакции окислительного дегидрирования шестичленных нафтенных колец до ароматических и реакции окислительной конденсации сульфопродуктов.

Полученный при обработке смолы серной кислотой продукт представляет собой хрупкое аморфное вещество черного цвета с ионообменными свойствами. Вещество, обладающее высокой обменной емкостью, может быть получено при проведении процесса в следующих оптимальных условиях: удельный расход 20%-ного олеума 4 г/г смол, температура процесса 100° С, продолжительность опыта 2 часа. Обменная емкость такого сульфопродукта по 0,1 N раствору КОН составляет 3,31, а по 0,1 N раствору CaCl₂ — 2,10 мг-экв/г; динамическая обменная емкость

ТАБЛИЦА 29

Баланс кислорода, израсходованного на окисление при сульфировании смол олеумом

Продолжительность сульфирования 2 часа; 20%-ный олеум

Весовое соотношение смол и олеума	Температура, °С	Израсходовано кислорода (г/100 г смол) на образование						Содержание кислорода *1	O ₂ (CO ₂) O ₂ (H ₂ O) (см. *2)
		COOH-групп	ОН-групп	CO ₂	реакционной воды и пр.	реакционной воды при раскислении олеума	SO ₂		
1:1	80	0,41	0,48	3,54	4,32	5,88	15,31	29,94	0,82
1:4	80	1,06	1,08	6,65	8,33	13,27	34,95	65,34	0,80
1:10	80	1,44	1,21	7,76	9,71	15,37	40,11	75,60	0,80
1:4	50	0,86	0,74	6,92	8,63	13,03	34,05	64,23	0,80
1:4	100	1,45	1,19	9,16	10,87	17,20	44,85	84,72	0,84
1:4	150	2,20	1,70	12,27	13,49	22,60	58,90	111,16	0,91
1:4	100 *3	1,83	1,43	9,96	11,66	17,26	47,62	89,76	0,85
1:4	100 *4	1,02	0,97	4,40	5,49	11,87	23,75	47,50	0,80

*1 Содержание кислорода в олеуме, израсходованном на окисление (г/100 г смол).

*2 Соотношение количества грамм-атомов кислорода в CO₂ и в реакционной воде.

*3 30%-ный олеум. *4 100%-ная серная кислота.

продукта (с величиной зерна 0,25—1,5 мм по ГОСТ 5695—53) составляет 426 мг-экв/л.

Изучался процесс сульфирования асфальтенов, выделенных осаждением петролейным эфиром, выкипающим до 50° С, из битума БН-IV и характеризующихся следующими показателями: уд. вес d_4^{20} 1,138; мол. вес. 1984; элементный состав, %: С 83,28; Н 8,28; S 3,50; N 1,5; О 3,52. Методика проведения процесса сульфирования и анализа продуктов реакции была та же, что и при введении выше для сульфирования смол [8]. Сульфирование проводилось 20%-ным олеумом при температуре 50° С в течение 2 час. Олеум реагировал с асфальтенами в тех же основных направлениях, что и со смолой: реакции окисления, сульфирования и сульфообразования. Характер влияния на глубину протекания этих реакций таких факторов, как удельный расход олеума, температура и концентрация SO₂ в олеуме, виден из кривых, приведенных на рис. 17. Они по существу имеют такую же количественную зависимость, как и в случае сульфирования смол.

Было показано, что растворимый в бензоле сульфопродукт содержит серы почти в 2 раза меньше, чем нерастворимый. О том, что с повышением температуры взаимодействия с олеумом углуб-

ляются процессы химических изменений в составе и строении молекул асфальтенов, можно судить как по увеличению образования нерастворимого в бензоле продукта уплотнения, так и по более высокому содержанию в нем серы.

При сульфировании асфальтенов серной кислотой все реакции протекают в такой же зависимости от температуры, как и при сульфировании олеумом.

Влияние концентрации олеума на сульфирование асфальтенов изучалось при температуре 75°C, удельном расходе олеума 4 г/г асфальтенов (продолжительность реакции 2 часа). Из данных рис. 17, в видно, что при концентрации олеума выше 20% значительно усиливается его окисляющее действие на асфальтены, а сульфорирующее действие меняется незначительно. Асфальтены сульфорируются с большой скоростью, однако для завершения реакции сульфирования асфальтенов 20%-ным олеумом при удельном расходе его 4 г/г асфальтенов и температуре 75–100°C требуется 1,5 часа, что также, несомненно, связано с затруднением

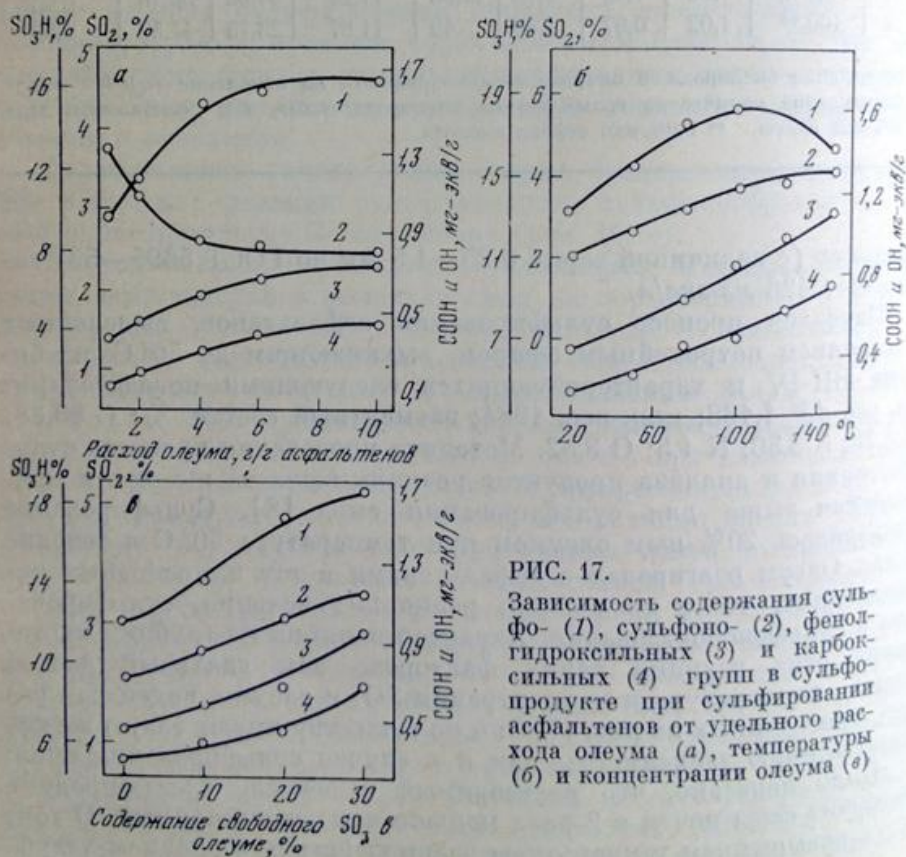


РИС. 17.

Зависимость содержания сульфо- (1), сульфо- (2), фенол- гидроксильных (3) и карбоксильных (4) групп в сульфо- продукте при сульфировании асфальтенов от удельного расхода олеума (а), температуры (б) и концентрации олеума (в)

ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ СМОЛ И АСФАЛЬТЕНОВ

процесса диффузии сульфлирующего агента внутрь зерен асфальтенов. При различных условиях сульфирования на реакции окисления расходуется олеума в 2,5–3,5 раза больше, а на сульфообразование в 2,1–5 раза меньше, чем на сульфирование; наибольшее количество олеума (36–78%) разбавляется реакционной водой и в реакции участия не принимает.

ТАБЛИЦА 30

Баланс кислорода, израсходованного на окисление при сульфировании асфальтенов олеумом
Продолжительность сульфирования 2 часа; 20%-ный олеум

Весовое соотношение асфальтенов и олеума	Температура, °С	Израсходовано кислорода (г/100 г асфальтенов) на образование						Содержание кислорода *	$\frac{O_2 (CO_2)}{O_2 (H_2O)}$ (см. **)
		COOH-групп	ОН-групп	CO ₂	реакционной воды и пр.	реакционной воды при раскислении	SO ₂		
1:2	50	0,62	0,70	4,50	5,07	8,42	21,75	41,06	0,89
1:4	50	1,05	0,99	6,03	6,62	11,17	29,14	55,00	0,91
1:10	50	1,55	1,29	7,01	7,87	13,55	35,46	66,73	0,89
1:4	20	0,75	0,70	5,09	5,59	8,42	21,95	42,50	0,91
1:4	100	1,78	1,51	9,62	10,25	17,61	45,98	86,75	0,94
1:4	150	2,56	1,96	12,26	11,75	21,67	56,60	106,80	1,04
1:4	75 **	2,48	1,75	10,03	10,46	17,44	48,56	90,72	0,96
1:4	75 **	1,02	0,78	4,51	4,00	10,31	20,62	41,24	1,12

* Содержание кислорода в олеуме, израсходованном на окисление (г/100 г асфальтенов). ** Соотношение количества грамм-атомов кислорода в CO₂ и в реакционной воде. ** 30%-ный олеум. ** 100%-ная серная кислота.

Баланс расхода олеума на реакции окисления в разных направлениях (на образование SO₂, H₂O, —COOH, —ОН, CO₂) показан в табл. 30. Асфальтены окисляются олеумом очень глубоко. В газообразных продуктах реакции не найдены никакие кислородсодержащие соединения, кроме CO₂ и H₂O. Соотношение количества грамм-атомов кислорода, содержащихся в двуокиси углерода и в реакционной воде, полученной только при окислении асфальтенов, колеблется в пределах 0,89–1,04. Теоретически при «обгорании» заместителей (в виде алкильных цепей или нафтеновых колец) в молекуле асфальтенов до карбоксильных групп, связанных непосредственно с ядром, соотношение количества грамм-атомов кислорода, содержащегося в двуокиси углерода и в реакционной воде, колеблется в пределах 1–1,7 в зависимости от числа углеродных атомов в парафиновой цепи, а при обгора-

нии до фенольногидроксильных групп оно равно 2. Сравнение экспериментальных данных с теоретически рассчитанными свидетельствует о том, что при окислении асфальтенов в процессе их сульфирования образуется больше реакционной воды, чем должно было выделиться только при «обгорании» заместителей — алкильных цепей или нафтеновых колец. Это указывает на то, что имеют место и другие направления реакции окисления, наиболее вероятным из которых следует считать реакции окислительного дегидрирования шестичленных нафтеновых колец до бензольных и реакции окислительной конденсации сульфопродукта.

Полученный продукт взаимодействия асфальтенов и олеума представляет собой хрупкое аморфное вещество черного цвета, обладающее ионообменными свойствами. Обменная емкость его по 0,1 N раствору КОН составляет 3,0—3,9 мг-экв/г, а по 0,1 N раствору CaCl_2 — 1,8—2,1 мг-экв/г.

ГИДРИРОВАНИЕ

С помощью каталитического гидрирования нефтяных смол и асфальтенов в растворах, под давлением, в сравнительно мягких температурных условиях осуществляется реакция гидрогенолиза по связям углерод — гетероатом (O, S, N и др.) при сохранении в неприкосновении C—C-связи в углеродном скелете молекул асфальтенов [17, 18].

Исследование продукта реакции показало, что как углеводороды, образовавшиеся при полном удалении из молекул асфальтенов гетероатомов (S, O, N), так и смолы — продукты мягкой гидродеструкции асфальтенов, весьма близки по составу и свойствам к продуктам, выделенным из той же сырой нефти, что и подвергавшиеся гидрированию асфальтены. Это явилось прямым экспериментальным подтверждением генетической общности высокомолекулярных углеводородов и смолисто-асфальтеновых веществ нефти. В качестве катализаторов в этих опытах «мягкого гидрирования» использовались Ni-Ренея и высокотемпературный промышленный катализатор гидрирования WS_2 —NiS— Al_2O_3 . Гидрирование проводилось в автоклаве при температурах ~150—300° C и давлении водорода ~150—300 ат.

При гидрировании выделенных из нефти смол (мол. вес 600—800) с общим содержанием кислорода и серы 6—8% были получены гидрогенизаты, практически совсем не содержащие гетероатомов (O, S) и с не очень сильно снизившимися молекулярными весами. Это свидетельствует о том, что большая часть гетероатомов (O, S, N) высокомолекулярных соединений входит в циклы молекулы, а не в алифатические мостики, соединяющие циклические структурные элементы молекулы. Если бы атомы серы

и кислорода находились в молекулах смол преимущественно в алифатических мостиках, то при удалении их в результате реакции гидронолиза молекулярные веса полученных углеводов должны были бы резко снизиться по сравнению с молекулярными весами исходных смол.

Исследование продуктов каталитического гидрирования смол, выделенных из масляного гудрона некоторых нефтей (туймазинской, эмбенской и др.), показало [19—22], что при гидрировании происходит обессеривание их и насыщение водородом.

Гидрирование смолы, выделенной из ромашкинской нефти, проводилось в автоклаве в присутствии катализатора $WS_2-NiS-Al_2O_3$. Смола была выделена из смеси высокомолекулярных соединений ромашкинской нефти по методике, описанной в [23], и характеризовалась следующими свойствами: мол. вес 929, содержание гетероатомов более 7% (~4% серы, 2% кислорода и ~1,0% азота), отношение C/H равно 8,9. Растворенная в бензоле или циклогексане смола (2—5-кратное количество растворителя) подвергалась гидрированию при рабочем давлении ~300 атм, температуре 300° С, в течение 40—80 час. Здесь также наблюдались реакции обессеривания исходных фракций и насыщение их водородом без снижения молекулярных весов, что указывает на то, что основная часть атомов серы находится в исходных сераорганических соединениях не в виде мостиков, а входит в состав гетероциклов. Каталитическому гидрированию с целью установления особенностей их химического строения подвергались природные нефтяные смолы [17]. Гидрогенизат отделялся от катализата, от него отгонялся растворитель (в токе азота на водяной бане), после чего гидрогенизат доводился до постоянного веса в вакууме. После общей характеристики гидрогенизат разделялся на силикагеле АСК на углеводороды и смолы по методике, описанной в [23].

Результаты гидрирования исходной смолы и анализ полученных при этом углеводов и смол приведены в табл. 31—33. Из данных табл. 31 видно, что молекулярные веса гидрогенизатов смолы снижаются примерно вдвое по сравнению с молекулярным весом исходной смолы. Можно отметить, что при гидрировании смолы в растворе бензола наблюдается несколько большее снижение молекулярного веса (от 930 до 483), чем в случае гидрирования в растворе циклогексана (от 930 до 550). Внешний вид гидрогенизатов также несколько отличается: гидрогенизат, полученный при гидрировании смолы в бензоле, более подвижен, чем гидрогенизат, полученный при гидрировании смолы в циклогексане.

При гидрировании в течение 40 час. содержание углеводов в гидрогенизате составляло в среднем 41,4—55%. Увеличение производительности гидрирования вдвое, с 40 до 80 час., сопровож-

далось лишь незначительным повышением выхода углеводов (от 46 до 58%). Содержание серы в гидрогенизатах снижалось до 0,65—1,64%, по сравнению с исходной смолой (4%), в то время как резкого различия в содержании серы в углеводородной части и смоле полученных гидрогенизатов не наблюдалось. Молекулярный вес смол, содержащихся в гидрогенизатах, несколько ниже, чем исходной смолы, а содержание серы в ней уменьшается примерно вдвое (табл. 33). В углеводородную часть входили все

ТАБЛИЦА 31
Характеристика неразделенных гидрогенизатов смолы

Номер опыта	Мол. вес	Подное число	Элементный состав, %			
			C	H	S	N+O (по разности)
5	461 *	—	87,04	11,94	0,57	0,45
	538 **	20	87,37	11,86	0,68	0,09
10	503	17	86,93	11,90	0,65	0,52
9	550	16	87,01	11,47	0,74	0,78
12	550	24	86,61	11,50	1,11	0,78
13	557	29	86,50	11,14	1,30	1,06
14	485	28	86,17	11,40	1,31	1,12
15	484	25	86,10	11,10	1,64	0,16

* Гидрогенизат, выгруженный из автоклава. ** Гидрогенизат, отмытый бензолом от катализатора в аппарате Соклетта.

ТАБЛИЦА 32

Характеристика углеводов, полученных при гидрогенизации смолы

Номер опыта	Взято гидрогенизата на адсорбцию силикагелем, г	Выход углеводов на гидрогенизат, %	Мол. вес	Подное число	d_4^{20}	n_D^{20}	Элементный состав, %		
							C	H	S
9	11,2	55,3	382	20	0,9234	1,5183	86,58	12,19	1,28
12	11,7	46,1	456	24					
13	13,7	40,8	435	30	0,9388	1,5277	87,39	12,41	—
10	30,0	58,3	411	19					
14	18,8	53,8	416	21	0,9350	1,5192	87,47	12,17	—
15	14,8	44,6	445	29					
					0,9322	1,5232	86,02	12,37	1,51

ТАБЛИЦА 33

Характеристика смол, выделенных из гидрогенизатов

Номер опыта	Выход смолы на гидротенизат, %	Мол. вес	Иодное число	Элементный состав, %					C/H
				C	H	S	N+O (по разности)	S+N+O	
9	34	—	21	85,30	10,62	1,40	2,68	4,08	8,0
12	54	871	23	85,77	11,10	1,64	2,49	4,13	7,7
13	56	829	28						
10	41	727	21	85,73	10,39	1,17	2,71	3,88	8,8
14	46	778	30	85,43	10,86	1,67	1,04	2,71	8,0
15	55	828	34						
Исходная смола	—	929	42	83,43	9,35	4,07	3,15	7,22	8,9

основные группы углеводородов: парафино-циклопарафиновые (27–35%), моноциклоароматические (25–28%) и конденсированные бициклоароматические (36–39%). Интересно отметить, что одноименные типы структурных групп углеводородов, выделенных из гидрогенизатов, которые были получены при различной продолжительности гидрирования и с различными растворителями, но при одинаковых температурах и давлении, весьма близки между собой по выходу и свойствам.

Наблюдаемый при каталитическом гидрировании смолы параллелизм между обеднением гидрогенизатов серой (больше чем в два раза) и понижением их молекулярных весов (почти вдвое) по сравнению с исходной смолой можно объяснить более легкой гидрогенизацией низкомолекулярных компонентов, а отчасти также и удалением в первую очередь алифатической серы.

Полученная при гидрировании смолы углеводородная часть, как показывают данные хроматографического анализа, содержит 70% ароматических углеводородов. Бициклические ароматические соединения содержат в своем составе значительное количество серы. Это говорит о том, что в исходной смоле преобладала сера, атомы которой входили в соединения циклического характера. При гидрировании остатка от первого гидрирования (выше 396°C) был получен гидрогенизат с более низким молекулярным весом, содержащий 79% углеводородов и 19,5% смолы. При гидрогенизационном обессеривании смолы наблюдается дециклизация углеводородного остатка, что говорит о преобладании в структуре смол

гетероциклически связанных атомов серы. Некоторое снижение молекулярных весов гидрогенизатов указывает на наличие также мостиковой серы. В процессе гидрогенолитического обессеривания наблюдаются также протекающие в небольшой степени и процессы конденсирования углеводородных остатков. Полученные при гидрировании смолы углеводороды по своим свойствам, составу и молекулярным весам близки к углеводородам, содержащимся в нефти, что свидетельствует о наличии прямой генетической связи между высокомолекулярными углеводородами (особенно ароматическими) и смолами нефтей.

Более низкие (приблизительно в два раза) молекулярные веса углеводородов, полученных при гидрировании смолы в мягких условиях, свидетельствуют о значительной роли гетероатомов (O, S) в образовании молекул смол путем соединения двух или большего числа основных структурных углеводородных единиц.

При частичном гидрировании под давлением асфальтенов из нефтей Ирака были получены смолистые вещества, растворимые в легком бензине [24]. При каталитическом гидрировании каменноугольных асфальтенов [25] под давлением 175 кг/см^2 , при температурах $400\text{--}430^\circ\text{C}$ и продолжительности до 3 час. были получены гидрогенизаты, содержащие как смолы, так и углеводороды. В зависимости от условий реакции расходовалось от 0,16 до 3,62% водорода на гидрирование асфальтенов, а степень превращения последних колебалась от 12 до 92%.

В работах одного из авторов было показано, что при проведении каталитического гидрирования асфальтенов в мягких температурных условиях, при удачном выборе катализатора, можно вести процесс с высокой степенью избирательности [26]. В качестве катализатора был использован Ni-Ренея, успешно использовавшийся для установления строения сераорганических соединений [27, 28]. Конечной целью избирательного каталитического гидрирования асфальтенов являлось осуществление гидрогенолитического разрыва связей C—S, C—O, C—N без нарушения структуры углеродного скелета и переход от гетероциклических соединений нефти (углеводородов и смол) к углеводородам.

В качестве исходного материала для гидрирования были взяты асфальтены, выделенные *n*-пентаном из ромашкинской (девонской) нефти, с мол. весом 1700 и элементным составом (в %): C 84,04; H 7,96; S 4,70 и O 3,30 (по разности). Катализатором служил скелетный никель, приготовленный из сплава Ni—Al (1:1). Влияние количества катализатора на глубину гидрирования асфальтенов показано в табл. 34. Учитывая то, что в присутствии Ni-Ренея процессы изомеризации и деструктивного гидрирования становятся заметными уже при 200°C , опыты по гидрированию асфальтенов велись в интервале температур $100\text{--}150^\circ\text{C}$. При 100°C и продолжительности процесса 40 час. общая степень

ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ СМОЛ И АСФАЛЬТЕНОВ

ТАБЛИЦА 34

Влияние количества катализатора на степень превращения асфальтенов
Условия опытов: 150° С, 150 атм, 40 час.

Характеристика продуктов гидрогенизации	Количество катализатора (на асфальтены)		Характеристика продуктов гидрогенизации	Количество катализатора (на асфальтены)	
	150%	300%		150%	300%
Содержание S в гидрогенизате, %	3,71	2,57	<i>Смолы</i>		
Общая степень обессеривания, %	21	45	Содержание в гидрогенизате, %	28	28
<i>Остаточные асфальтены</i>			Молекулярный вес	—	1050
			Содержание S, %	1,60	1,09
Содержание в гидрогенизате, %	69	66	<i>Углеводороды</i>		
Молекулярный вес	2150	3200	Содержание в гидрогенизате, %	3,80	6,40
Содержание S, %	4,00	3,25	Молекулярный вес	—	412
			Содержание S, %	0,73	0,61

конверсии асфальтенов в смолы и углеводороды составляла 22%, а при 150° С — 32%.

Отсутствие низкокипящих продуктов в гидрогенизатах и газообразных углеводородов в остаточном газе, полученных в опытах, проведенных при 150° С, свидетельствовало о том, что при этом не наблюдается процесс крекинга, т. е. разрыв С—С-связей.

Изучение влияния различных факторов на глубину гидрирования асфальтенов показало, что продолжительность процесса не сильно сказывается после продолжительности, равной 10 час., тогда как увеличение количества катализатора (от 150 до 300%) сказывается значительно (см. табл. 34). Основные опыты по гидрированию асфальтенов проводились при температуре 150° С, давлении 150 атм, продолжительность 10 час. Количество катализатора постепенно увеличивалось начиная со 150% при гидрировании в первые 10 час.

Процесс гидрирования включал две серии опытов, по пять стадий в каждой. В первой серии опытов исходным материалом для гидрирования на каждой последующей стадии были остаточные асфальтены предыдущей стадии, во второй серии опытов асфальтены служили исходным материалом лишь на первой ступени, а затем на каждой последующей стадии гидрированию подвергался неразделенный гидрогенизат от предыдущей стадии процесса. Растворителем служил циклогексан (четырёхкратный объ-

ем). Гидрогенизаты, полученные во всех опытах, обрабатывались и исследовались по единой методике. Содержание асфальтенов в гидрогенизате является основным показателем степени их превращения при гидрировании, а соотношение основных компонентов в гидрогенизате (смолы, асфальтены), а также содержание серы в неразделенном гидрогенизате служили дополнительными показателями глубины и направления протекания реакций гидрирования асфальтенов. Результаты исследования гидрогенизатов, полученных в обеих сериях опытов, приведены на рис. 18 и 19.

Сера концентрируется в основном в остаточных асфальтенах; содержание серы в смолах и углеводородах, выделенных из гидрогенизатов на разных стадиях процесса, различно и снижается постепенно при переходе от первой стадии к последней. По содержанию углерода и водорода исходные и остаточные асфальтены различаются мало.

В молекулярных весах асфальтенов обнаруживается тенденция к росту с углублением процесса гидрирования (от стадии I до стадии V), от 1700 до 3250. Молекулярные веса углеводородов и смол колеблются примерно в одних пределах во всех стадиях. В обеих сериях опытов степень превращения асфальтенов составляла около 50%.

Углеводороды подвергались хроматографическому анализу на силикагеле АСК по методике, описанной в [29]. Одинаковые

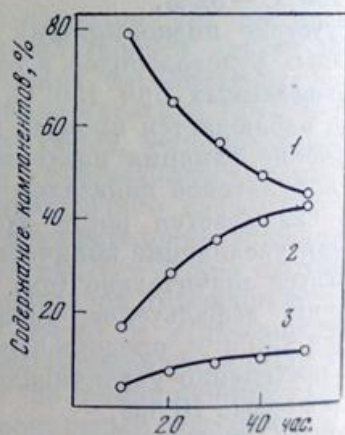
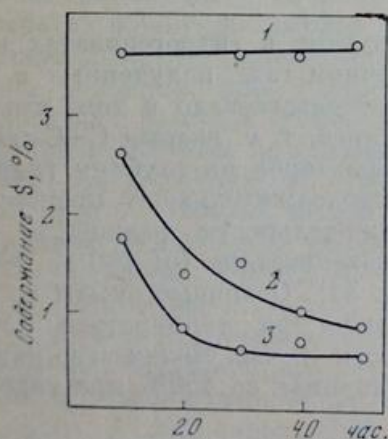


РИС. 18.

Содержание серы в продуктах реакции на разных стадиях гидрогенизации асфальтенов

1 — асфальтены; 2 — смолы; 3 — углеводороды

РИС. 19.

Состав гидрогенизатов на разных стадиях гидрирования

1 — асфальтены; 2 — смолы; 3 — углеводороды

ТАБЛИЦА 35

Состав и свойства углеводородов, полученных при каталитическом гидрировании асфальтенов

Углеводороды	Суммарное количество, %	Вес. % на углеводородную фракцию	Мол. вес	d_4^{20}	n_D^{20}	Элементный состав, %		
						C	H	S
Парафино-циклопарафиновые	0,95	8,0	322	0,8691	1,4755	85,81	13,74	0,23
Моноциклоароматические	1,41	11,9	338	0,9445	1,5258	87,37	11,80	0,56
Бидциклоароматические	4,47	37,8	440	1,0268	1,5890	89,52	10,07	0,89
Полициклоароматические	5,02	42,3	428	1,0431	1,6110	89,14	9,48	2,18

Углеводороды	Структурно-групповой состав					
	количество колец			количество атомов углерода, %		
	K_0	$K_{ЦП}$	K_A	C_A	$C_{ЦП}$	$C_{П}$
Парафино-циклопарафиновые	2,0	2,0	—	—	44,7	55,3
Моноциклоароматические	2,9	1,8	1,1	27,6	29,0	43,4
Бидциклоароматические	5,3	2,3	3,0	42,8	28,9	28,2
Полициклоароматические	5,4	1,7	3,6	52,1	22,0	25,9

структурные группы углеводородов, полученных при хроматографическом разделении гидрогенизатов из обеих серий, объединялись. Все выделенные при помощи хроматографии из гидрогенизатов группы углеводородов были охарактеризованы (табл. 35). Изучение химического состава, строения и свойств смол и углеводородов, полученных при гидрировании асфальтенов, и сопоставление их со свойствами углеводородов, выделенных непосредственно из ромашкинской нефти [30] (табл. 36), позволило авторам составить экспериментально обоснованное объективное суждение о химическом строении молекул асфальтенов и о нали-

ТАБЛИЦА 36

Сравнение свойств углеводородов, полученных при гидрировании асфальтенов, свойствами углеводородов, выделенных из ромашкинской нефти

Углеводороды		Мол. вес	d_4^{20}	n_D^{20}	Элементный состав, %			Структурно-групповой состав					
					C	H	S	количество колец			количество атомов углерода, %		
								K_O	$K_{ци}$	K_A	C_A	$C_{ци}$	$C_{п}$
Парафиноциклопарафиновые	Выделенные из нефти	365	0,8427	1,4709	85,88	14,04	—	1,2	1,2	—	—	23,6	76,4
	Полученные при гидрировании	322	0,8691	1,4755	85,81	13,74	0,23	2,1	2,1	—	—	44,7	55,3
Моноциклоароматические	Выделенные из нефти	400	0,9184	1,5113	85,87	12,21	1,58	2,7	1,6	1,1	22,1	22,2	55,7
	Полученные при гидрировании	338	0,9445	1,5258	87,37	11,80	0,56	2,9	1,7	1,2	27,6	29,0	43,4
Бициклоароматические	Выделенные из нефти	374	0,9933	1,5700	85,32	10,22	4,32	3,9	1,6	2,3	41,3	23,6	35,1
	Полученные при гидрировании	400	1,0268	1,5890	89,52	10,07	0,89	5,3	2,3	3,0	42,8	28,9	28,2

чин генетической связи между нефтяными асфальтенами, смолами и углеводородами.

Парафино-циклопарафиновые углеводороды, полученные при гидрировании асфальтенов, близки по составу и свойствам к группе высокомолекулярных углеводородов, выделенных непосредственно из нефти. Основное отличие их заключается в более высокой цикличности (2,1 кольца на молекулу против 1,2) и в небольшом содержании серы (0,23%), соответствующем наличию примеси сернистых соединений (2,3%). Полное обессеривание этой группы углеводородов еще больше увеличит подобие их с аналогичной группой углеводородов, содержащихся в нефти.

Группа моноциклоароматических углеводородов, полученных при гидрировании асфальтенов, также приближается по составу и свойствам к соответствующим углеводородам, выделенным из высокомолекулярной части ромашкинской нефти. Основное отличие ее состоит в более низком молекулярном весе (338 против 400) и несколько повышенной общей цикличности (2,9 против 2,7), что обусловило меньшее содержание алифатических атомов углерода в молекуле (43 против 56), повышенное содержание углерода и более высокий удельный вес.

Бициклоароматические углеводороды, полученные при гидрировании асфальтенов, значительно отличаются по составу и свойствам от высокомолекулярных бициклоароматических углеводородов, выделенных непосредственно из ромашкинской нефти. Они характеризуются более высоким молекулярным весом (440 против 374) и большей цикличностью: общая цикличность 5,3 против 3,9, в том числе ароматических колец 3,0 против 2,3 и циклопарафиновых колец 2,3 против 1,6. Эти отличительные особенности бициклоароматических углеводородов определили и все остальные их свойства. Среди углеводородов, полученных при гидрировании асфальтенов, полициклоароматические соединения, содержащие в среднем 3,6 бензольных колец на молекулу, составляли 42%, тогда как из высокомолекулярной части нефти соединений такого типа выделить не удалось. Среди этих соединений на долю углеводородов приходится 71%, а остальные 29% — сернистые соединения, если принять, что в молекуле последних содержится один атом серы.

Качественная характеристика и количественное соотношение отдельных групп углеводородов, полученных при избирательном каталитическом гидрировании асфальтенов, свидетельствуют о том, что в молекулах асфальтенов полициклические системы являются преобладающими структурными звеньями. В этих полициклических структурах большую роль играют многоядерные конденсированные системы, содержащие как чисто карбоциклические (бензольные и полиметиленовые), так и гетероциклические кольца, содержащие атомы серы, кислорода и азота.

ОКИСЛЕНИЕ

Основным технологическим процессом получения товарных битумов является окисление кислородом воздуха тяжелых нефтяных остатков [31—33]. В течение 130 лет, т. е. со времени первого применения этого процесса и до наших дней, идет совершенствование режима технологии и техники производства окисленных битумов. Сравнительно небольшая часть работ посвящена изучению химизма процесса. Тем не менее, и в настоящее время многие вопросы теории химизма и кинетики производства окисленных битумов остаются неясными. Сложность, многообразие и непостоянство состава и свойств исходного сырья, все расширяющиеся области применения и связанные с этим различные требования потребителей к качеству и ассортименту выпускаемых сортов окисленных битумов обуславливают многие трудности в технологии и режиме их производства. Как исходное сырье (тяжелые нефтяные остатки), так и готовая товарная продукция (окисленные битумы) представляют собою сложные коллоидные системы, состоящие из многокомпонентных гетерогенных в физическом и химическом отношении смесей, высокомолекулярных составляющих нефти, крайне недостаточно изученных. Поэтому задача равномерного распределения кислорода в массе сырья и управления процессами окисления его крайне сложна и сопряжена с рядом технических трудностей.

Все эти обстоятельства и обуславливают многочисленные противоречия в представлениях о химизме процесса, о связи между составом битумов и их физико-механическими и эксплуатационными качествами. Особенно многочисленны противоречия в вопросах о связи оптимального технологического режима процесса окисления тяжелых нефтяных остатков с качеством получаемых нефтяных битумов [34—38]. Возникновение противоречий во многом обязано неоправданному стремлению отдельных исследователей распространять выводы, сделанные из результатов опытов на определенном сырье и в определенных условиях, на другие условия и виды сырья.

Обычно под термином «окисление» принято понимать процесс взаимодействия кислорода и молекул вещества с образованием кислородсодержащих продуктов. В процессе производства окисленных битумов значительная часть потребляемого кислорода не фиксируется в получаемых технических битумах, а уходит с газообразными и жидкими продуктами окисления, так называемым «отдувом». Иначе говоря, накопление кислородсодержащих продуктов в окисленном битуме не наблюдается [39—41].

В настоящее время существует два основных метода получения битума: вакуумная перегонка нефтяных остатков, дающая

остаточный битум, и окисление высокосмолистых нефтяных остатков (полугудронов, гудронов и др.), приводящее к получению окисленных битумов. В первом случае, если нагревание остатков при перегонке не превышает $300-350^{\circ}\text{C}$, преобладают процессы отгонки более легкой углеводородной части и концентрации в остатке смолисто-асфальтеновых веществ. В зависимости от химической природы исходной нефти, а также от температуры и продолжительности нагревания имеет место либо неосложненный процесс концентрации в остатке смолисто-асфальтеновых веществ, либо же концентрация эта сопровождается более или менее интенсивно протекающими термохимическими процессами химических изменений последних (крекинг, дегидрогенизация, конденсация и др.).

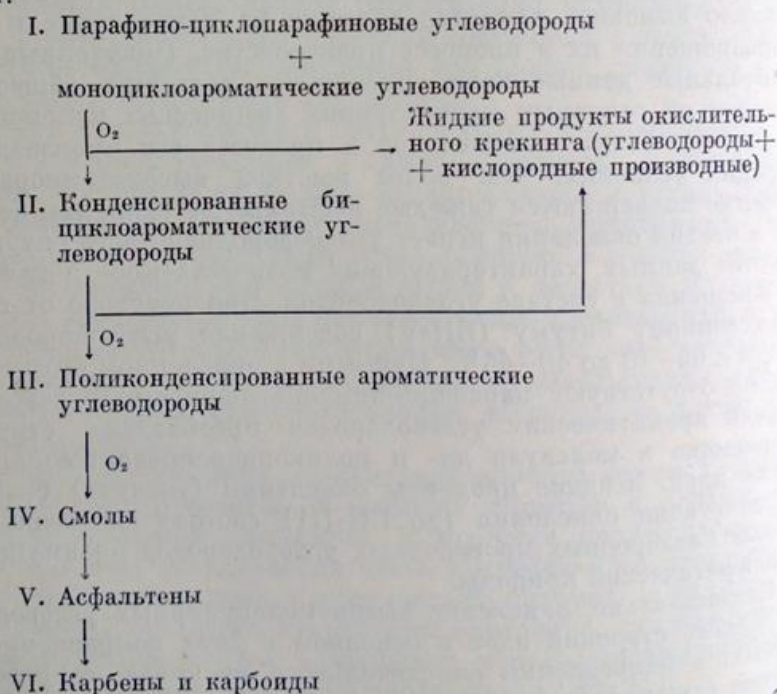
Систематические исследования по выяснению влияния химической природы нефтяного сырья и условий окисления на состав и свойства окисленных битумов [42—49] показали, что глубина отбора дистиллятных фракций заметно сказывается как на составе гудрона, так и на характере изменения и глубине термоокислительного превращения последнего. Детальное исследование элементного и компонентного составов тяжелых нефтяных остатков, полученных различными вариантами термической обработки, позволило выяснить характер влияния на направление и глубину превращения их в процессе производства. Полученные экспериментальные данные дали возможность составить общее представление об основных направлениях химических изменений составляющих битум компонентов в процессе его производства в заводских условиях. Чем более жесткой высокотемпературной обработке подвергаются тяжелые нефтяные остатки, тем большую роль в стадии окисления играет углеводородная часть битума. Это видно из данных, характеризующих количественное и качественное изменения в составе углеводородов. При переходе от гудрона к окисленному битуму (БН-V) содержание углеводородов снижается с 65—70 до 40—46%. При этом в окисленном битуме практически отсутствуют парафино-циклопарафиновые углеводороды, а среди ароматических углеводородов преобладают структуры, содержащие в молекуле ди- и поликонденсированные ароматические ядра. Жидкие продукты окисления («отдув») битума на первой стадии окисления (до БН-III) состоят из низкомолекулярных кислородных производных углеводородов преимущественно алифатической природы.

Следовательно, окисление высокомолекулярных углеводородов гибридного строения идет в основном в двух направлениях: во-первых, в направлении окислительного крекинга, сопровождающегося отщеплением и окислением парафино-циклопарафиновых заместителей в ароматических ядрах, и, во-вторых, в направлении дегидрогенизации гексаметиленовых колец до ароматических

с образованием ароматических систем, а также конденсации изолированных бензольных колец в структуре более высокой степени конденсации. Последние, как было показано в работе [50], являются в присутствии кислорода основным источником образования смол и асфальтенов. Содержание смол в окисленных битумах (БН-IV и БН-V) практически не меняется и находится на уровне 15–17%, вместо 18–29% в исходном сырье; содержание же асфальтенов сильно увеличивается — с 14% в гудронах до 33–41% в окисленных битумах (БН-V).

Таким образом, смола в процессе окисления является как бы промежуточной стадией превращения углеводородов в асфальтены. На всех стадиях окисления асфальтены характеризуются удивительным постоянством состава: величина отношения С/Н в случае крекинг-сырья составляет ~13, а содержание серы и кислорода (в сумме) приблизительно равно 4–4,5%, а в случае гудрона — соответственно 10–10,5 и 5–6%. Близки по своему составу и смолы на разных стадиях окисления. Приведенные выше цифры несколько меняются в зависимости от исходного сырья, но закономерность сохраняется.

Суммарный процесс окисления можно выразить следующей схемой:



Укрепление молекул асфальтенов достигается не только благодаря возникновению новых С—С-связей в результате дегидро-

генизации молекул смол, сопровождающейся образованием более конденсированных трехмерных полициклических ароматических структур, но также и благодаря соединению отдельных молекул при помощи кислородных мостиков, появляющихся как следствие межмолекулярной дегидратации. Уменьшение содержания полярных функциональных, в том числе гидроксильных, групп с увеличением продолжительности окисления битумов, при одновременном возрастании в продуктах окисления количества омыляемых веществ, является экспериментальным доказательством того, что процесс этот играет существенную роль при производстве окисленных битумов.

По своему химическому существу и по характеру влияния на технические свойства конечных продуктов реакция образования кислородных мостиков между молекулами смолы во время окисления битумов напоминает процесс вулканизации каучука серой. И в том и в другом случае идет образование трехмерных структур, в результате чего продукт становится более твердым, менее растворимым, менее мягким и химически более стойким. В зависимости от глубины этого процесса можно получить технические битумы со свойствами, варьирующими в весьма широких пределах — от полужидких текучих продуктов до твердых хрупких асфальтенов. Сравнительно небольшое количество кислорода остается связанным в окисленном битуме, большая же часть его идет на образование летучих продуктов окисления (вода, окись и двуокись углерода, органические кислородсодержащие соединения). Характер распределения кислорода в продуктах окисления гудрона и крекинг-остатка (при 275° С) на разных стадиях процесса приведен на рис. 20. Окислительная дегидрогенизация сырья, сопровождающаяся образованием воды, является основной реакцией, потребляющей в случае окисления гудрона 90% в начальной стадии и 69% в конечной общего расхода кислорода. Доля других кислородсодержащих соединений в потреблении кислорода значительно возрастает к концу процесса (31% для гудрона и 42% для крекинг-остатка), когда интенсивность окислительной дегидрогенизации постепенно ослабляется [46].

Процессы дегидроконденсации и конденсации с образованием поликонденсированных ароматических систем протекают и при длительном нагревании высокомолекулярной части нефти при 300—350° С и в отсутствие кислорода [51]. При более высоких температурах дегидроконденсационные процессы начинают сопровождаться процессами глубокой деструкции.

Таким образом, процесс окисления тяжелых остаточных нефтепродуктов можно рассматривать как процесс, протекающий в двух основных направлениях: в направлении дегидрирования двух основных направлений: в направлении дегидрирования гексаметиленовых колец до бензольных и в направлении дегидроконденсации изолированных бензольных колец и сравнительно

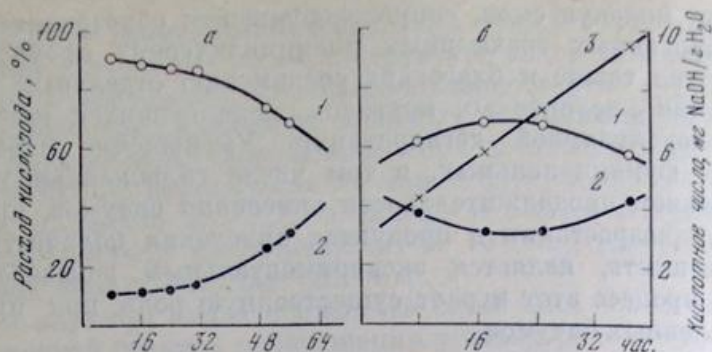


РИС. 20.

Характер распределения кислорода в продуктах окисления (при 275°С) гудрона (а) и крекинг-остатка (б) на разных стадиях процесса

1 — расход кислорода на образование воды; 2 — расход кислорода на образование других кислородсодержащих продуктов реакции; 3 — кислотное число воды

простых конденсированных ароматических структур в более сложные и более высокомолекулярные поликонденсированные ароматические системы. Здесь кислород выполняет роль активного дегидрирующего агента, приближаясь к таким активным агентам дегидрогенизации, как S, Se, Te и др. [52]. При взаимодействии битума и этих веществ основными продуктами реакции являются легкие продукты: H_2S , H_2Te , H_2Se , HCl , HJ и т. п. Полученные в результате таких реакций битумы мало отличаются по свойствам от окисленных [39].

Небезынтересно, что еще М. И. Коновалов в своей магистерской диссертации [53] почти 90 лет назад отмечал дегидрирующую особенность кислорода. «Очевидно, — писал он, — нефтени способны под влиянием окислителей не только окисляться, но и конденсироваться, теряя часть своего водорода». «Этот интересный факт, — по справедливому мнению В. В. Марковникова и В. Н. Оглоблина, — может объяснить пути образования высокомолекулярных частей нефти в природе, в коей не может быть недостатка в различных окислителях (глина, окись железа, атмосферный воздух)».

Интересные данные были получены и при окислении остаточных битумов сернистым ангидридом [54]. Изучение химизма реакции показало, что наиболее реакционноспособными являются нефтено-ароматические углеводородные структуры высокомолекулярных компонентов нефтей. При окислении остаточных битумов сернистым ангидридом увеличиваются величина отношения C/H и средний молекулярный вес битума, растет и содержание серы, т. е. часть серы SO_2 переходит в битум. Вероятно, окисленные асфальтены образуются в результате дегидрирования и поликон-

денсации насыщенных и нафтенно-ароматических углеводородов через промежуточные ароматические компоненты. Это предположение подтвердили более детальные исследования химического состава продуктов реакции. Образующиеся асфальтены характеризуются по сравнению с природными асфальтенами битума меньшим молекулярным весом, большим содержанием серы и большей ароматичностью (увеличение числа поликонденсированных колец в молекуле). Другими словами, образуются более ароматизированные и осерненные битумы.

Образование новых молекул в результате сочетания двух или большего числа молекул углеводородов и образование ароматических структур в результате дегидрирования способствуют появлению в битуме более жестких структур — асфальтенов. Эти новые полициклические ароматические компоненты изменяют первоначальную коллоидную структуру битума. Смолы и в меньшей степени масла превращаются при окислении сернистым ангидридом в асфальтены. Величина отношения асфальтены/смолы возрастает, и асфальтены коагулируют — битум переходит из золя в гель. Сера за счет еще невыясненного механизма во время реакции внедряется в углеводородные структуры, что важно для повышения твердости. После завершения реакции кислород сернистого ангидрида в окисленном продукте не обнаруживается: он удаляется в виде реакционной воды. Это, пожалуй, самое убедительное свидетельство того, что термин «окисление» здесь неуместен, а скорее — дегидроконденсация насыщенной и полунасыщенной (нафтенно-ароматической) частей сырья.

По мнению многих исследователей [31, 43, 52], дегидрирование в процессе получения окисленных битумов в первую очередь подвергаются конденсированные нафтенные структурные звенья молекул.

Многочисленные литературные данные свидетельствуют о том, что направление и глубина окислительного действия кислорода в процессе получения окисленных битумов в заметной степени зависят от температуры процесса. Кнотнерус показал [33], что, если вести окисление при температуре 180—200° С, наряду с выделением воды в результате дегидрирующего действия кислорода, наблюдается также непрерывное накопление кислорода в битуме [34, 55]. При окислении же в температурном интервале 200—350° С идет интенсивная реакция дегидрирования, содержание кислорода в окисленном битуме повышается лишь в незначительной степени или вовсе не повышается [31, 39, 40]. Следует отметить, что четкой границы здесь нельзя провести даже для одного вида сырья. Такая же зависимость характера протекания процесса от температуры наблюдается при взаимодействии битума с серой, галоидами и некоторыми другими реагентами. По-видимому, более или менее сильная зависимость направления дей-

ТАБЛИЦА 37

Баланс распределения кислорода в продуктах окисления на разных стадиях окисления прямогонного гудрона

Продолжительность окисления, час.	Содержание кислорода в продукте, %	Кислородные функциональные группы, мг КОН/г				Распределение кислорода по функциональным группам, %			
		кислотное число	число омыления	сложноэфирное число	карбонильное число	COOH	-C(O)-O-C	$\begin{matrix} \diagup \\ \text{C=O} \\ \diagdown \end{matrix}$	другие кислородсодержащие соединения
Битумы									
8	0,14	0,6	3,2	2,5	2,1	-	-	-	-
16	0,77	0,7	3,5	2,8	2,1	5,2	20,9	7,8	66,1
24	1,76	0,7	3,8	3,1	2,8	2,4	10,0	4,7	82,9
32	0,66	0,9	5,4	4,5	4,2	7,6	36,2	18,0	38,2
48	0,54	0,9	6,2	5,4	4,5	9,2	57,8	24,4	8,6
56	0,49	0,9	7,8	6,9	5,3	10,8	66,0	25,2	-
Отдув									
8	1,63	3,8	6,0	2,3	7,0	13,3	8,2	12,4	65,1
24	2,52	4,0	6,3	2,3	7,5	9,1	5,3	8,6	77,0
32	2,75	4,2	6,7	2,5	7,9	8,6	5,4	8,3	77,7
48	2,62	5,4	9,8	4,4	9,4	11,8	9,6	10,2	68,3
56	2,93	7,9	18,3	10,4	12,3	15,4	20,5	12,0	52,1

ствия кислорода в процессе получения окисленного битума от температуры процесса в сильной степени обуславливается реакционной способностью компонентов окисляемого сырья.

Если вести окисление гудрона при сравнительно низкой температуре (150—200° С), то наблюдается накопление в окисленном битуме не карбоксильных, а сложноэфирных групп [40, 53]. Содержание низкомолекулярных кислородсодержащих продуктов в этом случае невелико (0,02—0,03%), а накопление высокомолекулярных продуктов реакции значительно. Отчетливое преобладание образования сложноэфирных групп (66%) наблюдалось при окислении гудрона и крекинг-остатка из анастасьевской нефти при температуре 275° С [56, 57]. Баланс распределения кислорода в продуктах окисления показан в табл. 37. Аналогичная картина наблюдалась и в распределении кислородных соединений в отдуве, образовавшемся при окислении прямогонного гудрона. Однако из этих данных не следует, что битум является исключением из общего правила окисления органических соеди-

ТАБЛИЦА 38
Окисление асфальтенов

Окислитель	Среда	Нерастворимый в щелочи продукт	Растворимый в щелочи продукт
		вес. %	
Перекись натрия	Щелочная	92,0	5,2
Перекись водорода	Кислая	92,8	4,8
Бихромат калия	»	91,9	4,5
Перманганат	Щелочная	90,7	6,2

нений. В определенных условиях при окислении битума перманганатом калия, азотной и серной кислотами были получены низкомолекулярные продукты, в том числе кислоты, как бензолкарбоновые, так и алифатические [58]. Долгое время пытались объяснить накопление асфальтенов в окисленных битумах исходя только из схемы окисления через образование перекисей [44]. Однако даже в начальный период окисления содержание кислорода в битуме невелико (22% от вступившего в реакцию), и его взаимодействие с битумом не может быть объяснено с точки зрения только перекисной теории окисления, по которой в окисленных продуктах содержится не менее 50% вступившего в реакцию кислорода.

Первичные асфальтены, выделенные из природного битума месторождения Атабаски (Канада), окислялись перекисью натрия в постоянно перемешиваемой водной взвеси [59, 60]. В результате окисления асфальтенов в течение 30 час. при комнатной температуре были получены окисленные асфальтены, которые были разделены на нерастворимые (91—93%) и растворимые (4,5—6%) в щелочи компоненты. Результаты исследования продуктов окисления приведены в табл. 38.

В ИК-спектрах растворимых в щелочи продуктов окисления появились слабые полосы поглощения в районе 3420 и 1710 см^{-1} , свидетельствующие о появлении фенольных и гидроксильных групп в молекулах асфальтенов.

О структурных изменениях, происходящих в нерастворимом в щелочи продукте окисления, свидетельствовала информация, полученная методом протонно-магнитного резонанса после специальной обработки по методике [61]. Эти изменения сводятся к уменьшению количества атомов углерода метильных групп в результате окисления их в карбоксильные группы, а также в результате и других химических превращений.

ТАБЛИЦА 39

Элементный состав нерастворимых в щелочи продуктов окисления
(приведен к 100%)

Показатель	Исходные асфальте- ны	Продукт, полученный при окислении			
		перекисью натрия	перекисью водорода	бихроматом калия	перманганатом калия
Молекулярный вес	4850	2760	5690	3025	3215
Углерод, вес. %	79,5	76,8	78,4	77,1	77,4
Число атомов С	321,3	177,0	372,6	194,5	207,2
Водород, вес. %	8,0	8,3	7,7	8,0	7,2
Число атомов Н	287,9	230,1	442,7	243,8	233,7
Кислород, вес. %	3,8	5,3	5,4	5,3	6,1
Число атомов О	11,6	9,4	19,0	10,0	12,4
Азот, вес. %	1,2	1,9	1,3	1,9	1,8
Число атомов N	4,3	3,8	5,5	4,2	4,1
Сера, вес. %	7,4	7,5	6,9	7,5	7,3
Число атомов S	11,3	6,3	13,9	7,1	7,5
H/C	1,21	1,30	1,19	1,25	1,13
O/C	0,036	0,052	0,052	0,052	0,059
N/C	0,013	0,021	0,015	0,021	0,020
S/C	0,035	0,037	0,033	0,037	0,035

Озонолиз нефтяных асфальтенов, выделенных из сибирских нефтей, проводился на лабораторной установке в растворе хлороформа при комнатной температуре в течение 6—8 час. Озонизирующая смесь содержала примерно 10% озона [62]. В результате озонирования асфальтенов было получено два вида продуктов: растворимая (30—40%) и нерастворимая в хлороформе части. Продукты озонолиза первичных асфальтенов были исследованы методами ИК-, ПМР-, ЭПР-спектроскопии и определен их элементный состав (табл. 39).

Растворимая в хлороформе часть продукта представляет собой в основном смесь карбоновых кислот. По сравнению с исходными асфальтенами наблюдается резкое увеличение интенсивности поглощения карбонильных групп при 1710 см^{-1} . В спектре ПМР отсутствует сигнал в области 6—8 м.д., соответствующий водороду ароматических колец, но присутствует сигнал метиленовых групп, смещенный в сильное поле, что, очевидно, свидетельствует о расположении метильной группы в непосредственной близости от карбоксиллов. Это предположение хорошо подтвердилось данными газохроматографического анализа смеси метиловых

эфиров карбоновых кислот. Частичная идентификация хроматограмм показала присутствие в исследуемой смеси муравьиной, уксусной, пропионовой, щавелевой и других кислот.

Нерастворимая в хлороформе часть продукта озонолиза — порошок красно-бурого цвета, дающий сигнал ЭПР. В ИК-спектрах наблюдается характерное для систем полисопряжения фоновое поглощение, понижена интенсивность алкильных групп, резко возросла интенсивность полосы карбонильных групп при 1710 см^{-1} . На основании результатов элементного анализа и исследований физическими методами продуктов окисления озоном первичных нефтяных асфальтенов удалось установить, что при этом процессе происходит отщепление углеводородного обрамления полисопряженного ядра в структуре асфальтена. Полидисперсность алифатической части незначительна, так как в основном присутствуют радикалы с длиной углеводородной цепи C_2 — C_5 . Полученные данные свидетельствуют о том, что асфальтены построены из полисопряженных фрагментов, представляющих собой устойчивые к окислению поликонденсированные ароматические структуры, обеспечивающие специфику свойств асфальтенов, характерных для полисопряженных систем. Азот в основном содержится в конденсированных структурах (увеличение отношения N/C в 5 раз); сера в основном находится в мостиковых связях (уменьшение отношения S/C в 7 раз), соединяющих структурные элементы в молекуле асфальтенов. Увеличение отношения O/C почти в 40 раз в нерастворимом продукте озонолиза свидетельствует о том, что значительная часть его подверглась окислению.

Каталитическое окисление нефтяных остатков. Имеется множество попыток ускорить процесс окисления сырья, повысить качество или придать определенные свойства окисленному битуму с помощью различных катализаторов и инициаторов. В качестве катализаторов окислительно-восстановительных реакций предложено применять соли соляной кислоты и металлов переменной валентности (железа, меди, олова, титана и др.). В качестве катализаторов дегидратации, алкилирования и крекинга (перенос протонов) предложены хлориды алюминия, железа, олова, пятиокись фосфора; в качестве инициаторов окисления — перекиси. Большинство из этих катализаторов инициирует реакции уплотнения молекул сырья (масел и смол) в асфальтены, не обогащая битумы кислородом. Возможности ускорения процесса окисления сырья и улучшения свойств битума (в основном в направлении повышения пенетрации при данной температуре размягчения), приводимые в многочисленной патентной литературе, обобщены в [63], но, поскольку авторы патентов делают свои предложения, не раскрывая химизма процесса, их выводы в настоящей монографии не рассматриваются. Исследования А. Хойберга [64, 65]

ТАБЛИЦА 40

Действие катализаторов на окисление остатков из арканзасской нефти до битума с т. размягч. 93—99° С

Пенетрация битума, окисленного без катализатора, при 25° С составляет 30×0,1 мм

Катализатор	Количество катализатора, вес. %	а, %	б, %	Катализатор	Количество катализатора, вес. %	а, %	б, %
Остатки прямой перегонки нефти				Остатки прямой перегонки нефти			
Окиси				Соли			
CuO	2,0	52	31	AlF ₃	0,5	1,6	3,8
Al ₂ O ₃	2,0	7,5	10,5	ZnBr ₂	0,5	16	12
MoO ₃	2,0	25	29	AlCl ₃	0,5	14	5
V ₂ O ₅	2,0	13	22	FeCl ₃ ·6H ₂ O	2,0	128	74
P ₂ O ₅	2,0	147	6	Нафтенат свинца	0,5	3,3	12
Порошки				MgCl ₂ ·6H ₂ O	0,5	3	16
Zn	1,0	5,1	6,2	CuCl ₂	0,5	51	41
Cu	1,0	42	19	BF ₃	0,5	18	20
Fe	1,0	6	12	Al ₂ (SO ₄) ₃	0,5	0	5
Mg	1,0	3	6	ZnCO ₃	0,5	0	5
Sb	1,0	0	6	ZnCl ₂ ·3NH ₄ Cl	0,5	0	23
As	1,0	0	3	Кислый гудрон, полученный из легкого масляного сырья			
Al	1,0	0	0	Соли			
Сульфиды				AlCl ₃	2,0	20	23
P ₂ S ₅	2,0	107	34	ZnCl ₂	2,0	117	44
P ₄ S ₃	2,0	185	25	FeCl ₃	2,0	156	78
P ₄ S ₇	2,0	115	34	SnCl ₂	2,0	135	58
				Серная кислота	1,0	3	3

Примечание. $a = [(P_{k_{25}} - P_{o_{25}}) / P_{o_{25}}] \cdot 100$, где $P_{k_{25}}$ и $P_{o_{25}}$ — пенетрация битумов (при 25° С), окисленных соответственно в присутствии катализатора и в обычных условиях; $b = [(\tau_o - \tau_k) / \tau_o] \cdot 100$, где τ_o и τ_k — продолжительность соответственно обычного окисления и в присутствии катализатора.

показали, что битумы, окисленные в присутствии катализаторов, обладают более высокой пенетрацией (табл. 40). Одни катализаторы (FeCl₃·6H₂O, CuO, MoO₃, P₂S₅, CuCl₂) значительно сокращают продолжительность окисления, другие (P₂O₅, P₄S₃, P₄S₇ и др.) оказывают влияние на свойства битумов. При взаимодействии битума и хлора наблюдается образование асфальтенов и выделе-

ние HCl [39]. При замене Cl на J кроме асфальтенов образуется значительное количество углеродистого вещества. Бром занимает промежуточное положение. Подобно хлору действуют некоторые хлорпроизводные: CCl_4 , C_2Cl_4 и др.

Битумы, полученные при взаимодействии с чистыми галоидами, отличаются худшими качествами, чем битумы, полученные в процессе окисления воздухом. В случае добавки 0,5–4,0% хлора в воздушное дутье продолжительность окисления сокращается в несколько раз. Предполагают [33], что в данном случае газообразный хлор является инициатором сопряженного процесса дегидрирования и уплотнения. Окислы азота N_2O , NO и NO_2 неоднократно испытывались как каталитические добавки к воздушному дутью [39, 66]. Показано, что активной является только окись NO_2 , а NO и N_2O не ускоряют процесс.

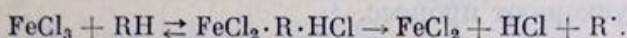
Пфейффер [39] отмечает, что подобно кислороду отнимают водород с образованием воды и асфальтенов некоторые нитросоединения: динитрокрезол, динитронафтол и др. Наибольший интерес представляют предложения окислять битум с добавками различных перекисей [67, 68]. По данным П. К. Змиевского и др. [68], добавка 0,001% перекисей ускоряет процесс окисления и улучшает свойства битумов. Авторы делают вывод, что органические перекиси являются инициаторами окисления. Однако М. Кронштейн [67] доказал, что такое же действие оказывают перекиси и без доступа воздуха. Он считает, что перекиси являются инициаторами процессов полимеризации, за счет которых битум обогащается асфальтенами, а в случае воздушного дутья перекиси являются источником радикалов.

Большая часть соединений, предложенных в качестве окислителей битума, не нашла практического применения из-за высокой стоимости, по сравнению с кислородом воздуха, или малой эффективности и недостаточной изученности процесса. Наиболее изученными и внедренными в промышленность каталитическими добавками являются хлориды металлов и некоторые соединения фосфора. Литература по этому вопросу весьма обширна, однако специальных исследований с целью выяснения химических превращений этих добавок и их участия в процессе окисления битума немного [69–72].

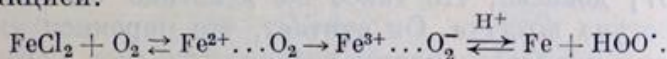
Е. Гундерманн [70] показал, что при нагревании без доступа воздуха (100–150° С, 3 часа) гудронов с 5% $AlCl_3$ или $FeCl_3$ происходит расслоение гудрона на термопластичный поликонденсат (осадок) и масляную часть. Исследование влияния других хлоридов на этот процесс показало, что по активности действия они располагаются в ряд $AlCl_3 > SnCl_4 > FeCl_3 > ZnCl_2 > CuCl_2$. Объясняя механизм процесса взаимодействия указанных хлоридов и битума при нагревании, Гундерманн предполагает, что важнейшими реакциями являются крекинг и дегидрирование с послед-

дующими полимеризацией и конденсацией. Автор считает, что промежуточными продуктами являются олефины, которые быстро полимеризуются в высокомолекулярные соединения, а в качестве доказательства приводит сам факт отсутствия олефинов в продуктах реакции крекинга, проводимой над хлористым алюминием. В работе отмечается, что 50—65% хлора, введенного с $AlCl_3$, выделяется в виде HCl , остальное количество может быть удалено из поликонденсата экстракцией водой. В масляном слое хлор отсутствует.

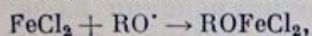
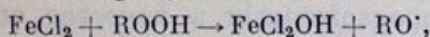
Систематическое изучение химизма взаимодействия $FeCl_3$ и битума в процессе окисления впервые было выполнено в работах [71—73]. На основании этих исследований Д. А. Розенталь предложил следующую схему процесса:



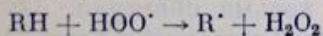
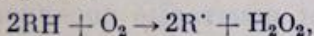
Этот процесс протекает быстро (около 1 мин.), в результате чего в начальный период окисления заметно повышается концентрация свободных радикалов, а следовательно, и вероятность их встречи с кислородом. В битуме повышается содержание перекисных, карбонильных и карбоксильных групп. При последующем окислении незначительно возрастает концентрация водорастворимых соединений, содержащих Fe^{3+} , что можно объяснить следующей реакцией:



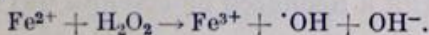
Основное направление развития процесса — реакция хлористого железа с продуктами окисления и радикалами:



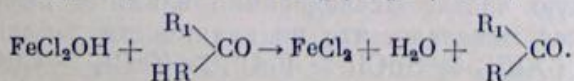
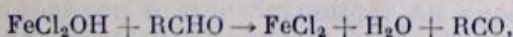
а также с образующейся в процессе окисления битума перекисью водорода:



или



Образование соединений, содержащих двухвалентное железо, можно объяснить также протеканием реакций типа



Существенный вклад в процесс окисления битумов в присутствии $FeCl_3$ вносят реакции комплексообразования. Известно, что

железо независимо от валентного состояния является активным комплексообразователем, способным связать до шести различных молекул-лигандов. Поэтому ускорение образования асфальтенов и повышение их молекулярного веса объясняются ростом содержания комплексных и внутрикомплексных соединений железа. Это подтверждается, например, появлением нерастворимого в бензоле осадка, который, по данным элементного и спектрального анализа, представляет собой наиболее конденсированную часть продуктов окисления, богатую кислородом и содержащую железо [71]. Это, вероятно, и объясняет сравнительно низкое содержание кислорода в битуме, окисляемом с добавкой FeCl_3 , по сравнению с битумом, окисленным без добавки.

Таким образом, битумы, полученные окислением с добавкой FeCl_3 , особенно в течение длительного времени (до т. размягч. $70-90^\circ \text{C}$), являются стабильными продуктами, так как к этому времени основная масса активных соединений железа переходит в устойчивые и химически инертные комплексные соединения.

Другой группой соединений, нашедших промышленное применение в качестве катализаторов процесса окисления битумов, являются пятиокись фосфора, фосфорная кислота и ее соли, а также сернистые и галоидсодержащие соединения фосфора [74, 75]. Эти добавки позволяют получить погодостойкие битумы с высокой пенетрацией и низкой температурой хрупкости. Есть предположение, что фосфорная кислота (P_2O_5) реагирует с промежуточными продуктами окисления гудрона (битума), образуя соединения, подобные эфирам фосфорной кислоты и применяемые как присадки к смазочным маслам. Этим, вероятно, и объясняется высокая термоокислительная стабильность битумов, полученных с этой добавкой.

К методам, значительно улучшающим адгезионные свойства битумов, относится процесс окисления остаточного сырья кислородом воздуха в водном растворе соды [76]. При неглубоком окислении гудрона (212°C , 1,5 часа) получается концентрат (смесь бензолрастворимых и водонерастворимых кислот), обладающий поверхностно-активными свойствами и способный улучшать сцепляемость дорожных битумов с минеральными материалами. При глубоком окислении гудрона (270°C , 3 часа) получен водорастворимый оксидат, содержащий значительное количество бензолкарбоновых кислот (табл. 41 и 42).

Продукт, полученный при неглубоком окислении высокомолекулярных соединений, предложено использовать в качестве адгезионной присадки к дорожным битумам.

В зависимости от группового химического состава сырья выход бензолкарбоновых кислот убывает в следующем порядке: полициклические ароматические углеводороды \rightarrow асфальтены \rightarrow смолы \rightarrow бициклические ароматические углеводороды \rightarrow моно-

ТАБЛИЦА 41

Выход продуктов реакции, полученных при окислении некоторых видов сырья кислородом воздуха в водном растворе соды

Сырье	Выход, % на сырье			
	ВНК	ВРК	БКК	ЛК
Асфальт деасфальтизации гудрона (АДГ)	1,4	43,0	17,3	15,3
Экстракт фракции 350–500° С (ЭФ)	1,3	45,7	25,1	15,9
Тяжелая смола пиролиза (ТСП)	3,3	69,4	43,3	6,3
Коксовый дистиллят 350–500° С (КД)	5,0	43,5	33,6	12,0
Крекинг-остаток (КО)	4,7	51,8	32,8	12,8

Примечание. ВНК — водонерастворимые кислоты; ВРК — водорастворимые кислоты; БКК — бензолкарбоновые кислоты; ЛК — летучие с водяным паром кислоты.

ТАБЛИЦА 42

Состав бензолкарбоновых кислот

Кислота	Сырье				
	АДГ	ЭФ	ТСП	КД	КО
Бензойная	—	—	3,7	0,6	—
Фталевая	6,5	7,6	39,3	19,6	17,7
Изо- и терефталевая	5,9	6,8	4,3	4,1	3,4
Гемимеллитовая	6,7	9,1	17,7	10,0	11,3
Тримеллитовая	14,4	19,1	14,8	24,1	20,7
Тримезиновая	7,9	3,6	1,0	3,4	1,8
Меллофановая	13,9	19,1	9,3	14,2	18,6
Пиромеллитовая	9,9	9,1	4,0	6,5	7,3
Прениновая	14,2	13,6	3,7	7,8	8,5
Бензолпентакарбоновая	11,9	12,0	2,2	6,3	10,7
Меллитовая	8,7	—	—	3,4	—

циклические ароматические углеводороды → парафино-нафтеновые углеводороды.

Из сказанного выше следует, что эмпирическим путем найдены некоторые эффективно действующие добавки, которые позволяют ускорить процесс окисления гудронов и получить высококачественные битумы. Теоретическая разработка этого вопроса находится в самой начальной стадии.

ГАЛОИДИРОВАНИЕ

Систематические работы по изучению кинетики и химизма реакции галогенирования асфальтенов из битума месторождения Атабаска провели Спайт с сотр. [77–79]. Было показано, что при взаимодействии асфальтенов и галогенов (Cl, Br и J) и асфальтенов и хлоридов металлов образуются соответствующие галогенированные асфальтены, состав и свойства которых изучались с использованием комплексов химических и физических методов.

Асфальтены выделялись из битума Атабаски осаждением из бензольного раствора 40-кратным объемом технического *n*-пентана (95%). Хлорирование проводилось в растворе четыреххлористого углерода пропусканием газообразного хлора со скоростью 60 мл/мин при постоянном перемешивании в течение 5–8 час.

При бромировании навески асфальтенов и жидкого брома в равных весовых отношениях растворялись в хлороформе (60 мл) и после истечения экзотермического периода реакции раствор перемешивался в течение 8 час. при умеренном нагревании под рефлектором.

Иодирование проводилось перемешиванием раствора асфальтенов и иода в четыреххлористом углероде, взятых в равных весовых количествах, при комнатной температуре на рассеянном дневном свете в течение 8 час. Состав полученных галогенированных асфальтенов приведен в табл. 43 и 44, а кинетика хлорирования — на рис. 21.

Галогенированные асфальтены даже внешне очень отличаются от исходных. Исходные асфальтены имеют темно-коричневый цвет и легко растворяются в бензоле, нитробензоле и четыреххлористом углероде, а продукты галогенирования — черного цвета, блестящие и нерастворимые в названных растворителях.

Имеются некоторые различия между отдельными реакциями галогенирования. Например, в реакциях хлорирования поглощение хлора асфальтенами прекращается после 4 час., причем за первые полчаса в реакцию вступает 37% суммарного хлора. Реакция бромирования также завершается в сравнительно короткое время (8 час.); при увеличении продолжительности реакции до 24 час. соотношение (H+Br) остается неизменным.

Отличительной особенностью реакции иодирования является то, что значительная часть иода (70–87%), поглощенная асфальтенами в начале процесса, извлекается затем последующей экстракцией продуктов J-1 и J-3, в результате чего образуются конечные продукты иодирования — J-2 и J-4 (табл. 44).

В ИК-спектрах галогенированных асфальтенов отсутствуют полосы поглощения, свидетельствующие о наличии связи углерод-галоген. В спектрах хлорированных и бромированных асфальтенов появляются полосы в области ~ 785 и 815 см^{-1} , но

ТАБЛИЦА 43

Элементный состав хлорированных продуктов (вес.%)

Элемент	Исходные асфальтены	Продукты, полученные в результате хлорирования в течение				
		0,5 час.	1	2	4	8 час.
C	79,7	68,6	58,8	56,1	52,9	52,7
H	8,1	6,6	5,1	4,9	5,0	4,9
Cl	—	13,6	27,9	30,8	34,7	34,9
O	3,5	3,3	2,4	2,5	1,8	1,9
N	1,2	1,2	0,8	0,8	0,6	0,6
S	7,5	6,7	4,9	5,1	5,0	5,0

ТАБЛИЦА 44

Элементный состав бромированных и иодированных продуктов (вес.%)

Элемент	Бромированные асфальтены		Иодированные асфальтены			
	Br-1	Br-2	J-1	J-2	J-3	J-4
C	50,2	47,1	58,3	65,7	54,3	70,7
H	4,7	4,3	6,2	6,6	5,9	6,8
Cl	37,4	38,0	—	—	—	—
J	—	—	24,9	17,2	31,5	11,1
O	2,2	5,0	3,7	2,6	2,4	3,3
N	0,6	0,7	1,0	1,1	0,7	1,2
S	5,0	4,8	6,0	6,8	5,3	7,0
Увеличение веса, %	55,2	56,4	46,0	13,9	50,0	6,5

интенсивность этих полос много ниже, чем можно было ожидать от веществ, содержащих 35% хлора и 38% брома. Вот почему причина появления этих полос остается необъясненной. ИК-спектры продуктов в области 300–900 см^{-1} представлены на рис. 22. Полосы поглощения в области 900–4000 см^{-1} были такими же, как и у исходных асфальтенов.

Отсутствие в ИК-спектрах полос поглощения, характерных для колебания связи углерод–галогид, наблюдали и раньше в продуктах гомогенного жидкофазного хлорирования угля и гуминовых кислот [80]. Другие исследователи [81] обнаружили, что взаимодействие асфальтенов и иода в растворе бензола дает комплексные

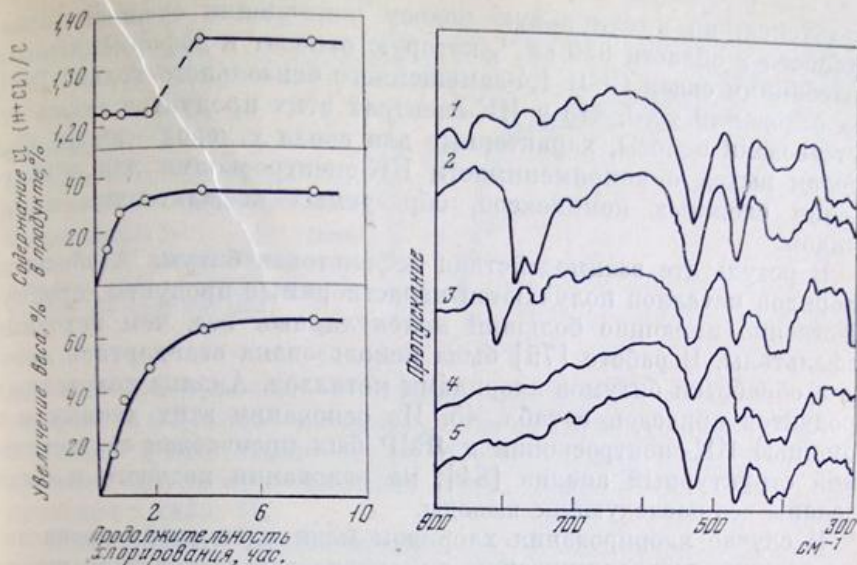


РИС. 21.

Кинетика хлорирования асфальтенов, выделенных из битума Атабаски

РИС. 22.

ИК-спектры асфальтенов, выделенных из битума Атабаски

1 — исходные; 2 — хлорированные; 3 — бромированные; 4 — иодированные; 5 — те же, экстрагированные этанолом

соединения, и объяснили отсутствие колебаний связи C—J в ИК-спектрах именно наличием координационной, а не валентной связи C—J.

Галоидирование асфальтенов идет по σ -связям колец. В пользу этого утверждения свидетельствует тот факт, что при обработке галоидированных асфальтенов (содержащих 35% хлора, 37% брома и 11% иода) раствором щелочи и сульфата натрия извлекалось только 20% галоида, а величина отношения O/C увеличилась, что свидетельствует о наличии реакции замещения, а не выщелачивания молекулы соответствующего галоида.

Были также попытки ввести галоид в мицеллу асфальтена не прямо, а косвенно. Например [78], во взаимодействие с асфальтенами битума Атабаски вводили *n*-галоидфенил с помощью реакции Гомберга [82]. В результате взаимодействия асфальтенов в инертном растворителе и диазотированного *n*-галоиданилина после тщательной очистки были получены соответствующие (*n*-галоидфенил) асфальтены, содержащие 16 вес.% и более галоида. ИК-спектры продуктов очень напоминали спектры исходных ас-

фальтенов, но имели новую полосу поглощения средней интенсивности в области 830 см^{-1} , которую относят к деформационным колебаниям связи С—Н 1,4-замещенного бензольного кольца [83]. На основании того, что в ИК-спектрах этих продуктов также отсутствовали полосы, характерные для связи углерод-галлоид, был сделан вывод о неприменимости ИК-спектроскопии для обнаружения сложных комплексов, образуемых асфальтенами и галлоидом.

В результате взаимодействия асфальтенов битума Атабаски и хлоридов металлов получают нерастворимые продукты, преимущественно имеющие больший молекулярный вес, чем исходные асфальтены. В работе [79] была использована стандартная методика обработки битумов хлоридами металлов. Анализ полученных продуктов приведен в табл. 45. На основании этих данных и с помощью ИК-спектроскопии и ЯМР был произведен статистический структурный анализ [84], на основании которого и были сделаны все последующие выводы.

В случае хлорирования хлоридом меди идет очень интенсивная реакция дегидрогенизации, о чем свидетельствует уменьшение величины отношения Н/С с 1,21 до 1,06 для (Н+Сl/С). Вероятно, в этих реакциях хлорирование идет у атома углерода в циклах, так как известно, что медные халиды галлодируют конденсированные ароматические и алкилароматические углеводороды.

Исследование реакции жидкофазного хлорметилирования асфальтеновых концентратов (асфальтитов, полученных по Добенпроцессу) показало, что в результате взаимодействия асфальте-

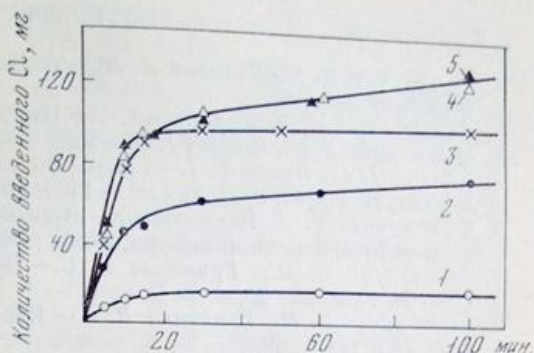
ТАБЛИЦА 45

Элементный состав продуктов взаимодействия асфальтенов и хлоридов металлов (вес.%)

Элемент	Исходные асфальтены	Продукты взаимодействия					
		CuCl ₂		FeCl ₃	FeCl ₃ (H ⁺)	AlCl ₃	AlCl ₃ (H ⁺)
		24 часа	72 часа				
С	80,15	68,55	64,95	69,7	71,75	66,2	63,5
Н	8,1	5,95	5,05	5,9	6,95	4,5	4,3
Н	1,3	0,87	1,13	1,24	1,32	1,57	1,28
О	3,0	4,75	5,25	2,4	3,8	6,55	4,4
S	7,44	7,12	5,58	7,14	7,27	5,76	5,6
Cl	0	12,76	18,05	13,62	8,92	15,43	20,92
Н/С	1,21	1,04	0,93	1,01	1,16	0,81	0,81
Cl/С	0	0,06	0,09	0,07	0,04	0,08	0,11

РИС. 23.

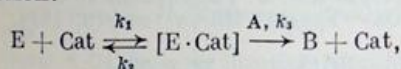
Влияние концентрации асфальтита на скорость реакции
 Концентрация FeCl_3 — 1%; температура 55°C ; концентрация асфальтита (%): 1 — 1,0; 2 — 4,7; 3 — 9,4; 4 — 13,0; 5 — 16,0



нов и монохлорметилового эфира (МХЭ) в присутствии катализаторов (хлоридов металлов) образуются полихлорметилпроизводные (содержащие от 14 до 30% хлора, в зависимости от природы исходного асфальтита [85]), элементный состав которых приведен в табл. 45.

Исследование кинетики процесса в начальный период показало, что в это время вводится до 65% от всего количества хлора. Кроме того, в этот период процесс не осложняется конкурирующей реакцией конденсации хлорметилпроизводных.

Реакцию хлорметилирования можно представить следующей схемой:



где E — МХЭ; Cat — катализатор; $[\text{E} \cdot \text{Cat}]$ — активный комплекс; A — асфальтит; B — продукт реакции; $K = k_1/k_2$ — константа равновесия (поскольку реакция протекает в большом избытке МХЭ, равновесие сдвинуто в сторону образования активного комплекса); k_3 — константа скорости разложения активного комплекса, или константа скорости хлорметилирования.

Зависимость скорости хлорметилирования в начальный период от концентрации асфальтена проявляется до 9 вес.%. В интервале от 9 до 20% концентрация асфальтита влияния не оказывает (рис. 23). Это объясняется его способностью образовывать ассоциаты в концентрированных растворах. Оптимальной концентрацией асфальтита в реакционной среде является 9–12% и при этом конечный продукт содержит 19–20% хлора. Применение более низких концентраций технологически нецелесообразно, а при концентрации более 12% степень превращения не превышает 40%.

Сравнение степени превращения асфальтита в присутствии различных катализаторов, а также эффективных констант скоростей реакции дает возможность исследованные катализаторы расположить в ряд $\text{FeCl}_3 > \text{ZnCl}_2 > \text{SnCl}_2 > \text{SnCl}_4 > \text{TiCl}_4 > \text{AlCl}_3$.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Постовский И. Я., Поляков И. М.*—Труды Уральского филиала АН СССР, 1955, вып. 2, с. 18.
2. *Наметкин С. С.* Химия нефти. М.: Изд-во АН СССР, 1955, с. 260—261.
3. *Moschopedis S. E., Speight J. G.*—Fuel, 1971, 50, p. 58—64.
4. *Illmann J. K., Deane T. J.*—Canad. Oil and Gas Ind., 1966, 16, p. 7.
5. *Moschopedis S. E., Speight J. G.*—Fuel, 1971, 50, p. 34.
6. *Филимонова Т. А.* Исследование строения и некоторых свойств асфальтенов нефтей Западной Сибири. Канд. дисс. Томск, 1975.
7. *Антонишин В. И., Гриненко В. С.*—Нефтепереработка и нефтехимия, 1965, № 10, с. 20—23.
8. *Антонишин В. И., Гриненко В. С.*—Изв. вузов, серия «Нефть и газ», 1965, № 5, с. 47—49.
9. *Гуменецкий В. В.* Исследование окисления асфальтенов, смол и масел кислородом воздуха в водном растворе соды. Канд. дисс. Львов, 1976.
10. *Marcusson.*—Petroleum, 1916, 12, p. 1149.
11. *Васильев Н. И.* Химический состав нефтей и нефтепродуктов. Труды Грознефти. Изд. 2-е. Под ред. Р. А. Вирабяна. М.: Л.: ОНТИ, 1935.
12. *Черножуков Н. И.* Технология переработки нефти и газа. М.: Химия, 1967.
13. *Everett E. Gilbert, Jones E. P.*—Proc. Rev., 1960, 52, p. 625—635.
14. *Чудакова И. К., Вольнский Н. П.*—В кн. Состав и свойства высокомолекулярной части нефти. М.: Изд-во АН СССР, 1958.
15. *Салдадзе К. М., Пашков А. Б., Титов В. С.* Ионнообменные высокомолекулярные соединения. М.: Гостоптехиздат, 1960.
16. *Вайнштейн А. А., Васильев А. А., Озрименко О. И.*—Сб. Теория и практика применения ионообменных материалов. М.: Изд-во АН СССР, 1955.
17. *Сергиенко С. Р., Пожжина И. А., Ноздрина Е. В.* Гидрирование смол, выделенных из ромашкинской нефти.—Труды Ин-та нефти, 1958, 12, с. 168—177.
18. *Сергиенко С. Р., Пустильникова С. Д.*—ЖПХ, 1959, 32, с. 2811.
19. *Велизарьева Н. И., Жердева Л. Г.* Методы исследования нефтей и нефтепродуктов. М.: Гостоптехиздат, 1955, с. 74.
20. *Велизарьева Н. И.* Канд. дисс. ЦИАТИМ, 1952.
21. *Жердева Л. Г., Сидяренко Ф. Г.* Состав и свойства высокомолекулярной части нефти. М.: Изд-во АН СССР, 1958, с. 54.
22. *Велизарьева Н. И., Жердева Л. Г.* Состав и свойства высокомолекулярной части нефти. М.: Изд-во АН СССР, 1958, с. 266.
23. *Сергиенко С. Р., Мизновская А. А.*—ДАН СССР, 1953, 91, с. 103.
24. *Bestougeff M.*—Chem. Ind., 1948, 60, p. 137.
25. *Weller S., Pelipetz M. G., Friedman S.*—Ind. Eng. Chem., 1951, 43, p. 1572.
26. *Сергиенко С. Р., Пустильникова С. Д.*—Изв. АН ТуркмССР, серия ФТХ и ГН, 1961, № 5, с. 47—60.
27. *Сергиенко С. Р., Перченко С. Р.*—Итоги науки. Химические науки. Химия нефти и газа. М.: Изд-во АН СССР, 1958, с. 113.
28. *Перченко В. М., Сергиенко С. Р.* Избирательное каталитическое гидрирование сераорганических соединений. Ашхабад: Ылым, 1962.
29. *Сергиенко С. Р., Мизновская А. А.*—ДАН СССР, 1953, 41, с. 103.
30. *Сергиенко С. Р., Мизновская А. А.*—Труды Ин-та нефти, 1957, 10, с. 181.
31. *Сергиенко С. Р.* Высокомолекулярные соединения нефти. М.: Гостоптехиздат, 1959.
32. *Ахметова Р. С., Фрязинов В. В., Торбеева Л. Р.*—Труды БашНИИ НП, 1968, вып. 8, с. 159.
33. *Розенгаль Д. А.* Нефтяные окисленные битумы. Л., 1973.
34. *Mozes G., Csikov R., Magyar M., Kristof M.*—Ropa a Uhlie, 1967, 6-7, p. 166.

35. Гун Р. Б., Гуревич И. Л.—Новости нефтяной и газовой техники, «Нефтепереработка и нефтехимия», 1958, № 8, с. 13.
36. Гун Р. Б.—Химия и технология топлив и масел, 1959, № 7, с. 9.
37. Пенчев В.—Изв. на институте по обща, неорг. и орг. химия, 1961, № 8.
38. Klimke R., Mothes I., Kohlstrung G.—Chem. Techn., 1962, 14, p. 735.
39. Pfeiffer I. Ph. The Properties of Asphaltic Bitumens. New York; Amsterdam; London, 1950.
40. Гонпель Дж. М., Кнотнерус Дж.—IV Международный нефтяной конгресс, т. 4. М.: Гостоптехиздат, 1956, с. 433.
41. Гуревич И. Л., Пажитнова Н. П.—Нефтепереработка и нефтехимия, 1969, № 7.
42. Сергиенко С. Р., Корчагина В. И., Галич П. Н. и др.—Труды Ин-та нефти, 1958, 12, с. 175—186.
43. Сергиенко С. Р., Семячко Р. Я., Галич А. Н.—ЖПХ, 1959, 32, вып. 3, с. 641.
44. Сергиенко С. Р., Корчагина В. И., Галич П. Н. и др.—Труды Ин-та нефти, 1958, 12, с. 187—199.
45. Сергиенко С. Р., Делоне И. О., Красавченко М. И., Рутман Л. И.—Изв. АН ТуркмССР, серия ФТХ и ГН, 1960, № 3, с. 10—17.
46. Сергиенко С. Р., Гарбалинский В. А.—Там же, с. 46—51.
47. Сергиенко С. Р., Гарбалинский В. А., Чмырь Н. М., Шноль Ф. М.—Там же, с. 52—57.
48. Гарбалинский В. А., Сергиенко С. Р.—Изв. АН ТуркмССР, серия ФТХ и ГН, 1961, № 2, с. 15—20.
49. Гарбалинский В. А., Сергиенко С. Р., Анброх Р. В.—Там же, с. 33—39.
50. Сергиенко С. Р., Семячко Р. Я., Давыдов Б. Э.—Труды Ин-та нефти, 1958, 12, с. 65—75.
51. Сергиенко С. Р., Гордаш Ю. Т.—Там же, с. 88.
52. Гун Р. Б., Гуревич И. Л. Производство нефтяных битумов. М.: ИЛ, 1960.
53. Коновалов М. И. Нафтенy, гексагидробензолы и их производные. Тверь, 1889.
54. Bossa P. L., Petrossi U.—Riv. confust, 1976, 30, p. 103—112.
55. Бодан А. Н., Кулик О. М., Храпко В. И.—Труды СоюздорНИИ, 1971, вып. 49, с. 141.
56. Сергиенко С. Р., Гарбалинский В. А.—Изв. АН ТуркмССР, серия ФТХ и ГН, 1963, № 1, с. 20—29.
57. Sergienko S. R., Garbalinskii V. A.—Acta Chem., 1963, 37, p. 213—225.
58. Hillman E. S., Barnett B.—AGTM Proceedings of the Fortieth Annual meetings, 1937, 37, p. 558.
59. Moschopedis S. E., Speight J. G.—Fuel, 1971, 50, p. 211—217.
60. Moschopedis S. E., Speight J. G.—Ibid., p. 34.
61. Speight J. G.—Fuel, 1970, 49, p. 76.
62. Елиссеев В. С., Филимонова Т. А. Исследование продуктов озонлиза асфальтенов западно-сибирской нефти.—Материалы научно-технической конференции «Молодые ученые и специалисты Томской области в девятой пятилетке». Томск, 1975, с. 206—208.
63. Гун Р. Б. Нефтяные битумы. М.: Химия, 1973, с. 157.
64. Hoiberg A.—Petrol. Ref., 1947, 26, p. 77.
65. Hoiberg A.—Proc. Assoc. Asphalt Pav. Technol. 1950, 19, p. 225.
66. Campbell P. G., Wright J. R.—Ind. and Eng. Chem. Prod. Res. and Develop., 1965, 4, p. 121.
67. Kroustein M.—Amer. Chem. Soc., Div. Polimer Chem., 1965, 6, p. 304.
68. Змиевский П. К., Митрофанов М. Г., Кусакина Г. М. и др.—Химия и технология топлив и масел, 1970, № 4, с. 26.
69. Кудрявцева И. Н., Розенталь Д. А., Проскуряков В. А.—ЖПХ, 1971, 44, с. 2229.
70. Gundermann E.—Erdöl und Kohle, 1965, 18, p. 780.

71. Розенталь Д. А., Жданова С. Г., Кузнецов А. С.— Нефтепереработка и нефтехимия, 1964, № 12, с. 26.
72. Жданова С. Г., Розенталь Д. А.— Нефтепереработка и нефтехимия, 1966, № 9, с. 21.
73. Розенталь Д. А., Филипенко А. И.— ЖПХ, 1964, 37, с. 2550.
74. Eng I., Govier G. W., Quon D.— Canad. J. of Technology, 1953, 33, p. 360.
75. Krajcinicovic B., Prohaska B., Lutic D., Kroker L.— Nafta (SFRJ), 1957, 8, p. 203.
76. Гушницкий О. П. Изучение окисления высокомолекулярных соединений нефти кислородом воздуха в водном растворе соды. Канд. дисс. Львов, 1976.
77. Moschopedis S. E., Speight J. G.— Fuel, 1971, 50, p. 58—64.
78. Moschopedis S. E., Speight J. G.— Fuel, 1970, 49, p. 335.
79. Speight J. G.— Fuel, 1971, 50, p. 175—186.
80. Moschopedis S. E., Srivastava S. C., Wood J. C., Berkowitz N.— Fuel, 1963, 42, p. 338.
81. Sill G. A., Yen T. F.— Fuel, 1969, 48, p. 61.
82. Gomberg M., Bachmann W. E.— J. Amer. Chem. Soc., 1924, 46, p. 2339.
83. Rao C. N. R., Chemical Applications of Infra-red Spectroscopy. N. Y.: Academy Press Inc., 1963, p. 157.
84. Speight J. G.— Fuel, 1970, 49, p. 76.
85. Аширов А. А., Поконова Ю. В., Проскураков В. А.— ЖПХ, 1973, 16, с. 1537.

ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ
НЕФТЯНЫХ ОСТАТКОВ

В нефтеперерабатывающей промышленности все большее значение придается методам термической и термокаталитической переработки тяжелых нефтяных остатков. В связи с этим особую актуальность приобретают исследования термической стойкости этой части нефтей с целью выяснения влияния химической природы нефтей на направление и глубину превращения основных ее компонентов. Исследования превращений компонентов высокомолекулярной части нефти под действием высоких температур во времени велись в трех основных направлениях:

1. Выяснение условий взаимных превращений углеводородов, смол и асфальтенов, включая качественное и количественное сопоставление состава исходных смесей (остаточных нефтепродуктов) и конечных продуктов, — с целью установления генетической связи между этими компонентами.

2. Исследование структурных особенностей нефтяных смол и асфальтенов с использованием реакции термической деструкции вплоть до пиролиза с последующей идентификацией конечных продуктов современными химическими и физико-химическими методами.

3. Изучение механизма и кинетики процессов коксования тяжелых нефтяных остатков (а также отдельно смол и асфальтенов) с целью выяснения условий получения высококачественных коксов.

Уже в середине 30-х годов появились первые сообщения о пределах температурной стойкости нефтепродуктов и об образовании смол при перегонке нефтей. Так, в исследованиях ГрозНИИ [1] было показано, что пределом перегонки в вакууме без разложения кавказских несернистых нефтей являются последние фракции легких и средних цилиндрических масел при температуре жидкости около 350°C и паров $300\text{--}320^{\circ}\text{C}$. Дальнейшее повышение температуры перегонки, даже с применением глубокого вакуума, уже сопряжено с заметным разложением. Ранее [2] отмечалось, что в случае сернистой ромашкинской нефти образование и превращение высокомолекулярных компонентов нефти, особенно смо-

листо-асфальтеновых веществ, при достаточно высокой концентрации их в исходных нефтепродуктах становится заметным уже при температурах 200–300° С.

И. М. Губкин [3] при рассмотрении вопроса о содержании смолистых веществ в разных нефтепродуктах обратил внимание на то, что в процессе перегонки нефти идет не только концентрация, но и вновь образование смол и асфальтенов. Он также подчеркнул нестойкость смол и склонность их к процессам уплотнения с образованием асфальтенов.

Изучение смолисто-асфальтеновых веществ, выделенных из ромашкинской нефти, на различных стадиях прямой перегонки ее (остаток после отгонки от исходной нефти 23, 42 и 50% погонов) показало, что они претерпевают заметные изменения при длительном нагревании (12–17 час.) при температуре 200–260° С и концентрации смолисто-асфальтеновых веществ 18–28% [4]. Даже при такой низкой температуре прямой перегонки нефти, как 200–260° С, и содержании смолисто-асфальтеновых веществ 25–30% заметным становится изменение нефтяных смол, что обнаруживается по общему падению молекулярных весов.

Этими опытами было показано, что на глубину и скорость процессов термических превращений смолисто-асфальтеновых веществ значительное влияние оказывает концентрация их в исходных нефтепродуктах. Выяснение этого фактора представляет особенно большое практическое значение для решения таких вопросов, как правильный выбор режима для процессов термоконтактной переработки остаточных нефтепродуктов различного состава, включая коксование и газификацию. Следует отметить, что термические превращения смол и асфальтенов начинаются лишь после достижения определенной концентрации их в нефтепродукте. Причем величина этой критической концентрации смолисто-асфальтеновых веществ в сильной степени зависит от температуры процесса. В случае сильноразбавленных растворов смол и асфальтенов при высоких температурах процесса будут идти преимущественно реакции пиролиза.

Для выяснения влияния химической природы нефти на процессы смоло- и асфальтенообразования при нагревании были проведены параллельные опыты [5] с двумя резко различными по характеру нефтями — высокосернистой ромашкинской (15% смол и 1,6% серы) и бессернистой гюргянской (9% смол). Учитывая, что образование смол и асфальтенов и частичное их разложение становятся заметными уже в температурных условиях атмосферно-вакуумной перегонки, авторы применили метод подготовки исходных образцов высокомолекулярных нефтепродуктов, исключая нагревание выше 100°С. В основе этого метода приготовления образцов нефтепродуктов, содержащих 0–61% смолисто-асфальтеновых веществ, лежит метод так называемой холодной

ТАБЛИЦА 46

Выход смол и асфальтенов (вес.%) при термообработке мазутов гюрджинской и ромашкинской нефтей

Нефтепродукт	Гюрджинская нефть				Ромашкинская нефть			
	смолы	асфальтены	+ смолы + асфальтены	асфальтены*	смолы	асфальтены	+ смолы + асфальтены	асфальтены*
Исходная нефть	9,2	0,7	9,9	7,1	10,6	3,8	14,4	26,9
50%-ный мазут	20,0	1,4	21,4	6,6	17,3	9,6	26,9	35,7
50%-ный мазут после нагревания при 350° С								
в течение 10 час.	13,1	2,6	15,7	16,6	14,5	12,1	26,6	45,5
в течение 20 час.	11,9	2,3	14,7	15,6	13,8	13,9	27,9	50,0

* Асфальтены — на смолисто-асфальтовую часть.

перегонки нефти, предложенный М. А. Капелюшниковым и Т. П. Жузе [6].

Было изучено также влияние давления и химической природы газов, в атмосфере которых проводились опыты по термическому превращению нефтепродуктов с различным содержанием смолисто-асфальтовых веществ. Большая часть опытов проводилась при 450° С и продолжительности нагревания от 10 до 30 час. [5]. Мазуты обеих нефтей (50%-ные) нагревались в автоклавах при 350° С в течение 20 час., причем каждые 10 час. определялось содержание в мазутах смол и асфальтенов. Этими опытами было показано, что при атмосферно-вакуумной перегонке гюрджинской (бессернистой) нефти образование асфальтенов не наблюдается, а идет просто увеличение концентрации смолисто-асфальтовых веществ в остатке, в полном соответствии с количеством отогнанных легких углеводородных компонентов, при этом практически не меняется и величина отношения асфальтены/смолы. В случае же сернистой ромашкинской нефти уже при атмосферно-вакуумной перегонке, наряду с концентрацией асфальтенов, идет в заметной степени и их образование за счет смол (табл. 46).

В более жестких температурных условиях (450° С) высокомолекулярная часть ромашкинской нефти, содержащая 40—95% углеводородов и 5—61% смолисто-асфальтовых веществ, претерпевает глубокое термическое превращение с образованием газообразных продуктов и твердых продуктов уплотнения и карбонизации (рис. 24), по составу приближающихся к полукоксу.

Концентрация смолисто-асфальтеновых веществ в исходных нефтепродуктах (табл. 47) влияла на соотношение газообразных и твердых продуктов термического распада.

В начальной стадии процесса (первые 10 час. нагревания) смолисто-асфальтеновые вещества в продуктах термического разложения проходят через определенную критическую концентрацию. В зависимости от концентрации смолисто-асфальтеновых веществ в исходном продукте на этой стадии процесса может идти накопление или распад их. После 30-часового нагревания при 450°C высокомолекулярной части ромашкинской нефти, содержащей 27—61% смолисто-асфальтеновых веществ, практически заканчивается процесс коксования их: остаток в автоклаве на 90% состоит из продуктов уплотнения и карбонизации, которые на 99% состоят из нерастворимых в бензоле веществ, по составу приближающихся к полукоксу: С 95—97%; Н 3—5%.

Смесь, состоящая из 50% высокомолекулярных углеводородов и 50% смол, в тех же условиях не успевает полностью закоксоваться: продукты уплотнения и карбонизации их еще содержат 20—

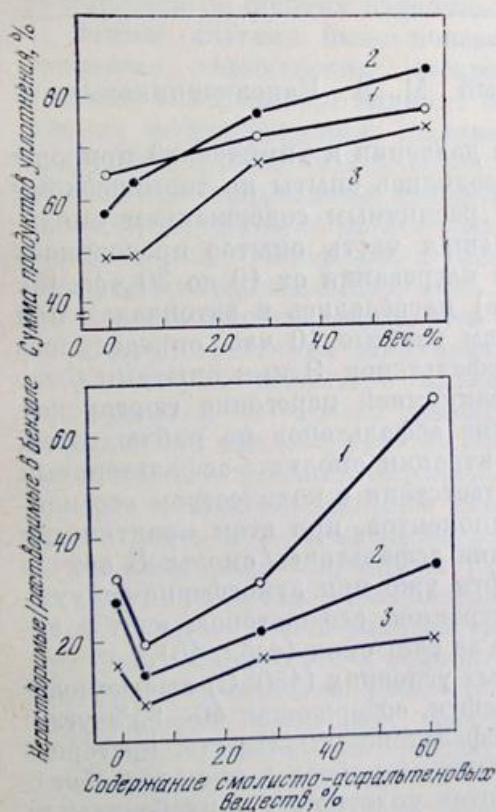


РИС. 24.

Изменение суммарного содержания продуктов уплотнения в продуктах реакции и отношения нерастворимых в бензоле веществ к растворимым в зависимости от содержания смолисто-асфальтеновых веществ в исходных образцах при нагревании их при 450°C в течение 10 час.

- 1 — без давления;
- 2 — под давлением азота;
- 3 — под давлением водорода

РИС. 25.

Изменение состава газа в зависимости от содержания смолисто-асфальтеновых веществ

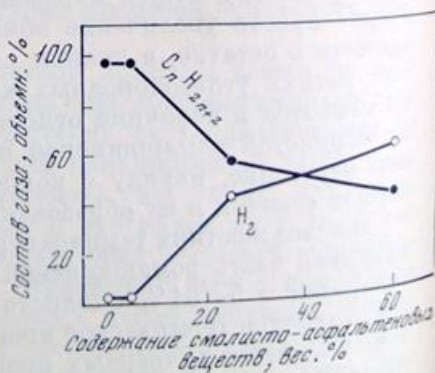


ТАБЛИЦА 47

Состав продуктов термического распада высокомолекулярной части ромашкинской нефти (вес.%)

Исходный продукт		Продукты термического распада	
углеводороды	смолы+асфальтены	газообразные	твердые
94,8	5,2	64,0	36,0
72,4	27,6	39,0	61,0
38,7	61,3	~40,0	~60,0

22% углеводородов, хотя основную часть их (95%) составляют твердые продукты коксования. Отсюда следует, что наиболее целесообразно подвергать коксованию максимально освобожденные от углеводородов нефтяные остатки или, наоборот, полностью обессмоленные углеводороды. Нагревание в среде инертного газа (например, азота) мало сказывается на глубине реакций уплотнения и карбонизации, в то время как нагревание в среде водорода оказывает заметное влияние на состав продуктов термического превращения (рис. 25). Это указывает на наличие химического взаимодействия водорода и исходного нефтепродукта в процессе его термического превращения.

Показано, что при нагревании 50%-ного мазута ромашкинской нефти при 350° С в течение 10 час. наблюдается уменьшение содержания смолы и повышение величины отношения асфальтены/смолы при неизменяющемся общем содержании смолисто-асфальтеновых веществ. Дальнейшее нагревание мазута при той же температуре сопровождается повышением отношения асфальтены/смолы (50 : 50) при практически не меняющемся суммарном содержании смолисто-асфальтеновых веществ.

Исследование состава и свойств малосернистых высокопарафинистых нефтей восточного побережья Каспия [7] и некоторых высокосернистых нефтей [8] позволило сделать ряд выводов об их термической стабильности и склонности к образованию смол и кокса.

Схема комплексного исследования этих нефтей предусматривала также и выяснение влияния химической природы нефтей на термическую стойкость их остаточной части [9]. В качестве исходного сырья были взяты остатки выше 350° С шести нефтей различной химической природы: две нефти западнотуркменских месторождений (Котуртепе и Барсакельмес), две мангышлакские (Узень и Жетыбай) и две нефти бухарских месторождений (Карактай и Шуртепе) (табл. 48). По основным характеристикам нефти место-

рожденный Узень и Жетыбай весьма схожи. Это тяжелые высокопарафинистые и высокосмолистые нефти с низким содержанием серы. По углеводородному составу к ним близко подходит нефть месторождения Котуртепе. Барсакельмесская нефть значительно отличается от нее по компонентному и групповому углеводородному составу. Нефти бухарских месторождений резко отличаются по своей химической природе от нефтей месторождений восточного побережья Каспия. Они характеризуются сравнительно высоким содержанием серы (1,5—2,3%), более низким содержанием предельных и более высоким (до 50%) содержанием ароматических углеводородов. Среди ароматических углеводородов преобладают ди- и полициклические соединения. Содержание смолисто-асфальтеновых веществ в них невелико (9,0—10,0%), но доля асфальтенов в смолисто-асфальтеновой части достигает 28%.

Опыты по определению термостабильности проводились в колбах из стекла «пирекс», емкостью 250 мл, обогреваемых на металлических банях, в которые загружалось 80—100 г исследуемого остатка нефти. Нагревание проводилось в атмосфере гелия при температурах 300, 350 и 400° С в течение 60 мин. Пробы для анализа отбирались через каждые 20 час.

О глубине превращения остатков судили по количеству выделившегося газа и образовавшихся углеводородов, выкипающих ниже 350° С, а также по компонентному составу остатков выше 350° С. Результаты анализов приведены в табл. 49. Из этих данных следует, что остатки выше 350° С высокопарафинистых несернистых нефтей месторождений Котуртепе, Узень и Жетыбай при нагревании в течение 60 час. при 300° С практически не подвергаются химическим изменениям; в отдельных случаях после длительного нагревания (более 40 час.) становится заметной тенденция к повышению содержания смол, а для более циклической барсакельмесской нефти заметным становится увеличение доли асфальтенов в суммарном содержании смолисто-асфальтеновых веществ. При той же температуре в остатке выше 350° С сернистой высокоароматической шуртепинской нефти наблюдается сильное разложение смолы с выделением газа и постепенным увеличением доли асфальтенов в смолисто-асфальтеновой части (с 21 до 43%) более чем в 2 раза. Эти данные хорошо согласуются с ранее полученными результатами для других нефтей. В остатке при низких температурах наблюдается определенная закономерность нарастания концентрации смол до определенной критической величины (25—30%) [10].

При температуре 350° С идут интенсивные процессы превращения компонентов, которые можно выразить общей схемой:

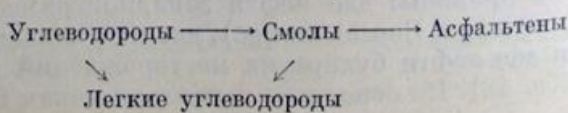


ТАБЛИЦА 48

Свойства, компонентный и групповой углеводородный состав остатков выше 350°С исследуемых нефтей

Место-рождение нефти	Содержание остатка, % на нефть	Удельный вес d_4^{20}	Мол. вес	Содержание серы, %	Компонентный состав, %			Групповой состав углеводородной части, %			
					углеводороды	смолы	асфальтены	ПЦП	МЦА	КБЦА	КПЦА
Котуртене	55,4	0,8706	338	0,36	83,4	15,2	1,3	68,6	10,1	3,7	14,1
Барсакельмес	55,5	0,8986	425	0,68	72,7	25,6	1,7	64,8	17,4	12,6	4,2
Узень	68,4	0,8602	549	0,33	72,4	25,8	1,7	72,0	15,7	10,8	—
Жетыбай	70,8	0,8607	473	0,26	74,8	21,6	3,6	74,5	16,9	7,3	—
Шуртене	43,9	0,8934	423	2,0	75,8	18,7	5,0	47,7	26,9	6,4	17,0
Карактай	62,7	0,9049	374	3,4	80,4	15,2	4,4	30,4	34,0	11,2	24,4

Примечание. ПЦП — парафино-циклопарафиновые углеводороды; МЦА — моноциклоароматические углеводороды; КБЦА — конденсированные бициклические ароматические углеводороды; КПЦА — конденсированные полициклические ароматические углеводороды.

В результате крекинга углеводородов и смол образуются углеводороды, выкипающие ниже 350°С, а вследствие процессов уплотнения смол резко повышается доля асфальтенов в суммарном содержании смолисто-асфальтеновых веществ. С большей глубиной этот процесс протекает в остатках из высокосернистых нефтей с более богатым содержанием циклических углеводородов (Карактай, Шуртене, Барсакельмес).

При температуре 400° процессы термической деструкции нефтей первой группы (котуртенинская, узеньская, жетыбайская) протекают интенсивнее, но без существенных качественных изменений. В случае же остатков из нефтей второй группы: сернистых (карактайской и шуртенинской) и высокоциклической (барсакельмесской), при 400°С процессы термических превращений протекают не только значительно интенсивнее, но и более глубоко, сопровождаясь обильным выделением газов и сильным образованием асфальтенов (табл. 49 и 50).

Для исследования характера изменения компонентного состава и свойств нефтяных остатков, полученных на разных стадиях процесса первичной переработки нефти, были приготовлены образцы асфальтита из отбензиненной нефти и из гудрона [11, 12]. Кроме того, был выделен асфальтит из гудрона, подвергнутого нагреванию

ТАБЛИЦА 49

Характер изменения компонентного состава остатков нефтей (выше 350° С) при нагревании их в течение 60 час.

Месторожде- ние нефти	Продол- жительность на- грева, час.	Компонентный состав остатка, %									Доля асфальтенов в смо- листо-асфальтеновых веществах, %		
		углеводорода, выкипающие ниже 350° С		суммарное количество углеводородов			смолисто-асфальтеновые вещества			300°	350°	400°	
		350° (см. *)	400°	300°	350°	400°	300°	350°	400°				
Узень	0	—	—	72,4	—	—	27,5	—	—	6,2	—	—	
	20	7,8	15,1	72,0	77,9	80,6	28,6	22,2	19,4	5,0	16,2	21,6	
	40	10,1	17,1	72,4	80,0	82,4	27,6	20,0	17,6	4,0	28,5	23,9	
	60	11,9	24,5	72,2	83,5	84,1	27,7	16,5	15,9	4,3	33,3	29,6	
Жетыбай	0	—	—	74,8	—	—	25,2	—	—	14,3	—	—	
	20	6,3	12,3	72,7	77,4	80,0	25,8	22,6	20,0	12,1	37,2	25,5	
	40	7,9	14,3	74,1	77,1	81,4	27,2	21,9	18,6	13,2	42,4	36,0	
	60	13,7	20,1	71,5	82,3	83,3	28,3	17,7	16,7	13,4	45,2	38,9	
Котургене	0	—	—	83,4	—	—	16,5	—	—	7,8	—	—	
	20	5,9	17,6	83,2	83,9	83,9	16,7	16,1	16,1	7,7	13,0	13,6	
	40	6,8	17,2	81,6	83,9	83,9	18,3	16,1	16,1	6,5	20,0	20,5	
	60	17,3	18,0	79,6	86,7	85,2	20,3	13,3	14,8	6,4	24,7	25,0	
Барсакель- мес	0	—	—	72,7	—	—	27,3	—	—	6,2	—	—	
	20	8,0	13,4	73,4	78,3	77,5	26,5	21,7	22,5	9,1	17,1	32,4	
	40	11,9	14,1	73,6	78,6	78,6	26,4	21,4	21,7	9,1	23,4	34,6	
	60	20,3	30,8	73,0	83,8	80,8	26,0	16,2	19,2	10,4	36,4	41,1	

ТАБЛИЦА 49 (окончание)

Месторожде- ние нефти	Продол- житель- ность на- грева,н, час.	Компонентный состав остатка, %									Доля асфальтенов в смо- листо-асфальтеновых веществах, %		
		углеводороды, выкипающие ниже 350° С		суммарное количество углеводородов			смолисто-асфальтеновые вещества						
		350° (см. *)	400°	300°	350°	400°	300°	350°	400°	300°	350°	400°	
Шуртеше	0	—	—	76,3	—	—	23,7	—	—	21,1	—	—	
	20	13,1	14,3	80,7	78,8	76,7	19,3	21,2	23,3	26,4	33,0	37,9	
	40	15,1	17,2	87,4	81,5	81,6	12,6	18,3	18,4	43,7	37,2	40,2	
	60	20,3	21,6	87,2	87,6	83,1	12,7	12,1	16,9	43,3	55,6	44,6	
Карактай	0	—	—	—	80,4	—	—	19,6	—	—	22,4	—	
	20	8,0	17,6	—	80,2	79,6	—	19,7	20,4	—	24,9	26,0	
	40	8,7	20,0	—	81,5	81,3	—	18,5	18,7	—	38,0	33,2	
	60	20,0	22,4	—	87,0	82,0	—	12,9	18,0	—	42,3	44,4	

* При нагревании при 300° С даные в течение 60 час. не наблюдалось образования продуктов, выкипающих ниже 350° С.

ТАБЛИЦА 50

Состав углеводородной части газа, выделившегося при термической обработке высокомолекулярной части нефтей, выкипающей >350° С

Газ	Уэнь		Жетыбай		Котуртене		Барсакедьмес		Шуртене		Каракай	
	350°	400°	350°	400°	350°	400°	350°	400°	350°	400°	350°	400°
Метан	26,2	18,1	35,8	17,2	23,1	12,2	32,7	16,3	10,1	11,8	13,7	11,4
Этан+этилен	20,7	14,5	22,2	14,5	19,5	13,1	23,2	19,6	11,8	16,6	11,8	15,3
Пропан	19,9	9,9	22,5	15,0	13,3	11,1	22,3	21,5	12,8	20,8	5,9	13,7
Пропилен	8,8	22,2	7,2	14,8	11,9	17,1	6,7	9,2	6,7	9,3	10,2	13,8
Изобутан	6,1	12,0	2,6	14,0	5,1	19,5	2,3	4,3	9,3	3,9	12,3	6,2
n-Бутан	5,8	6,0	5,8	5,8	8,9	5,2	6,8	10,5	22,5	14,5	19,0	9,0
n-Бутилен	2,1	2,4	1,1	2,5	1,6	2,8	1,5	3,7	9,7	4,8	10,0	4,4
Изобутилен	2,7	2,7	1,7	3,4	2,6	3,9	2,3	4,8	5,4	5,2	4,9	5,7
транс-цис-Бутилены	0,6	1,3	—	1,4	0,5	2,5	—	1,7	—	2,0	—	5,6
Сумма бутанов	11,9	18,0	8,4	19,8	14,0	24,7	9,1	14,8	31,8	18,4	31,3	15,2
Сумма бутиленов	5,4	6,8	2,8	7,3	4,7	9,2	3,8	10,2	15,1	12,0	14,9	15,7
Изопентан	6,8	9,2	1,2	10,5	11,8	10,4	1,9	5,6	4,7	5,7	5,9	10,0
n-Пентан	1,5	1,3	—	0,9	1,7	2,2	0,7	2,8	7,1	5,5	6,3	4,7
C _n H _{2n+2}	87,0	71,0	90,1	77,9	83,4	73,7	89,9	80,6	78,3	78,8	74,9	70,3
C _n H _{2n}	13,0	29,0	9,9	22,1	16,6	23,6	10,1	19,4	21,7	21,2	25,1	29,7
Выход газа, %	1,5	3,0	1,5	3,0	3,0	4,0	1,0	2,5	3,0	4,5	3,0	5,0

ТАБЛИЦА 51

Компонентный состав асфальтитов

Асфальтит	Асфальтены, %		Смолы	Углеводороды	Отношение смолы/асфальтены
	на асфальтит	на смолисто-асфальтеновую часть			
отбензиновой нефти гудрона	52,6	58	38,3	9,1	0,7
исходного термообработанного (440° С)	61,8	68	29,2	9,1	0,5
окисленного (5 час., 265° С)	66,3	73	24,4	9,3	0,4
	58,2	73	21,4	20,4	0,4

в течение 10 мин. при температуре 350—440° С под давлением 20 атм.

Исходная товарная нефть состояла из 52% ромашкинской, 37% тюменской, 8% арлаво-чекмагушской и 2% туймазинской. Окисление гудрона проводилось в кубе периодического действия при температуре 265° С в течение 5 час. Состав и свойства полученных асфальтитов, представляющих собой твердую массу темно-коричневого цвета, показан в табл. 51 и 52. Из приведенных в табл. 51 данных видно, что асфальтены составляют 52—66%, смолы и углеводороды — 9—20%.

Удельные веса асфальтенов, выделенных из асфальтитов, увеличиваются с ужесточением режима термообработки исходного гудрона, а молекулярные веса в той же последовательности уменьшаются (табл. 53). Данные об элементном составе всех образцов асфальтенов показывают довольно четкую тенденцию изменения состава асфальтенов: чем выше температура обработки, тем выше содержание углерода и ниже содержание водорода. Это вполне согласуется с направлением изменения их удельных и молекулярных весов. Следовательно, основной реакцией в «обуглероживании» молекул асфальтенов при сравнительно высоких температурах (400—450° С) является дегидроконденсация их циклических структур. С этим заключением согласуются данные, полученные при определении термостабильности асфальтенов термогравиметрическим методом [12]. Термогравиметрические кривые процесса разложения асфальтенов, как подвергнутых термообработке, так и без таковой, свидетельствуют о близком характере их разложения. Термическое разложение асфальтенов начинается при температуре ~270° С и заканчивается при температуре 700° С. На кривых всех

ТАБЛИЦА 52

Свойства и элементный состав образцов асфальтитов

Асфальтит	Уд.вес (20° С)	Элементный состав, %					сумма гетеро- атомов	Отноше- ние С/Н
		С	Н	S	N			
отбензиновой нефти гудрона	1,1247	86,60	8,56	3,21	1,12	4,84	10,10	
исходного	1,1452	85,46	8,07	3,63	1,37	5,50	10,59	
термообработанного (440° С, 10 мин.)	1,1728	86,20	8,12	4,35	1,46	5,81	10,60	
окисленного (5 час., 265° С)	1,1120	85,13	8,75	2,82	1,01	6,12	9,69	

ТАБЛИЦА 53

Состав и свойства асфальтенов, выделенных из асфальтитов

Асфальтены	Уд.вес (20° С)	Моля- вес *	Элементный состав, %					Отношение С/Н	
			С	Н	S	N	сумма ге- тероато- мов	процент- ное	атомное
отбензиновой нефти гудрона	1,1656	2260	85,42	8,23	3,50	1,73	6,35	10,4	0,86
исходного	1,1868	1983	85,65	7,62	4,08	1,70	6,73	11,2	0,94
термообрабо- танного (440° С, 10 мин.)	1,2256	980	86,42	7,16	2,97	1,83	6,42	12,1	1,00
окисленного (5 час., 265° С)	1,1579	1716	85,90	7,50	2,95	1,78	6,60	11,5	0,95

* Молекулярный вес определен криоскопически, в нафталине.

образцов асфальтенов отчетливо видны две области температур разложения: 270—480° С, с максимумом при 430° С, и 600—700° С, с максимумом при 630° С, хотя визуально кривые различаются между собой. Для примера на рис. 26 приведены кривые ДТА резко различных образцов асфальтенов из отбензиновой нефти и из окисленного гудрона.

ТАБЛИЦА 54

Зависимость степени разложения асфальтенов в определенных температурных интервалах от природы образца

Асфальтены из асфальтита	% потери веса	
	270—480° С	600—700° С
отбензиненной нефти		
гудрона	36,3	20,6 (-)
исходного	39,0	23,0 (-)
термообработанного (440° С, 10 мин.)	13,3	37,8 (макс.)
окисленного (5 час., 265° С)	26,2	49,8 (макс.)

Примечание. (-) — отсутствие интенсивного разложения; (макс.) — наличие интенсивного разложения.

Особенно наглядно степень разложения асфальтенов различных образцов асфальтитов иллюстрирует рис. 27 (см. табл. 54). Единственное объяснение, которое можно дать для подобного характера распада, — это деалкилирование молекул асфальтенов с последующим термическим распадом высокомолекулярной части последних.

ИК-спектры асфальтенов, запрессованных с бромистым калием (300 в. ч. КВг/1 в. ч. асфальтенов), снятые на спектрофотометре ИР-10 в области частот 4000—700 см^{-1} , показывают более высокое количество ароматических структур и возрастающую степень их конденсированности в асфальтенах из асфальтита отбензиненной нефти.

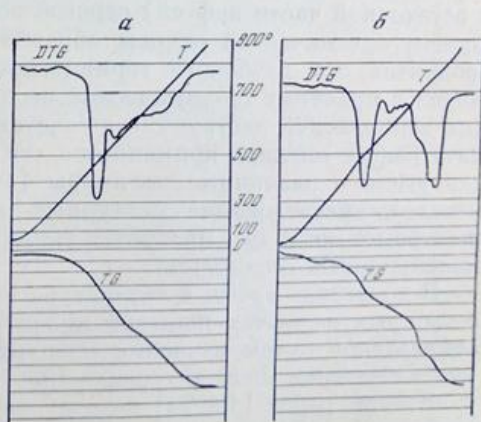


РИС. 26.
Дериватограммы разложения асфальтенов
а — из отбензиненной нефти;
б — из окисленного гудрона (битума)

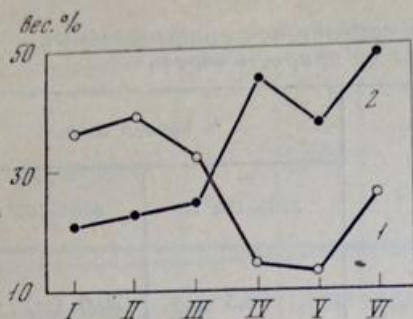


РИС. 27.

Характер изменения термостабильности асфальтенов в зависимости от температуры обработки

- 1 — 270–480° С; 2 — 600–700° С
- I — отбензиненная нефть;
- II — асфальтит (Доббен-процесс);
- III — то же, нагрет до 350° С;
- IV — то же, до 400°;
- V — то же, до 450° С;
- VI — то же, окисленный

Все полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что при термообработке (до 450° С) асфальтены претерпевают изменения в двух направлениях: дегидроконденсация с образованием более конденсированных полиядерных ароматических структур и расщепление крупных молекул на 2–3 осколка. В случае же окисления при сравнительно низких температурах идет преимущественно «обгорание» периферии молекул без существенного расщепления, т. е. без существенной деструкции полиядерного ядра молекул асфальтенов.

Метод термического разложения нелетучих компонентов нефтей в температурном интервале 600–900° С с последующей качественной и количественной характеристикой газообразных и жидких продуктов пиролиза методом газо-жидкостной хроматографии впервые применили геохимики [13–15]. Достоинствами этого метода являются его экспрессность и возможность проведения анализа с малыми количествами образцов. После удачного решения аппаратурно-методических вопросов [15] и установления на примере исследования самых различных каустобиолитов (в том числе и остаточной части нефтей) строгой корреляции между происхождением органической основы образца и содержанием бензола в продуктах его глубокого термического разложения этот метод вошел в практику геохимических исследований. Кроме того, реакция термической деструкции в сочетании с методами газовой хроматографии успешно применяется для изучения таких материалов, как уголь и различные полимеры [16–18]. В основе всех этих методов — исследование доступных для анализа (ГЖХ, масс-спектрометрия и др.) продуктов термического разложения высокомолекулярных соединений.

В последнее время в литературе появился ряд работ [19–23], в которых делаются попытки пролить свет на структуру смол и асфальтенов путем изучения продуктов их термического разложения в температурном интервале 400–500° С.

Авторы работ [19, 20] исходят из предположения, что в условиях термодеструкции при температуре 390° С первичных асфаль-

ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ НЕФТЯНЫХ ОСТАТКОВ

тенов (выделенных из нефтей трех сибирских месторождений) в инертной среде происходит лишь частичное отщепление периферийной части и функциональных групп, без заметной деструкции углеродного скелета полициклоконденсированного ядра молекулы асфальтенов. Однако полученные ими экспериментальные результаты (табл. 55) не согласуются с этим предположением. Жидкие продукты пиролиза, образующиеся в количестве 9—24%, характеризуются высокими молекулярными весами (315—508) и высоким

ТАБЛИЦА 55

Состав и свойства продуктов термического разложения асфальтенов некоторых сибирских нефтей

Нефть	Продукты	Мол. вес *	Уд. вес, г/см ³	Элементный состав, %					Отношение С/Н
				С	Н	S	N	O (по разности)	
Мамонтовская	Исходные асфальтены	2080	1,1787	86,12	7,59	5,08	0,97	0,24	0,95
	Жидкие продукты	370	0,9036	87,74	8,84	2,85	—	—	0,83
	Остаточные асфальтены	1660	—	88,85	7,22	3,33	0,56	0,04	1,02
Устьбалыкская	Исходные асфальтены	2040	1,1163	86,83	8,27	3,22	1,03	0,65	0,87
	Жидкие продукты	508	0,9211	86,87	9,43	2,97	—	—	0,76
	Остаточные асфальтены	1213	—	87,19	7,76	2,77	1,05	0,23	0,94
Малгобальская	Исходные асфальтены	2490	1,1096	86,52	8,40	2,94	1,32	0,82	0,86
	Жидкие продукты	315	0,8084	87,54	9,97	2,15	—	—	0,73
	Остаточные асфальтены	1574	—	87,76	7,78	2,77	—	—	0,94

* Молекулярный вес определен криоскопически в нафталине.

удельным весом (0,8084—0,9211). Эти продукты составляют от 1/6 до 1/4 части усредненной молекулы исходных асфальтенов и поэтому никак не могут быть первичными продуктами отщепления короткоцепных алифатических заместителей в центральном полициклоконденсированном ядре молекул асфальтенов.

Противоречит приведенному выше предположению и сравнение результатов исследования исходных и остаточных асфальтенов методами ЯМР-спектроскопии [20] по распределению атомов водорода в различных структурных звеньях молекул (табл. 56).

Как видно из табл. 56, распределение атомов водорода в ароматических и насыщенных структурах фактически не изменилось, что свидетельствует о том, что даже при сравнительно низкой температуре (390°С) молекула асфальтенов расщепляется на равноценные части. Литературные данные свидетельствуют о том, что определение структуры смол и асфальтенов путем изучения состава продуктов термодеструкции не всегда правомерно, поскольку в этих условиях не исключена возможность протекания вторичных процессов.

ТАБЛИЦА 56

Данные ЯМР для асфальтенов из нефти Мамонтовского месторождения и продуктов их термического разложения

Продукты	Распределение атомов водорода, %		Распределение атомов углерода, %	
	в ароматических структурах	в насыщенных структурах	в ароматических структурах	в насыщенных структурах
Жидкие продукты	4	96	13	87
Остаточные асфальтены	6	93	61	39
Первичные »	6	93	59	41

В работах [22, 23] приведены результаты опытов по пиролизу, осуществляемому в температурном интервале 35—400°С. Образовавшиеся летучие продукты термического разложения анализировались с помощью масс-спектрометра. Использовался метод ступенчато-изотермического крекинга асфальтенов, выделенных из асфальтитов по Добен-процессу. Было показано, что при температуре выше 380°С начинается деструкция поликонденсированного ядра молекул асфальтенов.

Метод пиролиза был использован при исследовании смолистых отложений на алюмо-кобальто-молибденовом катализаторе [21]. Пиролиз проводился в специальной пиролитической ячейке, присоединенной к ионному источнику масс-спектрометра МХ-1303. Температура пиролиза повышалась с постоянной скоростью 10°С в 1 мин. от 20 до 500°С; масс-спектры снимались через каждые 2—3 мин. По полученным масс-спектрам определяли состав продуктов пиролиза в каждый момент времени, а интегрированием интенсивностей пиков во времени — суммарный состав продуктов пиролиза и интегральную кривую газовой выделенности. Эти два аппаратно-методических варианта анализа смолисто-асфальтеновых веществ представляются перспективными [21, 22].

Заключительной стадией пиролиза тяжелых остатков является процесс их коксования [24, 25]. Процесс коксования можно рассматривать и как переход исходного сырья в углеродистое вещество более упорядоченного состояния, характеризующееся меньшим значением энергии образования. В табл. 57 приведены значения свободной энергии образования некоторых соединений [26]. Максимальный уровень термодинамического и химического потенциалов имеют такие простые соединения, как метан, сероводород, аммиак, вода, двуокись углерода и элементный углерод — графит [27].

ТАБЛИЦА 57

Значения свободной энергии образования некоторых соединений

Соединение	ккал/моль		ккал на 1 атом углерода	
	300° К	700° К	300° К	700° К
n-Гексан	0,18	57,98	0,03	9,64
n-Октан	4,29	81,74	0,53	10,22
n-Додекан	12,50	129,38	1,04	10,78
Циклопентан	9,40	50,52	1,88	10,10
Этилциклопентан	10,91	70,63	1,56	10,10
n-Бутилциклопентан	15,01	94,45	1,67	10,47
Бензол	31,058	48,211	5,13	8,03
Этилбензол	31,357	66,92	3,92	8,37
Изопропилбензол	32,93	79,33	3,65	8,81
Нафталин	47,41	—	4,74	—
Антрацен	62,95	—	4,50	—
Пирен	64,25	—	4,02	—
Графит	0	—	0	—

По представлениям В. В. Коршака [28], процесс коксования можно рассматривать как неравновесную поликонденсацию с частичной деструкцией, в результате которой, кроме высокомолекулярных соединений, образуются также низкомолекулярные продукты. Хотя пока еще нет полной ясности в химизме процессов коксования высокомолекулярных соединений нефти и в зависимости направления и глубины протекания реакций от химической природы сырья и температуры процесса, но уже накоплен обширный и добротный экспериментальный материал, характеризующий этот процесс [24, 29, 39].

Так, было показано, что при коксовании крекинг-остатков деструкция сырья с выделением газообразных и жидких продуктов

начинается при более низкой температуре (365°C), чем при коксовании прямогонного остатка — гудрона (385°C). Процесс коксования крекинг-остатка делится на три этапа: первый этап при температуре $365\text{—}400^{\circ}\text{C}$; второй этап — $400\text{—}413^{\circ}\text{C}$ и третий этап — выше 413°C . Первый и второй этапы продолжались по 60 мин., третий — 45 мин. По истечении этого времени нефтяной остаток превращался из жидкого в полутвердое вещество, в составе которого нерастворимая в бензоле часть составляла 80%.

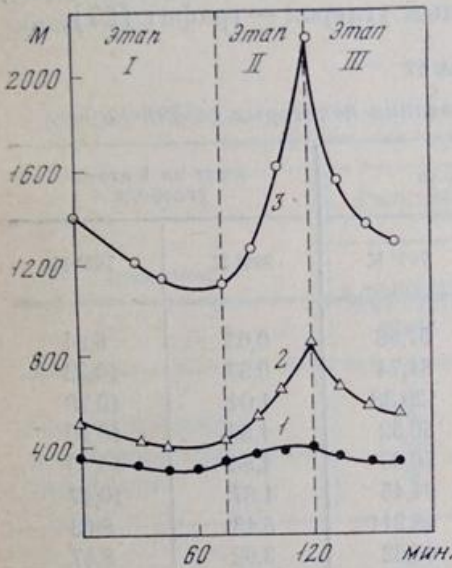


РИС. 28.
Изменение молекулярного веса компонентов остатка при коксовании
1 — углеводороды; 2 — силикагелевые смолы; 3 — асфальтены

На первом этапе процесса преобладают реакции крекинга с образованием большого количества газообразных и жидких продуктов с мол. весами от 60 до 250. На втором этапе по-прежнему доминируют реакции крекинга, приблизительно с такой же вероятностью, но в составе газов пиролиза снижается содержание непредельных углеводородов, а значение молекулярных весов всех компонентов остатка непрерывно возрастает (рис. 28).

Молекулярный вес смол и асфальтенов увеличивается примерно в 2 раза (с 400 до 880 и с 1100 до 2140 соответственно). Это свидетельствует о том, что на данном этапе процесса, наряду с крекингом, все возрастающую роль начинают играть реакции конденсации в результате взаимодействия, например, двух радикалов [31].

Третий этап коксования характеризуется интенсивным протеканием процессов уплотнения и карбонизации, о чем свидетельствует непрерывный рост содержания в остатке асфальтенов и нерастворимых в бензоле продуктов глубокой карбонизации (полукок).

Содержание смол и углеводородов непрерывно уменьшается, а величины их молекулярных весов снижаются (см. рис. 28).

Концентрационное распределение серы в продуктах коксования остатков нефтепереработки различной природы приведено в табл. 58. Как видно, от $\frac{1}{3}$ до $\frac{2}{3}$ содержащейся в нефтяном сырье коксования серы переходит в твердый продукт коксования (полукок).

ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ НЕФТЯНЫХ ОСТАТКОВ

ТАБЛИЦА 58

Распределение серы в продуктах коксования в лабораторном кубе

Нефть	Остаток нефти (сырье для коксования)	Распределение серы, вес. % на общее содержание в сырье					
		газ	дистиллят	Фракция дистиллята			кокс
				н. к. — 200°	200—300°	350°—к. к.	
Грозненская (малосернистая парафинового основания)	Гудрон	14,0	25,5	9,1	6,8	9,6	60,5
	Крекинг-остаток	20,8	17,7	4,5	5,2	8,0	61,5
Туймазинская (сернистая парафино-нафтенового основания)	Гудрон	17,8	41,2	3,6	17,8	19,8	41,0
	Крекинг-остаток	11,3	47,2	1,1	20,5	25,6	41,5
Арланская (высокосернистая парафино-нафтенового основания)	Гудрон	32,3	36,7	3,5	18,0	14,8	31,0
	Крекинг-остаток	34,5	33,5	4,2	15,8	13,5	31,5
Эхабинская (малосернистая нафтенового основания)	Гудрон	34,0	48,0	5,0	26,0	17,0	18,0
	Мазут	21,0	65,0	3,6	33,0	28,4	14,0

В газы коксования остатков нефтей парафинового основания переходит от 14 до 21% серы, главным образом в виде сероводорода; в дистиллятные фракции — 18—26%. В противоположность парафинистому сырью при коксовании гудрона малосернистой эхабинской нефти выделилось 34%, а в дистиллятные фракции перешло 48%. Исходя из этого можно предположить, что в гудроне эхабинской нефти сера связана главным образом с алифатической частью сырья.

Содержание серы в продуктах коксования гудрона сернистой девоинской туймазинской нефти парафино-нафтенового основания находится между соответствующими величинами для рассмотренных выше нефтей парафинового и нафтенового оснований.

При коксовании гудрона высокосернистой арланской нефти (угленосной свиты) нафтено-парафинового основания происходит равномерное распределение серы в продуктах (см. табл. 58); при коксовании крекинг-остатков из тех же нефтей распределение серы по продуктам коксования было близким к таковому при коксовании гудронов.

Были проведены обширные исследования по термическому разложению нефтяных смол при атмосферном и повышенном давлении и асфальтенов, как в чистом виде, так и в растворах [25, 32—36].

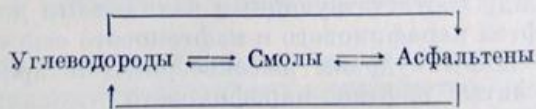
Смолы, выделенные из отбензиненной западносургутской нефти, нагревались в течение 1 часа при 425, 450 и 475°С при повышенном (в автоклаве) и атмосферном давлении в растворах β-метилнафталина разной концентрации.

ТАБЛИЦА 59

Результаты крекинга смол под давлением в растворе в течение 1 часа

Условия крекинга		Выход, вес.% на смолы		Выход кокса, вес.% на загрузку автоклава
температура, °С	концентрация смол в растворе β-метилнафталина, вес.%	асфальтены	кокс	
425	5	15,3	0,41	0,02
425	25	16,3	3,18	0,79
425	50	12,0	0,72	0,36
425	75	15,7	0,54	0,40
425	100	15,3	0,49	0,49
450	25	15,0	3,84	0,96
450	75	14,0	1,46	1,09
450	100	14,2	0,61	1,61
475	25	10,4	2,10	0,52
475	50	9,8	1,10	0,55
475	75	9,7	0,53	0,40
475	100	13,5	0,47	0,47

Данные табл. 59 иллюстрируют влияние температуры и концентрации смол на выход кокса. Выходы асфальтенов, углеводородов и смол были хорошо воспроизводимы, что можно объяснить установлением определенного равновесного состояния в процессе превращения смолы, протекающего по схеме



Термическое разложение смол в кварцевой пробирке, помещенной в трубчатую печь, в токе гелия в интервале температур 380—420°С показало, что углеводороды и асфальтены являются промежуточными продуктами разложения смол, а образование кокса

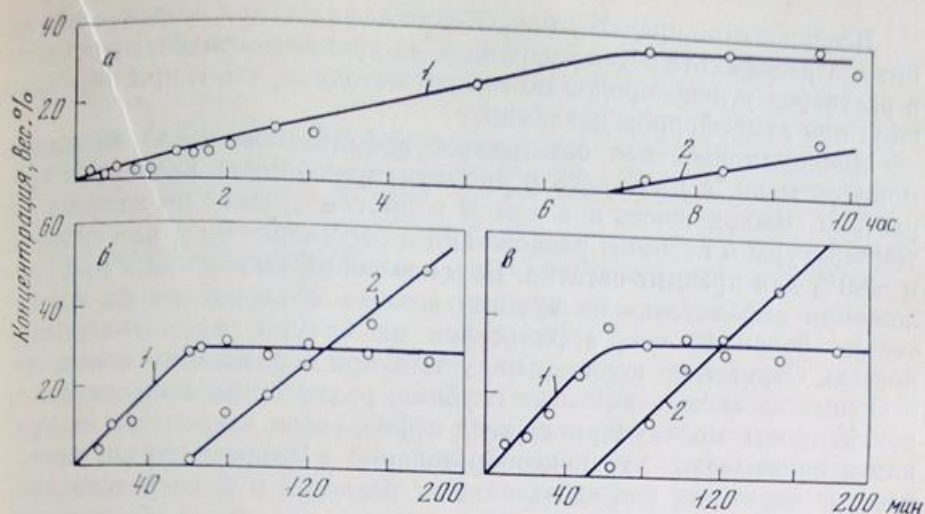
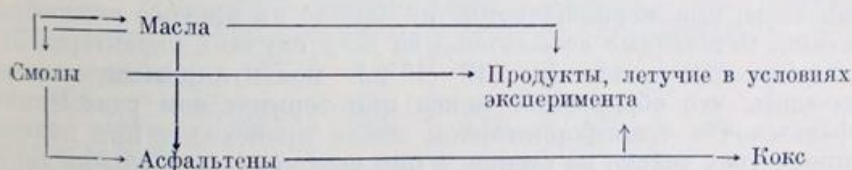


РИС. 29.

Зависимость концентрации асфальтенов и кокса в остатке крекинга смол от времени

а — при 380° С; б — при 400° С; в — при 420° С; 1 — асфальтены; 2 — кокс

имеет длительный индукционный период, величина которого убывает с ростом температуры. Начало коксообразования соответствует максимальному выходу асфальтенов, и увеличение выхода кокса сопровождается симбатным снижением их выхода. В общем виде наблюдаемые превращения идут по следующей схеме [37, 38]:



В процессе разложения смол при 380—420° С концентрация асфальтенов поддерживается на относительно постоянном уровне (32—35 вес. %) и с момента начала коксообразования остается постоянной (рис. 29). Концентрация асфальтенов в остатке крекинга до начала коксообразования нарастает линейно со временем крекинга, скорость повышения концентрации кокса также постоянна и равна ~0,8 скорости повышения концентрации асфальтенов до начала коксообразования.

Линейная зависимость концентрации асфальтенов в остатке крекинга от продолжительности реакции указывает на то, что образование асфальтенов и летучих продуктов происходит по реакции первого порядка.

Исследование процесса коксования асфальтенов, выделенных из битума деасфальтизации гудрона и из крекинг-остатка, проводили в растворах углеводородов по той же методике, что и при пиролизе смол при атмосферном давлении.

Молекулярный вес остаточных асфальтенов после крекинга менялся мало, а плотность и ароматизированность несколько возрастали. Выход кокса и в том и в другом случае не зависит от температуры и глубины разложения и составляет 60% для гудрона и ~80% для крекинг-остатка. Более высокий выход кокса при разложении асфальтенов из крекинг-остатка объясняется их значительно большей, чем асфальтенов из битума, ароматизированностью. Отсутствие периода индукции при образовании кокса, независимость выхода кокса от глубины разложения асфальтенов и неизменность молекулярного веса асфальтенов в процессе их крекинга показывают, что коксообразование в данном случае протекает не через ряд последовательных реакций, а непосредственно. Постоянное соотношение выходов летучих продуктов и кокса при различных температурах показывает, что образование этих продуктов происходит в результате не параллельных, а одной реакции. Реакция термического разложения асфальтенов гомогенна, но введение в реакционный сосуд битого кварца и сажи не влияло на ход реакции при коксовании и тех и других асфальтенов.

Кинетика коксообразования при разложении асфальтенов исследовалась на растворах асфальтенов из крекинг-остатка в трансформаторном и антраценовом маслах при 350—380° С. Опыты проводились в автоклаве с мешалкой и электрообогревом. Параллельно проводили опыты без перемешивания [25]. Результаты были одинаковы, т. е. перемешивание не влияло на процесс коксообразования. Остаточные асфальтены во всех случаях характеризовались более низкими (на 10—15%) молекулярными весами. Оказалось, что образование кокса при термическом разложении асфальтенов в трансформаторном масле происходит при низких температурах только на стенке, а при высоких — и в объеме растворителя. В зависимости от температуры скорость коксообразования лимитируется собственно реакцией разложения асфальтенов, отложившихся на стенке, трансформированием асфальтенов к стенке и разложением их в объеме растворителя.

При коксовании асфальтенов крекинг-остатка в растворах антраценового масла остаточные асфальтены имели среднечисловой молекулярный вес, на 10% меньший, чем исходные, и в опытах, когда кокс образовывался, и в опытах, когда коксообразование не происходило. Из приведенных в табл. 60 данных видно, что в случае, когда растворитель имеет высокое сродство к асфальтенам, коксообразование начинается только после достижения некоторой пороговой концентрации асфальтенов.

В табл. 61 сопоставлены экспериментально найденные порого-

ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ НЕФТЯНЫХ ОСТАТКОВ

ТАБЛИЦА 60

Выход кокса при разложении асфальтенов из крекинг-остатка в растворах антраценового масла

Продолжительность опыта, мин.	Концентрация асфальтенов в антраценовом масле, вес. %	Выход кокса, вес. % на исходные асфальтены	Продолжительность опыта, мин.	Концентрация асфальтенов в антраценовом масле, вес. %	Выход кокса, вес. % на исходные асфальтены
Температура крекинга 380° С			Температура крекинга 410° С		
60	5	Следы	60	10	Следы
60	10	»	60	20	»
60	15	»	60	30	»
60	20	»	60	40	»
60	25	»	60	50	»
60	40	»	60	60	6,1
60	50	20,0	60	70	41,2
120	50	25,5			
180	50	31,6			
240	50	47,2			

ТАБЛИЦА 61

Концентрация асфальтенов в модельных растворах и пороговые концентрации коксуобразования при крекинге

Процесс	Мол. вес		Уд. вес, г/см ³		Концентрация асфальтенов, вес. %	
	асфальтены	растворитель	асфальтены	растворитель	в модельном растворе	пороговая
Крекинг смол при 380–400° С	1100	600	1,16	0,09	26	32
Крекинг асфальтенов из крекинг-остатка *	1000	210	1,16	1,14	36	50
Крекинг асфальтенов из битума деасфальтизации **	2400	330	1,13	0,89	42	55

* В растворах антраценового масла при 380° С. ** В растворах трансформаторного масла при 410° С.

вые концентрации с рассчитанными концентрациями асфальтенов в модельных растворах, в которых шарообразные молекулы асфальтенов покрыты мономолекулярной пленкой шарообразных молекул растворителя (молекулярные веса асфальтенов и растворителя равны экспериментальным). Во всех случаях пороговая концентра-

ция начала коксообразования выше концентрации, при которой асфальтены могут быть еще молекулярно диспергированы в растворителе. Следовательно, образование кокса при разложении асфальтенов в любых растворителях происходит только при наличии фазы асфальтенов.

Исследование выхода кокса при разложении асфальтенов в смесях антраценового и трансформаторного масел показало, что чем выше процентное содержание антраценового масла, тем ниже выход кокса, т. е. между составом растворителя и выходом кокса имеется четкая корреляция. Аналогичные результаты были получены при использовании в качестве растворителя смесей антраценового масла с парафином.

К настоящему времени накопился значительный экспериментальный материал по термическому превращению высокомолекулярных компонентов нефтей с высоким содержанием (30—70%) неуглеводородных — смолисто-асфальтеновых веществ, как первичных, так и вторичных, выделенных из тяжелых нефтяных остатков (мазатов, гудронов, крекинг-остатков), а также искусственных смесей, приготовленных растворением асфальтенов в различных растворителях. В силу различий в исходном материале, а также в условиях проведения опытов по термообработке и методиках выделения и анализа продуктов реакции полученные результаты характеризуются большой неоднородностью по воспроизводимости, достоверности и точности.

Тем не менее из этих данных видно, что существует ряд закономерностей в протекании процессов термических превращений высокомолекулярной части нефтей и нефтяных остатков. Так, например, процесс асфальтенообразования начинается лишь по достижении определенной критической, или пороговой, концентрации смолы в остатке. Величина эта зависит как от температуры, так и от химической природы нефти. Чем выше температура процесса и сернистость нефти, тем ниже пороговая концентрация смол.

Существует определенная связь между химической природой нефтей и концентрационным распределением серы в продуктах их термических превращений. Это должно найти свое объяснение в характере связей атомов серы в углеродном скелете компонентов нефти. Так, в случае коксования остатков малосернистых нефтей парафинового и парафино-нафтенового основания 40—60% общего содержания серы в нефти переходит в кокс, а при коксовании малосернистых нефтей нафтенового основания в кокс переходит 20—30% серы.

Существует также пороговая, или критическая, концентрация асфальтенов в процессах коксообразования, по достижении которой в остатке нефти парафинового основания для начала коксообразования требуется более низкая температура, чем в нефтяных остатках нафтенового или нафтенно-ароматического основания.

Температура отщепления периферийных алкильных радикалов молекулы асфальтенов варьирует в широком интервале и зависит от природы нефти. Пороговая температура разложения поликонденсированного ядра молекулы асфальтенов, как правило, не ниже 380° С.

Ступенчато-изотермический крекинг асфальтенов в интервале температур от комнатной до 380° С в сочетании с масс-спектрометрическим анализом легких продуктов реакции может быть использован как путь характеристики состава и строения периферических заместителей в конденсированном полициклическом ядре молекул асфальтенов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Химический состав нефтей и нефтяных продуктов. Труды НИИ Грознефти. М.; Л.: ОНТИ, Гл. ред. горно-топл. лит., 1935, с. 258.
2. Сергиенко С. Р.— Нефт. хоз., 1952, № 3, с. 7.
3. Губкин И. М. Учение о нефти. М.: ОНТИ, 1937, с. 125.
4. Сергиенко С. Р., Красавченко М. И., Пустильникова С. Д.— Труды Ин-та нефти, 1957, 10, с. 188—210.
5. Сергиенко С. Р., Красавченко М. И.— Там же, с. 211—233.
6. Капелюшников М. А., Жузе Т. П., Ушакова Г. С.— Труды Всесоюзного совещания по химии и переработке нефти. Баку: Изд-во АН АзССР, 1953, с. 45.
7. Сергиенко С. Р., Айдогдыев А., Короткий А. Г., Таимова Б. А. и др. Нефти месторождений восточного побережья Каспия. Ашхабад: Ылым, 1972, с. 48.
8. Сергиенко С. Р., Айдогдыев А., Таимова Б. А., Челпанова М. П.— Изв. АН ТуркмССР, серия ФТХ и ГН, 1968, № 6, с. 81.
9. Сергиенко С. Р., Челпанова М. П.— Изв. АН ТуркмССР, серия ФХТ и ГН, 1972, № 1, с. 46—51.
10. Сергиенко С. Р., Корчагина В. И., Галич П. И. и др.— Труды Ин-та нефти, 1958, 12, с. 175—186.
11. Сергиенко С. Р., Фязинов В. В., Бекниязова Д. К. и др.— Изв. АН ТуркмССР, серия ФТХ и ГН, 1977, № 4, с. 76.
12. Сергиенко С. Р., Талалаев Е. И., Таимова Б. А., Бекниязова Д. К.— Изв. ТуркмССР, серия ФТХ и ГН, № 5, с. 72.
13. Perry S. G.— J. Gas Chromatogr., 1964, 2, p. 54—59.
14. Ariet M., Schweyer H. E.— Ind. and Eng. Chem. Prod. Res. and Develop., 1965, 4, p. 215—220.
15. Leplak P.— J. Gas Chromatogr., 1967, 3.
16. Rotovasek I.— Anal. Chem., 1968, 40, p. 1419.
17. Грасси Н. Химия процессов деструкции полимеров. М.: ИЛ, 1959.
18. Мадорский С. Термическое разложение органических полимеров. М.: Мир, 1967.
19. Магарил Р. З., Свинцицкий Л. Е.— Химия и технология топлив и масел, 1973, 8, с. 16.
20. Магарил Р. З., Свинцицкий Л. Е.— Нефть и газ, 1975, 7, с. 45—48.
21. Бродский Е. С., Лукашенко И. М., Лебедевская В. Г.— Нефтепереработка, нефтехимия, сланцепереработка, 1976, 2, с. 5—7.
22. Посадов И. А., Попов О. Г., Поконова Ю. В., Проскураков В. А.— В кн. Исследования в области химии и технологии продуктов переработки горючих ископаемых, вып. 1. Л., 1974, с. 46—47.

23. *Посадов И. А., Поконова Ю. В., Сиротинкин П. В., Проскураков В. А.*— Там же, с. 48—50.
24. *Красюков А. Ф.* Нефтяной кокс. М.: Химия, 1966.
25. *Магарил Р. З.* Образование углерода при термических превращениях индивидуальных углеводородов и нефтепродуктов. М.: Химия, 1973.
26. *Введенский А. А.* Термодинамические расчеты нефтехимических процессов. М.: Гостоптехиздат, 1960.
27. *Добрянский А. Ф.* Химия нефти. М.: Гостоптехиздат, 1961.
28. *Коршак В. В.* Химия высокомолекулярных соединений. М.: Изд-во АН СССР, 1950, с. 268—323.
29. *Красюков А. Ф., Слуцкая С. М.* Сернистые нефти и продукты их переработки.— Труды БашНИИ НП, вып. 4. М.: Гостоптехиздат, 1960.
30. *Красюков А. Ф., Слуцкая С. М., Цинько А. В.* Сернистые нефти и продукты их переработки.— Труды БашНИИ НП, вып. 3. М.: Гостоптехиздат, 1960.
31. *Багдасарьян Х. С.* Теория радикальной полимеризации. М.: Изд-во АН СССР, 1959.
32. *Магарил Р. З., Рамазаева Л. Ф.*— Нефть и газ, 1969, 1, с. 61.
33. *Магарил Р. З., Аксенова Э. И.*— Нефть и газ, 1970, 5, с. 47.
34. *Магарил Р. З., Аксенова Э. И.*— Химия и технология топлив и масел, 1970, 7, с. 22.
35. *Магарил Р. З., Аксенова Э. И., Рамазаева Л. Ф.*— Химия и технология топлив и масел, 1970, 3, с. 15.
36. *Магарил Р. З., Аксенова Э. И., Рамазаева Л. Ф., Маргьинов В. И.*— Химия твердого топлива, 1970, 5, с. 129.
37. *Каганов С. А., Левингер М. Е., Медведева М. И.*— Химия и технология топлив и масел, 1962, 7, с. 38.
38. *Левингер М. Е., Медведева М. И.* и др.— Химия и технология топлив и масел, 1966, 9, с. 31.

ГЛАВА СЕДЬМАЯ
ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
СМОЛ И АСФАЛЬТЕНОВ

Изучение специфических физико-химических свойств смол и асфальтенов и установление связи со структурой молекул последних имеет существенное значение для выбора схем исследований этих компонентов нефти, в частности методов выделения и разделения, и поможет корректно использовать информативную способность современных методов физического и химического анализов для установления молекулярного строения смол и асфальтенов.

Значительная часть работ посвящена исследованию коллоидных свойств смол и асфальтенов. Для оценки агрегированных частиц нефти, битума и асфальтенов широко применяются такие методы, как электронная микроскопия и центрифугирование. Изучению поляризационных и молекулярно-поверхностных свойств асфальтено-смолистых веществ нефтей уделяется неоправданно мало внимания, хотя знание этих свойств имеет фундаментальное значение для объяснения ассоциативных явлений.

ПОЛЯРИЗАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА

Асфальтено-смолистые вещества нефти являются диэлектриками [1]. Под действием внешнего электрического поля диэлектрик поляризуется. Суммарная поляризация (P) складывается из трех составляющих: электронная поляризация (R), обусловленная смещением в электрическом поле электронов, атомная поляризация (P_1), связанная со смещением в электрическом поле атомов в атомных группах молекулы, и ориентационная поляризация (P_2), возникающая вследствие ориентации в электрическом поле молекул, имеющих постоянный дипольный момент (молекул, в которых центры отрицательных и положительных зарядов не совпадают), т. е.

$$P = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{M}{d} = \frac{4}{3} \pi N \alpha = P_1 + R + P_2,$$

где M — молекулярный вес вещества; d — удельный вес вещества; N — число Авогадро; α — поляризуемость (см^3); ϵ — диэлектрическая проницаемость ($\epsilon = D/E$, где D — диэлектрическое смещение

индукции, а E — напряженность поля). В то время как электронная и атомная поляризации в первом приближении не зависят от температуры, ориентационная поляризация (α_3), согласно теории Дебая, связана с постоянным дипольным моментом молекулы (μ) и температурой следующим соотношением:

$$\alpha_3 = \frac{\mu^2}{3kT},$$

где k — константа Больцмана. Тогда

$$P = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{M}{d} = \frac{4}{3} \pi N (\alpha_1 + \alpha_2) + \frac{4}{3} \pi N \frac{\mu^2}{3kT}$$

или

$$P = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{M}{d} = a + \frac{b}{R},$$

где $a = \frac{4}{3} \pi N (\alpha_1 + \alpha_2)$, $b = \frac{4}{3} \frac{\pi \cdot N \mu^2}{3k}$ — величины, зависящие от природы исследуемого вещества. Из последнего уравнения видно, что поляризуемость линейно зависит от $1/T$, а b характеризует угол наклона прямой к оси абсцисс. Определение дипольного момента вещества сводится, таким образом, к изменению диэлектрической проницаемости и удельного веса при разных температурах, к определению зависимости $P=f(1/T)$, нахождению константы b и вычислению μ по формуле

$$\mu = \frac{\sqrt{9kb}}{4} = 0,0127 \cdot 10^{-18} \sqrt{b}.$$

Уравнение Дебая справедливо лишь в том случае, если ориентации молекул в электрическом поле не препятствуют никакие факторы, кроме теплового движения. Поэтому измерения обычно проводят в газах или сильно разбавленных растворах исследуемого вещества в неполярных растворителях, т. е. при отсутствии ассоциации молекул полярного вещества.

Поляризация раствора связана с поляризацией растворителя, поляризацией растворенного вещества и молярными концентрациями компонентов следующим соотношением:

$$P_{1,2} = P_1 c_1 + P_2 c_2 = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{c_1 M_1 + c_2 M_2}{d},$$

где $P_{1,2}$ — поляризация раствора; P_1 и P_2 — поляризация растворителя и растворенного вещества соответственно; c_1 и c_2 — молярные концентрации компонентов; M_1 и M_2 — молекулярные веса растворителя и растворенного вещества.

Таким образом, по экспериментальным значениям ϵ и d вычисляется поляризация раствора. Так как $c_1 = 1 - c_2$, то поляризацию

исследуемого вещества можно рассчитать по формуле

$$P_2 = \frac{P_{12} - P_1}{c_2} - P_1.$$

Экстраполяцией значений P_2 к нулевой концентрации может быть найдено значение поляризации при бесконечном разбавлении P_∞ . Дипольный момент исследуемого вещества определяется по наклону прямой $P=f(1/T)$.

В большинстве случаев диэлектрическая проницаемость ϵ и удельный объем $V=1/d$ являются линейной функцией весовой концентрации c . Для этих случаев было предложено вместо экстраполяции к нулевой концентрации $P=f(c)$ применять экстраполяцию эмпирических значений диэлектрической проницаемости и удельного объема раствора [2].

На основании исследования диэлектрических свойств сураханской, бибиэйбатской и бинагадинской нефтей было показано [2, 3], что диэлектрическая проницаемость нефтей и нефтепродуктов увеличивается по мере возрастания их удельного и молекулярного весов, температуры кипения и показателя преломления. Для ряда нефтей и нефтепродуктов соблюдается соотношение $\epsilon=n^2$ (уравнение Максвелла), где n — показатель рефракции, характерное для неполярных веществ. В более позднем исследовании [4] было показано, что для нефтепродуктов, содержащих смолы, равенство $\epsilon=n^2$ не соблюдается.

Д. Свансон [5] приводит данные о зависимости диэлектрической проницаемости растворов масел, смол и асфальтенов от частоты электрического поля и отмечает наличие в растворах асфальтенов и смол (в отличие от масел) аномальной дисперсии. Большой интерес поэтому представляет изучение зависимости между диэлектрической проницаемостью и реологическими и коллоидными свойствами смол и битумов.

Было показано [6], что величины диэлектрической проницаемости исследованных битумов различного происхождения при частоте 50 гц весьма близки и лежат в пределах 2,60—2,92. При повышении температуры от 10 до 100°С диэлектрическая проницаемость битумов возрастает. Только для битума с о. Борнео на кривой $\epsilon=f(t)$ наблюдается максимум.

При исследовании битумов было обнаружено явление гистерезиса, заключающееся в замедленном установлении конечных условий. Аналогичные результаты были получены в случае окисленных битумов из гудронов и крекинг-остатков ильской нефти [1]. На кривых $\epsilon=f(c)$ для всех битумов наблюдается максимум, однако чем выше точка размягчения битума, тем сильнее максимум смещается в область высоких температур. Был отмечен также факт замедленного установления конечных условий; это замедление зависит в большей степени от скорости охлаждения или нагревания биту-

ма и сильнее проявляется у битумов с высокой температурой размягчения в области низких температур.

Это явление авторы (см. [1]) объясняют наличием диполей и заряженных гетерогенных частиц, свободной ориентации которых в электрическом поле препятствует большая вязкость битума. Нагревание битума сопровождается уменьшением вязкости, что облегчает ориентацию диполей в электрическом поле и ведет к увеличению диэлектрической проницаемости. Вместе с тем при повышении температуры понижается удельный вес вещества и возрастает скорость движения молекул, что препятствует ориентации диполей в электрическом поле. Оба последних фактора вызывают снижение диэлектрической проницаемости. Таким образом, диэлектрическая проницаемость битумов и смол при нагревании возрастает, если преобладает влияние на ориентацию понижения вязкости (восходящий участок кривой), и уменьшается, если преобладает влияние увеличения скорости движения молекул, препятствующее ориентации и снижению удельного веса.

Факт замедленного установления конечных условий свидетельствует, вероятно, и о наличии фазовых переходов в битумах. Исследование дисперсии диэлектрической проницаемости смол [7] показало, что в смолах имеет место аномальная дисперсия. Это явление характерно для высоковязких полярных веществ. Отмечается наличие максимума на кривых $\epsilon=f(t)$ уже при частоте 60 гц; с ростом частоты максимум сдвигается в область высоких температур.

Аналогичные результаты были получены и при изучении поляризационных и вязкостных свойств смесей смол с неполярным трансформаторным маслом [8]. Исследование зависимости диэлектрической проницаемости от температуры на таких объектах, как смолы, битумы, пёки, асфальты, показало, что кривые $\epsilon=f(t)$ для многих исследуемых образцов имеют характерные точки перегиба [9, 10]. Такой характер зависимости кривых объясняется, по-видимому, коллоидными особенностями этих веществ и свидетельствует о переходах при нагревании из геля в золь.

Систематическое изучение поляризационных свойств смолистых веществ гюргянской и ромашкинской нефтей, а также отдельных фракций этих смол позволило установить ряд закономерностей в характере изменения поляризационных свойств с изменением химического состава исследуемых веществ [11].

Определение диэлектрической проницаемости проводилось путем измерения емкости цилиндрического конденсатора, между обкладками (электродами) которого находился исследуемый раствор. В полном согласии с ранними исследованиями было обнаружено явление аномальной дисперсии диэлектрической проницаемости растворов смол в *n*-гептане (при концентрации 25—40%), которое выражается в уменьшении значения ϵ растворов с ростом частоты

ТАБЛИЦА 62

Состав и свойства фракций смолистых веществ ромашкинской и гюргянской нефтей

Фракция смолы, извлеченная	Мол. вес	Уд. вес	Иодное число	Кислотное число	Число омыления	Гидроксильное число	Элементный состав, %						Отношение C/H
							C	H	S	N	O (по разности)	сумма S+N+O	
Ромашкинская нефть													
CCl ₄	745	1,052	29,5	6,1	36,1	—	84,80	9,80	4,19	0,33	0,88	5,40	8,6
бензолом	1160	1,060	20,9	6,6	39,5	—	83,22	9,58	3,35	0,53	3,32	7,20	8,7
ацетоном	986	1,048	18,7	10,4	65,4	—	82,10	9,91	4,30	0,48	3,21	7,99	8,3
Гюргянская нефть *													
CCl ₄	585	1,024	32,5	0	0	29,0	86,12	10,09	1,40	1,45	0,94	3,79	8,5
бензолом	736	1,029	28,9	3,2	40,0	13,7	85,55	10,02	1,13	2,03	1,27	4,43	8,5
ацетоном	637	1,017	18,6	22,1	61,5	39,1	80,37	10,20	2,85	1,78	4,80	9,43	7,9
Гюргянская нефть *													
циклогексаном	561	1,017	29,7	0	0	15,4	86,35	10,17	0,60	1,51	1,37	3,48	8,5
CCl ₄	588	1,024	29,0	0	0	8,3	85,70	10,05	1,13	1,94	1,18	4,25	8,5
бензолом	748	1,031	25,0	6,8	51,1	31,8	85,50	10,10	1,50	2,29	0,61	4,40	8,5
ацетоном	539	1,015	19,8	22,5	40,0	64,7	80,60	10,24	3,40	1,89	3,87	9,16	7,9

* Образцы смол получены по двум разным схемам.

электрического поля от 500 до 1000 кгц. Это явление характерно для вязких растворов полярных веществ и объясняется тем, что частота поля достаточно велика для того, чтобы диполи не успели ориентироваться по направлению поля.

Изучение зависимости диэлектрической проницаемости растворов смол в *n*-гептане (различной концентрации) от температуры показывает, что при высоких концентрациях кривые $\epsilon=f(t)$ имеют максимум для всех исследованных образцов смол. Состав и свойства

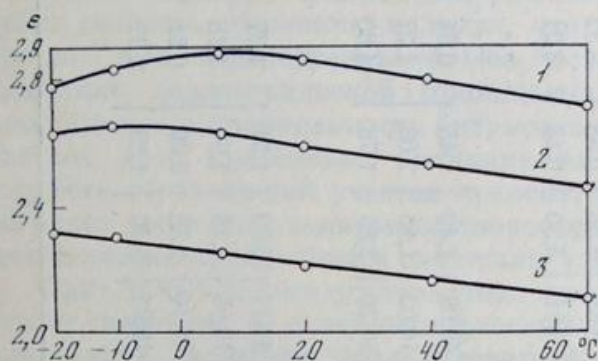


РИС. 30.

Зависимость диэлектрической проницаемости неразделенной смолы из гюргянской нефти от температуры и концентрации смолы в растворе *n*-гептана

Концентрация смолы:

1 — 41,2%;

2 — 31,7%;

3 — 15,7%

фракций смолистых веществ ромашкинской и гюргянской нефтей приведены в табл. 62.

На рис. 30 приведены данные, отражающие эту зависимость для растворов неразделенной смолы гюргянской нефти в *n*-гептане. Аналогичные данные были получены для всех фракций смол гюргянской и ромашкинской нефтей. Как было показано выше, при нагревании уменьшается диэлектрическая проницаемость растворов неассоциированных полярных веществ. Характер зависимости $\epsilon=f(t)$ для разбавленных растворов смол полностью соответствует этому. Наличие же восходящих участков на кривых, соответствующих высоким концентрациям смолы в растворе, свидетельствует о явлениях ассоциации в концентрированных растворах смолистых веществ. Диэлектрическая проницаемость увеличивается при нагревании вследствие «освобождения» полярных групп, участвующих в образовании молекулярных ассоциатов, в связи с диссоциацией последних при повышении температуры.

Ввиду того что все процессы, связанные с нагреванием диэлектрика, идут одновременно, при рассмотрении кривых следует говорить лишь о преобладающем влиянии в разных интервалах температур тех или иных факторов. Так, например, о преобладающем влиянии на диэлектрическую проницаемость раствора явлений диссоциации молекулярных ассоциатов и происходящего вследствие этого «освобождения» полярных групп можно сделать заключение по восходящей ветви кривой $\epsilon=f(t)$, где $\Delta\epsilon/\Delta t > 0$. Наоборот, на нисходящей ветви кривой, когда $\Delta\epsilon/\Delta t < 0$, определяющее влия-

ние на величину диэлектрической проницаемости раствора данной концентрации оказывают увеличение скорости движения молекул и уменьшение удельного веса, обусловленные повышенной температурой. С увеличением концентрации растворов смолы максимумы на кривых $\epsilon=f(t)$ проявляются более отчетливо и смещаются в область высоких температур.

Различие в химических свойствах фракций смолистых веществ проявляется и в характере температурной зависимости диэлектрической проницаемости растворов последних. Наблюдается следующая закономерность: чем более полярным растворителем извлечена из силикагеля данная фракция смолы, тем при меньших концентрациях раствора на кривых $\epsilon=f(t)$ появляется максимум, а в близких концентрациях максимум тем значительнее и тем больше смещен в область высоких температур. Так, например, для раствора фракции смолы ромашкинской нефти, извлеченной ацетоном, наблюдается максимум на кривой $\epsilon=f(t)$ уже при концентрации смолы в растворе, равной 14%, причем восходящая ветвь кривой ($\Delta\epsilon/\Delta t > 0$) доходит до $+7^\circ$, в то время как для фракции смолы этой же нефти, но извлеченной четыреххлористым углеродом, максимум на соответствующей кривой появляется при концентрации смолы, равной 33%, а восходящая ветвь кривой кончается уже при -5° . Сопоставление этих данных с результатами изучения химического состава и свойств соответствующих фракций ясно показывает, что увеличение склонности к ассоциации смолистых веществ в растворе связано с увеличением количества полярных групп и с повышением суммарного содержания в смоле гетероатомов (S+N+O). Чем выше содержание гетеропроизводных органических соединений, тем сильнее и в более широком интервале происходит повышение диэлектрической проницаемости с ростом температуры, обусловленное диссоциацией молекулярных ассоциатов. Эти выводы носят пока качественный характер, поскольку количественные соотношения могут быть установлены только при учете фактора вязкости.

На поляризационных свойствах отчетливо проявляется влияние качественного различия смол и асфальтенов, обусловленное различиями в характере ассоциации этих веществ в растворах. На рис. 31 и 32 показана зависимость поляризации ($P_{1,2}$) и диэлектрической проницаемости (ϵ) от концентрации растворов смол и асфальтенов ромашкинской нефти для нескольких температур. Поляризация вычислена по формуле Клаузиуса—Массоти исходя из экспериментально полученных значений диэлектрической проницаемости и удельного веса:

$$P_{1,2} = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{c_1 M_1 + c_2 M_2}{d}$$

Эти данные показывают, что, в то время как поляризация разбавленных растворов смол в *n*-гептане уменьшается с повышением температуры, что вполне закономерно для растворов полярных веществ при отсутствии ассоциации, поляризация растворов асфальтенов в бензоле заметно возрастает при нагревании даже для очень разбавленных растворов. Это явление можно объяснить лишь тем, что диссоциация молекулярных ассоциатов асфальтенов при повышении температуры оказывает преобладающее влияние на поляризационные свойства растворов, даже при малых концент-

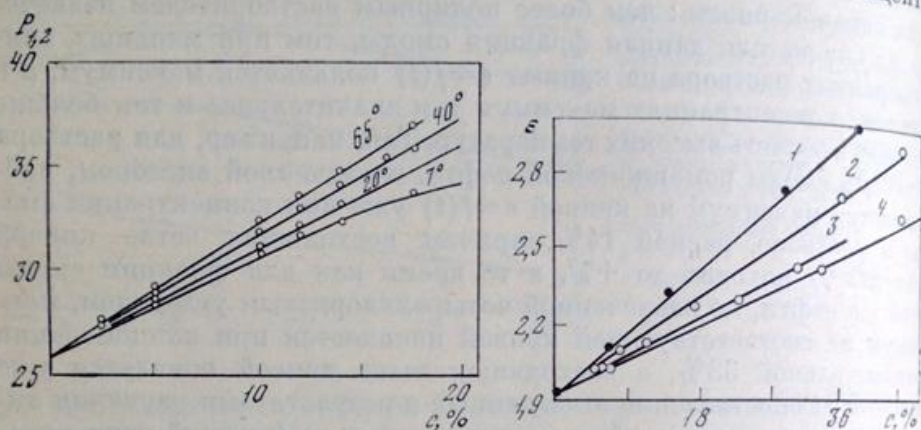


РИС. 31.

Зависимость поляризации бензольных растворов асфальтенов от температуры и концентрации асфальтенов в растворе

РИС. 32.

Зависимость диэлектрической проницаемости фракций смол, извлеченных разными растворителями, от концентрации смол в растворе

1 — фракция, извлеченная ацетоном, 2 — бензолом, 3 — четыреххлористым углеродом, 4 — циклогексаном

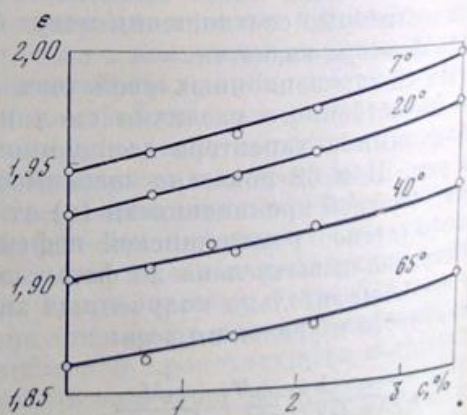


РИС. 33.

Зависимость диэлектрической проницаемости фракции смолы ромашкинской нефти, извлеченной четыреххлористым углеродом, от температуры и концентрации смолы в растворах

рациях последних. Для смол подобное явление имеет место только при высоких концентрациях их ($>10-12\%$) в растворах. Это полностью соответствует как результатам криоскопических исследований растворов смол и асфальтенов, так и данным, полученным при изучении зависимости диэлектрической проницаемости растворов смол от температуры.

Изучение диэлектрических свойств растворов фракций смол гюргянской и ромашкинской нефтей позволило выявить определенную последовательность при переходе от фракции к фракции, обусловленную закономерностями в изменении химического состава и свойств смолистых веществ.

Для фракций смол обеих нефтей характерна прямолинейная зависимость $\epsilon=f(c)$ в разбавленных растворах, а также, что особенно важно, последовательное увеличение диэлектрической проницаемости растворов при переходе от первой фракции к последней. Иными словами, диэлектрическая проницаемость фракций смолистых веществ в растворах (в *n*-гептане, циклогексане и бензоле) растет в той же последовательности, в какой повышается суммарное содержание в смолах гетероатомов (S, N и O), а также кислотных и нейтральных омыляемых компонентов.

Количественной характеристикой, отражающей способность смол повышать диэлектрическую проницаемость раствора, является

ТАБЛИЦА 63

Значения $\Delta\epsilon/\Delta c$ и дипольных моментов (μ) для смолистых веществ нефтей ($20^\circ C$)

Гюргянская нефть *			Ромашкинская нефть		
Смола	$\Delta\epsilon/\Delta c$	μ, D	Смола	$\Delta\epsilon/\Delta c$	μ, D
Неразделенная	—	3,8	Неразделенная	—	3,7
Фракция смолы, извлеченная			Фракция смолы, извлеченная		
CCl ₄	1,2	3,2	CCl ₄	1,11	3,2
бензолом	1,3	3,6	бензолом	1,75	3,4
ацетоном	2,14	4,0	ацетоном	2,70	4,4
Гюргянская нефть *					
Фракция смолы, извлеченная					
циклогексаном	1,12	2,6			
CCl ₄	1,4	3,5			
бензолом	1,61	4,4			
ацетоном	2,24	4,4			

* Образцы смол получены по двум разным схемам.

наклон линии на начальных участках кривой $\epsilon=f(c)$ или величина $\Delta\epsilon/\Delta c$ (рис. 33).

В табл. 63 приведены значения $\Delta\epsilon/\Delta c$ для всех фракций смолистых веществ исследованных нефтей. Дипольные моменты смолистых веществ гюргянской и ромашкинской нефтей вычислены из зависимости $P_{\infty}=f(t)$.

Последовательный рост дипольных моментов смол от первой фракции к последней подтверждает, по мнению авторов, что по мере увеличения полярности растворителя из силикагеля извлекаются компоненты смол с возрастающей асимметрией молекул в отношении расположенных полярных групп.

МОЛЕКУЛЯРНО-ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА

Практика добычи, транспортировки и переработки нефтей давно выявила специфичность влияния смолисто-асфальтеновых компонентов на реологические свойства нефти в целом. В данном случае имеются в виду не только вязкостные свойства, но также ярко выраженное влияние смолисто-асфальтеновых компонентов на возникновение устойчивых эмульсий нефти с водой.

Следовательно, значение исследований в данном направлении определяется, во-первых, важной ролью молекулярно-поверхностных свойств нефтей при решении ряда практических задач, стоящих перед нефтедобывающей и перерабатывающей промышленностью, и, во-вторых, теми возможностями, которые представляют исследования молекулярно-поверхностных явлений в изучении структуры и свойств полярных поверхностно-активных компонентов нефти.

Остановимся более подробно на выявлении взаимосвязи структурного фактора смолисто-асфальтеновых компонентов и проявлении ими молекулярно-поверхностных свойств.

Вещество при растворении в двухфазной системе определенным образом распределяется между двумя фазами. Это распределение зависит от соотношения растворимостей данного вещества в составляющих фазы растворителей. Содержание вещества в поверхностном слое часто бывает иным, чем в равном объеме внутри жидкости.

Это объясняется тем, что силы взаимодействия молекул, расположенных в поверхностном слое (равном по толщине радиусу молекулярных сил), лишь частично компенсируются однородными молекулами. С некомпенсированностью молекулярных сил связано и наличие избыточной свободной энергии поверхности. Эта свободная энергия, отнесенная к единице поверхности, называется поверхностным натяжением и выражается в $\text{эрг}/\text{см}^2$ или $\text{дин}/\text{см}$. С понижением свободной энергии в поверхностном слое (поверхностного натяжения) самопроизвольно начинается процесс

концентрирования растворенного вещества на поверхности раздела фаз — процесс адсорбции.

Как показали исследования И. Лангмюра [12] и В. Харкинса [13], молекулы в поверхностном слое ориентированы определенным образом относительно поверхности раздела. На основании большого экспериментального материала А. Н. Фрумкин [14] и П. А. Ребиндер [15] установили, что поверхностная активность и ориентация молекул в поверхностном слое определяется структурой последних. На поверхности раздела молекулы ориентируются таким образом, что полярные группы ($-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{SH}$ и др.) направлены в сторону более полярной фазы (например, воды), неполярная часть (углеводородный радикал молекулы) — в сторону менее полярной. Связь поверхностной активности вещества со структурой молекул, с количеством и расположением полярных групп, зависимость ее от геометрических размеров лиофильной части представляет определенные возможности для познания структуры вещества. Применение экспериментальных методов и основных положений теории поверхностных явлений к изучению молекулярно-поверхностных свойств полярных компонентов высокомолекулярной неуглеводородной части нефти в сочетании с химическими и физическими методами должны оказать существенное влияние на познание химической природы и коллоидных свойств смолисто-асфальтеновых веществ.

Одним из важнейших молекулярно-поверхностных свойств является поверхностное натяжение на границе фаз. Исследуя ряд нефтей, Л. Г. Гурвич [16] установил, что на границе с воздухом влияние поверхностно-активных компонентов нефти проявляется слабо. Значительно более резко проявляются свойства полярных компонентов, в большей степени отражающих их природу, на значениях поверхностного натяжения нефти и нефтепродуктов на границе раздела их с водой. Было показано [16], что нефтяная смола уже в концентрации 0,1% сильно понижает поверхностное натяжение нефтепродуктов на границе раздела с водой: в случае бензина — на 12,6, керосина — на 3,8, веретенного масла — на 2,0 эрг/см^2 . П. А. Ребиндер показал, что различия в молекулярно-поверхностных свойствах вообще проявляются наиболее отчетливо при измерении поверхностного натяжения на границе раздела фаз, имеющих самую высокую разность полярностей. Граница раздела нефтепродукт/вода является частным случаем этого более общего правила и, надо сказать, наиболее изученной областью, отвечающей практическим интересам.

М. М. Кусаков [17] показал, что наиболее поверхностно-активными соединениями являются кислоты, основания, а также фенолы. Снижение суммарного содержания этих компонентов в нефтях, как правило, сопровождается уменьшением поверхностной активности.

ТАБЛИЦА 64

Состав и свойства фракций смол норийской, туймазинской и ромашкинской нефтей

Фракция смолы, извлеченная	Мол. вес	Подное число	Кислотное число, мг КОН	Элементный состав, %						Отношение С/Н	Понижение поверхностного натяжения раствора 1% смол в бензоле на границе с водой, эрг/см ²
				С	Н	S	N	O (по разности)	сумма S+N+O		
Норийская нефть											
CCl ₄	376	15,3	0	87,95	8,76	0,51	0	2,73	3,24	10,0	2,0
бензолом	517	7,2	11,7	85,89	8,99	0,62	0	4,50	5,12	9,6	2,6
ацетоном	610	7,2	15,2	81,87	10,0	1,70	0	6,43	8,13	8,2	7,2
спирто-бензолом (1:1)	685	5,9	51,6	78,06	9,75	2,61	0	9,58	12,19	8,0	14,2
Туймазинская нефть											
CCl ₄	725	13,2	0	84,13	9,77	3,98	0	3,98	7,96	8,6	5,2
бензолом	889	10,9	3,3	82,73	9,54	3,96	0	4,04	8,00	8,7	6,1
ацетоном	643	10,1	7,2	79,86	10,18	5,29	0	4,67	9,96	7,9	9,0
Ромашкинская (товарная) нефть											
CCl ₄	816	14,5	2,5	81,91	9,38	4,05	0	4,66	8,71	8,7	7,2
бензолом	660	13,0	6,4	81,13	9,65	2,30	0	6,92	9,22	8,4	9,2
ацетоном	826	10,2	13,3	78,53	10,01	5,62	0	5,83	11,45	7,9	17,5

Л. Г. Гурвич [16] обратил внимание на активную роль смолисто-асфальтеновых веществ в образовании нефтяных эмульсий. В ряде исследований [18, 19] было показано, что смолисто-асфальтеновые вещества являются основными естественными эмульгаторами нефти («черный эмульгатор»), стабилизирующими эмульсию типа «вода в нефти».

Затронутый круг вопросов, связанных с изучением молекулярно-поверхностных свойств смол и асфальтенов, лишь частично демонстрирует всю сложность зависимости этих свойств от природы веществ. В решении этой комплексной проблемы существенное значение имеют исследования физической стороны явлений, проведенные в 50-е годы в Институте нефти АН СССР [20].

Сочетанием дробного осаждения, адсорбции и последующего вытеснения компонентов растворителями с возрастающей полярностью смолы были разделены на фракции. В табл. 64 приведены данные, характеризующие химический состав и свойства фракций смол нескольких нефтей, и показано, в какой степени присутствие равных количеств смолистых веществ понижает поверхностное натяжение бензола на границе с водой при 20° С. Эти данные показывают, что в результате разделения смол получены фракции, значительно различающиеся по химическому составу, причем с увеличением полярности вытесняющего растворителя во фракциях смол возрастает суммарное содержание серы и кислорода, повышается кислотное число смол и растет поверхностная активность последних.

Вследствие сложности состава нефтяных смол и выделенных из них фракций такие характеристики, как геометрические размеры молекул или их ассоциаций, молекулярный вес, дипольный момент и т. д., следует рассматривать как некоторые средние значения, характеризующие фракцию в целом. Понятно, что в сложной смеси веществ молекулы разных компонентов, а возможно и их агломераты, будут в большей или меньшей степени различаться между собой по размерам и форме. Следует также иметь в виду, что при адсорбции более поверхностно-активные вещества вытесняют менее активные из адсорбционного слоя, поэтому полученные данные отражают результаты равновесия между адсорбированными и находящимися в растворе компонентами смол.

На рис. 34 и 35 приведена зависимость поверхностного натяжения на границе раздела с водой растворов неразделенной смолы гюргянской нефти и полученных из нее фракций в бензоле, циклогексане и в *n*-гептане. Из зависимости $\gamma = f(c)$ (уравнение Гиббса и Лангмюра), где γ и c — соответственно поверхностное натяжение и концентрация, вычислялись начальная поверхностная активность $G_0 = (-d\gamma/dc)_{c=0}$, максимальная адсорбция из уравнения $\Gamma = \Gamma_{\max} c / (c + \alpha)$ (c — концентрация адсорбирующегося вещества, α — константа, характеризующая адсорбирующееся веще-

ство и растворитель), средняя площадь, приходящаяся на молекулу в адсорбционном слое. Были также изучены молекулярно-поверхностные свойства смолистых веществ ромашкинской нефти и фракций смол из гюржанской нефти, полученных при дополнительном введении в ряд растворителей циклогексана. Данные, характеризующие молекулярно-поверхностные свойства смол, приведены в табл. 65 (химическую характеристику исследованных образцов смол см. в табл. 62).

Эти данные показывают, что установленная на ряде нефтей закономерность возрастания поверхностной активности смол (в бензольных растворах на границе раздела с водой) от фрак-

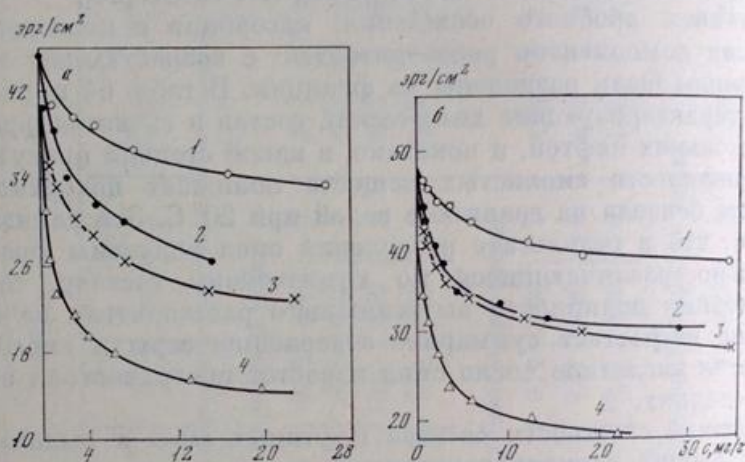
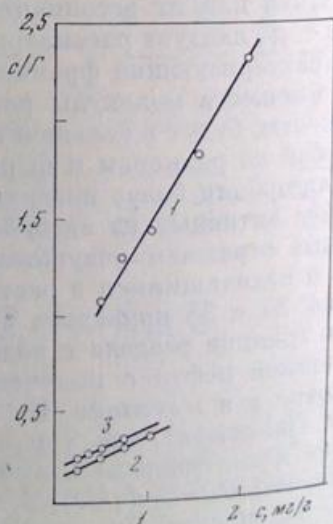


РИС. 34.
Зависимость поверхностного натяжения гептановых (а) и циклогептановых (б) растворов фракций смолы из гюржанской нефти на поверхности раздела с водой от концентрации смолы

- 1 — фракция смолы, извлеченная циклогексаном,
- 2 — четыреххлористым углеродом,
- 3 — бензолом,
- 4 — ацетоном

РИС. 35.
Зависимость начальной поверхностной активности неразделенной смолы из гюржанской нефти от концентрации

- 1 — в растворе бензола,
- 2 — *n*-гептана,
- 3 — циклогексана



ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СМОЛ И АСФАЛЬТЕНОВ

ТАБЛИЦА 65

Поверхностные свойства фракций смолистых веществ
из ромашкинской и гюргянской нефтей

Фракция смолы, извлеченная	Растворитель	G_0 , эрг/см ²	$\Gamma \cdot 10^{10}$, моль/см ²	Средняя площадь, приходящаяся на молекулу, λ	Длина молекулы, λ
Ромашкинская нефть					
CCl ₄	Бензол	2,9	1,11	148	8
	Циклогексан	8,3	2,32	72	16
	<i>n</i> -Гептан	14,2	2,82	58	20
бензолом	Бензол	5,6	1,53	108	17
	Циклогексан	16,6	2,35	70	26
	<i>n</i> -Гептан	19,8	3,25	51	36
ацетоном	Бензол	10,0	1,56	106	15
	Циклогексан	25,0	3,31	50	31
	<i>n</i> -Гептан	26,3	4,04	41	38
Гюргянская нефть					
CCl ₄	Бензол	2,9	0,88	189	5
	Циклогексан	8,0	1,61	103	9
	<i>n</i> -Гептан	5,6	1,73	95	10
бензолом	Бензол	3,2	0,98	169	7
	Циклогексан	12,5	1,92	86	14
	<i>n</i> -Гептан	12,5	1,86	88	13
ацетоном	Бензол	8,3	1,69	98	10
	Циклогексан	15,5	3,85	43	24
	<i>n</i> -Гептан	26,3	4,00	41	25
Гюргянская нефть					
циклогексаном	Бензол	0,5	—	—	—
	Циклогексан	2,5	1,19	139	6
	<i>n</i> -Гептан	3,6	1,28	129	7
CCl ₄	Бензол	7,2	1,04	160	6
	Циклогексан	10,0	1,67	94	9
	<i>n</i> -Гептан	12,5	1,75	95	10
бензолом	Бензол	8,0	1,04	160	8
	Циклогексан	17,7	1,88	88	14
	<i>n</i> -Гептан	18,1	2,00	83	15
ацетоном	Бензол	10,1	1,78	93	9
	Циклогексан	28,5	3,04	55	16
	<i>n</i> -Гептан	30,0	3,47	48	18

ции, извлеченной четыреххлористым углеродом, к фракции, извлеченной бензолом и далее ацетоном, является общей и полностью подтверждается для смол ромашкинской и гюргянской нефтей. Эта закономерность имеет место для растворов смол в растворителях ароматического, циклопарафинового и парафинового характера. Абсолютная величина поверхностной активности всех фракций смол в значительной степени зависит также и от природы растворителя.

Сопоставление данных по молекулярно-поверхностным свойствам с результатами химических исследований соответствующих фракций показывает, что увеличение поверхностной активности, максимальной адсорбции, а также соответствующее уменьшение значения средней площади, приходящейся на молекулу в адсорбционном слое, непосредственно связаны с увеличением содержания в смолах кислых и нейтральных омыляемых компонентов, а также с ростом суммарного содержания серы, азота и кислорода.

В разное время были выполнены работы по выделению поверхностно-активных веществ, в частности из нефтей Оклахомы и Калифорнии [21—26]. Было показано, что поверхностно-активные вещества содержат в своем составе металлы и что ванадий- и никель-порфириновые комплексы стимулируют поверхностную активность нефтей. В опытах по вытеснению нефти водой из заполненной грунтом колонки было показано, что извлечение нефти зависит от преодоления стойких граничных пленок, образующихся на водонефтяных контактах и способствующих прилипанию нефти к гидрофильной, увлажненной водой поверхности твердых частиц. В этих опытах было установлено, что поверхностно-активными веществами в таких контактах являются асфальтеновые вещества. В одном из исследований было отмечено, что содержание асфальтеновых компонентов в нефти не компенсирует найденной поверхностной активности нефти [28]. Не удалось объяснить общую активность нефти и эффектом, обусловленным присутствием в ней порфиринов. Было высказано предположение о динамической роли асфальтенов в процессе зарождающейся флокуляции при осаждении их водой, капельки которой сами оказываются вовлеченными в процесс и обволакиваются пленками смол и асфальтенов. При добавке к нефти предварительно осажденных асфальтенов не было обнаружено соответствующей поверхностной активности.

ВЯЗКОСТНЫЕ СВОЙСТВА

В соответствии с принятыми ныне представлениями, битумы включают три основных компонента: углеводороды, смолы и асфальтены. Каждый из трех названных выше компонентов битума

состоит из большого числа структурных групп, находящихся на различном уровне сольватирующей и десольватирующей энергии. В первом приближении можно использовать упрощенное представление о составе битума, чтобы развить суждение о строении битума с точки зрения его коллоидной природы, которая определяется растворимостью составляющих компонентов. Исходя из этого упрощенного представления были развиты теоретические положения о строении битума [29]. Так, например, высказывалось предположение, что битумы представляют собой растворы асфальтенов в углеводородах; отношение вязкости асфальтенов к вязкости растворителя рассматривалось как функция концентрации асфальтенов и температуры. При 120°С и выше асфальтены, по-видимому, находятся в молекулярно-диспергированном состоянии, но при более низких температурах они образуют ассоциированные агрегаты. Физико-химические свойства битума зависят от концентрации асфальтенов и типа углеводородов-растворителей. Системы с богатым содержанием асфальтенов не обладают ньютоновскими свойствами, в то время как нефти считаются ньютоновскими жидкостями.

Максимальное проявление свойств неньютоновской жидкости достигается при растворении асфальтенов в среде с низким растворяющим действием. Повышение температуры приводит к большему проявлению свойств ньютоновской жидкости, за исключением очень твердых асфальтенов, обнаруживающих большую тиксотропию при слабом размягчении при нагревании. Поэтому вполне оправдано стремление исследователей дополнить обобщенные реологические характеристики битумов более детальным изучением влияния химического строения асфальтенов на их вязкостно-температурные показатели. Прежде изучали главным образом состав смол и углеводородов (мальтенов), но в последнее время выяснение роли асфальтенов становится первостепенным.

Существенный прогресс в формировании представлений о макроструктуре асфальтенов, а также методах разделения их по молекулярным весам позволил приступить к исследованию влияния на свойства битумов не вообще асфальтенов, а отдельных их фракций, резко отличающихся по своим физическим свойствам [30]. Были исследованы три битума: босканский асфальтенового основания (Венесуэла), Мидуэй спешал нефтяного основания (Калифорния) и Сафания парафинового основания (аравийский). Деасфальтизацией этих битумов *n*-пентаном были выделены асфальтены, которые резко различались по составу и характеру. Образцы фракционировались методом препаративной хроматографии на геле, готовились растворы асфальтенов и их фракций в различных растворителях. Затем определялась зависимость вязкости растворов от концентрации, молекулярного веса и структуры асфальтенов, растворяющей способности растворителя с целью вы-

яснения зависимости между этими параметрами для прогнозирования изменений эксплуатационных свойств битумов в результате компаундирования или дополнительных операций. В данном исследовании представляют особый интерес результаты гель-хроматографического разделения и интерпретация структурных особенностей полученных фракций. 300 г босканского битума хроматографировали в колонке длиной 3,5 м и диаметром 152 мм, заполненной гелем полистирола с мол. весом 100 000. Были отобраны

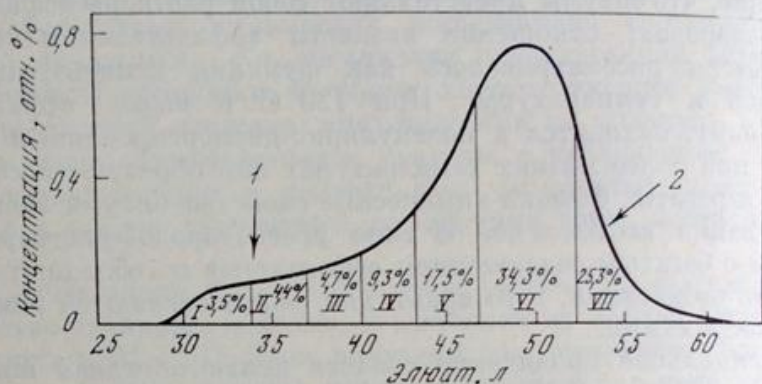


РИС. 36.

Кривая весового распределения при гель-проникающей хроматографии босканского битума

1 и 2 — области высоко- и низкомолекулярных битумов соответственно

30 узких фракций; из них смешением было получено семь фракций (рис. 36) с характеристиками, представленными в табл. 66. Была получена зависимость характеристической вязкости ($[\eta]$, мл/г) разбавленных растворов от молекулярного веса. Для сравнения взяты растворы полиизобутилена в бензоле. Полиизобутилен имеет свернувшуюся в неупорядоченный клубок молекулу. Сравнение с раствором полиизобутилена в бензоле выявляет более низкие значения $[\eta]$ большинства асфальтенов, что указывает на компактность молекулы. При изучении асфальтенов доказано, что низкомолекулярные (мол. вес примерно до 1000) асфальтены состоят из одиночных пластинок конденсированных ароматических и нафтеновых колец со сравнительно короткими боковыми цепями. Диаметр такой пластинки (D) около 15Å , толщина $d \sim 3,5\text{Å}$ (в зависимости от содержания алифатических заместителей). Низкомолекулярные асфальтены пластинчатой структуры (отношение $D/d = 3 \div 5$) должны иметь несколько более высокую вязкость, чем неупорядоченные молекулы полиизобутилена одинакового молекулярного веса.

Внутримолекулярное агрегирование конденсированных ароматических колец, возможное при бесконечном разбавлении, при

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СМОЛ И АСФАЛЬТЕНОВ

ТАБЛИЦА 66

Характеристика фракций босканского битума асфальта

Фракция	Доля всего битума, %	Асфальтены				
		содержание во фракции, %	доля суммы асфальтенов, %	доля от всего битума, %	мол. вес *1	η , м.л./г *2
I	3,5	100	15,1	3,5	25 000	8,5
II	4,4	100	19,0	4,5	20 000	8,4
III	4,7	87	17,7	4,1	15 000	6,6
IV	9,3	59	23,7	5,5	8 000	5,7
V	17,5	5,7	4,3	1,0	5 000	4,9
VI	34,3	7,5	11,2	2,6	1 900	4,2
VII	25,3	8,2	9,0	2,1	960	4,0

*1 Среднечисловые молекулярные веса определены в бензольных растворах парофазным осмометром. *2 Вязкость определена в бензоле при 25° С.

конечных концентрациях сопровождается и межмолекулярным агрегированием — образуются более крупные надмолекулярные частицы и загущающая способность, или приведенная удельная вязкость ($\langle \eta \rangle = (\eta - \eta_0) / \eta_0 c$), увеличивается с возрастанием концентрации.

Легкие асфальтены с одиночной пластиной агрегируются, но без структурирующего эффекта, обнаруживаемого высокомолекулярными асфальтенами; вязкость их линейно возрастает с повышением концентрации. Тяжелые асфальтены с многочисленными конденсированными циклическими системами агрегируются с образованием обширных пространственных структур. Вязкость их растворов быстро падает с концентрацией, и возможно образование гелей.

Особенно резко проявляется влияние агрегирования в растворах циклогексан—бензол (с уменьшающимся содержанием бензола). В наименее полярных растворах, т. е. в смесях с большим преобладанием циклогексана, межмолекулярное агрегирование настолько велико, что проявляется даже в очень больших разбавлениях. Вязкость растворов в случае низкомолекулярных асфальтенов, даже при высоких концентрациях, почти не зависит от растворяющей способности растворителя. Однако в случае высокомолекулярных асфальтенов растворяющая способность растворителя приобретает особое значение.

Исследование зависимости приведенной удельной вязкости $\langle \eta \rangle$ от концентрации образцов нефракционированных асфальтенов из различных объектов показало, что высокомолекулярные асфальте-

ны оказывают сильное влияние на степень агрегации в нефракционированных асфальтенах. Показано, что структурные особенности молекул асфальтенов находятся в прямой зависимости от химической природы исходных нефтей; процесс агрегирования асфальтенов сильно выражен при более высоких концентрациях в высокомолекулярных асфальтенах, растворенных в углеводородно-смолистой среде с невысокой растворяющей способностью.

Битумы можно рассматривать как концентрированные растворы большого числа твердых веществ в углеводородной среде, причем часть твердого вещества (асфальтенов) находится в виде взвеси. Известно, что твердые частицы, находящиеся в виде суспензии, при относительно низкой их концентрации мало влияют на вязкость системы. Следовательно, можно ожидать, что в процессе старения битумов агрегирование асфальтенов будет продолжаться. При этом можно полагать, что силы взаимодействия между молекулами разного типа достаточно велики, чтобы они образовали более крупные и относительно стабильные структурные элементы. Эти силы могут быть трех типов:

индукционные силы, возникающие в результате поляризации одних молекул под действием электрического поля других;

ориентационные силы — силы электростатического взаимодействия между молекулами, обладающими постоянными диполями;

силы дисперсионного взаимодействия между нейтральными молекулами, возникающие в результате флуктуации распределения электронов в соседних молекулах.

Силы дисперсионного взаимодействия, по всей видимости, — наиболее общий вид взаимодействия между компонентами битума. Поскольку эти силы зависят от расстояния между центрами частиц, постольку взаимодействие будет максимальным между теми частицами или молекулами, которые способны к наибольшему взаимному сближению. Механизм такого взаимодействия обусловлен стремлением молекул ориентироваться таким образом, чтобы во взаимный контакт с другими молекулами вступало наибольшее число атомов. Поэтому вполне естественно, что для алифатических цепей это выражается в их взаимном параллельном расположении, а для ароматических колец — расположением в параллельных плоскостях. Основными носителями дисперсионного взаимодействия в битумах являются атомы водорода и углерода, тем не менее, наличие полярных атомов азота, серы и кислорода приводит, как правило, к образованию более прочных связей.

Были проведены работы по изучению электрофорезной подвижности асфальтенов в смесях разных растворителей (метанола и бензола, метанола и четыреххлористого углерода) [31]. Авторы пришли к выводу, что в большинстве случаев осаждение происходит на отрицательном электроде, что указывает на положительный заряд, но в нескольких случаях было отмечено осаждение

и на положительном электроде. В опытах по изучению электрофореза асфальтенов, суспензированных в нитрометане, отмечено движение частиц асфальтена к отрицательному электроду. Однако асфальтены, выделенные из окисленных асфальтенов в процессе продувания воздухом, в состоянии изменять свои электрические свойства [32]. Более того, в других работах отмечено, что заряд асфальтенов зависит от потенциала системы [33] или вмещающей среды [34]. Эти результаты позволяют предполагать, что электрические свойства асфальтенов изменяются под воздействием внешних факторов. Физико-химическая система асфальтенов, по-видимому, способна аккомодировать как в случае временного избытка электронов, так и в случае их недостатка. Очевидно, крупные многоядерные ароматические системы асфальтенов и смол в состоянии выполнять роль доноров и акцепторов электронов.

РАЗМЕРЫ МОЛЕКУЛ СМОЛ И АСФАЛЬТЕНОВ

С появлением электронной микроскопии неоднократно предпринимались попытки обнаружения коллоидных частиц в нефтях. Однако при исследовании под микроскопом сырой нефти никакие частицы обнаружить не удавалось. Если в процессе приготовления препаратов к нефти добавлялся в качестве растворителя петролейный эфир или бензол, то уже можно было наблюдать частицы размером 100 Å; это явление принималось за осаждение. В то время на вооружении были электронные микроскопы, которые позволяли фиксировать частицы размером 32 Å [35, 36]. Когда в качестве объектов исследований были выбраны асфальтовые вещества и были применены специальные методики приготовления препаратов для наблюдения под микроскопом, появилась возможность наблюдать частицы размером от 50 до 100 Å. Размеры наблюдаемых агрегатов, в зависимости от природы исходных асфальтенов, изменялись в пределах 50—150 Å, причем в асфальтенах, выделенных из окисленных остатков, можно было обнаружить образование и рост коллоидных частиц [37, 38].

На основании приведенных исследований были сделаны выводы о том, что наблюдать коллоидные агрегаты в сырой нефти без предварительного концентрирования асфальтовых веществ невозможно. При этом делалось предположение: или коллоидные частицы слишком малы, чтобы фиксировать их при данной разрешающей силе электронного микроскопа, или же коллоидные образования представляют собой частицы, у которых отсутствуют четкие границы раздела, которые могли бы выполнять роль отражающей поверхности для электронов.

Совершенствование техники электронной микроскопии повысило разрешающую способность приборов, кроме того, был разработан ряд методик приготовления препаратов для наблюдения

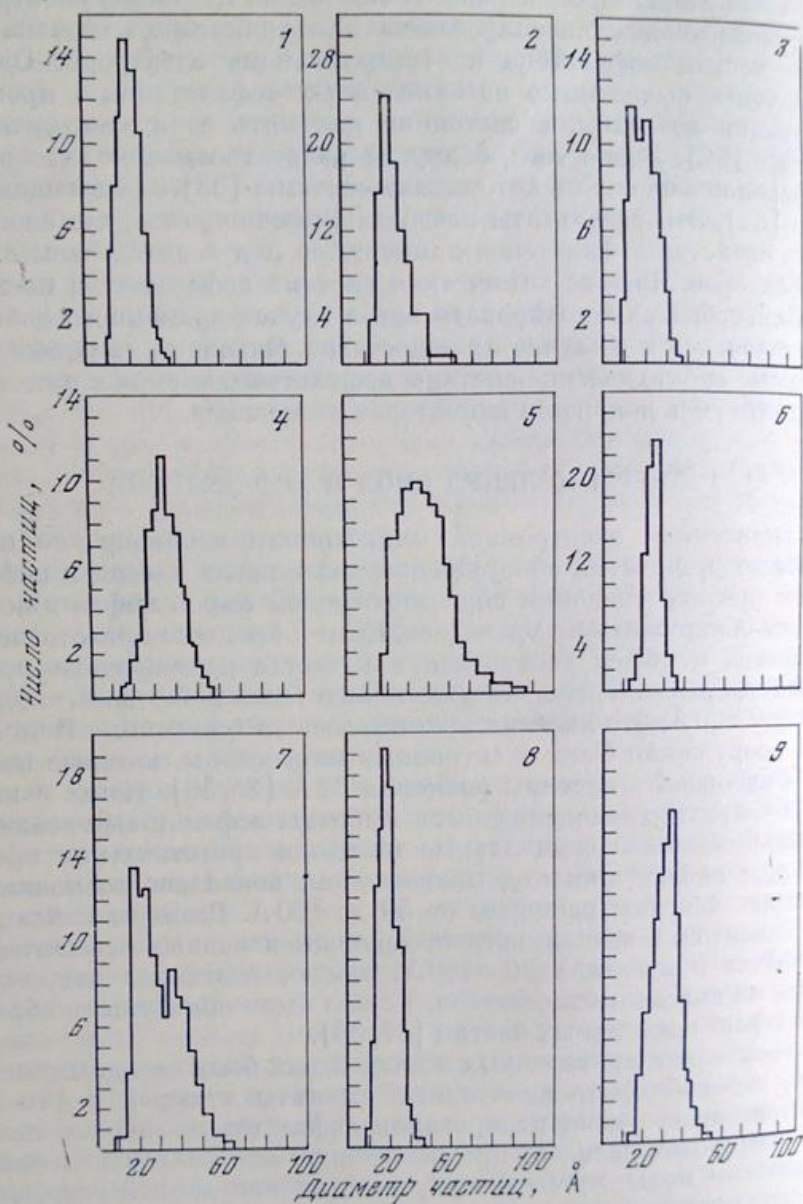


РИС. 37.

Гистограммы асфальтенов и смол различного происхождения
 Асфальтены месторождений: 1 — Бакстервиль; 2 — Белридж; 3, 4, 5 — Босния
 (различные фракции асфальтенов битума); 6 — Сантьяго; 7 — смолы (Бакстервиль);
 8 — асфальтены гильсонита; 9 — асфальтены из смолы висбрейка

[39]. Все это дало возможность не только получить более качественную картину ассоциатов, но и перейти к количественным характеристикам, таким, например, как распределение частиц по геометрическим параметрам (рис. 37).

В работе [40] сделан анализ результатов электронно-микроскопического исследования четырех первичных асфальтенов, асфальтенов, обогащенных ванадием, асфальтенов из смолы висбрейка, смол из гильсонита. Показано, что все они включают набор частиц со средним диаметром 20—30 Å. Дифракционный рентгеноструктурный анализ показал, что эти размеры соответствуют ароматической части молекул асфальтенов. На основе полученных результатов авторы пришли к выводу, что ассоциированные алифатические и нафтеновые части молекул должны быть тесно связаны с ароматическим ядром. Приведены примеры ассоциации в большие сгустки: в случае асфальтенов, обогащенных ванадием, и асфальтенов, выделенных из смолы висбрейка. Ассоциация в большие сгустки была замечена также в образцах, приготовленных из концентрированных пиридиновых растворов. Самые большие частицы (150—300 Å) наблюдались в асфальтенах с богатым содержанием ванадия (Босканское месторождение). Авторы [40] связывают это с высоким содержанием в асфальтенах металлов. Самые маленькие частицы, которые были зафиксированы в первичных асфальтенах, были больше, чем разрешающая способность электронного микроскопа, и очень может быть, что именно эти частицы и есть молекулы асфальтенов.

В работе [41] дан анализ электронно-микроскопических исследований (увеличение от 10 000 до 30 000 раз) асфальтенов из процесса Добен. Показано, что на уровне тонкой структуры различий между исследованными асфальтенами нет. Для них характерна пластинчатая структура в форме резко выраженных анизодиаметрических частиц с некоторой шероховатостью рельефа поверхности, что отличает их от структуры графитовых слоев [41].

ЛИТЕРАТУРА

1. Сергиенко С. Р. Высокомолекулярные соединения нефти. М.: Гостоптехиздат, 1959, с. 391—403.
2. Halverstadt J. P., Kumler W. D.— J. Amer. Chem. Soc., 1942, 64, p. 2988.
3. Жузе Т. П.— Нефт. хоз., 1939, № 12, с. 88.
4. Cerchez V.— Chem. Abstrs, 1949, 43, p. 2409.
5. Swanson J. M.— J. Phys. Chem., 1940, 46, p. 141.
6. Saal R. N.— J. Ingenieur, 1942, 55, p. 29.
7. Kirchen D. W., Müller H.— Phys. Rev., 1927, 32, p. 977.
8. Kirch S.— Rebell. Archiv Elektrotec., 1930, 24, p. 555.
9. Walther H.— Kolloid-Z., 1942, 99, S 98, 129, 322.
10. Walther H.— Kolloid-Z., 1952, 127, S. 75, 117.
11. Сергиенко С. Р., Давыдов В. Э., Делоне И. О., Тетерина М. П.— IV Международный нефтяной конгресс, т. 6. М.: Гостоптехиздат, 1956, с. 22.

12. *Langmuir H.*— Усп. химии, 1939, 8, с. 1195.
13. *Parkins W. D.*— J. Amer. Chem. Soc., 1920, 42, p. 700.
14. *Фрумкин А. Н., Городецкая А.*— ДАН СССР, 1938, 13, с. 649.
15. *Рейндер П. А., Таубман А. Б.*— ЖНФ, 1930, 7, с. 3.
16. *Gurwitsch L. G.*— Kolloid-Z., 1926, 38, S. 247.
17. *Кусаков М. М.* Методы определения физико-химических характеристик нефтяных продуктов. М.: ОНТИ, 1936.
18. *Дай О. Б.* Нефтяные эмульсии. М.: ОНТИ, 1928.
19. *Тонкошуров Б. П., Серб-Сербина П. П., Смирнова Н. П.* Основы химического деэмульгирования нефтей. М.: Гостоптехиздат, 1946.
20. *Сергиенко С. Р., Делоне И. О., Давыдов Б. Э., Тетерина М. П.*— Труды Ин-та нефти, 1954, 4, с. 18.
21. *Denekas M. O.*— Ind. Eng. Chem., 1951, 43, p. 1165—1168.
22. *Dodd C. G., Moore J. W., Denekas M. O.*— Ind. Eng. Chem., 1952, 44, p. 2585.
23. *Dinning H. N.*— J. Colloid Sci., 1953, 8, p. 279—387.
24. *Dinning H. N., Rabon N. A.*— Ind. Eng. Chem., 1956, 48, p. 951—955.
25. *Dinning H. N., Moore J. W., Meyers A. T.*— Ind. Eng. Chem., 1954, 46, p. 2000—2007.
26. *Dinning H. N., Moore J. W., Meyers A. T.*— Ibid., p. 2000—2007.
27. *Reisberg J., Doscher T. M.*— Producers Monthly, 1956, 24, p. 43—50.
28. *Greenly R. W.*— Div. Petrol. Chem., Amer. Chem. Soc., Preprints, 1960, 5, 3, p. 133—140.
29. *Mack G.*— J. Phys. Chem., 1932, 36, p. 2901; Proc. Assoc. Asphalt Pav. Technol., 1933, 5, p. 40.
30. *Altgelt K. H., Harle O. L.*— Ind. and Eng. Chem. Prod. Res. and Develop., 1975, 14, 4, p. 240—246.
31. *Csanyi L. H., Bassi B. S.*— Proc. Assoc. Asphalt Pav. Technol., 1958, 27, p. 52—73.
32. *Wright J. R., Minesinger R. R.*— J. Colloid Sci., 1963, 18, p. 233—236.
33. *Eldib I. A.*— Div. Petrol. Chem., Amer. Chem. Soc., Preprints, 1962, 7, p. 31—41.
34. *Briant J.*— Rev. inst. Trans. Petrole Ann. Combust. Liquides, 1963, 18, p. 1—16.
35. *Preckshot G. W.*— Amer. Inst. Mining Eng. Trans., 1943, 151, p. 188—205.
36. *Skinner D. A.*— Ind. Eng. Chem., 1952, 44, p. 1159—1165.
37. *Freund M.*— Erdöl und Kohle, 1958, 11, S. 13—18.
38. *Winniford R. S.*— J. Inst. Petrol., 1953, 49, p. 215—221.
39. *Kay D. H.* Techniques for Electron Microscopy. «F. A. Davis Co. Philadelphia», 1965.
40. *Dicke J. P., Haller M. N., Yen T. F.*— J. Colloid and Interface Sci., 1969, 29, p. 475—484.
41. *Посадов И. А., Покопова Ю. В.* Структура нефтяных асфальтенов. Л.: изд. ЛТИ им. Ленсовета, 1977, с. 75.

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ
СТРУКТУРНЫХ ПАРАМЕТРОВ
МОЛЕКУЛ АСФАЛЬТЕНОВ

Наиболее трудной проблемой, с которой постоянно приходится сталкиваться в химии высокомолекулярных нефтяных соединений, в том числе и асфальтенов, является процесс выделения подлежащих исследованию компонентов в возможно более чистом виде и определение их молекулярной структуры. Задача оказывается особенно трудной в тех случаях, когда вещества эти обладают сложным строением и незначительные детали структуры их молекул, включая взаимное пространственное расположение функциональных групп, ароматических и нафтеновых конденсированных систем, оказывают существенное, а иногда и определяющее влияние на свойства этих веществ.

Ретроспективная оценка роли физических методов в определении структуры асфальтенов показывает, что каждый из них рано или поздно апробировался на столь сложном физическом объекте и сыграл при этом определенную роль. Однако необходимо отметить, что, несмотря на увеличение информативной способности современных физических методов анализа, нельзя назвать из их числа такой метод, который бы позволил составить достаточно полное представление о структуре асфальтенов. В то же время комплексное их использование позволяет отражать различные стороны такой многогранной научно-практической проблемы, как раскрытие химического строения молекул асфальтенов и многообразия их физико-химических свойств.

Существенную роль при изучении высокомолекулярных нефтяных углеводородных компонентов играла и продолжает играть спектроскопия во всех ее многообразных видах.

ИНФРАКРАСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Метод инфракрасной спектроскопии широко используется для установления строения первичных нефтяных углеводородных компонентов. Число возможных колебаний большой асимметричной молекулы настолько велико, что математическая обработка зависимости формы колебаний от молекулярной структуры в настоящее время практически невозможна. Поэтому единственно

ТАБЛИЦА 67

Характерные полосы ИК-спектров для первичных асфальтенов

Группа	ν , см ⁻¹	λ , мк	Отнесение колебания
Ароматическая	3080	3,25	Валентные колебания С-Н в ароматическом кольце
-CH ₃ -CH ₂ -	2945	3,44	Антисимметричные валентные колебания С-Н в метильной и метиленовой группах
-CH ₃ -CH ₂ -	2880	3,48	Симметричные валентные колебания С-Н в метильной и метиленовой группах
C=O	1710	5,83	Валентные колебания карбонильной группы
C=C	1610	6,20	Скелетные колебания ароматических C=C-связей
-CH ₃ -CH ₂ -	1410	6,83	Антисимметричные деформационные колебания метильной группы Ножничные деформационные колебания метиленовых групп
-CH ₃ -CH ₂ -	1380	7,24	Симметричные деформационные колебания метильной группы
$\begin{array}{c} \\ -C-H \\ \end{array}$	1320	7,60	Веерные и крутильные деформационные колебания С-Н метиленовой группы, а также деформационные колебания метиновой группы
C-O-C	1250 и 1050	8,00 9,90	Асимметричные и симметричные колебания эфирной группы
C-H	860	11,63	Неплоские деформационные колебания ароматического кольца: 1,3-замещенные
C-H	830	12,05	1,4- и 1,2,3,4-Замещенные
C-H	760	13,00	Монозамещенные
-CH ₂ -	720		Маятниковые колебания метиленовых групп (CH ₂) _n , n ≥ 4

возможным путем является сбор данных по частоте и интенсивности поглощения чистых соединений известного строения с целью использования этой информации при исследовании неизвестных соединений.

В асимметричных молекулах, содержащих больше 12—15 атомов, некоторые колебания более или менее локализованы в небольших участках молекулы; в основном это относится к колебаниям функциональных групп, находящихся в различных частях скелета молекулы.

Наиболее разработанной областью для аналитических целей является область частот от 5000 до 600 см^{-1} . Полосы поглощения в этой области соответствуют колебаниям подавляющего большинства структурных групп. По характеру поглощения в этой области могут быть условно выделены следующие интервалы: область 5000—2500 см^{-1} , соответствующая валентным колебаниям водородного атома С—Н, О—Н, N—Н и т. д. в различных структурных группах, и область <2000 см^{-1} , характеризующая колебания самих различных структурных групп — различного типа замещенных ароматических структур, олефиновых групп, парафинов и др. (табл. 67). Полосы поглощения в этой последней области связывают как с деформационными колебаниями Н-атомов, так и с более сложными колебаниями, происходящими с изменением межатомных углов и расстояний между всеми атомами, входящими в данную структурную группу.

При оценке полос поглощения необходимо иметь в виду, что последние могут в различной степени претерпевать изменения как по своему положению и интенсивности, так и по характеру контура полос. Это связано с соответствующим влиянием строения и состава остальной части молекулы, поэтому количественные оценки тех или иных структурных групп имеют различную степень надежности. Необходимо, однако, отметить, что это не умаляет значения качественной интерпретации ИК-спектров.

Обширный экспериментальный материал по изучению природы смолисто-асфальтеновых веществ нефтей и рассеянных битумов на основе применения ИК-спектроскопии собран Е. А. Глебовской [1—4]. Некоторые из наиболее существенных выводов автора, например, о преобладании ароматической структуры в ряде исследованных смол, о степени цикличности, о типах связей кислорода с углеродом, удовлетворительно согласуются с результатами химических исследований подобных веществ, выполненных другими авторами.

Начиная с 1958 г. предпринимались серии работ по изучению асфальтенов, получаемых на различных стадиях технологических процессов производства гидроизоляционных материалов [5—8]. В этих работах не ставилась цель изучить структурные группы первичных асфальтенов, тем не менее эти работы сыграли положительную роль в формировании представлений о форме существования определенных функциональных групп. В частности, было указано на возможность существования таких функциональных кислородсодержащих группировок, как альдегидные, карбоксильные, карбонильные, гидроксильные и эфирные [9]. Предполагается, что широкое и интенсивное поглощение в интервале 1333—1111 см^{-1} вызвано наличием кислородсодержащих группировок.

Полосы в области 1299—1136 см^{-1} относят за счет связей серы и кислорода. ИК-спектры поглощения асфальтенов, извлеченных

из окисленного асфальта, показывают наличие карбонильной полосы при 1667 см^{-1} , а обычные — полосы в области 1709 см^{-1} . Такие полосы интерпретируются как признак ароматических кислот, т. е. кислот, имеющих двойную связь в карбоксильной группе, сопряженную с системой ароматических колец [10, 11].

Методом ИК-спектроскопии показана возможность установления в молекулах асфальтенов сильнозамещенных ароматических структур по характеристическим полосам поглощения в областях $740\text{—}780$, 1520 , 1600 , 3160 см^{-1} . Полосы поглощения 1370 , 1450 , 2859 , 2867 , 2923 , 2957 см^{-1} указывают на наличие насыщенных групп.

О существовании алифатических цепочек в качестве заместителей свидетельствует полоса 720 см^{-1} , слабая интенсивность которой говорит о том, что алифатические цепочки представлены в основном короткими неразветвленными алкильными цепочками (не более четырех атомов углерода) в качестве заместителей [12].

Наличие в молекулах асфальтенов поликонденсированного ароматического ядра можно установить по полосе поглощения 1600 см^{-1} относительно высокой интенсивности, которая относится к валентным плоскостным колебаниям $\text{C}=\text{C}$ в поликонденсированном ароматическом ядре.

Современный уровень ИК-спектроскопии не позволяет однозначно дать прямые доказательства наличия циклопарафиновых структур в асфальтенах. Однако на значительное их содержание указывает достаточно большая доля третичных и четвертичных атомов углерода, определяемая из баланса по углероду, и общая высокая степень полицикличности структуры.

Необходимо отметить существенный вклад исследований первичных асфальтенов методом ИК-спектров Т. Иена и Д. Эрдмана [13]. Систематический цикл работ этих авторов позволил показать, что кольцевая конденсация нефтяных асфальтенов несколько иного типа, чем, например, в углях. А именно первые асфальтены в основном *пери*-конденсированные, тогда как вторые — *ката*-конденсированные.

Были предприняты попытки [14] расширить возможности ИК-спектроскопии на основе изучения отдельных подфракций, выделенных из первичных асфальтенов в результате применения растворителей, различающихся по полярности, от нормальных парафиновых углеводородов $\text{C}_7\text{—}\text{C}_9$ до диоксана и ацетона. Экстрагированные вещества частично выпадали в осадок. ИК-спектры выделенных фракций асфальтенов показывают, что в них проявляются те же характерные полосы поглощения, что и в ИК-спектрах асфальтенов, описанных другими авторами. Были получены также полуколичественные величины относительного содержания различных атомных группировок в исходных асфальтенах и их фракциях отнесением характерных полос поглощения к полосе

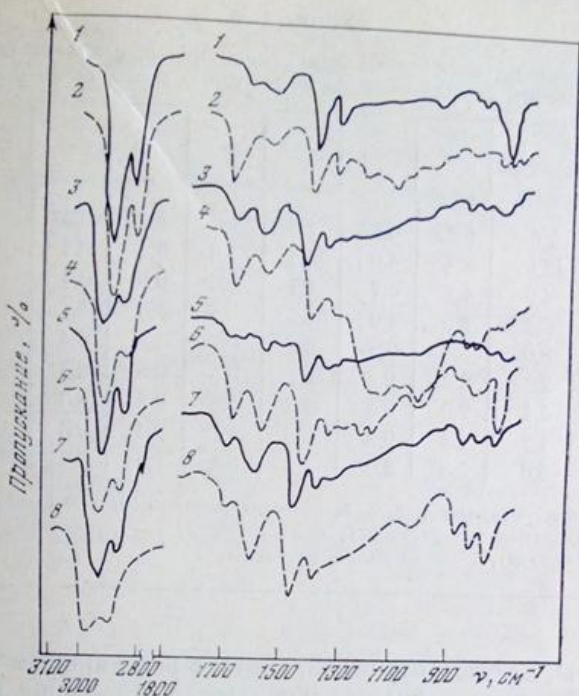


РИС. 38.

Инфракрасные спектры поглощения фракций асфальтенов

1-5 — соответственно гептановая, нонановая, диоксановая, ацетоновая и бензольная фракции (из раствора); 6, 7 — гептановая и диоксановая фракции (из осадка); 8 — природные асфальтены

1610 см^{-1} , которая оставалась практически постоянной во всех фракциях. Результаты подобной обработки ИК-спектров (рис. 38) представлены в табл. 68.

Изучение литературных данных по ИК-спектроскопии фракций асфальтенов показало, что в процессе исследования не обращается серьезного внимания на состояние образца при измерениях. ИК-спектры связаны с колебаниями молекул и, следовательно, в некоторой степени зависят от физического состояния образца. Как известно, сложные органические вещества могут изучаться в разных формах:

- 1) очень тонкие слои чистых жидкостей;
- 2) твердые пленки, полученные охлаждением расплавов между пластинками из хлористого натрия;
- 3) твердые пластинки, осаждающиеся из растворов при испарении растворителя;

ТАБЛИЦА 68

Относительные интенсивности характеристических частот ИК-спектров фракций асфальтенов по отношению к полосе 1610 см⁻¹

Фракция	$\nu =$ -2945 см ⁻¹	2880	1710	1470	1380	1050	860	830	760 см ⁻¹
1	7,6	5,25	0,37	2,8	1,0	0,62	0,37	—	2,8
2	12,6	8,4	4,0	3,4	1,6	0,4	0,4	0,4	0,3
3	4,9	4,1	0,7	1,7	0,6	0,5	0,4	0,2	0,4
4	5,4	3,5	1,9	1,4	0,5	1,0	0,4	0,4	2,4
5	8,0	5,3	0,8	2,2	0,7	0,7	0,4	0,4	0,7
6	2,8	2,2	0,7	1,1	0,3	0,5	0,3	0,1	0,2
7	3,4	2,9	0,5	1,3	0,3	0,3	0,6	0,3	0,4
8	1,7	1,5	0,2	0,8	0,2	0,4	0,3	0,3	0,5
9	5,6	3,8	2,0	1,5	0,4	1,0	0,4	1,0	0,4

Примечание. Фракции 1, 2, 3, 4, 5 — гептановая, нонановая, диоксановая, ацетоновая и бензольная (из раствора); фракции 6, 7, 9 — гептановая, диоксановая и нонановая (из осадка); 8 — исходные асфальтены.

4) пасты, полученные растиранием с вазелиновым маслом или подобной жидкостью, которая уменьшает отражение или рассеяние света;

5) спрессованные пластинки в смеси с бромистым калием или другим галогенидом щелочного металла;

6) разбавленные растворы в подходящих растворителях.

Как правило, большинство исследователей пользуются четвертым и пятым способами и предпочитают спрессованные пластинки. Вопрос получения ИК-спектров асфальтеновых компонентов в форме разбавленных растворов нуждается в детальном изучении.

Этот метод давно зарекомендовал себя как наилучший при исследовании с помощью ИК-спектроскопии природных высокомолекулярных органических соединений. Было отмечено, что во всех других методах получению правильных результатов мешают такие факторы, как рассеяние света, межмолекулярное взаимодействие и смещение частот вследствие различий в диэлектрической проницаемости или поляризуемости окружающей среды. Многие из этих факторов имеют место и при изучении асфальтенов и, по всей видимости, могут даже оказаться полезными при сравнительном сопоставлении спектров, полученных последовательно методами твердая пленка — паста — спрессованные пластинки — разбавленные растворы. Это направление можно считать важным в методическом отношении еще и по той причине, что, по-видимому, в

ближайшем будущем можно ожидать расширения информации о структурных элементах асфальтенов на основе разрабатываемых интерферометров с Фурье-преобразованием для инфракрасного диапазона. Данный метод позволяет увеличивать чувствительность на два порядка, тогда как скорость развертки спектра может быть увеличена в 400—500 раз, что делает обычную методику усреднения сигналов и обработку получаемых результатов на основе ЭВМ.

УЛЬТРАФИОЛЕТОВАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Все органические молекулы, в том числе и молекулы асфальтенов, обладают общим свойством — поглощать электромагнитное излучение. Поглощение весьма селективно, т. е. излучение определенной длины волны данной молекулой сильно поглощается, тогда как излучение других длин волны поглощается слабо или совсем не поглощается. Область поглощения называется полосой, а совокупность полос поглощения данной молекулы является характерной для этой молекулы и не может быть продублирована никакой другой молекулой, даже весьма близкого строения. Однако в молекулах органических соединений, особенно сильно выраженной ароматической природы, бывают случаи, когда способностью поглощать электромагнитную энергию обладает не вся молекула, а только определенная группа атомов, входящих в ее состав, в то время как остальная часть молекулы остается инертной в отношении этого излучения. Важно подчеркнуть, что характер поглощения этой группой атомов не изменяется существенно даже при структурном видоизменении всей молекулы. Это дает возможность определять некоторые структурные элементы в молекулах просто сравнением их спектра со спектрами молекул известного строения. Поэтому для успешного решения молекулярно-структурных проблем с помощью электронных спектров необходимо весьма подробно знать спектральные характеристики различных поглощающих групп атомов. Это положение напоминает положение хромофорных групп в молекулах органических веществ, ответственных за их окраску.

Поглощение в УФ-области является следствием возбуждения электронов в молекулах. Прочность этих связей, а следовательно, и характеристическая энергия перехода определяются природой ядер атомов, и, таким образом, длина волны, при которой происходит поглощение, является скорее свойством группы атомов, чем просто электронов. Можно ожидать, что структурные изменения в поглощающих группах будут сказываться и на характере поглощения; в этом, собственно, и состоит сущность использования спектров поглощения для получения данных о структуре молекул вообще и в частности — о строении молекул асфальтенов.

Что касается изучения структуры асфальтенов на основе электронных спектров поглощения, то большая часть спектроскопистов единодушны во мнении, что спектры эти недостаточно характеристичны и потому не позволяют делать однозначные выводы о наличии конкретных структур ароматических ядер в молекулах.

Однако некоторые исследователи [12, 14, 15] уделяют этому спектральному методу неоправданно много внимания как экспериментальному доказательству гипотетических положений в отношении структуры молекул асфальтенов. Т. А. Филимонова [14],

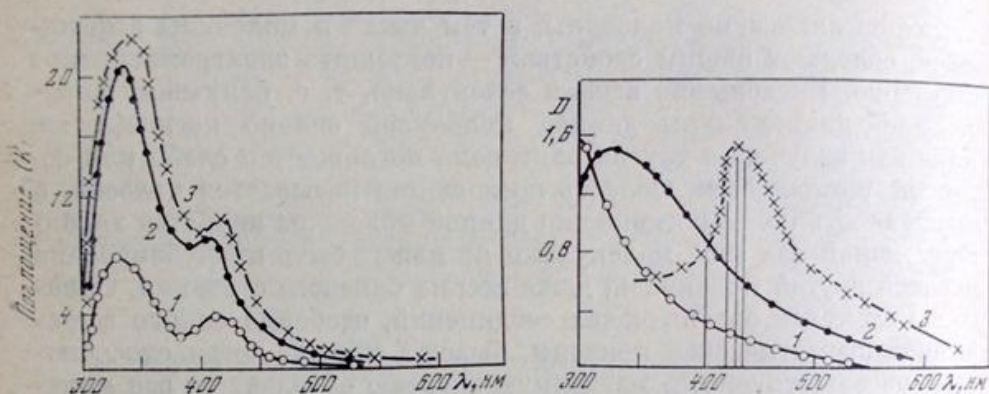


РИС. 39.

УФ-спектры поглощения хлороформных растворов фракций асфальтенов, полученных напылением в вакууме

Температура испарения: 1 — 120° С, 2 — 240° С, 3 — 560° С

РИС. 40.

Влияние растворителей на поглощение асфальтенов

Концентрация $c=10^{-5}$ г/л. Растворители: 1 — бензол, 2 — хлорбензол, 3 — нитробензол. Вертикальные линии соответствуют положению полос поглощения асфальтенов при температуре -196° С

взяв за основу структуры полисопряженную ароматическую модель и подвергнув разделению первичные асфальтены на фракции рядом растворителей, сильно различающихся по полярности, не обнаружила батохромного сдвига максимума поглощения 230—260 нм (соответствующего 1—4-членным конденсированным ароматическим соединениям) в полученных фракциях независимо от их общего роста молекулярного веса. М. З. Бикбаевой [15] получены различные фракции асфальтенов термическим напылением в глубоком вакууме. При изучении электронных спектров поглощения была обнаружена интенсивная полоса с максимумом в области 310—330 нм и слабая полоса в области 410 нм (рис. 39). Автор считает, что изменение интенсивности полос поглощения с

повышением температуры напыления указывает на увеличение содержания ароматических атомов углерода. При этом смещается также положение максимума (320, 330, 340 μm) в сторону длинны волн, что указывает на изменение степени конденсированности ароматических соединений. Полоса 410 μm отнесена к $n \rightarrow \pi^*$ -переходам, которые возможны в гетероатомных соединениях. При этом следует иметь в виду, что интерпретируемые УФ-спектры были получены на образцах асфальтенов, подвергавшихся термическому воздействию (при 120, 240 и 560° C) при их фракционной сортировке, и, вероятно, претерпевших существенные структурно-химические изменения. Следует отметить, что такие тщательные методические разработки в этих исследованиях, как учет диэлектрической проницаемости и дипольного момента растворителей при получении спектров, а также получение квазилинейчатых спектров поглощения асфальтенов (415, 418, 425, 434 μm) при замораживании их нитробензольных растворов в матрице *n*-гексана (-196° C) (рис. 40), заслуживают внимания и ждут объяснения.

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ

За последние десятилетия метод люминесцентного анализа получил широкое распространение как для решения ряда структурных проблем в органической химии, так и для практического использования в разных областях науки и техники. Однако, несмотря на сравнительно широкое применение, люминесцентный анализ до настоящего времени не получил достаточно глубокого теоретического обоснования.

Свойство веществ люминесцировать, т. е. отдавать в виде излучения поглощенную световую энергию, присуще не всем органическим веществам. Известно, что при абсорбции света поглощенный квант вызывает переход электронов в молекуле на более высокий энергетический уровень, т. е. приводит молекулу в возбужденное состояние. В зависимости от времени спонтанного излучения аккумулярованной энергии в виде светового излучения наблюдаются различные виды люминесценции, а именно флуоресценция и фосфоресценция. Полосы люминесценции, как правило, смещены по сравнению с полосой поглощения к красному концу спектра.

Исследователей в первую очередь интересуют те структурные особенности вещества, которые обуславливают его способность люминесцировать. Выделяют две основные особенности: 1) электронная оболочка возбужденной молекулы должна быть защищена таким образом, чтобы энергия возбуждения не была передана другим молекулам при соударениях с ними, и 2) энергия возбуждения не должна перераспределяться внутри молекулы по колебательным и вращательным степеням свободы, не должна пере-

ходить в химическую энергию, как это имеет место при фотохимических реакциях.

Накопленный к настоящему времени обширный экспериментальный материал позволяет выявить, каким элементам молекулярной структуры отдельных органических соединений или их сочетаниям свойственно люминесцировать:

- 1) углеродным цепочкам с сопряженной системой кратных связей;
- 2) системам связей в кольце, способным к мезомерии и таутомерии;
- 3) внутримолекулярным водородным связям;
- 4) копланарным и симметричным структурам молекул.

Работ по исследованию асфальтенов с использованием спектров люминесценции опубликовано сравнительно немного [11—

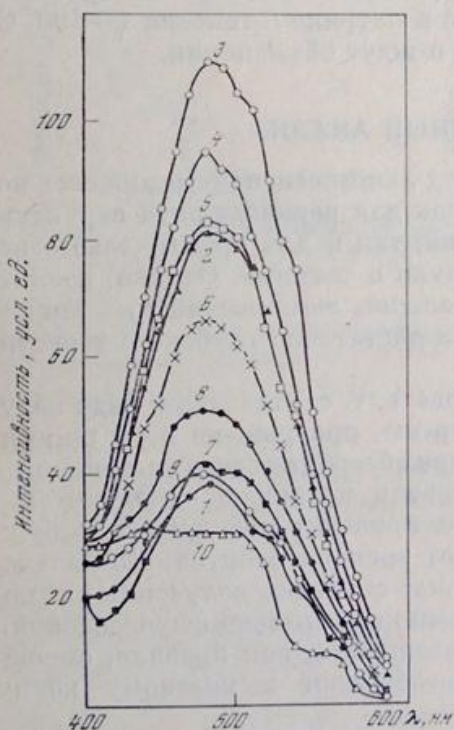


РИС. 41.

Зависимость формы спектра и интенсивности хлороформенных растворов асфальтенов различной концентрации мг/мл:

- 1 — 2,56; 2 — 0,32; 3 — 0,16; 4 — 0,08;
 5 — 0,04; 6 — 0,02; 7 — 0,01; 8 — 0,005;
 9 — 0,0025; 10 — 0,00125

15]. На основе результатов, полученных при изучении влияния физико-химических свойств растворителей и концентрации растворенных в них асфальтенов на область люминесценции, форму и интенсивность спектров, было сделано заключение, что структура молекул асфальтенов является достаточно устойчивой, поскольку реализуется возможность сохранения энергии возбуждения внутри молекулы до акта высвечивания. Были также найдены подтверждения существования ассоциативных связей между молекулами асфальтенов [19]. Это выражалось в увеличении интенсивности свечения в области 400—600 нм с максимумом 480 нм ниже концентрации 10^{-2} мг/мл асфальтенов в хлороформе (рис. 41). Этот факт может быть объяснен тем, что при достижении этой концентрации в растворе происходит преобразование или разукрупнение ассоциатов. В процессе ассоциации в растворе могут образовываться новые агрегаты, способные люминесцировать.

Как правило, люминесценция нефтяных фракций обусловлена наличием ароматических структур. Сине-голубой цвет флуоресценции позволяет допустить, что в молекулах асфальтенов за подобное свечение ответственны трициклические ароматические ядра. Несмотря на обоснованность и логичность такого рода выводов, сделанных на основе экспериментальных данных по люминесценции, все же информация, получаемая при использовании этого метода, недостаточна для серьезной аргументации структурно-молекулярных концепций асфальтенов.

Трудность применения метода люминесценции для целей детальной характеристики структуры асфальтенов заключается в большой диффузности полос флуоресценции при комнатной температуре. По всей вероятности, эта трудность усиливается также наличием в таких сложных веществах, как асфальтены, нескольких соединений с взаимно перекрывающимися спектрами.

Новый этап в развитии и использовании метода люминесцентного анализа начался с 1952 г., когда Э. В. Шпольский и сотрудники открыли эффект существования тонкой квазилинейчатой структуры электронных спектров многоатомных молекул [16, 20]. Было показано, что при использовании низкомолекулярных парафинов (C_6-C_{10}) неразветвленного строения в качестве матрицы в условиях низких температур (ниже $-196^\circ C$) диффузные полосы люминесценции многоядерных ароматических углеводородов способны расщепляться на ряд узких и четких линий. Было показано, что существует принципиальная возможность определять тип молекулярной структуры неизвестных соединений на основе анализа его квазилинейчатого спектра и данных о связи структуры спектра со строением молекул.

Этот принцип был применен М. З. Бикбаевой [15—18] при изучении фракций асфальтенов. Низкотемпературные спектры флуоресценции и фосфоресценции фракций асфальтенов показали, что наряду с широкой полосой высвечивания в области 220—400 нм просматриваются также полосы 660 и 680 нм. Для растворов асфальтенов в октановой матрице получены четкие линии 402, 407,9, 425,9, 426,3, 430 нм, которые характерны для индивидуального ароматического соединения — 3,4-бензпирена. При замораживании в матрице *n*-гексана нитробензольных растворов асфальтенов обнаруживалось красное свечение последних (720—760 нм) при возбуждении свечения в максимуме полосы поглощения (405 нм).

В связи с этим направлением исследований возникает перспектива моделирования молекул асфальтенов и разработка качественно новых эффективных методов разделения и исследования природных нефтяных асфальтенов.

ЯМР-СПЕКТРОСКОПИЯ

Высокая селективность ПМР-спектроскопии для структурного анализа различных нефтяных высокомолекулярных соединений была продемонстрирована рядом авторов [12, 14, 21–25]. Применение этого метода для исследований фракций битума [23] позволило в общих чертах установить их структуру. Более того, использование известных данных для модельных соединений по-

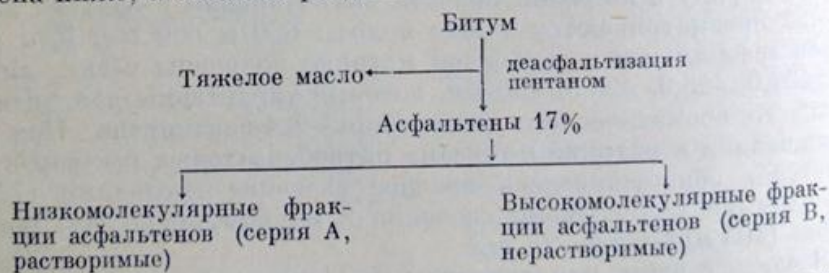
ТАБЛИЦА 69

Фракционный состав (в %) асфальтенов Атабаски

	Фракции							
	A ₁	B ₁	A ₂	B ₂	A ₃	B ₃	A ₄	B ₄
Битум	1,0	16,0	1,8	15,2	3,4	13,6	6,0	11,0
Асфальтены	5,9	94,1	10,6	89,4	20,0	80,0	35,3	64,7
Мол. вес	2695	6430	2705	6530	3185	7605	4340	8160

зволило дать общую характеристику ароматической части битума.

Д. Спайтом [22] на основе ПМР-спектроскопии детально исследована структура и свойства асфальтенов битуминозных песков Атабаски. Асфальтены выделялись из битумов стандартным методом, включающим растворение битумов в эквивалентном объеме бензола с последующим разбавлением раствора 40 объемами *n*-пентана. Фракционирование промытых и высушенных асфальтенов достигалось обработкой их серией высших парафинов, тем самым они разделялись на растворимые (например, A₁) и нерастворимые (например, B₁) фракции. Схема разделения приведена ниже, а балансы разделения — в табл. 69.



Молекулярный вес определялся осмотически в бензоле с точностью 2–5% в области 600–2000 и 10–20% в области 4000–9000.

Предложен ряд параметров, которые получались с помощью ПМР-спектров и других методов:

1. C_s — общее содержание насыщенных атомов углерода;
2. C_{sa} — общее содержание насыщенных атомов углерода в α -положении к ароматическому кольцу;
3. C_a — общее содержание ароматических атомов углерода;
4. C_p — периферические атомы углерода в ароматической системе или общее содержание атомов водорода в случае полностью незамещенного ароматического фрагмента;
5. C_i — внутренний углерод в конденсированной ароматической системе;
6. C_n — общее содержание нафтеновых углеродных атомов на молекулу;
7. $C_{m_i}^{**}$ — общее содержание атомов углерода в метиленовых группах, кроме атомов в α -положении к ароматическим кольцам;
8. C_m^{**} — общее содержание С-атомов в метильных группах, кроме атомов в α -положении к ароматическим кольцам;
9. R_a — число ароматических колец на молекулу.

$$C_{m_i} = H_i \cdot H_{m_i} / 2 \quad \text{и} \quad C_m = H_i \cdot H_m^2 / 3,$$

где H_i — общее количество атомов водорода, определенное с помощью элементного анализа и молекулярного веса; H_{m_i} и H_m — содержание Н-атомов в парафиновых метиленовых группах и метильных группах, определяемые с помощью ПМР-спектроскопии.

Были также предложены комбинированные структурные параметры различных фракций асфальтенов:

1. C_{sa}/C_p — среднее отношение числа атомов углерода, непосредственно соединенных с ароматической системой, к числу периферических ароматических атомов углерода, т. е., иначе говоря, это отношение характеризует степень замещения ароматической молекулы;
2. C_s/C_{sa} — отношение насыщенных атомов углерода к атомам углерода, присоединенным к ароматическим кольцам;
3. C_p/C_a — отношение периферических атомов углерода к ароматическим атомам углерода; эта величина является характеристикой формы ароматической молекулы;
4. $(C_s - C_m)/C_m$ — отношение С-атомов в метиленовых группах к С-атомам в метильных группах; эта величина характеризует степень разветвленности насыщенной части углеродного скелета молекулы.

На основании найденных первых девяти параметров для полученных фракций асфальтенов были рассчитаны комбинированные параметры, которые сведены в табл. 70. Величину C_p/C_a определяли также для модельных конденсированных ароматических структур, с которой затем сравнивались соответствующие показатели для асфальтеновых фракций (табл. 71).

ТАБЛИЦА 70

Структурные параметры фракций асфальтенов

Образец	Мол. вес	C_{sa}/C_p	C_s/C_{sa}	C_p/C_a	$(C_s - C_m)/C_m$	R_a
A ₁	2694	0,57	3,6	0,55	8,2	20,6
A ₂	2704	0,62	3,5	0,54	8,2	20,7
A ₃	3185	0,57	4,1	0,48	9,4	27,6
A ₄	4338	0,65	3,1	0,46	4,4	40,8
B ₁	6427	0,49	5,8	0,37	4,4	66,3
B ₂	6530	0,48	6,0	0,37	4,6	67,8
B ₃	7603	0,49	5,7	0,35	4,5	82,1
B ₄	8158	0,52	5,0	0,35	4,6	90,3

Каждая из фракций асфальтенов содержит значительное количество «неароматического» углерода C_s (48–54% к общему количеству атомов углерода). Более точные измерения показали, что низкомолекулярные фракции (мол. вес <4000) содержат 53% этого углерода, а высокомолекулярные (мол. вес >4000) — 48–51%, т. е. несколько меньше. Заметно большее количество углерода сосредоточено в метиленовых группах (31,5–46,5%) по сравнению с углеродом метильных групп, нафтеновых и ароматических колец (табл. 72).

Содержание углерода в нафтеновых кольцах колеблется от 8,1 до 16,1%. Значение C_p , т. е. количество ароматического периферийного углерода, колеблется от 46 до 55% в сериях А и от 34 до 37 в сериях В. Эти значения указывают, следовательно, на относительно большую степень конденсации ароматической части молекул.

Структурные параметры, приведенные в табл. 70, дают информацию об усредненной молекуле фракций асфальтенов. Например, сравнение значений C_p/C_a со значениями этого же показателя для стандартных ароматических конденсированных соединений показывает, что в среднем структура асфальтенов изменяется от дибензнафтацена, т. е. ароматических структур, состоящих из шести бензольных колец, в низкомолекулярных

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ

ТАБЛИЦА 71

Величины C_p/C_a , определенные для конденсированных ароматических структур

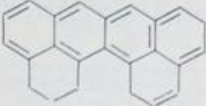





Название	Структура	C_p/C_a
Дибензо(<i>de</i> , <i>hi</i>)нафтацен		0,58
Антро(<i>defghi</i>)нафтацен		0,52
Коронен		0,50
Овален		0,44
Динафто(2,7- <i>hijk</i> -2,7- <i>stuv</i>)овален (циркопирен)		0,38
Циркокоронен		0,38

ТАБЛИЦА 72

Распределение углерода в асфальтовых фракциях, %

Фракция	Насыщенный углерод				
	C_s	C_{sa}	C_{mH}	C_m	C_n
A ₁	53,1(100)	14,7(27,7)	23,5(44,3)	5,8(10,9)	9,1(17,1)
A ₂	53,7(100)	15,4(28,7)	20,6(38,4)	8,6(16,0)	9,1(16,9)
A ₃	52,9(100)	13,0(24,6)	18,7(35,4)	5,1(9,6)	16,1(30,4)
A ₄	47,9(100)	15,4(32,2)	15,1(31,5)	8,8(18,4)	8,6(17,9)
B ₁	50,9(100)	8,8(17,1)	22,8(44,8)	9,4(18,5)	9,9(19,4)
B ₂	51,3(100)	8,5(16,6)	23,0(44,8)	9,1(17,8)	10,7(20,8)
B ₃	49,3(100)	8,6(17,4)	22,9(46,5)	8,9(18,0)	8,9(18,1)
B ₄	47,9(100)	9,7(20,3)	21,5(44,9)	8,6(17,9)	8,1(16,9)

Фракция	Ароматический углерод		
	C_a	C_p	C_i
A ₁	46,9(100)	25,7(54,8)	21,2(45,2)
A ₂	46,3(100)	28,4(53,6)	21,5(46,4)
A ₃	47,1(100)	22,8(48,4)	24,3(51,6)
A ₄	52,1(100)	23,9(45,9)	28,2(54,1)
B ₁	49,1(100)	17,9(36,5)	31,2(63,5)
B ₂	48,7(100)	18,0(37,0)	30,7(63,0)
B ₃	50,7(100)	17,7(34,9)	33,0(65,1)
B ₄	52,1(100)	18,5(35,5)	33,6(64,5)

Примечание. Цифры в скобках — процентное содержание атомов углерода соответственно в насыщенном и ароматической частях молекулы.

фракциях асфальтенов до структур типа динафтоовалена, содержащих в конденсированной системе 14 бензольных колец, в высокомолекулярных фракциях асфальтенов.

Из значений параметров C_{sa}/C_p следует, что 57—65% периферийных ароматических атомов в низкомолекулярных фракциях (серия А) и 48—52% в высокомолекулярных фракциях (серия В) содержат заместители. Параметр C_n/C_{sa} показывает, что насыщенные цепочки — заместители ароматических частей молекул — содержат от 3 до 4 атомов в цепи во фракциях низкого молекулярного веса и от 5 до 6 атомов во фракциях высокого молекулярного веса. Кроме того, высокие значения параметров $(C_s - C_m)/C_m$ показывают низкую степень разветвленности алкильных замести-

телей в низкомолекулярных фракциях. Вероятно, в ароматических системах низкомолекулярных фракций асфальтенов присутствуют заместители — неразветвленные ароматические цепочки и незамещенные нафтеновые кольца, в то время как в высокомолекулярных фракциях асфальтенов имеются в качестве заместителей разветвленные цепочки и замещенные нафтеновые кольца.

Данные ПМР-спектроскопии и молекулярных весов показы-

ТАБЛИЦА 73

Результаты определения молекулярного веса фракций асфальтенов в различных растворителях

Растворитель	ϵ	Мол. вес	Растворитель	ϵ	Мол. вес
Фракция А ₁			Фракция В ₁		
Бензол	2,3	2695	Бензол	2,3	6430
Бромистый метилен	7,8	2240	Бромистый метилен	7,8	4805
Пиридин	12,3	1380	Пиридин	12,3	3410

вают, что каждая молекула асфальтенов состоит более чем из одной ароматической системы. Например, в низкомолекулярных фракциях асфальтенов, где параметр C_p/C_a указывает на наличие ароматических систем, содержится 6, 7 и 10 бензольных колец. Судя по величине молекулярных весов, суммарное количество бензольных колец в молекуле составляет 40—50 (R_a , табл. 70). Это говорит о том, что молекулы асфальтенов содержат три или более ароматических конденсированных структурных блоков. В высокомолекулярных фракциях асфальтенов основной структурный конденсированный блок содержит по крайней мере 14 бензольных колец и, судя по значению молекулярных весов, молекула асфальтенов состоит из 4—7 таких структурных единиц. Следует отметить, что данные определения молекулярных весов фракций асфальтенов в растворителях с различной диэлектрической постоянной указывают, что такой высокий молекулярный вес молекул асфальтенов является частично следствием образования надмолекулярных частиц (ассоциатов) в результате электростатического взаимодействия между молекулами и потому имеют более высокий молекулярный вес, чем истинные молекулы асфальтенов (рис. 42). Результаты подобных измерений обобщены в табл. 73.

Интересно отметить, что средней строительной единицей в наиболее легких фракциях асфальтенов и смол во фракциях би-

тума является дибензонафтацен. Однако если молекулярный вес указанных фракций битумов равен данной структурной единице, то средняя молекула асфальтена состоит из 3—4 таких структурных единиц. Кривая, характеризующая зависимость молекулярных весов фракций от параметра C_p/C_a (рис. 43), показывает, что наименьшая величина такового равна 0,35; это соответствует конденсированной ароматической структуре, состоящей из 14 бензольных колец.

Таким образом, эти факты указывают на то, что фракции асфальтенов образованы в результате агломерации подобных структур, т. е. ядер динафтоовалена.

Следует, однако, отметить, что ПМР-спектроскопия в варианте, примененном в названных выше исследованиях, имеет некоторые ограничения, обусловленные уширением сигналов ПМР за счет повышенной вязкости растворов и влиянием парамагнетизма молекул. На чувствительности метода ПМР-спектроскопии сказывается также слабая насыщенность молекул асфальтенов водородом (низкое отношение Н/С), что обуславливает малые концентрации протонов в растворе, а следовательно, и слабые интенсивности сигналов.

Ведутся работы по установлению возможностей увеличения информативной способности метода ПМР-спектроскопии. Показа-

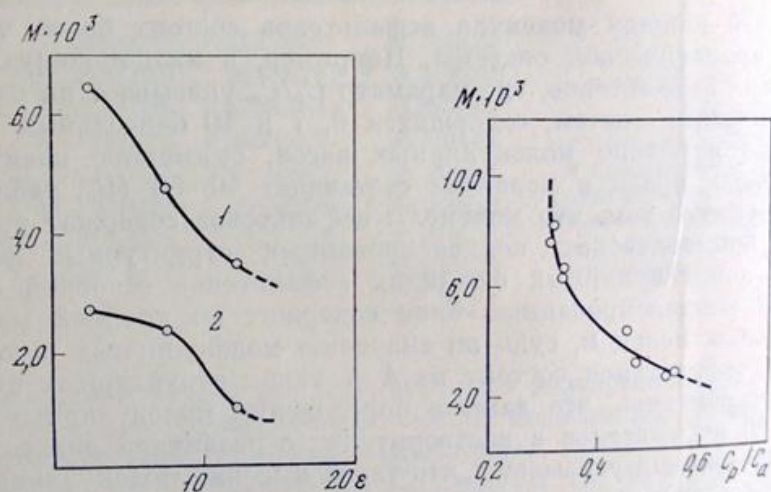


РИС. 42.

Результаты определения зависимости молекулярного веса от диэлектрической постоянной растворителя (ϵ)

1 — высокомолекулярные фракции; 2 — низкомолекулярные фракции

РИС. 43.

Результаты определения молекулярного веса асфальтенов в зависимости от структурного параметра C_p/C_a

но, что при частоте 220 мгу хорошо разрешаются резонансные атомы водорода, присоединенные к углеродному атому, находящемуся в β-положении по отношению к ароматическому кольцу, а также атомы водорода ароматического кольца, что позволяет с большей надежностью определить характер замещения бензольного кольца. Однако, несмотря на явное улучшение разрешающей способности при частоте 220 мгу, относительное пере-

крытие резонансных полос (групп CH_3- , >CH_2 и $\text{—}\overset{\text{—}}{\underset{\text{—}}{\text{C}}}\text{—}$) нефтяных фракций все же достаточно велико, чтобы можно было проводить точные измерения.

Более перспективным представляется применение ЯМР на ядрах ^{13}C . До недавнего времени такая возможность ограничивалась низкой чувствительностью данного варианта ЯМР. Последние же достижения в импульсной технике ЯМР полностью изменили роль спектров углерода-13. В экспериментах на ЯМР ^{13}C с Фурье-преобразованием практически полностью подавляют спиновые системы водорода и углерода-13. При этом возникает линейчатый спектр углерода-13 с хорошим отношением сигнал/шум. Полосы ароматического углерода хорошо отделены от полос углерода насыщенных групп. По спектрам достаточно точно можно оценить

тип и концентрации различных групп: $-\text{CH}_3$, >CH_2 , >CH , $-\overset{\text{—}}{\underset{\text{—}}{\text{C}}}-$.

Используя наряду с этим данные ПМР, можно получить информацию о наличии незамещенных, замещенных и мостиковых атомов углерода.

Учитывая эти обстоятельства, некоторые исследователи применяли спектроскопию ЯМР ^{13}C в сочетании с данными ПМР для изучения фракций асфальтенов [14]. Однако сделанные на основании этих исследований выводы о том, что большая часть атомов углерода в молекулах асфальтенов имеет алифатическую и алициклическую природу и что конденсированные ароматические структуры в молекулах асфальтенов состоят преимущественно из 3 и 4 бензольных колец, находятся в резком противоречии со всеми известными в настоящее время данными по структуре молекул асфальтенов. В спектрах ЯМР ^{13}C исследованных фракций асфальтенов не были обнаружены связи атомов углерода в молекуле с гетероатомами. Подобное явление объясняется малой концентрацией последних. Химические сдвиги резонансных линий асфальтенов в спектрах ЯМР ^{13}C приведены в табл. 74.

СПЕКТРОСКОПИЯ
ЭЛЕКТРОННОГО ПАРАМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

Метод ЭПР служит для изучения окружения неспаренных электронов в парамагнитных соединениях. Асфальтены проявляют значительный парамагнетизм, который характеризуется двумя типами ЭПР-сигналов [26, 27]. Первый тип поглощения, обнаруживающий сверхтонкую структуру (СТС) из 8 линий, обусловлен комплексами, содержащими четырехвалентный ион ванадия (V^{4+}). Более того, было однозначно доказано, что это обусловлено нали-

ТАБЛИЦА 74

Химические сдвиги резонансных линий асфальтенов в спектрах ЯМР ^{13}C

δ , м.д. (TMC) *	Отнесение сигналов	
14,5	CH_3	алифатические
20,0	CH_3	ароматические
23,0 } 29,8 }	$(CH_2)_n$	в парафиновых и циклопарафиновых углеводородах
37,7	$\begin{array}{c} \\ -C-H \\ \end{array}$	
127,8	$\begin{array}{c} >C-H \\ > \end{array}$	незамещенные ароматические атомы
137,7	$=C<$	замещенные и узловые ароматические атомы

* δ , м. д. (TMC) — химический сдвиг в миллионных долях относительно тетраметилсилана.

чием этиопорфиринванадиевых комплексов. Позднее этот сигнал был использован в качестве аналитического критерия для определения ванадия в нефти [28—30]. Второй тип абсорбции, состоящей из одной линии ЭПР с g -фактором, равным 2,003, был обусловлен свободными связями углерода в конденсированной ароматической структуре смолисто-асфальтеновой части нефти. Было показано, что этот сигнал ЭПР может быть использован для количественного определения содержания асфальтенов в нефтях [31].

В последние годы в литературе стало все больше появляться сведений об исследовании парамагнитных свойств тяжелых остатков переработки нефти. Однако эти сведения сводятся к характеристике исходного сырья для производства нефтяных битумов различного назначения и самих битумов. Что касается решения структурных вопросов химического строения асфальтенов, то при-

менение метода ЭПР находится пока на стадии накопления фактических эмпирических данных. Наиболее обширный экспериментальный материал собран в работе [32], в которой изложены результаты исследования 11 образцов нефтяных асфальтенов и двух образцов смол. Было показано, что существует экспоненциальная зависимость для асфальтенов между количеством свободных радикалов и фактором ароматичности.

Из данных, полученных методом ЭПР, следует, что с возрастанием молекулярного веса асфальтенов повышается содержание свободных радикалов и вместе с этим резко возрастает процентное отношение числа углеродных атомов, входящих в ароматические структуры, к общему числу С-атомов в молекуле. Это согласуется с положением, утверждающим, что конденсированные полициклические ароматические структуры асфальтенов являются центрами образования ассоциатов молекул асфальтенов. Экспериментальные данные согласуются с теорией, что в нефтяных асфальтенах свободные электроны или радикалы связаны с нелокализованными системами π -электронов, стабилизированных резонансом.

В связи с этим были сделаны некоторые предположения относительно образования подобных систем, а именно, если такие системы образуются при дегидрировании колец, сгруппированных в виде треугольника, то свободные радикалы образуются в тех случаях, когда дублет является низшим энергетическим состоянием. Примером такой структуры является перинафтил, изображенный на рис. 44, а. Практически все первичные асфальтены из нефти содержат гетероатомы (N), а также образующие комплексы ионы тяжелых металлов (Ni^{2+} и V^{5+}), на что указывает устойчивость этих веществ к окислению. Если координационные числа гетероатомов и углерода отличаются друг от друга, то в сферическом объеме, равномерно заполненном конденсированными системами колец, создаются пустоты, которые могут быть заполнены ионами металлов. При этом могут возникнуть структуры, подобные порфиринам. В случае образования дырки небольших размеров возникает радикал (рис. 44, б). При больших пустотах могут возникнуть бирадикальные состояния даже в отсутствие гетероатомов, за счет структурных дефектов (рис. 44, в). Специальные измерения изменений соотношения ЭПР-сигналов в растворах асфальтенов (CCl_4) показали, что ионы ванадия размещаются как во внутренних дефектах молекулярных слоев, так и частично занимают межслоевое положение.

Продолжением цикла этих работ явилось исследование механизма ассоциации ванадилхелатов на основе метода электронного парамагнитного резонанса [33]. Было обнаружено два различных типа спектров ванадиевых соединений в растворах нефтяных асфальтенов; один тип — «связанный» со структурой асфальтенов, а другой — «свободный». «Связанный» ванадий характеризуется

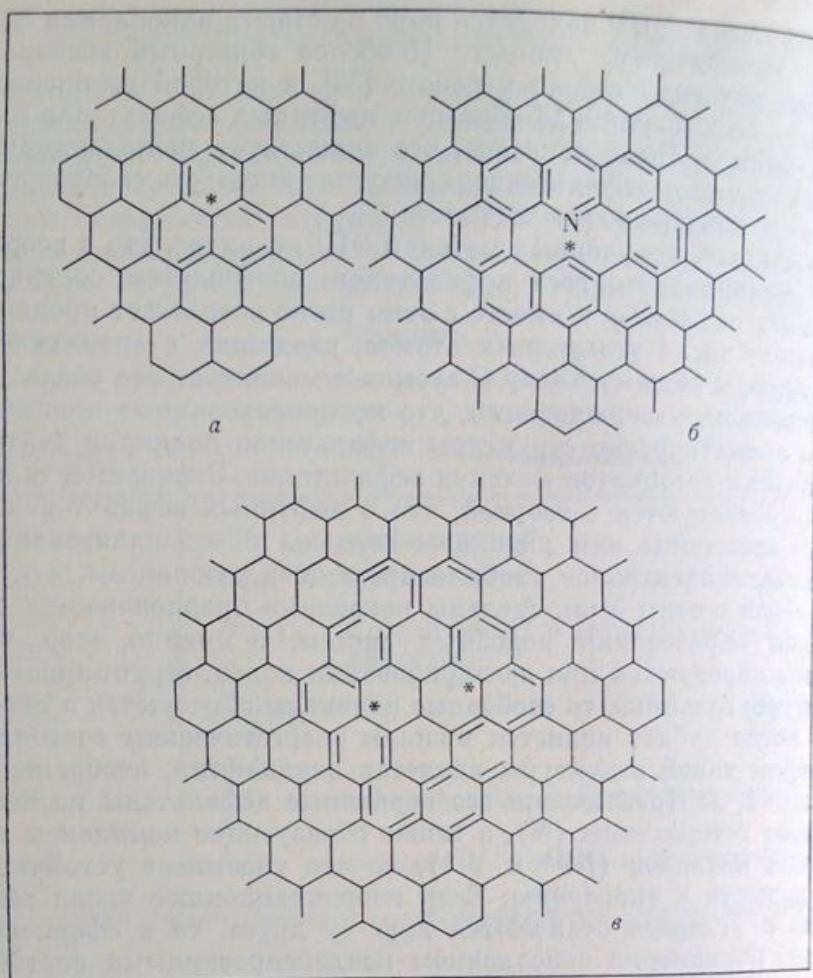


РИС. 44.

Структуры асфальтенов, в которых могут возникать свободно-радикальные состояния

16 линиями анизотропной сверхтонкой структуры; «свободный» ванадий — 8 линиями изотропной сверхтонкой структуры. При повышении температуры или при растворении асфальтенов в различных растворителях общий вид спектра «связанного» типа постепенно принимает форму спектра «свободного» типа ванадия (рис. 45). Аррениусовские зависимости количественного соотношения этих двух типов ванадия от температуры являются линейными только в интервале температур от 10 до 40° С; ассоциативная энергия связи между этими типами соединений составила ~14,3 ккал/моль. Это же значение энергии было получено и при растворении асфальтенов в двух различных растворителях —

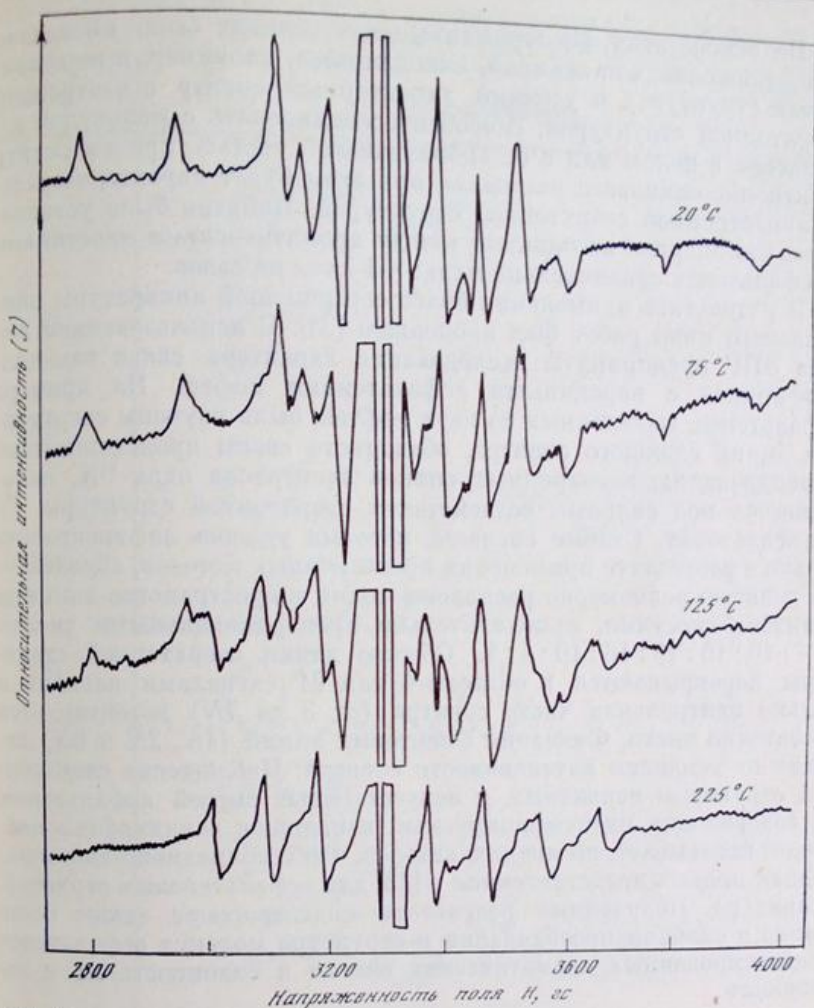


РИС. 45.

Влияние температуры на спектр ЭПР растворов асфальтенов, выделенных из венесуэльской нефти месторождения Бачагуэро (содержание ^{51}V составляет 2700 р.р.), в *n*-бутиловом эфире бензойной кислоты

n-бутиловом эфире бензойной кислоты и в дифенилметане, а установление равновесия двух типов ванадия наблюдалось в температурных пределах от 20°C до температуры кипения растворителя. Было также установлено влияние природы растворителя (в логарифмической шкале) на соотношение ванадия в двух формах валентности; была обнаружена линейная зависимость этой величины от концентрации в бензоле и в тетрагидрофуране.

На основе этих экспериментальных данных было высказано предположение, что ванадий, находящийся, например, в порфириновых структурах и дающий характерный спектр с изотропной сверхтонкой структурой, способен ассоциировать с молекулой асфальтена в целом или с ее ароматической частью, причем спектр электронно-спинового резонанса при этом будет характеризоваться анизотропной сверхтонкой структурой. Попутно было установлено, что энергия ассоциации между ароматическими пластинами в асфальтенах сравнительно мала: ~ 1 ккал на связь.

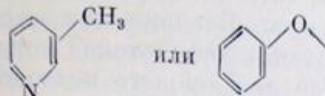
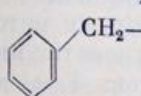
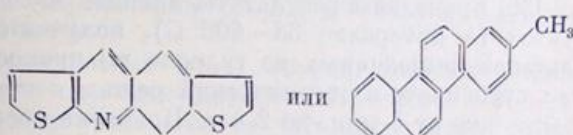
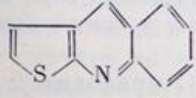
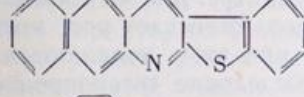
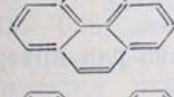
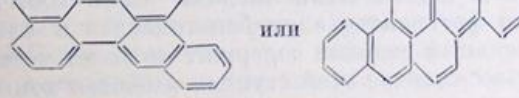
В результате применения более совершенной аппаратуры описываемый цикл работ был продолжен [34]. С использованием метода ЭПР предприняты исследования характера связи ванадилпорфиринов с первичными асфальтенами нефти. На примере асфальтенов, выделенных из двух нефтей, были изучены сверхтонкие линии сложного спектра, обязанного своим происхождением купелированию неспаренных спинов электронов ядра ^{14}N , находящегося под сильным воздействием сверхтонкой структуры ^{51}V в асфальтенах. Слабые сигналы, которые удалось зафиксировать только в результате применения прецезионных методов, обусловлены девятью равномерно расположенными в пространстве линиями с интенсивностями, приблизительно пропорциональными числам $1:4:10:16:19:16:10:4:1$. Обычно линии сверхтонкой структуры перекрываются в области 4 или 21 сигналами ванадия и только центральная часть спектра (от 3 до $7N$) детектируется достаточно чисто. Фиксация фланговых линий ($1N$, $2N$ и $9N$) зависит от усиления интенсивности спектра. Наблюдение сверхтонкой структуры первичных и искусственных смесей асфальтенов, не содержащих идентифицируемой ванадий, с ванадилфталопиридином показывает, по мнению авторов, что ассоциативно-диссоциативная модель, представленная в [33] для асфальтеновых структур, правильна. Полученные результаты подтверждают также положение о сильном преобладании в структуре молекул асфальтенов конденсированных ароматических систем и склонность их к ассоциации.

МАСС-СПЕКТРОСКОПИЯ

Масс-спектрометрия высокого разрешения находит все более широкое применение. В настоящее время она является одним из основных методов исследования состава нефти и ее фракций. Этот метод может быть применен и к исследованию асфальтенов. Свидетельством служит масс-спектрометрический анализ асфальтенов из нефти западного района Техаса [35]. Был получен масс-спектр с широким интервалом масс (24—1900). На основе этого эксперимента было установлено, что асфальтены имеют широкий диапазон молекулярных весов (от 500 до 1900 со средним значением около 900). Пики молекулярных ионов с массами ниже

ТАБЛИЦА 75

Распределение фрагментарных пиков в масс-спектре асфальта
(по Р. Клерку и М. О'Нилу [35])

Масса	Возможное ядро
93	
91	
241	
185	
285	
202	
302	

600 были полностью расшифрованы, в то время как в области 600—800 — частично. Специальными экспериментами было доказано, что во время измерений исключалась термическая деструкция асфальтенов, так как в спектрах не было обнаружено легких углеводородных газов. Было также установлено, что вся проба асфальтенов полностью испарялась в узле ввода. На масс-спектре наблюдался ряд фрагментов, структуры которых приведены в

табл. 75. Установлено, что эти фрагменты являются конденсированными системами ароматических и гетероциклических колец с большой вероятностью существования изометрических структур.

Из полученных данных следует, что асфальтены состоят из конденсированных ароматических структур, степень конденсации которых не очень велика, хотя число различных полициклических систем может быть большим. Возможности масс-спектропического метода при исследовании асфальтенов могут быть полностью реализованы только после дальнейшего исследования модельных соединений с очень большим молекулярным весом и упрощения состава асфальтенового образца различными методами разделения. В последнее время пытаются использовать пиролиз для целей характеристики структуры асфальтенов. Так, например, в сообщении [36] приведены результаты анализа масс-спектров летучих продуктов (в интервале 35—400° С), полученных при пиролизе асфальтенов, выделенных из гудрона по процессу «Добен». Был выбран ступенчато-изотермический режим с шагом от 20 до 50° при выдержке от 5 мин. до 2 час. Появление основных групп пиков, начавшееся с 75° С, характеризовало отщепление алкильных заместителей, от метана до гексана, а также бензола и циклогексана.

Подъем температуры до 200° С приводит к уменьшению интенсивности пиков в масс-спектре. Дальнейший нагрев и выдержка асфальтенов при 250° С вновь вызывает рост интенсивности пиков основных групп, однако при этом появляются дополнительные пики, характеризующие выделение гетеропроизводных органических соединений.

Следующая температурная ступень (250—300° С) не дает существенного вклада в спектр. Однако для интервала 300—350° С характерно значительное увеличение интенсивности основных групп пиков с массовыми числами выше 100, характеризующих появление фрагментов алкилбензтиазолов и алкилтиофенов, при этом алкильный радикал содержит не более четырех атомов углерода. В масс-спектре этой ступени имеются ионы с массами выше 200, однако их интенсивность очень мала. При 350° С основную часть алифатических заместителей конденсированных ядер составляют короткие цепочки нормального строения (главным образом метан, этан, пропан и в меньшей мере бутан и пентан). После 380° С начинается общая деструкция асфальтенов.

В сообщении [36] сопоставляются также результаты термического разложения асфальтенов и смол спирто-бензольной фракции. Качественная интерпретация масс-спектров названных выше образцов показывает, что по составу продуктов разложения они не отличаются, только возрастание интенсивности основных групп ионов у смол смещено в область более низких температур. Основ-

ное различие между ними — меньшая термостабильность структур смол, а следовательно, появление ионов гетероатомных соединений начиная со 100°C , а алкилнафталинов, алкилфенантронов и дитионафтенон — при 225°C . В этом же диапазоне температур в масс-спектре смол появляются интенсивные ионы 33, 34 (SH , SH_2). После 300°C качественный состав продуктов пиролиза смол и асфальтенов одинаков.

Широкое применение физических методов, в частности УФ- и ИК-спектроскопии, а позднее ЯМР-спектроскопии, способствовало резкому качественному скачку в наших представлениях о структуре органических молекул вообще и асфальтенов — в частности.

Ряд качественных особенностей современного развития масс-спектроскопии открывает новые возможности в использовании этого метода при определении структуры высокомолекулярных нефтяных компонентов.

Масс-спектроскопический метод хорошо дополняет информацию, получаемую с помощью других физических методов. Так, например, УФ-спектр указывает на тип ароматической системы или сопряженной поглощающей группы; ИК-спектр позволяет обнаружить наличие многих функциональных групп; спектр ЯМР дает в ряде случаев информацию об окружении этих групп. Детальная интерпретация масс-спектра часто позволяет локализовать эти функциональные группы в определенных местах молекулы и оценить характер их взаимной связи. Кроме того, по данным масс-спектра можно сделать вывод относительно размера и структуры боковых цепей; прямое определение молекулярного веса дает значения с точностью до одной единицы массы.

РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ

Наиболее четким методом определения молекулярной структуры, несомненно, является рентгеновская кристаллография. Однако этот метод наиболее применим при исследовании чистых соединений и тех соединений, которые способны кристаллизоваться при комнатной температуре.

За последние два десятилетия дифракционная рентгеновская спектроскопия достигла высокой степени совершенства. Этот метод был применен при изучении строения асфальтенов. К. Виллифорд [37] было показано, что асфальтены имеют лишь незначительные признаки кристаллического строения. Данные, приведенные К. Александрином и М. Луи [38], показали, что природные асфальтены, свободные от растворяющего действия смолистых компонентов, обнаруживают признаки кристаллического строения и незначительные признаки цепной ориентации.

Г. Иен и др. [39] нашли, что дифракционный структурный

анализ смесей полиэтилена и сажи позволяет воспроизвести общую картину рентгеновских снимков асфальтенов. Естественно, что подобное компаундирование не дает возможности получать модели, воспроизводящие структуру асфальтенов.

Этим работам предшествовали дифрактометрические исследования аморфных углеродистых веществ и углей, была также развита теория дифракции в неупорядоченно расположенных слоях в решетках, позволившая скоррелировать положение, форму и интенсивность полос со значениями размеров слоев. Однако многие попытки интерпретировать рентгенограммы нефтяных асфальтенов и родственных им веществ оказались безуспешными.

Для сравнительного анализа были использованы 8 образцов асфальтенов, выделенных из нефтей месторождений, расположенных далеко друг от друга, а также смолистая часть этих нефтей, природный битум, гильсонит и асфальтены, выделенные из смолы висбрейка [39]. Смолы представляют собой растворимую в *n*-пентане, но нерастворимую в пропане при обычной температуре часть сырой нефти.

Для моделирования свойств смол и асфальтенов использовался полиэтилен низкой кристалличности (от 5 до 10%), определенной с помощью ИК-спектроскопии. Рентгенограмма также показала наличие слабых рефлексов, полоса — (200) при 3,7 Å. Полиэтилен служил для имитации алифатической части молекул асфальтенов, а в качестве ароматической части таковых бралась сажа. Конечно, оба компонента в этой искусственной смеси (полиэтилен и сажа) не воспроизводили тип углеродного скелета алифатической и ароматической частей молекул асфальтенов. Это была искусственная модель (заменитель), в какой-то мере чисто формально позволившая выявить характер влияния двух образцов углеродистого вещества с разным типом С—С-связей: алифатической (полиэтилен) и графитоподобной — ароматической (сажа), на физическую упаковку (структуру) этой бинарной смеси — заменителя асфальтенов. Смесь сажа—полиэтилену подставлялась постепенным добавлением сажи к полиэтилену под гидравлическим резиновым прессом. Образец этой смеси производился 15 раз через пресс. Рентгеновские измерения производились при интенсивности в интервале $2\theta = 8 \div 100^\circ$. Были получены записи рентгеновской дифракции для различных асфальтенов и нефтяных смол (рис. 46). Путем нормализации этих кривых и сравнения их с независимой кривой распределения углерода в интервале $(\sin \theta)/\lambda = 0,08 \div 0,5$ были получены кривые рентгеновской дифракции (рис. 47) для исследованных природных образцов, которые сопоставлялись с кривыми для образцов кристаллического полиэтилена, сажи и их смесей (рис. 48). Такой прием нормализации был применен с целью разрешения γ - и (002)-полос, которые в дальнейшем служили для количест-

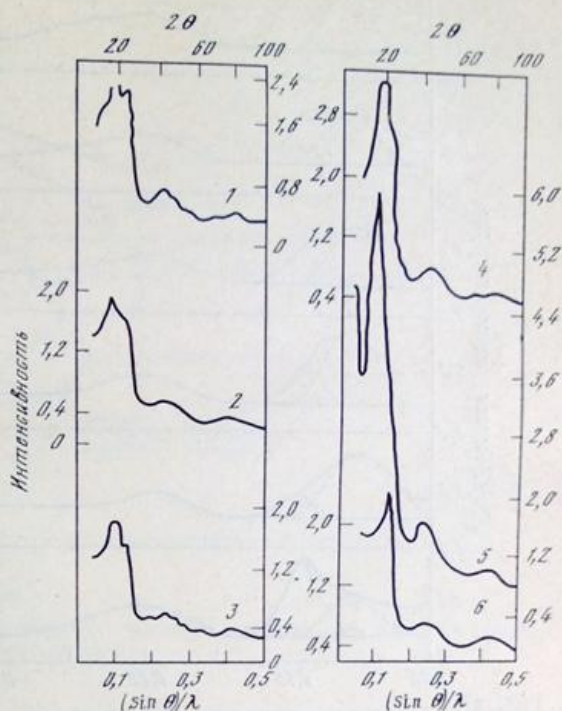


РИС. 46.

Дифракционные рентгеновские спектры для различных нефтяных асфальтенов (1 — месторождение Бакстервиль, 2 — Лагуриллас, 3 — Раудхатейн), смол (4 — Бакстервиль); гильсонитового асфальтена (5) и асфальтенов из смолы висбрейка (6)

венного определения содержания как насыщенных структур, так и ароматических.

Авторами [39] было также убедительно показано, что ароматичность, определяемая методом рентгеновской дифракции, хорошо коррелирует с результатами, полученными на основе определения отношения Н/С. Это в первую очередь относится к образцам первичных асфальтенов, в то время как асфальтены из остатков висбрейка не показывают такого соответствия.

По данным рентгеновской дифракции в случае исследования первичных асфальтенов и смол можно получить также и дополнительные параметры кристаллов: расстояние между слоями (d_m), внутрицепочное расстояние (d_r), диаметр пучка конденсированных ароматических слоев (L_c), диаметр конденсированных ароматических плоскостей (L_a). Эти параметры представлены на рис. 49, где показан поперечный разрез модели асфальтенов, а также в результатах табл. 76.

На основании полученных результатов рентгенограмму асфальтенов можно расшифровать как проявление конденсированных ароматических полиядерных слоев диаметром 9—15 Å, которые отстоят друг от друга на расстоянии $\sim 3,6$ Å.

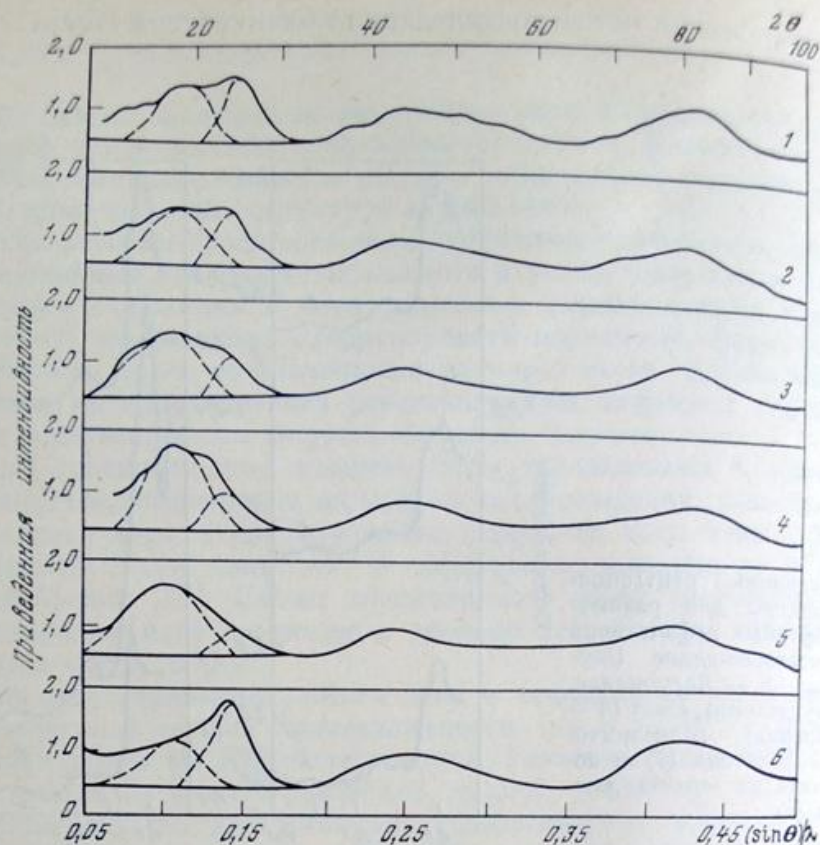


РИС. 47.

Дифракционные рентгенограммы, полученные на основе приведенных интенсивностей

Обозначения те же, что и на рис. 46. Пунктирная линия показывает γ - и (002)-слои

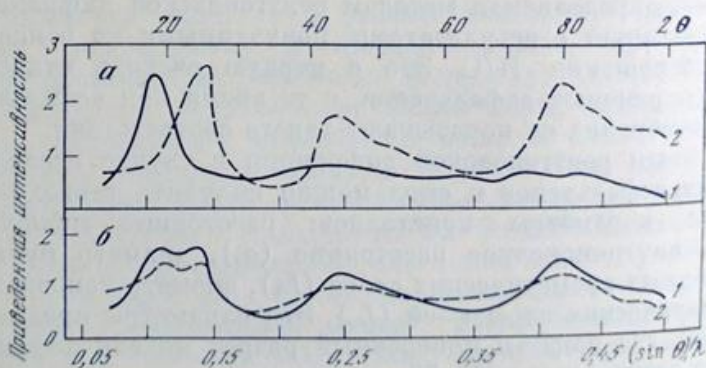


РИС. 48.

Дифракционные рентгенограммы образцов низкокristаллического полиэтилена, сажи, их смесей и асфальтенов

а: 1 — полиэтилен, 2 — сажа; б: 1 — смесь полиэтилена и сажи (1:1); 2 — асфальтены

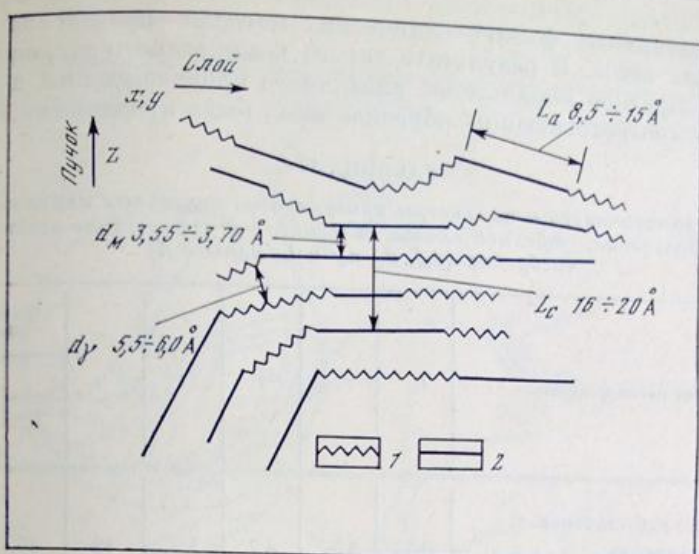


РИС. 49.

Разрез молекулы асфальтена

1 — алифатические цепочки или свободные нафтеновые кольца; 2 — пластины конденсированных ароматических колец в разрезе

Несимметричность ароматической гексагональной сетки, обуславливаемая насыщением или включением гетероатомов, создает выпуклости или искривления в пластинах, что препятствует их более плотной и упорядоченной упаковке. Аналогичной причиной может быть наличие концевых алифатических и нафтеновых групп. Однако чем больше ароматические диски, тем большая упорядоченность, и в структурном отношении это выражается приближением к строению графита, у которого межплоскостное расстояние равно $3,34 \text{ \AA}$.

Таким образом, пакеты, в основном состоящие из 4–5 слоев, могут располагаться друг над другом до тех пор, пока природная неоднородность асфальтенов не воспрепятствует дальнейшему скоплению на отдельно взятом ядре. Рентгенограммы также показали, что в асфальтенах наблюдаются признаки кристаллического строения как следствие ценной ориентации алифатических групп, измеренное расстояние между которыми порядка $5,7 \text{ \AA}$.

Логичным продолжением этой работы явились обобщения экспериментального материала по масс-спектральным исследованиям, данным дифракционно-рентгеноструктурных измерений, результатам гель-проникающей хроматографии, ультрацентрифугирования, электронной микроскопии, а также обсуждения пока-

заний различных физико-химических методов определения молекулярных весов. В результате такого комплексного исследования девяти образцов асфальтенов различного происхождения, а также четырех соответствующих образцов смол была предложена модель

ТАБЛИЦА 76

Ароматичность и параметры кристаллитов некоторых нефтяных асфальтенов, нефтяной смолы, гильсонита и асфальтенов остатков висбрейка (d_M , d_γ , $d_{\gamma'}$ и L_c даны в А)

Объект исследования	f_a	d_M	d_γ	$d_{\gamma'}$	L_c	По методу Шерера	
						полоса (10)	полоса (11)
Нефтяные асфальтены							
Бакстервиль	0,53	3,57	4,7	5,7	19	10	15
Лагурилас	0,41	3,57	4,7	5,7	17	10	11
Бурган	0,38	3,55	4,6	5,6	19	12	11
Вафра, № А-1	0,37	3,57	4,6	5,6	18	12	12
Мара	0,35	3,57	4,7	5,7	18	16	17
Вафра, № 17	0,35	3,57	4,8	5,9	19	14	10
Раудхатейн	0,32	3,60	4,6	5,7	18	13	12
Рагуса	0,26	3,60	4,8	5,9	19	12	14
Нефтяные смолы (Бакстервиль)	0,22	3,70	4,7	5,7	16	12	9,6
Асфальтены из жильного гильсонита (Табор)	0,14	3,50	4,9	6,0	20	15	10
Асфальтены из смолы висбрейка	0,59	3,57	4,7	5,7	18	12	9,7

Примечание. L_c — средний размер ароматических агрегатов, перпендикулярных к копланарным плоскостям; $d_{\gamma'}$ — более точное значение d_γ ($d_{\gamma'} = 1,25 d_\gamma$).

макроструктуры асфальтенового вещества и показана роль ароматических пластин в ее формировании (рис. 50).

В несколько упрощенном виде были проведены рентгеноструктурные исследования нефтяных асфальтенов, полученных из асфальтитов по Добен-процессу [41]. Эти измерения проводились на дифрактометрах типа ДРОН-1 и УРС-60ИМ. Результаты исследований показали, что на достаточно воспроизводимых дифракционных спектрах асфальтенов имеются только диффузно-размытые рефлексy, близкие по своему угловому положению к графитовой линии (002) и соответствующие межплоскостным

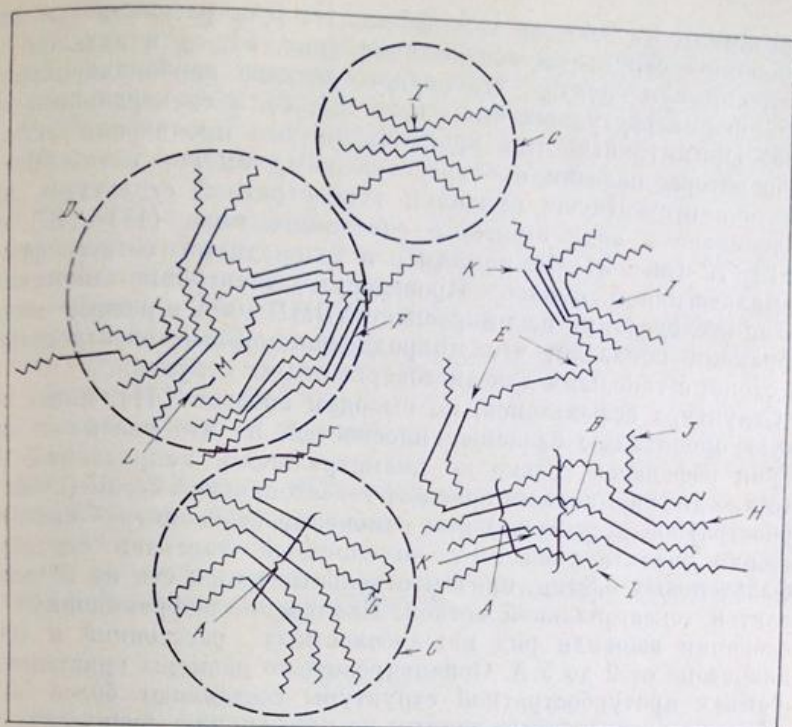


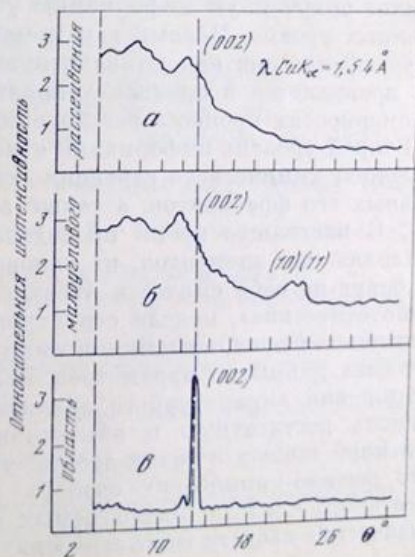
РИС. 50.

Микроструктура асфальтовых веществ:

- A — кристаллит;
- B — пучок связей;
- C — частичка;
- D — мицелла;
- E — слабая связь;
- F — прорез;
- G — сгусток (внутренний);
- H — сгусток;
- I — смола;
- J — единственный слой;
- K — нефтяной порфирин;
- L — часть молекулы, содержащая металл (M)

РИС. 51.

Рентгенограммы асфальтовых (а), модельного вещества (смесь углеродного остатка и фенол-формальдегидных смол (б)) и спектра графита (в)



расстояниям от 3,45 до 4 Å (рис. 51). Для расшифровки типа выявленной структуры асфальтенов (рис. 51, а) в качестве моделей снимали спектры углеродного остатка карбонизированных фенол-формальдегидных смол (рис. 51, б) и спектрального графита. Примитивный тип кристаллического проявления асфальтенов авторы назвали протурбостратным, так как в спектре асфальтена отсутствуют признаки турбостратной структуры, проявляющиеся в виде широкого сдвоенного пика (11)–(10) при $\theta = 21 \div 22^\circ$ (рис. 51, б), например в углеродистом остатке фенол-формальдегидной смолы. Проведенные электронно-микроскопические исследования на микроскопе УЭМВ-100А в режиме микродифракции показали, что микродифракционные электронограммы схожи с таковыми для «несовершенных» структур.

Структура асфальтенов, по выводам авторов [41], имеет слоистую ориентацию базисных плоскостей, на что указывает симметрия рефлексов только по диаметральному направлению. Отсутствие дифракционных колец от гексагональной сетки (свойство турбостратной структуры) при изменении стереометрического положения объекта указывает на слоистый характер структуры асфальтеновых частиц, причем отдельные плоскости не обладают развитой гексагональной сеткой. Электронно-дифракционные исследования выявили ряд межплоскостных расстояний d (002) в диапазоне от 2 до 5 Å. Ориентировочные размеры кристаллитов в рамках протурбостратной структуры составляют более 50 Å.

Анализ литературных данных по применению физических методов к определению структурных элементов в асфальтенах позволяет полученную информацию условно разделить на два качественных уровня. Первый характеризует надмолекулярную структуру асфальтенов как комплексную физико-химическую систему. Это проявляется в признаках кристаллического строения и в закономерностях процесса растворения.

Второй уровень информации относится непосредственно к установлению химического строения основного ядра молекул или отдельных его фрагментов, а также атомных группировок обрамления. В настоящее время проведена детальная оценка основных составляющих элементов, на основании которой некоторые авторы берут на себя смелость предлагать среднестатистические, или «гипотетические», модели структуры молекулы асфальтенов [45]. В целом эти представления суммируют большое количество эмпирических данных и параметров, полученных на основе новейших достижений аппаратного анализа. Однако сейчас пока трудно оценить достаточную и объективную аргументированность той или иной модели с точки зрения учета всей совокупности реальных физико-химических свойств асфальтенов из-за отсутствия встречного синтеза предлагаемых структур и отсутствия оценки физических свойств гипотетических структур на основе расчетных

методов или, более того, метода математического моделирования. В принципе уже сейчас имеются отдельные работы по созданию интегрального структурного анализа, которые позволяют на основании экспериментальных данных, которые позволяют на полной достоверностью, составлять оптимальную модель сложных органических молекул [42—45]. К однозначным данным относятся:

- 1) общий молекулярный вес;
- 2) элементный анализ: С, Н, S, О, N (прямое определение);
- 3) данные ЯМР по определению функционального положения атомов водорода, входящих в различные группы соединений;
- 4) результаты ИК-спектроскопии по определению функциональных групп, включающих гетероатомы (S, N, O);
- 5) удельный вес для жидких образцов при 20°С (для твердых и стекловидных материалов определенной экстраполяцией в растворе).

Разработанный метод обеспечивает строгую связь между всеми структурными параметрами, соответствующими среднестатистическим моделям молекул из тяжелой остаточной части нефтей, и в то же время позволяет учитывать результаты новых аналитических методов, таких, как ЯМР ¹³С.

ЛИТЕРАТУРА

1. Глебовская Е. А., Захаров А. А.—Труды ВНИГРИ. Геохимич. сб., 1951, 2-3, с. 214.
2. Глебовская Е. А. Исследование битумов методом инфракрасных спектров поглощения. Канд. дисс. Л., 1953.
3. Глебовская Е. А.—ДАН СССР, 1953, 93, с. 865.
4. Глебовская Е. А.—Геологич. сб. (ВНИГРИ), 1956, 2, с. 441.
5. Schweyer H. E.—Analyt. Chem., 1958, 30, p. 205—209.
6. Stewart J. E.—J. Res. Nat. Bur. Stand., 1957, 58, p. 265—269.
7. Erdman J. G., Ramcey V. G.—Geochim. et cosmochim. acta, 1961, 25, p. 175—188.
8. Cambell P. G., Wright J. R.—Div. Petrol. Chem. Soc., Preprints, 1964, 9, B90—B97.
9. Campbell P. G., Wright J. R., Bouman P. B.—Mater. Res. and Stand., 1962, 2, p. 988—995.
10. Beitcham B. D.—J. Res. Nat. Bur. Stand. A, 1959, 63, p. 189—192.
11. Fischer K. A., Schram A.—World Petrol. Congr., Proc., Sth. N. Y., 1959, 5, p. 259—271.
12. Посадов И. А., Сиротинкин Н. В., Поконова Ю. В.—В кн. Исследования в области химии и технологии продуктов переработки горючих ископаемых. Л., 1975, с. 4—8, 9—11, 12—15.
13. Yen T. F., Erdman J. G.—Div. Petrol. Chem., Amer. Chem. Soc., Preprints, 1962, 7, p. 5—17.
14. Филимонова Т. А. Исследование строения и некоторых свойств асфальтенов нефтей Западной Сибири. Канд. дисс. Томск, 1975.
15. Вихбаева М. З. Люминесцентно-спектроскопическое исследование асфальтенов нефти. Автореферат канд. дисс. Алма-Ата, 1973.
16. Шпольский Э. В.—Усп. физ. н., 1959, 68, с. 51.

17. Бикбаева М. З., Мархасин И. Л.— Доклады Башкирского правления ВХО им. Д. И. Менделеева (Уфа), 1972, вып. 9, с. 264.
18. Бикбаева М. З., Мархасин И. Л., Вялкова Л. Ф.— Там же, с. 272.
19. Казакова В. И., Корецкий А. Ф.— Изв. АН СССР, серия хим., 1970, с. 1971.
20. Теплицкая Т. А. Квазилинейчатые спектры люминесценции как метод исследования сложных природных органических смесей. Изд-во МГУ, 1971.
21. Winniford R. S., Bersohn N.— Symp. Tars, Ritch, Asphalts. Amer. Chem. Soc., Div. Fuel Chem. Preprints, 1962, p. 21.
22. Speight J. G.— Fuel, 1971, 50, p. 102.
23. Speight J. G.— Fuel, 1970, 49, p. 76.
24. Speight J. G.— Ibid., p. 134.
25. Mitchell D. J., Speight J. G.— Fuel, 1973, 52, p. 149.
26. Гарифьянов И. С., Козырев Б. М.— ЖЭТФ, 1959, 30, с. 272.
27. Gutovsky H. S., Ray R., Rutledge R. L., Unterberger R. R.— J. Chem. Phys., 1958, 28, p. 744.
28. Ильясов А. В., Гарифьянов И. С., Рыжманов Ю. М.— Химия и технология топлив и масел, 1961, № 1, с. 28.
29. O'Reilly D. E.— J. Chem. Phys., 1958, 29, p. 1188.
30. Saraceno A. J., Fanale D. T., Coggeshall N. D.— Analyt. Chem., 1961, 33, p. 550.
31. Williams R. B., Saunders R. K. Амер. пат. 2909482, 1959.
32. Yen T. F., Erdman J. G., Saraceno A. J.— Analyt. Chem., 1962, 34, p. 694.
33. Tynan E. C., Yen T. F.— Fuel, 1969, 48, p. 191—208.
34. Yen T. F.— Naturwiss., 1971, 58, S. 267.
35. Clerc R. J., O'Neal M. J.— Analyt. Chem., 1961, 33, p. 380—382.
36. Посадов И. А., Попов О. Г., Поконова Ю. В., Проскуряков В. А.— В кн. Исследования в области химии и технологии продуктов переработки горючих ископаемых, вып. 1. Л., 1974, с. 46.
37. Williford C.— Texas Agr. Exp. Sta. Bull., 1943, 73, p. 7—70.
38. Alexanian C., Louis M.— Compt. Rend., 1950, 231, p. 1233—1234.
39. Yen T. F., Erdman J. G., Pollak S. S.— Analyt. Chem., 1961, 33, p. 1587—1594.
40. Dickie J. P., Yen T. F.— Analyt. Chem., 1967, 39, p. 1847—1852.
41. Посадов И. А., Трофимов В. Н., Поконова Ю. В., Проскуряков В. А.— В кн. Исследования в области химии и технологии продуктов переработки горючих ископаемых, вып. 1. Л., 1974, с. 43—46.
42. Hirsch E., Altgelt K. N.— Analyt. Chem., 1970, 42, p. 1330—1339.
43. Tynan E. S., Yen T. F.— Fuel, 1969, 48, p. 191.
44. Yen T. F.— Naturwiss., 1971, 58, S. 267.
45. Посадов А. В., Поконова Ю. В. Структура нефтяных асфальтенов. Учебное пособие. Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1977.

ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ
ПЕРЕРАБОТКИ И ИСПОЛЬЗОВАНИЯ
ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЯНЫХ ОСТАТКОВ

Планом десятой пятилетки предусмотрена добыча в нашей стране в 1980 г. 620—640 млн. т нефти и конденсата [1]. Исходя из сложившейся практики переработки нефти тяжелые нефтяные остатки составляют не менее 30% от подвергнувшейся переработке сырой нефти. Таблица 77 показывает, какие огромные резервы углеводородного сырья содержатся в тяжелых нефтяных остатках.

По фракционному и компонентному составам тяжелые нефтяные остатки типа тяжелых мазутов и вакуумных гудронов приближаются к тяжелым высокосмолистым нефтям, у которых на долю смолисто-асфальтеновой части приходится 40—45% и выше. Основное различие между ними заключается в том, что в нефтях доля асфальтенов в смолисто-асфальтеновой части ниже, чем в тяжелых нефтяных остатках, и что молекулярные веса этих асфальтенов, так же как и смол, не подвергавшихся воздействию высоких температур, более высокие, чем молекулярные веса смол, содержащихся в остаточных продуктах перегонки нефти. Тяже-

ТАБЛИЦА 77

Уровень добычи нефти и производства тяжелых нефтяных остатков в Советском Союзе в 1965—1980 гг.

(добыча в млн. т)

Год	Сырая нефть	Тяжелые нефтяные остатки *	В том числе:		
			углеводороды	смолы	асфальтены
1965	240	70	40	20	10
1975	500	150	80	40	30
1980	620—640 [1]				

* Компонентный состав (средний): углеводороды 53—57%, смолы 28%, асфальтены 14—20%.

лые нефтяные остатки характеризуются значительно более высоким содержанием гетероатомов (S, N) и атомов металлов (V, Ni и др.) по сравнению с исходными сырыми нефтями, так как большая часть этих элементов конституционно связана со смолисто-асфальтеновой частью. Содержание их в тяжелых нефтяных остатках повышается в несколько раз по сравнению с содержанием в сырых нефтях.

Основные направления потребления тяжелых нефтяных остатков следующие: энергетическое потребление в качестве топочного мазута на тепловых электростанциях, а также в котельных промышленного назначения и коммунального хозяйства; сырье для производства технических битумов; исходный материал для производства кокса; сырье для производства остаточных масел и топлив различного технического назначения; как пропиточный и клеящий материал при производстве брикетов кокса для металлургической промышленности и брикетов бурого угля для коммунального хозяйства. В зависимости от направления потребления тяжелые нефтяные остатки подвергаются той или иной подготовке — от простого компаундирования до глубокой термомеханической переработки.

Основные показатели химического состава нефтяных остатков строго контролируются гостовскими нормативами. При использовании, например, нефтяных остатков в качестве топлив (топочные мазуты) требуется строго выдерживать нормы по следующим показателям: отношение C/N, содержание серы и зольных элементов, а также значения таких физических свойств, как вязкость и температура застывания. В связи с повысившимися требованиями по охране окружающей среды сильно возросли требования к допустимой норме содержания серы в остаточных топливах.

Часто для доведения нефтяных остатков до гостовских норм предъявляемых к топочным мазутам, применяют такой простой прием, как смешивание тяжелых нефтяных остатков с соответствующими дистиллятными фракциями нефти. Такой метод подготовки топочного мазута был рекомендован К. В. Харичковым более 70 лет назад. Для энергетических целей в качестве топочного мазута потребляется до 90% прямогонных нефтяных остатков, поставляемых нефтеперерабатывающей промышленностью.

Топочные мазуты потребляются в настоящее время в промышленно развитых странах Западной Европы (Англия, Франция, ФРГ) и Японии в количествах до 45% и выше от общего потребления сырой нефти. До 5% тяжелых остатков прямой перегонки нефти используются в производстве технических битумов и 3—4% в производстве кокса. В качестве технических битумов при-

меняется высоковакуумный гудрон, как окисленный, так и неокисленный. Если битум используется для дорожных покрытий, то содержание в сырье зольных элементов и серы не лимитируется (серы может содержаться до 7% и больше), а в углеводородной части предпочтение отдается нефти нафтенового основания. Если тяжелые нефтяные остатки используются для производства пека — исходного материала для получения высококачественного кокса для графита, или же используются непосредственно как специальное связующее или как пропиточный материал, предпочтение отдает остаткам из нефтей ароматического основания и предъявляют жесткие требования в отношении содержания в них (минимальных количеств) серы и атомов металлов (V и др.). Производство остаточных смазочных масел из вакуумных гудронов основано на полном удалении из тяжелых нефтяных остатков не только неуглеводородных компонентов (смолисто-асфальтеновых веществ), но и высококонденсированных полициклических ароматических углеводородов.

Следовательно, в данном случае предпочтение отдается нефтям нафтенового основания. Для достижения этой цели приходится применять целый комплекс физических (пропановая деасфальтизация) и химических (каталитическое гидрирование и др.) процессов и методов.

С наиболее серьезными технологическими, аппаратурно-технологическими и технико-экономическими трудностями приходится сталкиваться, когда ставится задача значительного повышения степени использования нефти как сырья путем вовлечения в переработку наиболее высокомолекулярной ее части, как углеводородной, так и неуглеводородной, — смолисто-асфальтеновых компонентов нефти. Решить эту актуальную, но трудную задачу можно двумя принципиально разными путями: либо разделение тяжелых нефтяных остатков на основные ее компоненты — углеводороды и смолисто-асфальтеновые вещества, с последующей отдельной переработкой и использованием этих компонентов, либо интегральная переработка тяжелых нефтяных остатков, без предварительного разделения их на компоненты, с использованием высокотемпературных процессов крекинга и пиролиза.

В основе ряда технологических процессов в современной нефтеперерабатывающей промышленности лежит принцип отдельной химической переработки высокомолекулярных (углеводородных и неуглеводородных) компонентов нефти. Предварительной стадией всех этих процессов являются физические методы разделения тяжелых нефтяных остатков на углеводороды и смолисто-асфальтеновые компоненты, причем целевой продукт процесса — углеводородная часть. Принципиальная технико-экономическая задача в данном случае состоит в максимально полном извлечении из нефти потенциально содержащихся в ней углеводородов.

Смолисто-асфальтеновые компоненты в приведенных процессах являются побочными продуктами и поэтому их составу и степени химических превращений в процессе не придается особого значения.

К таким промышленно-технологическим процессам относятся производство остаточных смазочных масел и процесс глубокой вакуумной перегонки. В первом случае смолисто-асфальтеновые вещества осаждаются из вакуумного гудрона при обработке последнего жидким пропаном. Получаемый при этом углеводородный рафинат обрабатывается селективно действующими растворителями, в результате чего из него удаляются полиядерные конденсированные ароматические углеводороды и некоторые другие группы соединений, присутствие которых ухудшает физико-химические и эксплуатационные свойства смазочных масел. Применение высокого вакуума при перегонке нефтей позволяет выделить из смеси высокомолекулярных соединений нефти углеводороды, кипящие выше 500°C . Использование этих углеводородов в качестве сырья в процессах каталитического крекинга и гидрокрекинга позволяет значительно повысить выходы из нефти автомобильных бензинов, авиационных керосинов и дизельных топлив и значительно повысить степень использования потенциально содержащихся в нефти углеводородов.

В результате длительного воздействия высоких температур на тяжелые нефтяные остатки содержащиеся в них смолы и асфальтены подвергаются существенным химическим изменениям. Поэтому вполне справедливо утверждение Трекслера и Швейера [2], что спецификация битумов только по количественному содержанию в них асфальтенов, без качественной их характеристики, не дает полного представления о характере влияния асфальтенов на эксплуатационные качества того или иного битума.

К процессу пропановой деасфальтизации гудрона в масляном производстве приближается процесс бензиновой деасфальтизации, разработанный в БашНИИ НП, под названием «Добен» [3]. При температуре $120-150^{\circ}\text{C}$ и давлении $28-35 \text{ ат}$ легкий бензин на $90-95\%$ высаживает из тяжелых нефтяных остатков асфальтены и значительную часть смол. Осажденный твердый черный аморфный осадок, так называемый асфальтит, состоит на $60-64\%$ из асфальтенов. Освобожденная от основной части асфальтенов жидкая часть тяжелых нефтяных остатков состоит из приблизительно равных количеств смол и углеводородов. Этот деасфальтированный концентрат высокомолекулярных углеводородов используется в качестве сырья для производства светлых товарных нефтепродуктов — моторных топлив и смазочных масел, сырья для химической промышленности. Остаточные твердые асфальтиты, состоящие на $80-85\%$ из асфальтенов и смол, найдут, несом-

ненно, широкое применение в технике при производстве электро- и гидроизоляционных материалов, лаков, адсорбентов, активных наполнителей и других ценных технических изделий.

Несомненный интерес представляет исследование М. А. Капелюшника [4], показавшего, что нефть при определенном критическом давлении можно перевести в газовое («надкритическое») состояние даже при комнатной температуре. Особенно благоприятные условия для перевода нефти в «надкритическое» состояние создаются в системах нефть—этилен, нефть—смесь низких гомологов метана (этан, пропан, бутан). Не переходят в критическое газовое состояние лишь наиболее высокомолекулярные компоненты — асфальтены и частично высокомолекулярные смолы. Снижение критического давления в системе нефть—газы или введение в эту систему некоторого количества метана сопровождается выпадением наиболее высокомолекулярной части нефти. В этих условиях фракционирование нефти идет в обратном, по сравнению с обычной перегонкой, направлении: сначала выпадает наиболее тяжелая часть — асфальтены, затем смолы, высокомолекулярные углеводороды и т. д. Так как легкая часть нефти вызывает резкое повышение значений критического давления, то лучше подвергать «холодной» перегонке — ретроградной конденсации — нефть, освобожденную от легколетучих компонентов. Эффективность метода ретроградной конденсации иллюстрируется данными, приведенными в табл. 78 [5]. При разделении отбензиненной ромашкинской нефти, содержащей 14,4% смол и 4,1% асфальтенов, при 100° было получено 75% дистиллята, совсем не содержащего асфальтенов, и лишь 3,5% смол. 75% всех асфальтенов, содержащихся в отбензиненной нефти, было сконцентрировано в первых двух фракциях, составляющих 15% от исходного сырья. В настоящей

ТАБЛИЦА 78

Результаты «холодной» перегонки отбензиненной ромашкинской нефти

Фракция	Выход, %	Содержание, %		
		асфальтены	смолы	углеводороды
1	9,6	23,5	52,7	23,8
2	5,7	14,3	47,0	38,7
3	9,0	2,0	25,0	72,4
4	75,7	0,0	3,5	96,3
Исходная нефть	100,00	4,1	14,4	81,5

время пока неизвестны другие методы, позволяющие столь эффективно выделять из тяжелых нефтяных остатков асфальтены в виде их концентратов, освобождая от них полностью основную часть углеводородов. Метод ретроградной конденсации, несомненно, найдет техническое применение в процессах разделения углеводородных и неуглеводородных высокомолекулярных компонентов нефти.

Перспективным представляется объединение этого процесса деасфальтизации тяжелых нефтяных остатков или тяжелых высокосмолистых нефтей и сланцевых смол с процессом каталитического гидрокрекинга в комплексной технологической установке. В этом случае находящаяся при определенных давлении и температуре критическая система, состоящая из углеводородных газов C_2-C_4 и деасфальтированной фракции нефти, пройдя через систему подогревателей и смесителей, обогащается водородом и поступает в реактор гидрокрекинга. В процессе гидрокрекинга, наряду со свободным водородом, участвует водород, содержащийся в предельных углеводородных газах. Следует отметить, что в последние годы появились сообщения о том, что в водородных процессах в качестве источников водорода используются предельные углеводородные газы.

Выше уже отмечалось, что одно из серьезных затруднений при переработке тяжелых нефтяных остатков, особенно при использовании каталитических процессов, создает большое содержание в них атомов металлов, прежде всего ванадия и никеля, которые обуславливают быстрое «старение» (снижение активности) катализаторов в процессах. Так как основная часть этих металлов сконцентрирована в асфальтенах и смолах, то естественно, что процессы деасфальтизации в процессах подготовки к переработке тяжелых нефтяных остатков являются одновременно в большей или меньшей степени и процессами «деметаллизации» этого сырья. Так, авторы процесса «Добен» утверждают, что процесс этот позволяет вывести из гудронов 90—95% содержащихся в них асфальтенов и тем самым снизить на 50—70% концентрацию металлов в сырье. Второе направление «деметаллизации» тяжелых нефтяных остатков основано на термическом разложении металлоорганических соединений смолисто-асфальтеновых веществ с последующим поглощением освободившихся атомов металлов в порах соответствующих адсорбентов. На этом принципе базируется запатентованный пенсильванской нефтяной компанией «Sun Oil» процесс «деметаллизации» тяжелых нефтяных остатков [6]. Согласно этому патенту, тяжелые нефтяные остатки в смеси с углеводородным растворителем, служащим донором водорода, и высокопористым минеральным адсорбентом с хорошо развитой поверхностью нагреваются при температуре 400—540° С и давлении 70—200 атм. В этих условиях тормозится процесс коксования смо-

листо-асфальтеновых веществ и создаются благоприятные условия для мягкого гидрокрекинга металлоорганических соединений. Рекомендуется использовать в качестве растворителя — донора водорода — наиболее тяжелую часть продуктов гидрокрекинга вакуумного газойля с богатым содержанием конденсированных ароматических углеводородов.

В качестве минеральных адсорбентов применяют алюмосиликаты с удельной поверхностью 100—250 м²/г и диаметром пор менее 30 Å. В качестве адсорбентов для этой цели рекомендуются также активированные глиноземы и бокситы с большой удельной поверхностью. Минеральные адсорбенты, в количестве 3—5%, находятся в растворе во взвешенном состоянии, и выделяющиеся при термическом разложении металлоорганических соединений в свободном состоянии металлы (V, Ni и др.) адсорбируются в его порах.

Деметаллированная часть гудрона насыщается водородом за счет растворителя — донора водорода. Адсорбент периодически регенерируется с целью выжигания отложившегося на нем кокса, затем адсорбент, не освобожденный от адсорбированных в его порах металлов, снова поступает в реактор. Процесс этот дает возможность полнее использовать наиболее высокомолекулярную часть нефти, включая смолисто-асфальтеновые вещества, и значительно повысить выходы топливных нефтепродуктов.

Тяжелые нефтяные остатки, в которых смолисто-асфальтеновая часть составляет 50% и больше, а в структуре углеводородов преобладают конденсированные полициклические системы с большим удельным весом ароматических колец, характеризуются низким содержанием водорода. Поэтому использование этой части нефти в качестве топлива сопряжено с необходимостью предварительного обогащения ее водородом. Этот процесс можно осуществить либо глубокой термической деструкцией типа полукоксования, либо прямым каталитическим гидрированием, сопряженным с крекингом тяжелого сырья. В первом случае часть водорода выводится из сырья в виде кокса или полукокса, содержание водорода в котором не превышает 2—3%. Освободившийся в процессе коксования водород перераспределяется среди газообразных и жидких продуктов пиролиза. Второй процесс включает две реакции: каталитический крекинг и каталитическое гидрирование. Вводимый в реакцию свободный молекулярный водород непосредственно присоединяется к осколкам крекируемого сырья, насыщая их водородом. Для переработки тяжелых нефтяных остатков предлагаются разные варианты технологических процессов, в основе которых лежит один из названных выше приемов обогащения водородом или комбинация их обоих. Процесс прямого насыщения водородом сырья (метод каталитического крекинга) затрудняется быстрой дезактивацией катали-

затора, которую вызывают присутствующие в тяжелом остаточном сырье (в асфальтенах и смолах) металлы — ванадий и никель. Ванадия и никеля в продуктах каталитического гидрокрекинга содержится значительно меньше, чем в исходном сырье; выделенные в свободном состоянии, они адсорбируются на катализаторе, блокируя его активные центры и дезактивируя его действие.

Исследование процесса каталитического гидрокрекинга различных видов остаточного нефтяного сырья показало, что протекание его резко отличается от каталитического гидрокрекинга дистиллятного сырья [7]. Поэтому для его осуществления требуются другой тип катализатора, более высокие температура и давление.

Концентрация асфальтенов и металлов в остаточном нефтяном сырье определяет выбор катализатора и режима проведения процесса гидрокрекинга его. Различие в элементном составе остаточного и дистиллятного сырья и обусловленные этим изменения режима проведения процесса видны из данных табл. 79.

ТАБЛИЦА 79

Элементный состав нефтяного сырья и условия гидрокрекинга

Сырье для гидрокрекинга	Отношение С/Н	Элементный состав, %				Условия гидрокрекинга	
		S	N	V	Ni	давление, атм	температура, °C
Тяжелое остаточное	1,49	5,4	0,39	0,0113	0,0025	140—210	371—427
Дистиллятное	1,89	2,97	0,12	0,0004	0,0002	105—240	315—399

В случае остаточного сырья гидрокрекинг протекает в термических условиях, а в случае дистиллятного — в каталитических условиях. Процесс, протекающий в приведенном выше режиме, в трехфазном кипящем слое, оказался подходящим для переработки остаточного нефтяного сырья и уже осуществлен в промышленном масштабе [7].

В условиях, близких к приведенным выше, осуществляется процесс частичного вывода асфальтенов из остаточного нефтяного сырья как предварительная стадия гидрообессеривания его [8]. В сущности речь идет о двухстадийном процессе гидрокрекинга тяжелого остаточного нефтяного сырья. Нерастворимые в пентане асфальтены непрерывно удаляются из сырья путем контакта его с трехфазным кипящим слоем гидрирующего катализатора. В зоне реакции поддерживали следующие условия: температура 382—

416° С, давление водорода 84—210 атм, объемная скорость 0,3—1,0 час⁻¹. Было испытано несколько видов остаточного сырья, от мазута (выше 427° С) до гудронов (выше 524° С). Степень конверсии в продукты, кипящие ниже температуры отбора дистиллятов, соответствует интервалу 28—53%, в зависимости от режима процесса. В тех же условиях асфальтены превращались на 23 и 42% соответственно.

Осуществлен в крупнозаводском масштабе процесс каталитического гидрокрекинга тяжелых нефтяных остатков в кипящем слое с целью значительного увеличения выходов топливных нефтепродуктов [9]. Тяжелые остатки и водород подогреваются раздельно. Свежее сырье смешивается с газойлем и подается в низ реактора в кипящий слой. В качестве сырья применяется смесь вакуумных гудронов, асфальтенов и экстрактов масляного производства со следующими свойствами: удельный вес 1,0336; до 565° С выкипает 31 объемн. %; коксуемость 24,3%; содержание серы около 4%; содержание металлов (мг/кг): V — 206; Ni — 46. Расход водорода 416 м³/т сырья. Были получены следующие выходы продуктов: бензин С₄ (204° С) — 15% (серы 0,1%), керосин (204—260° С) — 12,3% (серы 0,3%), дизельное топливо (260—343° С) — 21,1% (серы 0,7), вакуумный газойль (343—565° С) — 8,6% (серы 1,0%), пек — 34,8% (серы 4,3%). На этой установке перерабатывалось самое разнообразное нефтяное сырье, в том числе смесь газойля с вакуумным гудроном (в самых различных соотношениях компонентов). Процесс этот сложный и дорогой, так как требует и большого расхода водорода, и применения аппаратуры высокого давления. Он позволяет получать из тяжелых нефтяных остатков до 50% дистиллятных продуктов, из которых легко получить широкий ассортимент моторных топлив — от автомобильного бензина до дизельного топлива. Вариант этот хорошо вписывается в нефтеперерабатывающий завод топливного направления. Получаемый же нефтяной пек (35%) может найти широкое применение при производстве металлургического кокса, вяжущих материалов, адсорбентов, различных типов графитизированных материалов и технических разновидностей углерода.

Интересные данные для понимания поведения разных компонентов высокомолекулярной части нефти при коксовании были получены при изучении реакций коксования вакуумного гудрона из кувейтской нефти [10]. Исследование кинетики конденсации асфальтенов и мальтенов (смесь высокомолекулярных углеводородов и смол) при различных температурах и продолжительности процессов и характера распределения серы в продуктах конденсации показало, что процесс коксования асфальтенов заканчивается довольно быстро. Летучие продукты реакции почти не образуются. Содержание серы в продуктах наиболее высокой степени конденсации (вещества, нерастворимые в хинолине) и в продуктах низ-

шей степени конденсации (вещества, растворимые в хинолине) около 8%. Процесс коксования мальтенов более растянут во времени, а содержание серы в продуктах конденсации, нерастворимых в пиридине, значительно выше, чем в веществах, растворимых в пиридине (7,5 и 6% соответственно). Это хорошо согласуется с многочисленными литературными данными о различной структуре асфальтенов и смол, а также полициклических углеводородов. В первом случае (у асфальтенов) резко выражена высокая степень ароматичности и конденсированности полициклического ядра.

Более реакционноспособная, термически нестойкая периферия, содержащая и определенную часть серы, представлена слабее. В молекулах смол и соответствующих структур углеводородов, наоборот, ароматичность и конденсированность полициклической части молекул выражена слабее, чем у асфальтенов, а реакционноспособная алифатическая периферия — сильнее. Отсюда и более интенсивное протекание у них процессов коксования.

В связи с резким повышением цен на нефть в 70-х годах больше внимания стали уделять полноте использования нефти, комбинируя процессы чисто топливного и нефтехимического направлений переработки нефти. Технология и техника нефтеперерабатывающих заводов подбиралась таким образом, чтобы сделать процессы гибкими, позволяющими, в зависимости от экономических факторов, в широких пределах маневрировать как видами нефтяного сырья, так и ассортиментом выпускаемых товарных продуктов.

Это положение можно наглядно показать на примере производства этилена, одного из наиболее многотоннажных нефтехимических продуктов, продукция которого непрерывно и быстро возрастает. До начала 70-х годов основным пиролизным сырьем для производства этилена в США служили этан и пропан, выделяемые из природного газа. В случае пиролиза этана получались самые высокие выходы этилена с минимальными выходами сухого газа и пиролизной смолы (ароматических углеводородов). В странах Западной Европы основным пиролизным сырьем служила бензиновая фракция, производство которой на нефтеперерабатывающих заводах значительно превышало потребность в автомобильном бензине. Резкое повышение цен на этан, пропан и нефть в начале 70-х годов сделало экономически нерентабельными эти виды сырья в пиролизных процессах производства этилена [11, 12]. В качестве сырья в процессах пиролиза начали применять более тяжелые виды нефтяных продуктов [13] и даже сырую нефть. Выходы этилена и пропилена из этого сырья, конечно, значительно ниже, чем при пиролизе этана, пропана и бензина, а выходы жидких продуктов пиролиза, в том числе бензола и его гомологов, выше. Это значит, что удельный вес пиролизного бензола и его

гомологов возрастает. Так, например, в 1985 г. прогнозируется потребность в бензоле около 10 млн. т, причем предполагается, что значительная часть производства бензола будет покрываться за счет жидких продуктов пиролиза нефтепродуктов. При пиролизе газойля кувейтской нефти выходы котельного топлива в 3—4 раза больше, чем при пиролизе бензина из той же нефти. Это топливо содержит в большом количестве конденсированные ароматические углеводороды и потому может быть использовано в качестве сырья для производства сажи и как связующее вещество в производстве электродов. При смешении с высокопарафинистыми нефтепродуктами эта пиролизная смола может сжигаться в качестве котельного топлива, причем оно значительно дешевле флотского мазута.

Предложен нефтехимический вариант процесса нефтепереработки [14], обеспечивающий максимальные выходы основных продуктов нефтехимического сырья: олефинов (47,4—52,2%) и ароматических углеводородов (9,8—10,9%), сырья для производства сажи и игольчатого кокса (смесь пиролизной смолы и тяжелого дистиллята каталитического крекинг-мазута). Строго говоря, этот вариант нельзя отнести к процессам переработки тяжелых нефтяных остатков, это скорее процесс безостаточной комплексной переработки нефти, как бы в обход процессов, ведущих к созданию тяжелых остатков. В основе его лежит несколько модифицированных технологических процессов, широко применяемых в современной нефтеперерабатывающей промышленности. Конечный (хвостовой) продукт процесса прямой перегонки нефти (мазут) становится сырьем для второго процесса — процесса каталитического крекинга. Продукты прямой атмосферной перегонки, выкипающие до 343°С, подвергаются пиролизу для получения олефинов. Прямой (60%-ный) мазут подвергается каталитическому крекингу на цеолитном катализаторе с резко выраженной крекирующей (и слабее — дегидрирующей) активностью. Обычно в качестве сырья для каталитического крекинга берут дистиллятные фракции нефти, чтобы избежать интенсивного закоксовывания катализатора, обусловленного наличием в сырье смолисто-асфальтеновых веществ нефти. Здесь не боятся интенсивно протекающего процесса коксования, так как выжиг кокса служит источником энергии для компенсации затрат энергии на осуществление процесса крекинга, а также для производства технологического пара. Кроме того, интенсивно протекающий процесс коксования в сильной степени освобождает сырье от асфальтенов и конституционно связанных с ним атомов металлов (V и Ni). Процесс крекинга мазута осуществляется в системе флюид. Он характеризуется высокими выходами пропилена и бутиленов, а также легких и средних дистиллятных фракций, которые после гидроочистки и освобождения от содержащихся в них ароматических углеводородов поступают на пиролиз. Тяжелые дистилляты могут быть использованы как ко-

тельное топливо. Если осуществлять процесс каталитического крекинга с невысокой степенью конверсии, то можно получить с хорошими выходами средние фракции дистиллятов. Вследствие низкой коксуемости и малого содержания металлов эти дистилляты являются хорошим сырьем для получения моторных топлив в процессах каталитического гидрокрекинга и гидроочистки.

На примере переработки легкой канадской и тяжелых сернистых (1,2—2,6% S) нефтей по этому комбинированному нефтехимическому процессу переработки нефти были получены следующие результаты, характеризующие материальный баланс: олефины 47,2—52,0%, ароматические углеводороды 9,8—10,9%, топочный газ 5,9—9,5%, дистиллят 9,0—10,4%, котельное топливо 4,7—6,1%, кокс 9,0—12,5%. Выход ароматических углеводородов можно значительно увеличить, если ввести в комплекс технологических установок установку каталитического риформинга. Соотношение этилен/пропилен равно 1,9—2,0. Среди ароматических углеводородов C_6 — C_8 на долю бензола приходится 44%. Производство бензола можно значительно увеличить за счет процесса деметилирования толуола и ксилолов.

Основные трудности, возникающие при переработке нефтяных остатков с богатым содержанием смолисто-асфальтеновых веществ, справедливо относят за счет асфальтенов. Неудивительно поэтому, что в последнее время начали появляться патенты и статьи, в которых предлагаются различные варианты процессов, как чисто термических, так и термокаталитических, осуществляемых в несколько ступеней, одна из которых направлена на освобождение сырья от асфальтенов или по крайней мере на уменьшение содержания последних в сырье. Чаше, конечно, такие варианты технологических процессов пытаются применить в тех случаях, когда переработка тяжелых нефтяных остатков включает применение катализаторов, так как асфальтены и содержащиеся в них металлы (V, Ni) вызывают быстрое закоксование и дезактивацию катализаторов. Выше мы уже приводили пример термокаталитической переработки тяжелых нефтяных остатков, когда в реагирующую смесь сырья и катализатора вводился высокопористый минеральный адсорбент для ускорения процесса разложения асфальтенов на углерод (кокс) и металлы. В результате были получены жидкие продукты с более низким содержанием металлов, чем в сырье. Они менее подвержены закоксованию и потому более легко поддаются дальнейшей переработке в каталитических процессах гидрирования.

К видам сырья с богатым содержанием асфальтенов, кроме тяжелых остатков переработки нефти, относятся природные асфальты, тяжелые смолистые нефти, как в залежах, так и пропитывающие толщи песков и в виде тонких пленок, обволакивающих зерна песка.

Сообщается [15] о попытке применить приведенный выше процесс для каталитического крекинга природного битума, извлеченного из песка в районе бассейна Атабаска. Битум содержал 16% асфальтенов (15% нерастворимых в пентане и 0,9% нерастворимых в бензоле) и 0,03 вес. % V и Ni [15]. Процесс проводился под давлением водорода 14 атм, при 450°С и объемной скорости подачи битума 1 час⁻¹. Над алюмомолибденовым катализатором помещался уголь в пылевидном состоянии. Предполагалось, что в слое угля будет проходить коксование содержащихся в битуме асфальтенов. Длительность процесса составляла 3 часа. В реакторе, в слое катализатора, не наблюдались ни процесс закоксования, ни сплавление частиц его. Авторы [15] объясняют отсутствие закоксованности катализатора так. При температуре опытов коксованию подверглась угольная пыль, помещенная перед катализатором. Содержащиеся в сырье асфальтены также коксовались, но не на катализаторе, а на угольном коксе; частицы его обволакивались слоем кокса, образовавшегося из асфальтенов. Таким образом, на слой катализатора попадало сырье с очень низким содержанием асфальтенов и металлов.

Из приведенных выше сообщений видно, что в последнее время проявляется тенденция к комбинированию процессов химической переработки большой группы природных каустобиолитов — нефти, сланцев, углей, твердых битумов и природных углеводородных газов — с целью нахождения оптимальных технико-экономических и технологических условий их использования как для чисто энергетических целей, так и для производства широкого ассортимента химического сырья. В переработке тяжелых нефтяных остатков в последние годы все чаще и чаще начинают использовать термохимические и гидрогенизационно-каталитические процессы, весьма близко напоминающие процессы, применявшиеся более полустолетия назад при химической переработке коксохимической смолы, получаемой при коксовании углей. Неудивительно поэтому, что появилась тенденция и к совместной переработке нефти, сланцев и углей. Переработка тяжелых нефтяных остатков, так же как и переработка камешноугольной смолы, сопровождается некоторыми трудностями, связанными с присутствием в сырье неуглеводородных компонентов — высокомолекулярных полициклических, сильноароматизированных конденсированных соединений. В составе и строении этих соединений, так же как и в групповом составе тяжелых нефтяных остатков и камешноугольных смол, наблюдается большое различие. Это и обуславливает неизбежные трудности при попытках совместной их переработки. Даже в смолисто-асфальтеновых веществах, и в высокомолекулярной углеводородной части нефтей разной химической природы, и в остаточных продуктах переработки этих нефтей наблюдается весьма существенное различие. Так, исследования элементного состава, молекулярных весов

и других свойств асфальтенов, выделенных из природных битумов разных месторождений и разной химической природы (битум асфальтового основания венесуэльского месторождения Боксан, битум нафтенного основания калифорнийского месторождения Медуэй, битум парафинового основания аравийского месторождения Сафоний) показали, что они резко различаются между собой и по составу, и по свойствам [16]. Значительное различие в соотношении молекул асфальтенов с разными массами сильно сказывалось на их растворимости и реологических свойствах, на температурной зависимости вязкостных свойств. Эти свойства, наряду с адгезией к твердым минеральным материалам и погодостойкостью, имеют важное значение и учитываются в случае применения технических битумов в качестве дорожных покрытий, в производстве кровельных и гидроизоляционных материалов. Различия в элементном составе (прежде всего в отношении С/Н), молекулярных весах, растворимости и других свойствах асфальтенов, выделенных из остаточных продуктов переработки нефти, зависят в сильной степени от продолжительности высокотемпературной обработки нефти и нефтепродуктов и от реакционной среды (окислительной, восстановительной, нейтральной).

Основную массу тяжелых остатков нефтепереработки составляют гудроны атмосферно-вакуумной и вакуумной перегонки. Эти гудроны, а также смолисто-асфальтеновый осадок, получаемый при пропановой деасфальтизации вакуумных гудронов в производстве остаточных смазочных масел, характеризуются относительно высоким содержанием высокомолекулярных углеводородов, преимущественно полициклических с высокой степенью конденсации бензольных и нафтенных колец. Для этих остатков величина отношения смолы/асфальтены почти такая же, как и для сырых нефтей, из которых они получают. Молекулярные веса смол и асфальтенов несколько ниже, чем в соответствующих компонентах сырых нефтей, а величина отношения С/Н, наоборот, выше. В остатках, полученных в процессе термического крекинга мазута, соотношение компонентов, их состав и свойства резко изменяются по сравнению с гудронами: снижается содержание углеводородов и резко снижается величина отношения смолы/асфальтены; содержание асфальтенов выше. Резко снижаются молекулярные веса асфальтенов, а величина отношения С/Н становится выше.

В остатках процессов каталитического крекинга и пиролиза дистиллятных фракций нефти асфальтены практически отсутствуют, а низкомолекулярные неуглеводородные компоненты («смолы») содержатся в относительно небольших концентрациях. В углеводородной части, составляющей основную массу этих остатков, преобладают поликонденсированные типы структур, в основном ароматические циклы. Если характеризовать углеводородную часть нефтяных остатков, полученных из разных стадий в процессе пе-

переработки нефти, по содержанию (в убывающем порядке) в них ароматических углеводородов и по соотношению ароматических и нафтеновых атомов углерода (в убывающем порядке), то нефтяная заготовка → остатки каталитического крекинга → остатки пиролиза крекинга → остатки вакуумной перегонки → остатки термического вакуумной перегонки.

Для характеристики химического состава тяжелых нефтяных остатков применяются следующие критерии: отношение С/Н, компонентный состав (углеводороды, смолы, асфальтены), содержание серы, золы, а также металлов (V, Ni и др.). По этим показателям и контролируется их качество.

В 1975 г. Е. Фитцер [17] делает попытку охарактеризовать ресурсы и области использования тяжелых нефтяных остатков. Автор пытается оценить и количественные соотношения потребления нефтяных остатков в различных отраслях экономики и техники, в сопоставлении с общими их ресурсами. Основные аспекты работы — производство различных типов технологического углерода на основе высокотемпературной переработки нефтяных остатков, области применения и масштабы потребления технического углерода. Для оценки перспектив развития производства и областей технического применения сажи, кокса, графита, адсорбентов, автор считает необходимым предварительно получить надежную информацию по следующим позициям: спецификация на сырье (нефтяные остатки) для производства различных видов технического углерода; возможности модификации этого сырья с целью приведения их свойств в соответствие с требованиями спецификаций и стоимости; спрос рынка и потребности в специальных видах технического углерода, вырабатываемого из нефтяных остатков; экономические показатели — сопоставление стоимости получаемых изделий технического углерода с другими процессами переработки нефтяных остатков и капиталовложения в эти процессы. Не пытаясь дать общую картину развития производства технического углерода на базе переработки нефтяных остатков, автор утверждает, что главное направление использования нефтяных остатков должно быть тесно связано с развитием таких ведущих отраслей промышленности, как, например, алюминиевая, производство стали. Свое утверждение он обосновывает данными о перспективном потреблении кокса в этих отраслях в Западной Европе. Автор справедливо делает вывод, что на производство электродного кокса и пека идет лишь часть нефтяных остатков (не менее 25% от перерабатываемой нефти). Главными же направлениями использования этого нефтепродукта остается топливно-энергетическое потребление: прямое потребление мазута как топлива, а также предварительная переработка по процессам гидрокрекинга, газификации и использование в качестве исходного материала в про-

изводстве нефтехимического сырья. Большая часть прямогонных гудронов, составляющих основную массу тяжелых нефтяных остатков, используется в настоящее время без дальнейшей переработки (не считая компаундирования) в качестве топлив и битумов для дорожных покрытий. Меньшая часть гудронов подвергается окислению для получения окисленных битумов и высокотемпературной переработке для производства сажи, кокса, активированного угля и т. д. В производстве технических битумов весьма эффективным является компаундирование вакуумного гудрона, нефтяных крекинг-остатков и окисленного битума с активацией технических композиций с помощью добавок жидких продуктов «отдува», получаемых при производстве окисленных битумов.

При производстве кокса, особенно кокса высшего качества, необходимо устранять такие элементы, как сера и ванадий, которые загрязняют кокс. Сера, прочно связанная с конденсированными ароматическими структурами, проявляет высокую термическую стойкость до температуры 1350—1400° С. Только при прокаливании кокса при 1450—1500° С и выше она удаляется. В электродах высшего качества содержание серы в коксе не должно превышать 0,5%. Поэтому для производства графита высокой кондиции не может применяться кокс, содержащий больше 1,5% серы. При использовании электродов в процессах, протекающих при температуре не выше 1200° С, например при электролизе алюминия, не предъявляется высоких требований к содержанию серы в графитовом электроде. Водород, содержащийся в коксе в количестве 2—3%, практически полностью удаляется (содержание 0,1%) при прокаливании при температуре 1350° С. Если искусственный графит, полученный из нефтяного кокса, используется в виде стального электрода, то большая часть остаточных загрязнений не оказывает существенного влияния. Исключение составляет ванадий, который, играя роль катализатора окисления, способствует значительному ускорению сгорания электродов; бор же, наоборот, ингибирует реакцию окисления.

Если применяется графитовый анод при электролизе в хлорно-щелочной водной среде, то присутствие ванадия в графите недопустимо, так как в этом случае хлор «обогащается» водородом и в результате может образоваться взрывчатая водородно-хлорная газовая смесь. Самая высокая степень чистоты требуется при производстве графита, применяемого в атомной промышленности, так как некоторые элементы, содержащиеся в графите в крайне низких концентрациях, могут поглощать нейтроны. Кроме того, под влиянием нейтронной радиации в некоторых элементах возникает активационный эффект, способствующий образованию радиоактивных изотопов.

Нефтяной пек, получаемый из нефтяных остатков (остатки пиролиза и каталитического крекинга) с богатым содержанием

ароматических углеводородов и низким содержанием асфальтенов, применяется как исходный материал для производства высококачественного игольчатого кокса, из которого получается искусственный графит. Он используется также для получения пека, применяемого в качестве пропиточно-клеящего материала при изготовлении каменноугольных брикетов в производстве металлургического кокса. Способность к коксованию — главное требование, предъявляемое к пеку. Исследование показало, что ароматическая конденсированная структура пека существенно влияет на строение получаемого из него кокса. Наличие в исходном пеке структур антраценового типа благоприятствует образованию игольчатого кокса, а структур флуоренового типа — стеклообразного кокса.

На IX Мировом нефтяном конгрессе сообщалось также о производстве нефтяного активированного угля [18]. Асфальтены подвергаются обработке серой или серным ангидридом с последующей карбонизацией и активацией полученного активированного угля типа молекулярных сит [19]. Этот адсорбент может найти широкое применение в процессах очистки от загрязнений воды и атмосферного воздуха, а также в качестве носителя для катализаторов.

При рассмотрении направлений переработки тяжелых нефтяных остатков мы должны иметь в виду, что речь идет о таких количествах этого сырья, которые для нашей страны исчисляются уже в настоящее время крупными масштабами. Следовательно, и процессы переработки, и области потребления должны координироваться с этими масштабами. Правда, масштабы эти сильно снизятся, если учесть, что основная масса прямогонных мазутов и гудронов в настоящее время используется в качестве топочных мазутов без радикальной переработки. Они подвергаются лишь компаундированию более легкими нефтепродуктами и в отдельных случаях легкой термической обработке с целью улучшения реологических свойств. Но даже с учетом этой поправки количество тяжелых нефтяных остатков, подлежащих дальнейшей переработке, составит цифру от нескольких десятков тысяч до сотни миллионов тонн в год. Поэтому при технико-экономической оценке методов переработки и направлений использования тяжелых нефтяных остатков надо иметь в виду сопоставимость ресурсов сырья и масштабов процессов переработки и областей потребления.

К числу высокотемпературных процессов переработки остатков относится вариант высокотемпературного крекинга вакуумных гудронов [20]. Процесс этот разрабатывался в Японии применительно к сырой нефти как исходному сырью, а теперь модификацию его используют для переработки вакуумных гудронов. Если при высокотемпературном крекинге сырой нефти целевыми продуктами процесса были ацетилен и низшие олефины (этилен и пропилен), то при переработке тяжелых нефтяных остатков предусматривается, что основным продуктом будет крекинг-газойль, используемый,

после водородного облагораживания, в качестве малосернистого (0,1—0,2% S) котельного топлива. Процесс высокотемпературного крекинга вакуумного гудрона осуществлялся в атмосфере водяного пара. Перегретый водяной пар вырскивался в реактор одновременно с распыленным сырьем. Под воздействием перегретых водяных паров периферийная парафино-нафтенная часть молекул асфальтенов подвергается крекингу и легкие продукты отгоняются; центральное полициклоароматическое ядро молекулы конденсируется дальше, образуя более компактную конденсированную ароматическую структуру. В качестве исходного сырья в этом процессе использовался вакуумный гудрон, полученный из тяжелой иранской нефти (выход 20%). Характеристика гудрона следующая: асфальтены — 12%, сера — 3,43%, отношение C/H равно 8. Баланс продуктов процесса: газ — 5,4%, крекинг-бензин — 11,3%, крекинг-газойль — 53,0%, пек — 30,0%. Сера распределялась в продуктах реакции следующим образом: в газе — 16,8% от общего содержания в сырье, в бензине — 1,7% (5,6% от содержания в гудроне), в крекинг-газойле — 2,5% (38,5% от сырья), в пеке — 4,4% (39% от сырья). Ванадий и никель практически полностью перешли в пек, в крекинг-газойле они присутствовали лишь в виде следов. Источником образования пека является конденсированное полициклическое ароматическое ядро молекул асфальтенов и смол. Характеристика пека следующая: удельный вес 1,22 (30° C), температура текучести 218° C; содержание нерастворимых в *n*-гептане соединений — 80,5%; элементный состав, %: C 87,0; H 6,4; S 4,6; N 1,6; отношение C/H: весовое — 13,6; атомное — 0,86. Пек используется как исходное сырье для производства нитевидного технического углерода и активированного кокса. Однако наиболее многотоннажное потребление пека, по-видимому, получит в качестве добавки к углю в производстве металлургического кокса. При добавке пека к углю в количестве 5% потребление его при производстве 1 млн. т кокса составит 20 тыс. т. Учитывая большие масштабы производства металлургического кокса, эта область потребления пека высокотемпературного крекинга вакуумного гудрона может стать одной из ведущих.

Тем не менее, наряду с главными направлениями потоков, не следует забывать и о «притоках», или рукавах, главного потока, т. е. о разработке специфических процессов переработки тяжелых нефтяных остатков. Критериями их оценки будут служить не количественные размеры потребления, а уникальные качества товарной продукции, соответствующие высоким требованиям новой техники. Одна из основных трудностей внедрения новых технологических процессов состоит в том, что отпускные цены на основные многотоннажные товарные нефтепродукты низки и близки к ценам на сырье. Радикальное модернизирование и усовершенствование техники и технологии переработки нефти, конечно, приводит к неко-

тому повышению степени использования сырья, к расширению ассортимента и повышению качества получаемой товарной продукции. Это, естественно, приведет к некоторому повышению цен на товарную продукцию, особенно на новые продукты. Однако капитальные вложения в новую технику и повышенные эксплуатационные расходы, особенно в период ее освоения, значительно превышают уровень прибыли за счет некоторого повышения цен на товарную продукцию.

Повысить положительный эффект новой техники на рентабельность процессов нефтепереработки можно лишь при осуществлении одного или нескольких из перечисленных ниже мероприятий: сокращение занятого на заводе персонала и значительное повышение производительности труда, снижение отпускной цены на основные виды сырья, в новом комплексе технологических процессов предусмотреть производство новых видов товарной продукции, сравнительно малотоннажной, но дефицитной и обладающей уникальными качествами и с высокой отпускной ценой по сравнению с основной многотоннажной продукцией, и, наконец, организация производства товарной продукции, сырьем для которой будут являться дешевые побочные продукты и обременительные отходы производства. С этой точки зрения представляют большой научный интерес, а в будущем и практическую актуальность, поиски реакций и процессов, позволяющих получать вещества, обладающие ценными физико-химическими и техническими свойствами, на основе использования отдельных высокомолекулярных компонентов тяжелых нефтяных остатков (углеводородов, смол и асфальтенов, металлоорганических соединений, порфиринов и др.). Совершенно ясно, что разработкам таких реакций и процессов должны предшествовать довольно нелегкие, трудоемкие и глубокие исследования по аналитическому и препаративному разделению высокомолекулярной части сырых нефтей и нефтяных остатков на их основные компоненты, поиски методов дальнейшей дифференциации этих компонентов на более узкие фракции веществ более близких по своему составу и свойствам и детальному исследованию их реакций, структуры, свойств и зависимости последних от состава и строения, наконец, исследование реакций, позволяющих осуществить взаимные переходы в ряду высокомолекулярных составляющих нефти: углеводороды, смолы, асфальтены. Само собою разумеется, что в этих исследованиях должно быть полностью исключено применение методов, которые могли бы вызвать химические изменения в составе и строении этих сложных первичных компонентов нефти.

«Прямые применения знаний к сознательному обладанию природою, — пишет Д. И. Менделеев, — составляют силу и залог дальнейшего развития наук. Оттого-то нашли место в моем сочинении практические применения химических знаний к общежитию, за-

водскому делу, сельскому хозяйству, к объяснению явлений жизни организмов и самой земли и т. п. Везде, где было возможно, я старался связать теоретический интерес с чисто практическим» [21, с. 10].

Попытаемся рассмотреть научные и практические вопросы раздельного исследования состава, строения, свойств и использования высокомолекулярных соединений нефти. При этом надо помнить, что разделение — одна из важнейших и неотъемлемых частей этих исследований [22].

Высокомолекулярные углеводороды должны претерпевать менее глубокие химические изменения в процессах переработки нефти, чем смолы и асфальтены. Составить истинное представление о характере и глубине этих изменений можно в результате сопоставления углеводородов, выделенных из прямогонных гудронов и из сырых нефтей. Гибридные, парафино-нафтенно-ароматические, высокомолекулярные углеводороды с конденсированной ароматически-нафтенной системой являются простейшей моделью углеводородного скелета, имеющего много общего с углеродным каркасом молекул смол и асфальтенов. Именно на этой модели, включая фрагменты ее, полученные синтетически, с заданной системой атомных связей, можно наиболее надежно изучить основные параметры конденсированной структуры — основной части углеродного скелета молекулы смол и асфальтенов, характер и количество заместителей в циклах, а может быть, и положение гетероатомов и атомов металлов (V, Ni), характер связей их с углеродным скелетом. Изучение возможности дальнейшей дифференциации высокомолекулярных углеводородов и исследование их свойств, направлений и глубины их термических, химических и термокаталитических превращений позволят выяснить рациональные направления использования в реакциях синтеза и получения веществ с особыми физическими и химическими свойствами и областями применения.

Нефтяные смолы являются генетическим мостом, соединяющим высокомолекулярные углеводороды и асфальтены нефти. Они наследуют углеродный скелет высокомолекулярных углеводородов, но с более сложной структурой за счет гетероатомов как в поликонденсированной структуре, так и в периферийных алифатических цепочках; в результате реакций дегидрирования и конденсации они беднее по содержанию водорода. Наличие в молекулах смол гетероатомов и особенно их функциональных групп придает им более полярный характер по сравнению с углеводородами с аналогичной структурой углеродного скелета, что объясняет их более высокую и многообразную по направлениям реакционную способность.

На примере смол более удобно и экспериментально аргументированно можно изучить поверхностно-активные, адгезионные и

реологические свойства и их зависимость от качественного и количественного состава содержащихся в них гетероатомов, а также характер связи их реакционной активности от полярности и характера функциональных групп, их количества и положения в молекулярной структуре.

Важно исследовать механизм перехода смол в углеводороды, используя реакции и реагенты, позволяющие осуществить избирательный разрыв связи атомов углерода с гетероатомами и атомами металлов: $-\text{C}-\text{OH}$, $-\text{C}-\text{SH}$, $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$, $-\text{C}-\text{S}-\text{C}-$, $-\text{C}-\text{N}=\text{}$, $-\text{C}-\text{N}-\text{C}-$, $-\text{C}-\text{Me}-$ и др.

Особый научный интерес представляет изучение свойств и реакций металлоорганических соединений, в которых атомы ванадия и никеля связаны с углеродным каркасом молекул валентными связями и в виде комплексов, с целью нахождения путей деме­таллизации смол и асфальтенов. Большой практический интерес представляют систематические исследования глубины и направления химических изменений состава и структуры смол при нагревании их, с учетом таких факторов, как продолжительность и температура, давление в среде различных газов (H_2 , N_2 , O_2 , NH_3 , H_2S и др.), а также изучение численных значений пороговых температур и критических концентраций смол в растворах на процесс их деструкции и асфальтенообразования. Детальное исследование химических реакций и процессов высокотемпературных превращений их представляет большую актуальность при выборе рациональных и экономичных направлений практических путей их технического использования (производство кокса, пеков, лаков, сажи и других продуктов).

Нефтяные асфальтены, как первичные, выделенные из сырых нефтей и природных битумов, так и вторичные, выделенные из остаточных продуктов нефтепереработки, претерпевшие более или менее существенные химические и структурные изменения, были последние 15–20 лет объектами многочисленных исследований, с использованием большого комплекса химических и физических экспериментальных методов. Накоплен значительный фактический материал об их свойствах, элементном составе и строении. Однако в силу большого разнообразия в методиках выделения, дифференциации и анализа их, в аппаратуре и методиках, применяемых при анализе и исследовании асфальтенов, в этих данных, а также в их теоретической интерпретации имеются большие расхождения и противоречия, нередко данные бывают ненадежными, недостоверными и субъективными. Поэтому требуется не только критическое осмысливание и унификация аналогичных данных, полученных разными исследователями, но нередко экспериментальная проверка путем проведения систематических исследований большого числа объектов. Главное же, необходимы систематические исследования в сравнимых условиях, на большом числе образцов

первичных и вторичных асфальтенов с целью накопления достаточного количества достоверного экспериментального, хорошо воспроизводимого материала для накопления таких характеристик асфальтенов, как элементный состав, молекулярные веса, концентрационное содержание их в нефтях и остаточных продуктах, соотношение асфальтены/смолы, термическая стабильность и пороговые температуры их распада, температурная зависимость растворимости в разных органических растворителях, склонность к ассоциации, реологические и коллоидные свойства растворов асфальтенов, определение количественных параметров структуры молекул асфальтенов с использованием широкого комплекса физических методов. Особое внимание следует уделить реакциям и процессам, позволяющим модифицировать химический состав и структуру асфальтенов с целью получения из них материалов, обладающих комплексом физико-химических свойств, удовлетворяющих требованиям ряда областей технического их применения.

На основании имеющихся опытных данных по составу и свойствам асфальтенов можно с достаточной уверенностью прогнозировать эффективное применение асфальтенов в производстве высокопористого адсорбционного материала (активированного угля) с однородными порами для использования в качестве новых типов адсорбентов типа молекулярных сит, как носителей для катализаторов гидрирования и дегидрирования, в качестве адсорбентов в процессах очистки от загрязнений воды и атмосферного воздуха. Об одном из приемов приготовления активных адсорбентов из асфальтенов упоминалось выше. Приготовление активных ионообменных материалов, матрицей в которых служат смолисто-асфальтеновые вещества нефти, — весьма перспективное направление исследований [23, 24].

В серии опубликованных работ [25—30] приведены результаты систематических исследований по выяснению влияния различных факторов на направление и скорость протекания реакций химической модификации концентратов асфальтенов, полученных из вакуумных нефтяных остатков по процессу «Доббен». Оптимизация процессов аминирования с использованием в качестве аминирующих агентов триалкиламинов (метил-, этил- и бутил-) и пиридина позволила получить высокие выходы нерастворимых сильноосновных анионитов (84—90%). При этом было показано, что с уменьшением молекулярных весов, с уменьшением содержания гетероатомов и с повышением степени конденсированности в исходных асфальтитах ускоряется реакция аминирования. Повышается скорость аминирования и с увеличением полярности растворителей.

Исследование термостойкости фосфорнокислых катионитов, полученных на основе асфальтитов, показало, что она убывает в сле-

дующем порядке: $\text{Li} < \text{Na} < \text{K} < \text{Ca} < \text{Mg} < \text{Sr}$. После удаления сорбированной и гидратной воды ионогенные группы разрушаются в температурном интервале $250\text{--}350^\circ\text{C}$. Предложен каталитический процесс фосфорилирования для получения из асфальтитов фосфорнокислых катионитов. Изучение характера влияния катализатора показало, что по активности испытанные катализаторы располагаются в такой последовательности: $\text{SnCl}_4 > \text{FeCl}_3 > \text{ZnCl}_2 > \text{AlBr}_3 > \text{AlCl}_3 > \text{SnCl}_2$. Причем в случае применения катализаторов FeCl_3 и SnCl_4 сразу образуется бифункциональный катионит. В остальных же случаях после реакции фосфорилирования требуется еще вторая стадия — реакция окисления азотной кислотой, чтобы получить бифункциональный катионит.

Изучение термогидролитической стабильности анионитов, приготовленных на основе асфальтитов, показало, что потеря емкости анионитов идет параллельно с их дезаминированием. Выяснена зависимость степени потери ионообменной способности различных форм анионитов от температуры и продолжительности нагревания. Показано, что термостабильность сильноосновных асфальтитовых анионитов зависит от энергии гидратации — она снижается с повышением гидратации. В зависимости от природы обменного иона термостойкость анионитов убывает в такой последовательности: $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{F}^- \approx \text{OH}^-$.

Детальное раздельное исследование зависимости физических и химических свойств высокомолекулярных компонентов нефти (углеводородов, смол и асфальтенов) от их элементного состава и химического строения позволит, несомненно, решить, наконец, такую важную для здравоохранения и до сих пор не решенную проблему, как установление ответственных за канцерогенную активность нефтей и нефтепродуктов структурных звеньев и атомных группировок в молекулах компонентов нефти. По литературным данным, канцерогенность нефтепродуктов связывается с поликонденсированными ароматическими структурами углеводородов и их производных. С этой точки зрения тяжелые нефтяные остатки, в которых все основные компоненты характеризуются именно такой структурой, представляются особенно интересным объектом для исследования. Твердо установлено, что остатки переработки нефти методами пиролиза и каталитического крекинга — остатки с наиболее богатым содержанием конденсированных ароматических углеводородов, характеризуются особенно высокой канцерогенностью. Экспериментально доказано, что канцерогенность этих нефтяных остатков резко снижается или исчезает совсем, если подвергнуть их гидрированию или окислению в присутствии небольших концентраций озона. Снижение канцерогенности в гидрированных нефтепродуктах — это дополнительный довод в пользу применения гидрогенизационных методов переработки тяжелых остатков [31—35].

Нельзя не отметить, что если успехи в технике и технологии гидрирования и каталитического гидрокрекинга углеводородного сырья в решающей степени обусловлены успехами в получении активных и устойчивых, без существенной потери активности работающих длительное время катализаторов и в разработке эффективных методов получения дешевого водорода, то в значительно большей степени от дальнейших достижений в этих двух направлениях науки и техники (катализаторы и водород) будут зависеть темпы и масштабы развития переработки тяжелого нефтяного сырья методами каталитического гидрокрекинга [36—38].

Детальное изучение структуры высокомолекулярных соединений нефти, особенно молекул смол и асфальтенов, должно оказать существенное влияние на установление связи живого органического вещества, из которого образовалась нефть, и основными составляющими нефть органическими соединениями. Здесь следует вспомнить мнение по этому вопросу такого крупного специалиста, как Кальвин. «Если мы хотим найти границу между живым и неживым веществом, — пишет Кальвин, — нам необходимо определить тонкую структуру некоторых соединений...» [39]. Не исключено, что такие звенья, связывающие живое и неживое вещество, мы обнаружим среди высокомолекулярных неуглеводородных соединений нефти при изучении их тонкой молекулярной структуры.

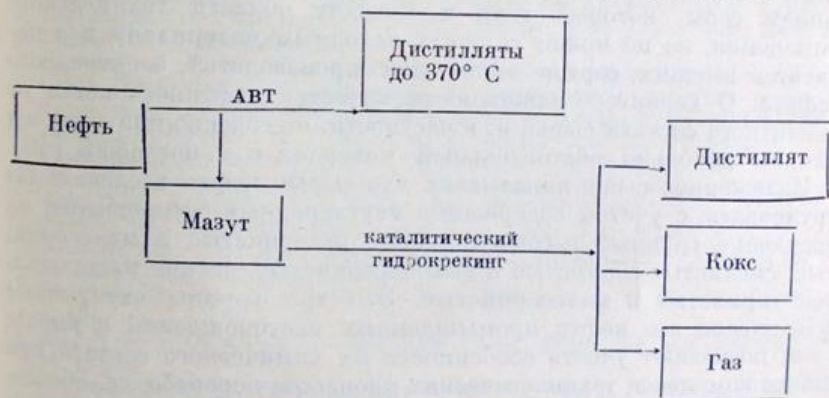
Переработка тяжелых нефтяных остатков — один из сложнейших и труднейших этапов в истории развития нефтеперерабатывающей промышленности. Его можно сравнить с «перевалом» на пути к процессам «безостаточной переработки нефти, и преодоление этого «перевала» сопряжено с дальнейшей химизацией всего комплекса технологических процессов переработки нефти, в том числе с повышением роли каталитических процессов. Эффективность же каталитических процессов тем выше, чем более однородное по химическому составу сырье используется. Отсюда с неизбежностью следует практический вывод, что подготовке нефти к переработке должно быть уделено гораздо больше внимания.

Первым и весьма ответственным этапом подготовки нефти к переработке является сортировка сырых нефтей, и она должна проводиться со строгим учетом содержания в них смолисто-асфальтеновых веществ и соотношения смол и асфальтенов. Дальнейшая дифференциация товарных нефтей на компоненты и фракции и последовательность операций будут определяться набором технологических процессов и последовательностью их проведения. Технологический же комплекс переработки нефти зависит от структуры потребления нефтепродуктов, определяемой народнохозяйственными планами, долгосрочными прогнозами и текущей конъюнктурой рынка.

Учитывая, что сернистые и высокосернистые нефти характеризуются низкой термической стойкостью, особенно такие их со-

ставляющие, как сероорганические соединения, переходящие в дистиллятные фракции и смолистые вещества, и что высокосернистая нефть характеризуется наиболее высоким содержанием вадородных фракций, который сопряжен с длительным воздействием высоких температур. Уже при температуре 250—300°С при длительном нагревании становятся заметными процессы уплотнения и крекинга смол с образованием главным образом асфальтенов и разложение сероорганических соединений. При температурах же 350—400°С процессы эти идут весьма интенсивно, кроме того, в процессы уплотнения и деструкции вовлекаются высокомолекулярные конденсированные ароматические углеводороды и их сероорганические производные. В результате получают тяжелые остатки с высоким содержанием асфальтенов, в которых сильно повышается содержание ванадия, азота и отчасти серы. Это наиболее трудные в дальнейшей переработке нефтяные остатки, особенно в случае каталитических процессов.

Представляется целесообразным сернистые и высокосернистые нефти с высоким содержанием смолисто-асфальтеновых веществ (не ниже 15—20%) перерабатывать по следующей схеме:



Существует другая схема переработки, в которой атмосферно-вакуумной перегонке предшествует отделение смолисто-асфальтеновой части одним из приемлемых методов осаждения. Но этот вариант может оказаться практически пригодным лишь при переработке высокосернистых смолистых нефтей с весьма малым содержанием легкой части (до 100°С) и при высоком отношении асфальтены/смолы. Нефти несернистые и малосернистые, даже при сравнительно высоком содержании смолисто-асфальтеновых веществ и низком содержании S и V, могут подвергаться атмосферно-вакуумной и высоковакуумной перегонке с максимальным

отбором от потенциала дистиллятов. Вакуумный гудрон из такого типа нефтей может непосредственно использоваться, без дальнейшей обработки, в качестве технического битума для дорожных покрытий и гидроизоляции, для приготовления лаков и т. д. Он может быть также подвергнут термической переработке с целью получения различных типов технического углерода: сажи, кокса, графита. Легкие малосмолистые сернистые нефти по глубине отбора углеводородов от потенциального их содержания должны занять промежуточное положение между двумя названными выше типами нефтей. Процесс асфальтообразования здесь начнется не раньше, чем когда содержание смол в остатке достигнет 25% при температуре 350—400° С. Эти показатели и должны служить критерием максимальной температуры атмосферно-вакуумной перегонки. Здесь довольно длительным этапом перегонки будет процесс концентрирования смолисто-асфальтовых веществ в остатке без существенного образования смол и асфальтенов. Вакуумный гудрон может подвергаться окислению с целью получения окисленного битума, применяемого для дорожных покрытий и изготовления кровельных и гидроизоляционных материалов. При коксовании такого гудрона получается кокс с повышенным содержанием серы, который хотя и находит области технического применения, но не может служить исходным материалом для получения высших сортов кокса для производства электродного графита. О характере зависимости качества нефтяного кокса от элементного состава сырья и, в частности, от содержания серы мы находим довольно обстоятельный материал в монографии [40].

Изложенное выше показывает, что сырые нефти следовало бы сортировать, с учетом содержания неуглеродных компонентов, на следующие группы: высокосмолистые несернистые и малосернистые, смолистые сернистые и высокосернистые, легкие малосмолистые сернистые и малосернистые. Эти три группы охватывают практически все нефти промышленных месторождений и вместе с тем позволяют учесть особенности их химического состава при выборе комплекса технологических процессов переработки, обеспечивающего наиболее рациональное использование потенциала сырья. Проблемы комплексной переработки нефти, включая и тяжелую ее часть, широко обсуждались на IX Международном нефтяном конгрессе в Токио [41].

В решениях XXV съезда партии содержится прямое указание на важность проблемы дальнейшего повышения степени использования нефти и, следовательно, снижения выходов тяжелых нефтяных остатков при переработке нефти. Увеличение в топливно-энергетическом балансе нашей страны доли гидро- и ядерной энергии, а также увеличение потребления угля на тепловых электростанциях будут неизбежно сопровождаться снижением доли

потребления нефтяного топлива, прежде всего топочных мазутов. За счет этого должно повыситься производство высококачественных моторных топлив (автомобильных, авиационных, дизельных). В связи с этим возрастает актуальность проблемы разработки новых основ эффективной технологии переработки тяжелой части нефтей (как углеводородов, так и неуглеводородных компонентов), обеспечивающей максимальные выходы высококачественных моторных топлив и нефтехимических видов сырья. В настоящее время — это путь решения проблемы эффективного направления переработки и использования тяжелых нефтяных остатков, в перспективе — разработка технологии комплексной (безостаточной) химической переработки нефти.

ЛИТЕРАТУРА

1. Материалы XXV съезда КПСС. М.: Изд-во полит. лит., 1976, с. 177.
2. *Traxler, Schweier.*— Oil and Gas J., 1954, 52, p. 133.
3. *Эйгенсон А. С., Ежов Б. М., Берг Г. А., Маликов Ф. Х.*— Erdöl und Kohle, 1970, 23, S. 417—422, 489—492.
4. *Капелюшников М. А., Жузе Т. П., Ушакова Г. С.* Исследование критических условий в системе нефть — газ.— Труды Всесоюзного совещания по химии и переработке нефти. Баку: Изд-во АН АзербССР, 1953, с. 44—53.
5. *Сергиенко С. Р., Красавченко М. И.*— Труды Ин-та нефти, 1957, 10, с. 111.
6. Патент США 3839196, 1974.
7. *Гильберт Р. Б., Ван Дризен Р. П.*— VIII Международный нефтяной конгресс. Дискуссионный симпозиум 12. Гидрокрекинг остатков и дистиллятов, включая гидрообессеривание остатков и нефтей. М., 1971, с. 31—59.
8. *Ronald W., Govanon H. N., Seymour A.* Патент США 390070, 1976.
9. *Celestinos J. A., Zermeno R. G.*— Oil and Gas J., 1975, 73, p. 127.
10. *Ozaki H., Jamane M., Tokairin T.*— Bull. Japan Petrol Inst., 1975, 17, p. 187.
11. *Baba O. B., Kennedy J. R.*— Chem. Eng., 1976, 83, p. 116.
12. *Krentz W.*— Linde-Ber. Techn. und Wiss., 1975, N 36, S. 38.
13. *Ploix B., Rhoe A.*— Rev. Assoc. franç. techn. pétrole, 1976, N 235, p. 10.
14. *Sinkar S.*— Oil and Gas J., 1976, 74, p. 103.
15. *Nandy B. N., Ternan M., Parsons B. J., Montgomery D. S.*— Fuel, 1975, 54, p. 197.
16. *Altgelt K. N., Harle O. L.*— Ind. Eng. Chem., Prod. Res. and develop, 1975, 14, p. 240.
17. *Fitzer E.* Preprint of Proceedings of the 9th World Petroleum Congress, Review Papers. Paper 12, p. 1.
18. *Tozo Amemiya.* Preprint of Proceedings of the 9th World Petroleum Congress.
19. *Standart.* Oil Devel. Co. E. P., 1951, N 101174.
20. *Kanichiro Obata.*— Chem. Econ. and Eng. Rev., 1975, 7, p. 12.
21. *Менделеев Д. И.* Соч. т. 13. Л.; М.: Изд-во АН СССР, 1949.
22. *Хайнс У. Е., Снайдер Л. Р.*— VIII Международный нефтяной конгресс. Дискуссионный симпозиум 20. М., 1971, с. 28.
23. *Аширов А., Поконова Ю. В., Проскуряков В. А.*— ЖПХ, 1973, 47, с. 1537.
24. *Аширов А., Поконова Ю. В.*— В кн. Исследования в области химии и технологии продуктов переработки горючих ископаемых. Л., 1975, с. 15, 18.
25. *Аширов А., Поконова Ю. В., Проскуряков В. А.*— ЖПХ, 1976, 49, с. 56.
26. *Александрова Г. А., Филагова О. Е., Поконова Ю. В., Проскуряков В. А.*— Там же, с. 326—329.

27. Аширов А., Поконова Ю. В., Проскуряков В. А.— Там же, с. 852—855.
28. Аширов А., Поконова Ю. В., Проскуряков В. А.— Там же, с. 895—897.
29. Александрова Г. А., Поконова Ю. В., Проскуряков В. А.— Там же, с. 1217—1221.
30. Мигрофанова Л. М., Поконова Ю. В., Проскуряков В. А.— Там же, с. 2311—2314.
31. Сергиенко С. Р. Высокомолекулярные соединения нефти. М.: Гостоптехиздат, 1959, с. 206—220.
32. Larry J. Ricci.— Chem. Eng., 27, p. 28—30.
33. Eby L. T.— Analyt. Chem., 1953, 25, 1057, 1500.
34. Cook J. W.— J. Chem. Soc., 1952, 1933.
35. Eby L. T., Rehner J., Kuschner M., Smith W. E.— Ind. Eng. Chem., 1954, 46, 10, p. 2209.
36. Флюггер П. К., Вант Спийкер П.— VIII Международный нефтяной конгресс. Дискуссионный симпозиум № 12. М., 1971, с. 119.
37. Arey W. F., Beackwell N. E., Reichle A. D.— 7th WPC. Mexico, 1967. Proceedings. London, Elsevier Publ. Corp., 1967, 4, p. 168.
38. Калечиц И. В. Химия гидрогенизационных процессов в переработке топлив. М.: Химия, гл. 7, с. 324.
39. Кальвин М. Химическая эволюция. М.: Мир, 1971, с. 43.
40. Красюков А. Ф. Нефтяной кокс. М.: Химия, 1966.
41. Калечиц И. В. Современное состояние и перспективы технического прогресса нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности (по материалам IX Мирового нефтяного конгресса). М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1976.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	3
ВВЕДЕНИЕ	5
Глава первая	
КОМПОНЕНТНЫЙ СОСТАВ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОЙ ЧАСТИ НЕФТИ	20
Глава вторая	
ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ СМОЛ И АСФАЛЬТЕНОВ	39
Глава третья	
МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЕСА СМОЛ И АСФАЛЬТЕНОВ	69
Глава четвертая	
ХИМИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ СМОЛ И АСФАЛЬТЕНОВ	90
Глава пятая	
ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ СМОЛ И АСФАЛЬТЕНОВ	114
Сульфирование	116
Гидрирование	122
Окисление	132
Галоидирование	147
Глава шестая	
ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ НЕФТЯНЫХ ОСТАТКОВ	155
Глава седьмая	
ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СМОЛ И АСФАЛЬТЕНОВ	181
Поляризационные свойства	181
Молекулярно-поверхностные свойства	190
Вязкостные свойства	196
Размеры молекул смол и асфальтенов	201

Глава восьмая

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СТРУКТУРНЫХ ПАРАМЕТРОВ МОЛЕКУЛ АСФАЛЬТЕНОВ	205
Инфракрасная спектроскопия	205
Ультрафиолетовая спектроскопия	211
Люминесцентный анализ	213
ЯМР-спектроскопия	216
Спектроскопия электронного парамагнитного резонанса	224
Масс-спектроскопия	228
Рентгеноструктурный анализ	231

Глава девятая

ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ПЕРЕРАБОТКИ И ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЯНЫХ ОСТАТКОВ	241
--	-----

*Семен Романович Сергиенко,
Бостан Азановна Таимова,
Евгений Иванович Талалаев*

**ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
НЕУГЛЕВОДОРОДНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ НЕФТИ**

Утверждено к печати
Институтом химии
Академии наук Туркменской ССР

Редактор *И. П. Соловьева*
Художник *А. А. Шлаков*
Художественный редактор *С. А. Литвак*
Технический редактор *Л. Н. Золотухина*
Корректор *В. С. Федечкина*

ИБ № 16256

Сдано в набор 12.02.79
Подписано к печати 7.06.79. Т-11703.
Формат 60×90^{1/4}. Бумага типографская № 1
Гарнитура обыкновенная. Печать высокая
Усл. печ. л. 17. Уч.-изд. л. 18,2
Тираж 1200 экз. Тип. зак. 1600
Цена 3 руб.

Издательство «Наука»
117864 ГСП-7, Москва, В-485, Профсоюзная ул., 90
2-я типография издательства «Наука»
121099, Москва, Г-99, Шубинский пер., 10

