

Химия нефти

Под редакцией
докт. техн. наук профессора
З. И. СЮНЯЕВА



ЛЕНИНГРАД • «ХИМИЯ»
ЛЕНИНГРАДСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ • 1984

Авторы: Поконова Ю.В., Гайле А.А., Спиркин В. Г., Чертков Я. Б., Фахрутдинов Р. З., Сафиева Р. З., Тахистов В.В., Батуева И. Ю.

Химия нефти / Батуева И. Ю., Гайле А. А., Поконова Ю. В. и др. — Л.: Химия, 1984 — 360 с., ил.

В книге систематизированы и обобщены современные данные о составе и свойствах нефтей, их классификации, строении, физико-химических характеристиках, методах выделения, разделения и анализа нефтяных компонентой. Рассмотрена перспектива развития химии нефти и промышленного использования нефтяных компонентов.

Книга предназначена для научных и инженерно-технических работников нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленности. Она будет также полезна преподавателям, аспирантам и студентам вузов соответствующих специальностей.

360 с., 26 рис., 122 табл., библиография 1390 названий

Рецензенты: докт. техн. наук профессор С. Э. Крейн, кафедра технологии переработки нефти Московского института нефтехимической и газовой промышленности им. И. М. Губкина

Юлия Васильевна Поконова, Александр Александрович Гайле, Владимир Григорьевич Спиркин, Яков Борисович Чертков, Рево Зиганшинович Фахрутдинов, Равиля Загидулловна Сафиева, Вячеслав Васильевич Тахистов, Ия Юрьевна Батуева

ХИМИЯ НЕФТИ

Научный редактор Ю. В. Поконова Редактор издательства Л. Б. Мясникова Художник Б. Осенчаков Техн. редактор З. Е. Маркова Корректор Т. В. Казакова

ИБ № 1228

Сдано в набор 28.11.83. Подписано в печать 11.03.84. М-10795. Формат бумаги 60X90/16. Бумага тин. № 2. Литературная гарнитура. Высокая печать. Усл. печ. л. 22,5. Усл. кр.-отг. 22,5. Уч.-изд. л. 27,8. Тираж 6300 экз. Заказ 872. Цена 2 р. 80 к. Изд. № 2123.

Ордена «Знак Почета» издательство «Химия». Ленинградское отделение
191186, г. Ленинград, Д-186, Невский пр., 28.

Ленинградская типография № 2 головное предприятие ордена Трудового Красного Знамени Ленинградского объединения «Техническая книга» им. Евгении Соколовой Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательства, полиграфии и книжной торговли, 198052 Ленинград, Л-52, Измайловский проспект, 29.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	6
ВВЕДЕНИЕ	7
Глава 1 КЛАССИФИКАЦИЯ, СВОЙСТВА И ПРОИСХОЖДЕНИЕ НЕФТИ. СОВРЕМЕННЫЕ ПРИНЦИПЫ КЛАССИФИКАЦИИ НЕФТЕЙ	10
Химический состав нефтей	10
Классификация нефтей	12
Химические классификации.	13
Геохимические и генетические классификации.	16
Технологические классификации.	18
СВОЙСТВА НЕФТЕЙ	19
Физико-химические свойства нефтей	19
Плотность.....	20
Молекулярная масса.	21
Вязкость*.	22
Теплопроводность.	23
Теплоемкость.	24
Теплота испарения.....	24
Энтальпия (теплосодержание).	25
Оптическая активность.	26
Электрические свойства.	26
Коллоидные свойства нефтей	27
Коллоидно-дисперсное строение нефтяных систем.	28
ПРОИСХОЖДЕНИЕ НЕФТИ.....	45
ЛИТЕРАТУРА	48
ГЛАВА 2 ВЫДЕЛЕНИЕ И РАЗДЕЛЕНИЕ НЕФТЯНЫХ КОМПОНЕНТОВ. МЕТОДЫ ВЫДЕЛЕНИЯ И РАЗДЕЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДНЫХ КОМПОНЕНТОВ	53
Перегонка и ректификация.....	54
Азеотропная ректификация.....	55
Экстракция и экстрактивная ректификация.	57
Адсорбционная хроматография.....	60
Термодиффузия	64
Диффузия через мембраны.....	67
Кристаллизация и экстрактивная кристаллизация.....	68
Образование аддуктов и комплексов	69
МЕТОДЫ ВЫДЕЛЕНИЯ И РАЗДЕЛЕНИЯ НЕУГЛЕВОДОРОДНЫХ КОМПОНЕНТОВ.....	79
Экологические и технологические аспекты выделения	79
Выделение гетероатомных соединений средних фракций.....	80
Нейтральные кислородсодержащие соединения.	90
Выделение смолисто-асфальтеновых веществ.....	91

Разделение смолисто-асфальтеновых веществ	98
ЛИТЕРАТУРА	104
Глава 3 СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА СОСТАВА И СТРОЕНИЯ НЕФТЯНЫХ КОМПОНЕНТОВ	110
СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ СОСТАВА НЕФТЯНЫХ ФРАКЦИЙ	110
МЕТОДЫ АНАЛИЗА ИНДИВИДУАЛЬНОГО СОСТАВА.....	111
Газовая хроматография	111
МЕТОДЫ АНАЛИЗА ГРУППОВОГО СОСТАВА	121
Масс-спектрометрия и хромато-масс-спектрометрия	125
Спектральный анализ	132
МЕТОДЫ АНАЛИЗА МИКРОЭЛЕМЕНТОВ	138
МЕТОДЫ СТРУКТУРНО-ГРУППОВОГО АНАЛИЗА	141
Анализ легких и средних фракций	141
Анализ смолисто-асфальтеновых веществ.....	142
Определение молекулярной массы асфальтенов и смол.	144
Рентгеноструктурный анализ.....	146
Структура ароматических фрагментов.	159
Структура циклоалкановых фрагментов.....	160
Структура алифатических фрагментов.....	161
Структура фрагментов, содержащих гетеро атомы и микроэлементы.	162
Интегральный структурный анализ.....	165
ЛИТЕРАТУРА	167
Глава 4 СОСТАВ НЕФТЯНЫХ КОМПОНЕНТОВ	176
АЛКАНЫ	176
Физические свойства	178
Теплофизические свойства.	180
Фазовые превращения.	182
Физико-химические свойства	185
Химические превращения	189
ЦИКЛОАЛКАНЫ.....	199
Физические свойства	200
Химические превращения	205
АРЕНЫ	211
Состав аренов нефтей различных месторождений.....	211
Физико-химические свойства	224
Химические превращения	226
ГЕТЕРОАТОМНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ СРЕДНИХ ФРАКЦИИ	230
СМОЛИСТО-АСФАЛЬТЕНОВЫЕ ВЕЩЕСТВА	252
Физические свойства	252
Физико-химические свойства	267

Химические превращения	275
МИКРОЭЛЕМЕНТЫ.....	283
ЛИТЕРАТУРА	299
Глава 5. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КОМПОНЕНТОВ НЕФТИ И ПРОДУКТОВ ИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ	308
АЛКАНЫ	308
Природные горючие газы.	308
Жидкие алканы.	308
Твердые алканы.....	309
Белки биологического синтеза.	312
ЦИКЛОАЛКАНЫ.....	313
Циклогексан и продукты его химических превращений.	313
Другие циклоалканы и продукты их химических превращений.....	314
АРЕНЫ	317
ГЕТЕРОАТОМНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ СРЕДНИХ ФРАКЦИИ.....	325
Серусодержащие соединения.....	325
Азотсодержащие соединения.	329
СМОЛИСТО-АСФАЛЬТЕНОВЫЕ ВЕЩЕСТВА	332
ЛИТЕРАТУРА	340

ПРЕДИСЛОВИЕ

Нефтехимическая и нефтеперерабатывающая промышленность — интенсивно развивающаяся отрасль народного хозяйства, которая базируется на результатах многих научных и технологических разработок.

С момента выхода фундаментальных трудов по химии нефти (Л. Г. Гурвич «Научные основы переработки нефти», 1940 г.; В. С. Наметкин «Химия нефти», 1955 г.; А. Ф. Добрянский «Химия нефти», 1961 г.) прошло уже более 20 лет.

За эти годы в науке о нефти и ее составляющих достигнуты значительные успехи благодаря применению инструментальных методов и возможности анализа расчетных схем на ЭВМ. На этой основе существенно изменилась технология переработки нефти. Теперь из нее получают не только газообразные и жидкие, но также и твердые нефтепродукты. Начато систематическое исследование наиболее высокомолекулярных соединений нефти — нефтяных смол и асфальтенов. Эти соединения оказались ценным химическим сырьем, ранее не находившим применения.

Авторы настоящей книги ставили перед собой задачу систематизировать и обобщить накопленные к настоящему времени материалы по составу и свойствам нефтей, строению, физико-химическим характеристикам, способам выделения, разделения и анализа нефтяных компонентов. Кроме того, необходимо было осветить современную методологию исследования нефтей, возможность применения новейших методов для установления структуры компонентов, обеспечивших эффективное их изучение на молекулярном уровне. Авторы уделили большое внимание современным представлениям о классификации нефтей, экологическому аспекту выделения гетероатомных соединений, перспективе развития химии нефти и рационального использования ее компонентов.

Авторы с благодарностью примут все замечания и пожелания читателей.

ВВЕДЕНИЕ

Нефть и газ занимают в мировой экономике исключительное положение. Несмотря на меры по ограничению зависимости энергетического баланса от нефти и нефтепродуктов, предпринятые за последние 7—8 лет, к 1979 году доля углеводородного топлива составила более 2/3 мирового уровня потребления энергии, а только нефти — более половины [1]. На Десятом мировом нефтяном конгрессе в 1979 г. было отмечено, что при общем потреблении нефти за все годы ее добычи в 50 млрд. т, 25 млрд. т приходится на последние 10 лет [2].

Нефть известна человечеству с незапамятных времен. Она использовалась разными народами в строительстве, для военных, ритуальных и лечебных целей, для бытовых нужд [2]. Почти до конца девятнадцатого века нефть в основном использовалась для получения осветительного масла.

Россия была первой страной, начавшей переработку нефти. На заводах Прядунова (1745 г.), Набатова (1746 г.), Уразметова (1754 г.), братьев Дубининых (1823 г.) перегонкой нефти получали осветительное масло.

Начало 60-х годов прошлого столетия ознаменовалось организацией промышленной добычи нефти как в России, так и за рубежом. Отличительной чертой развития русской нефтяной промышленности было то, что одновременно с ней стали развиваться исследования в области химии и технологии нефти. Огромна роль русских ученых и инженеров в становлении и развитии науки о нефти, именно они определили главные направления развития теории и практики всего нефтяного дела не только в России, но и за ее пределами. Одной из объективных предпосылок такого положения был высокий уровень развития химической науки в России; химия нефти с самого начала зарождения питалась идеями выдающихся химиков, таких, как Менделеев, Бутлеров и др.

Много внимания уделялось определению состава нефтей. Так, Менделеев выделил из нефтей пентан и гексан. Бейльштейн и Курбатов, изучая состав низко-кипящих дистиллятных фракций нефти, обнаружили наличие в них соединений общей формулы C_nH_{2n} , обладающих свойствами предельных углеводородов. Исследование фракций кавказских нефтей Марковниковым и Оглоблиным показало, что такие соединения содержатся в кавказских нефтях в значительных количествах и представляют собой новый класс циклических углеводородов, названный ими нафтенами. Марковников показал, что нафтены в основном содержат шестичленные кольца, но число углеродных атомов в кольце может быть отличным от шести. Работы по исследованию нафтен были продолжены Зелинским и его учениками Наметкиным, Казанским и др. С целью более тщательного изучения химических свойств, а также для идентификации выделенных из нефтей углеводородов Марковников и особенно Зелинский синтезировали большое число моно- и бициклических индивидуальных углеводородов. Такой подход к изучению состава нефтей оказался плодотворным и широко применяется отечественными и зарубежными исследователями. Эти и другие работы позволили перейти к решению более сложной задачи — характеристике индивидуального состава фракций.

В начале 60-х годов XX в. в практику исследования нефтепродуктов были внедрены новые методы разделения смесей углеводородов и комплексные методы инструментального анализа с высокой разрешающей способностью. Особенно широкое распространение получил метод хроматографического разделения, открытый Цветом. Благодаря систематическим исследованиям русских, советских и зарубежных ученых выделено и идентифицировано свыше 1000 соединений [2].

В развитии химии, технологии, техники переработки, транспорта нефти исключительно велики заслуги Менделеева. Анализ его многогранной деятельности по развитию нефтяной промышленности посвящены специальные исследования [3, 4].

В середине 70-х годов XIX в. Летний приступил к изучению влияния высокой температуры на нефть и нефтепродукты, в том числе и в присутствии различных материалов, в частности древесного угля. Он разработал способ получения ароматических углеводородов пиролизом нефти. Его работы были продолжены Лермонтовой (под руководством Марковникова) и Лисенко. Результаты работ Летнего по существу явились базой для создания крекинг-процесса Шухова (1891 г.), Никифорова (1895 г.) Исследования русских ученых в этой области имели исключительную практическую ценность. Они явились основой, на которой развились производства ароматических углеводородов, крекинг-бензина, а начиная с 50-х годов нашего столетия — низкомолекулярных олефинов и нефтяного кокса.

Химию нефти в значительной степени обогатили глубокие исследования Зелинского и его учеников. В 1911 г. Зелинский открыл явление, названное им избирательным катализом, заключающееся в обратимом гидрировании-дегидрировании шестичленных нафтенов на металлических катализаторах. Позднее он исследовал процесс разложения нефтяных фракций в присутствии фторида (1915 г.), а затем хлорида алюминия (1918 г.). Работы Гудри по каталитическому крекингу нефтяных фракций, выполненные в двадцатые годы, фактически были продолжением исследований Летнего, Лермонтовой и Зелинского в области катализа. Важное практическое значение имела реакция дегидроциклизации алканов на металлических и оксидных катализаторах, открытая в 1935—1936 гг. Зелинским, Казанским, Молдавским, Каржевым и их сотрудниками [5, 6], которая дала возможность получать ароматические углеводороды из парафинового сырья.

Работы Харичкова по холодному фракционированию нефтяных фракций, выполненные по рекомендации Бутлерова, исследований Гурвича по адсорбции, а также работы Менделеева по производству масел не потеряли своего значения и по сей день.

Исследования Бутлерова по полимеризации алкенов, Густавсона — по разложению нефти в присутствии хлорида и бромида алюминия, Коновалова и его последователей — по нитрованию углеводородов, Зелинского — по каталитическим превращениям углеводородов, работы Добрянского и других ученых обусловили возникновение и развитие нового направления в химии нефти — нефтехимического синтеза. К 20-м годам относится начало развития производства присадок, обусловленное возросшими требованиями к качеству нефтепродуктов.

Научные достижения химии нефти нашли свое отражение в монографиях [7, 8, 10].

На современном этапе развития химии нефти основные усилия ученых направлены на дальнейшее углубление знаний о составе нефти и ее фракций, на изучение каталитических превращений компонентов нефти, особенно под давлением водорода, на решение экологических проблем использования нефти и нефтепродуктов. В последнее время значительно возрос интерес исследователей наряду с химией к физике нефтей [9], к изучению закономерностей формирования и разрушения надмолекулярных структур [11, 12], существенно влияющих на технологию нефти.

В области химии нефти известны такие крупные зарубежные исследователи, как Шорлеммер, Энглер, Вошборн, Флугтер, Ровсини, Ван-Нес, Ван-Вестен, Мэйр. Плодотворно развивают науку о нефти советские ученые Санин, Петров, Сергиенко, Миначев и др.

Таким образом, химия нефти, зародившаяся около ста лет назад в недрах русской химической науки, выросла в отрасль знаний, способную решать самые насущные проблемы человечества.*

** Более подробно об истории химии нефти см. [13, 14].*

Глава 1 КЛАССИФИКАЦИЯ, СВОЙСТВА И ПРОИСХОЖДЕНИЕ НЕФТИ. СОВРЕМЕННЫЕ ПРИНЦИПЫ КЛАССИФИКАЦИИ НЕФТЕЙ

Нафтиды — углеводородные газы, нефть и ее естественные производные (озокерит, асфальт и т. п.) — относятся к числу горючих ископаемых (каустобиолитов). Нефть в недрах земли обычно сопровождается газами и водой и залегает в так называемых коллекторах — горных породах, обладающих способностью вмещать флюиды (нефть, газ и воду). Как правило, это осадочные породы — пески, алевроиты, песчаники, алевролиты, некоторые глины, известняки, доломиты и т. п., характеризующиеся определенной емкостью (пористостью) и проницаемостью. Породы-коллекторы перекрываются породами-флюидоупорами (покрышками) — глинами, гипсами, некоторыми разновидностями карбонатных пород и другими, в результате чего образуются естественные вместилища для нефти, газа и воды, называемые природными резервуарами. В резервуарах флюиды могут перемещаться, причем нефть и газ стремятся занять верхнее положение, оттеснив воду.

По Бакирову [15], скопления нефти и газа подразделяются на локальные и региональные. В категорию локальных включаются залежи и месторождения. Под залежью понимается скопление нефти и газа в той части природного резервуара, которая характеризуется равновесием сил, заставляющих нефть и газ перемещаться, — с одной стороны, и сил, препятствующих этому — с другой. Совокупность залежей нефти и газа в пределах одной ограниченной по размерам площади, характеризующейся определенной структурой, образует месторождение.

Химический состав нефтей

В свете современных представлений нефть состоит из низко- и высокомолекулярных углеводородных и неуглеводородных компонентов. Это дисперсная система, характеризующаяся сложной внутренней организацией, способной изменяться под воздействием внешних факторов [12].

Основными элементами, составляющими нефть, являются углерод, массовое содержание которого колеблется в пределах 83 — 87 %, и водород (12—14 %). Из других элементов в состав нефти в заметных количествах входят сера, азот и кислород. Содержание серы в нефтях колеблется в широких пределах: от нескольких сотых и даже тысячных долей до 6—8%, в отдельных случаях до 9,6 и даже до 14 % [16]. Сера в настоящее время считается важнейшим из гетероатомов, так как входит в состав нефтей в наибольших количествах, а сернистые соединения оказывают существенное (чаще всего отрицательное) влияние на качество нефтепродуктов. Азот и кислород входят в состав нефтей в меньших количествах: азот 0,02—1,7%, кислород 0,06—3,6 % [17].

ТАБЛИЦА 1. Главные гомологические ряды компонентов нефтей [17]

Группа	Ряды
Углеводороды	
Алканы	C_nH_{2n+2}
Циклоалканы	C_nH_{2n}
моноклинические	C_nH_{2n-p} ($p = 2, 4, 6, 8, 10$)
полициклические	
Арены	
моноклинические	C_nH_{2n-6}
полициклические	C_nH_{2n-p} ($p = 12, 14, 18, 20, 24, 30, 36$)
Циклоалкано-арены	C_nH_{2n-p} ($p = 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20, 22$)
Серусодержащие соединения	
Насыщенные	
ациклические	$C_nH_{2n+2}S$
циклические	C_nH_{2n-p} ($p = 0, 2, 4, 6$)
Тиофеновые	$C_nH_{2n-4}S$
Тиофено-циклоалкано-арено- вые	$C_nH_{2n-p}S$ ($p = 6, 8, 10, 14, 16, 18, 22, 24, 26, 28, 30, 32$)
Азотсодержащие соединения	
Насыщенные ациклические	$C_nH_{2n+2}N$
Гетероциклические (пиридины и хинолины)	$C_nH_{2n-p}N$ ($p = 5, 11$)
Циклоалкано-ареновые	$C_nH_{2n-p}N$ ($p = 7, 11, 13, 17$)
Карбоновые кислоты	
Ациклические	$C_nH_{2n+1}COOH$
Циклоалкановые	$C_nH_{2n-p}COOH$ ($p = 1, 3, 5$)
Циклоалкано-ареновые	$C_nH_{2n-p}COOH$ ($p = 7, 9, 11, 13, 15, 17, 19, 21, 23, 25, 27, 29$)

Кроме названных, в нефтях обнаружены в незначительных количествах очень многие элементы.

Основную массу нефти составляют углеводороды трех гомологических рядов — алканы, циклоалканы и арены; однако наиболее широко представлены углеводороды смешанного (гибридного) строения (табл. 1). Алкены и алкадиены, как правило, в нефтях не содержатся, хотя в крайне редких случаях присутствие их было обнаружено [17].

Состав каждой нефти складывается из нескольких серий гомологических рядов. Эти гомологические ряды, например для углеводородов, составляют серию изоэологических рядов. Каждый гомологический ряд представлен в данной нефти несколькими (но не всеми теоретически возможными) группами изомеров. Члены этих групп составляют непрерывный ряд гомологов, число и структура которых могут меняться в зависимости от типа данной нефти.

Первые члены гомологических рядов всегда находятся в меньших концентрациях, чем высшие гомологи. В некоторых нефтях эти первые члены гомологических рядов могут отсутствовать.

Соединения с циклическими и полициклическими структурами преобладают в нефтях, приуроченных к относительно молодым отложениям (третичным), а алифатические структуры более характерны для нефтей из палеозойских формаций. Закономерности в химическом составе нефтей обусловлены строением исходных нефтематеринских

веществ и направленностью тех химических процессов, в которые эти вещества вовлекаются в течение геологического времени (табл. 2).

ТАБЛИЦА 2. Массовое содержание (в %) основных классов углеводородов в нефтях из пород различного геологического возраста [18]

Возраст пород	Алканы		Циклоалканы		Арены	
	пределы	среднее	пределы	среднее	пределы	среднее
Кайнозой	0—58	26	30—80	52	10—35	22
Мезозой	11—76	37	12—78	50	7—26	13
Палеозой	83—98	85	1—45	28	3—37	16

Сведения об элементном, групповом и фракционном составе советских и зарубежных нефтей см. [19, 20].

Классификация нефтей

В связи с тем, что нефть представляет собой весьма сложный природный объект, изучение ее проводится в различных аспектах. Исследуется генезис нефти и формирование нефтяных месторождений, вопросы их поиска и разведки, исследование химического состава нефтей и разработка путей их переработки.

Существенную помощь в решении всех этих вопросов могла бы оказать рациональная классификация, позволяющая достаточно полно и четко характеризовать нефть как с научной, так и с практической точек зрения. Однако создание такой классификации — весьма трудная задача, которая до настоящего времени не нашла удовлетворительного решения.

Трудности создания подобной классификации обусловлены рядом причин: 1) сложность и чрезвычайное разнообразие химического состава нефтей (по составу различаются не только нефти разных месторождений, но и нефти, добываемые из разных скважин одного месторождения); 2) недостаточность наших знаний о составе нефти и факторах, влияющих на процессы образования и превращения нефтей в недрах земли, а также существенный прогресс методов исследования нефтей и связанное с этим чрезвычайно быстрое изменение уровня изученности последних; 3) необходимость выбора из множества физических, физико-химических, структурных и других характеристик нефтей и их фракций минимального числа классификационных параметров с максимальной информативностью; 4) необходимость учета и прогнозирования возможных направлений развития химии и геохимии нефти в будущем.

С начала нашего столетия сделано множество попыток классификации нефтей, из которых можно выделить три основные группы: химические, геохимические (генетические), технологические (промышленные, товарные). Однако ввиду того, что свойства нефти как промышленного сырья связаны с ее составом, а состав является функцией геолого-геохимической истории, деление существующих классификаций на указанные группы носит весьма условный характер.

Химические классификации.

Основываются на различиях химического состава нефтей и их отдельных фракций. Они могут играть как самостоятельную роль, так и являться частью или служить основой технологических и геохимических классификаций.

Первая попытка химической классификации нефтей была сделана в 1907 г. Гефером. С того момента и до середины 60-х годов были предложены у нас в стране и за рубежом различные классификации, недостаток которых состоял в том, что они рассматривали нефти лишь с точки зрения их углеводородного состава, в то время как химическая классификация должна учитывать и состав неуглеводородных компонентов. Так как этот состав для нефтей изучен еще недостаточно полно, обычно в качестве параметров современные классификации используют значения содержания серы и смолисто-асфальтеновых веществ. Так, за основу классификации нефтей «Карпатика», разработанной в 1962 г. [22], принят структурно-групповой состав нефти. В зависимости от числа атомов углерода, приходящегося на алифатические радикалы, нафтеновые и ароматические циклы в усредненной молекуле, нефти разделены на семь групп, а по содержанию серы, смол и асфальтенов, твердого парафина, легких фракций — на 12 подгрупп.

Более совершенна с этих позиций классификация, разработанная в [24]. Здесь углеводородный состав нефти определяется по результатам разделения с помощью элюентной хроматографии: после адсорбции нефти на активированном силикагеле группы углеводородов выделяются десорбцией последовательно изооктаном, бензолом и ацетоном. По выходу элюата нефти делятся на три класса, а каждый класс — на три группы по данным анализа и выходу бензина (табл. 3).

ТАБЛИЦА 3. Классификация нефтей [21]

Нефть	Класс	Группа	Групповой углеводородный массовый состав, %				Массовое содержание, %			
			изооктан		бензол	ацетон	сера	твердые углево- дороды	асфаль- тены	бензино- вая фракция
			I	II						
Парафиново- нафтеновая	1	1	52	20	25	7,5	0,5	10÷25	1	25
		2	52	20	25	7,5	0,5÷2	10÷25	1	25
		3	52	20	25	7,5	2	10÷25	1	25
Нафтенново- ароматическая	2	1	40÷52	25	15÷35	12,5	0,5	10	1	10
		2	40÷52	25	15÷35	12,5	0,5÷2	15	5	15
		3	40÷52	25	15÷35	12,5	2	10	1÷5	15
Ароматическо- нафтеновая	3	1	40	10÷25	25÷50	12,5	2	10	5	30
		2	40	10÷25	25÷50	12,5	2÷4	10	12,5	30
		3	40	10÷25	25÷50	12,5	4	5	12,5	30

По другой классификации [21] важное место отведено показателю плотности нефтей и содержанию серы: по плотности нефти разделены на легкие, средние, тяжелые и очень тяжелые; по содержанию серы — на малосернистые, сернистые и высокосернистые. Для характеристики углеводородного состава приняты отношения алканов к циклоалканам (М/Н) и аренов к циклоалканам (А/Н).

Для наиболее полного описания нефтей предложена классификация [23], представленная в виде двух подклассификаций [24].

Первая делит нефти по физико-химическим характеристикам, вторая — по углеводородному составу. Для первой классификационными параметрами служат плотность нефти, выход светлых фракций (перегоняющихся до 300 °С) и содержание серы, смолисто-асфальтеновых веществ, твердых углеводородов. Для каждого параметра приняты следующие интервалы;

Плотность нефти ρ_4^{20}

- 0 — очень легкие, с весьма низкой плотностью ($\rho_4^{20} \leq 0,80$)
- 1 — легкие, с низкой плотностью ($0,80 < \rho_4^{20} \leq 0,84$)
- 2 — нефти со средней плотностью ($0,84 < \rho_4^{20} \leq 0,88$)
- 3 — тяжелые, с высокой плотностью ($0,88 < \rho_4^{20} \leq 0,92$)
- 4 — очень тяжелые, с весьма высокой плотностью ($\rho_4^{20} > 0,92$)

Массовое содержание светлых фракций (q_{300} , %)

- 0 — нефти с низким содержанием светлых фракций ($q_{300} \leq 25$)
- 1 — нефти со средним содержанием светлых фракций ($25 < q_{300} \leq 50$)
- 2 — нефти с высоким содержанием светлых фракций ($50 < q_{300} \leq 75$)
- 3 — нефти с весьма высоким содержанием светлых фракций ($75 < q_{300} \leq 100$)

Массовое содержание серы (S, %)

- 0 — малосернистые нефти ($0 \leq S \leq 0,5$)
- 1 — нефти средней сернистости ($0,5 < S \leq 1$)
- 2 — сернистые нефти ($1 < S < 3$)
- 3 — высокосернистые нефти ($S > 3$)

Построенное путем формального перечисления всех этих признаков дерево классификации [24] содержит 720 классов.

Классификационными параметрами для второй подклассификации служит массовое содержание алканов (qMe), циклоалканов (qNn) и аренов (qAg) в процентах.

Априорно принято, что не существует нефтей, в которых бы полностью отсутствовал какой-либо класс углеводородов, а нефтяные дистилляты полностью состояли бы из алканов, циклоалканов и аренов, т. е. $qMe + qNn + qAg = 100$. Приняты следующие интервалы изменения содержания углеводородов каждого класса (φ):

1 — $0 < \varphi < 25$; 2 — $25 < \varphi \leq 50$; 3 — $50 < \varphi < 75$; 4 — $75 < \varphi \leq 100$.

Вторая подклассификация содержит 16 классов (табл. 4).

ТАБЛИЦА 4. Классификация нефтей по углеводородному составу [24]

Нефти	Углеводороды		
	Алканы	Циклоалканы	Арены
Ароматическая		1	3
Существенно ароматическая			4
Ароматическо-нафтеновая		2	2
Нафтено-ароматическая	I		3
Нафтеновая		3	1
Ароматическо-нафтеновая			2
Существенно нафтеновая		4	1
Ароматическо-метановая		1	2
Метано-ароматическая			3
Нафтено-метановая	2	2	1
Ароматическо-нафтено-метановая			2
Метано-нафтеновая		3	1

Метановая		1	1
Ароматическо-метановая	3	1	2
Нафтено-метановая		2	1
Существенно метановая	4	1	1

Описанная подклассификация может быть применена лишь для светлых нефтяных фракций (перегоняющихся до 300 °С), для которых определение всех трех классов углеводородов достаточно достоверно при использовании современных методов анализа. Предложенная классификация, по определению авторов, является формальной, так как благодаря формальному перечислению всех возможных сочетаний классификационных признаков включает типы нефти, не найденные в природе. Близкая классификация предложена в 1968 г. Вассоевичем [26]. Отличие состоит лишь в том, что в их классификации первый интервал ($\phi < 25$) разбит на два: $\phi \leq 10$ и $10 < \phi \leq 25$.

Вопрос о номенклатуре нефтей до настоящего времени остается дискуссионным. Конторович использует наиболее распространенные сейчас названия, которые в какой-то мере отражают углеводородный состав нефтей и состояются из названий классов углеводородов, входящих в состав нефти (или ее дистиллята), массовое содержание которых превышает 25 %. При этом первым в названии нефти ставится название класса углеводородов, входящих в дистиллят в минимальном количестве, далее следуют названия классов углеводородов в порядке возрастания их содержания. Если содержание углеводородов какого-либо класса в нефти превышает 75 %, то в названии нефти к названию этого класса углеводородов прибавляется слово «существенно». Класс углеводородов, содержание которых в нефти не превышает 25%, в названии не учитывается.

** Согласно гипотезе Успенского [25] под нефтью понималась природная смесь углеводородов, смол, асфальтенов, содержащая не более 35 % смолисто-асфальтеновых веществ, находящаяся в породах-коллекторах в свободном состоянии.*

Массовое содержание смолисто-асфальтеновых веществ (А_с, %)

- 0 — малосмолистые нефти ($A_s \leq 10$)
- 1 — смолистые нефти ($10 < A_s \leq 20$)
- 2 — высокосмолистые нефти ($20 < A_s \leq 35$) *

Массовое содержание твердых углеводородов (парафина, П, %)

- 0 — малопарафинистые нефти ($P \leq 5$)
- 1 — парафинистые нефти ($5 < P \leq 10$)
- 2 — высокопарафинистые нефти ($P > 10$)

Рекомендуется для составления названия нефтей несколько более сложное правило [26] Название преобладающего класса углеводородов входит в название нефти в форме прилагательного (метановая, нафтеновая, ароматическая, или алкановая, цикло-алкановая, ареновая) и ставится непосредственно перед словом «нефть». В названии нефти не учитываются классы углеводородов, содержание которых в нефти менее 10%.

Название нефти начинается с названия класса (классов) углеводородов, содержание которых от 10 до 25 % (в форме метано-нафтено-, ароматико-, или алкано-, циклоалкано-, арено-). Далее следует название класса (классов) углеводородов, содержание которых более 25%, но менее преобладающего класса углеводородов (в форме метаново-, нафтеново-, ароматическо- или алканово-, цикланово-, ареново-).

Таким образом, порядок расположения названий различных классов углеводородов в наименовании нефти определяется редко этих классов: чем она больше, тем правее, т. е. ближе к слову нефть должна находиться соответствующая часть прилагательного. Например, при углеводородном составе нефти: алканов 45%, циклоалканов 35%, аренов 20%, ее название будет: арено-цикланово-алкановая (ароматико-нафтеново-метановая) нефть.

Существенный недостаток большинства рассмотренных классификаций — то, что для характеристики нефти и отнесения ее к тому или иному классу необходимо предварительно выполнить большое число аналитических определений, что требует значительных затрат времени и труда. Поэтому весьма заманчивой кажется возможность отыскания такого параметра (или нескольких параметров), с помощью которого можно было бы быстро и достаточно достоверно охарактеризовать нефть, хотя бы с точки зрения ее углеводородного состава. Попытки разработать подобные критерии оценки нефтей предпринимались неоднократно.

В зарубежной практике нашли место упрощенные методы характеристики химического состава нефтей при помощи условных параметров, в состав которых обычно входят константы, быстро и просто определяемые, чаще всего это плотность и температура кипения. Так, предложено [27] для характеристики нефтей использовать индекс корреляции (CI), или характеристический фактор [28]. У нас в стране подобные методы оценки свойств нефтей широкого распространения не получили. Основное преимущество использования описанных параметров в качестве классификационных критериев — экспрессность их определения. Однако характеристика углеводородного состава нефтей с их помощью, по-видимому, крайне неточна и весьма условна.

Геохимические и генетические классификации.

Эти классификации рассматривают нефти с позиций их геолого-геохимической истории, фундаментом для их создания служит теория нефтеобразования.

Так как условия образования и превращения нефтей в недрах земли отражаются прежде всего на их химическом составе, геохимические и теистические классификации часто очень тесно переплетаются с химическими классификациями. Создание геохимических и генетических классификаций связано с определенными трудностями, так как до настоящего времени остается дискуссионным вопрос о том, какие факторы в наибольшей степени оказывают воздействие на процесс нефтеобразования. Поэтому при попытках создать названные классификации авторы опираются на твердо установленные закономерности и наиболее достоверные с их точки зрения гипотезы или предположения. Так, генетическая классификация Добрянского [29] исходит из предположения, что определяющим фактором при образовании нефтей того или иного состава являются геохимические условия преобразования исходного нефтематеринского вещества, причем первоначально образовавшиеся нефти нафтенового основания под влиянием термokatалитических воздействий превращаются в нефти парафинового основания. Основное направление изменения состава нефтей в процессе природного метаморфизма — облегчение их и метанизация.

Генетическая классификация нефтей Успенского построена на предположении, что первоначально образуются нефти парафинового основания, а превалируют в геохимической истории изменения, связанные с процессами окисления.

Ряд геохимических типизаций нефтей [30, 31] построен с учетом влияния на состав нефтей таких процессов, протекающих в недрах земли, как адсорбция, фильтрация, выветривание, окисление, осерпение и т. д. Однако с позиций современных представлений об образовании и превращениях нефтей в недрах земли, все рассмотренное классификации имеют определенные недостатки, так как не учитывается влияние на тип нефти состава исходного нефтематеринского вещества. В последнее время при разработке генетических классификаций серьезное внимание уделяется реликтовым углеводородам, которые, как полагают, унаследованы нефтью от нефтематеринского органического вещества, и структура которых наименее подвержена изменению во времени [23, 33—35]. К числу классификаций, учитывающих содержание реликтовых углеводородов, относятся классификации, предложенные Ботневой [23], Солодковым, Драгунской, Камьяновым [33], Петровым [34].

Так, Петровым с сотрудниками предложено деление нефтей на типы в зависимости от особенностей концентрационного распределения алканов нормального и изопреноидного строения ($C_{12}H_{26} \div C_{35}H_{72}$ и $изо-C_{14}H_{30} \div C_{25}H_{52}$). В основу типизации положены результаты хроматографирования сырых нефтей и масс-спектрометрического анализа. В качестве эталона, наилучшим образом отражающего средний состав нефти, принята фракция с температурой кипения $200 \div 430$ °С. Все нефти разделены на две категории: А и В. К категории А отнесены нефти, на хроматограммах которых проявляются в аналитических количествах нормальные алканы; к категории В — нефти, на хроматограммах которых пики нормальных алканов отсутствуют. Далее, в зависимости от относительной концентрации алканов нормального и изопреноидного строения в нефтях категории А и от наличия или отсутствия изопреноидных алканов в нефтях категории В, нефти каждой категории разделены на два типа: А1, А2 и В1, В2. Для количественной характеристики типа нефти разработаны следующие критерии:

$$1) K_i = i / \Pi. \quad 2) \Pi\phi = \Pi / N\phi \text{ и } i\phi = i / N\phi$$

где i — сумма высот пиков пристапа и фитапа; Π — сумма высот пиков нормальных гепта- и октадеканов; $A\phi$ — значение циклоалканового фона.

Циклоалкановым (условно) назван фон, образованный хроматографически неразделимыми циклоалканами, изоалканами и аренами, на котором проявляются пики реликтовых алканов. Значения классификационных параметров приведены в табл. 5.

ТАБЛИЦА 5. Генетические типы нефтей

Тип нефти	K_i	i_{Φ}	Π_{Φ}
A ¹	0,95—2,5 (0,2—1,0)	0,2—20 (3—10)	4—70 (6—15)
A ²	2,5—100 (5—50)	3—20 (5—10)	0,1—6,0 (0,5—4,0)
B ¹	—	—	—
B ²	—	0,1—15 (0,5—8,0)	—

Шиманский [32], анализируя современные генетические и геохимические классификации, приходит к выводу, что полная геохимическая классификация должна состоять из двух частей. Задача первой ее части (генетической классификации) — деление нефтей только по особенностям генерирующего их органического вещества. Вторая часть должна делить нефти по особенностям их вторичного преобразования (табл. 6).

ТАБЛИЦА 6. Примерная схема генетической классификации нефтей [32]

По исходному органическому веществу (возможный состав рассеянного органического вещества пород)		По степени преобразования органического вещества					
		в седиментогенезе		в диагенезе		в катагенезе	
		класс	признак класса	группа	признак группы	вид	признак вида
B ₁	Фитопланктон преобладает над зоопланктоном, остатки высших растений отсутствуют или присутствуют в незначительных количествах (сапропелиты и гумитосапропелиты)	C ₁	Низкая степень преобразования водорастворимого вещества в гидродинамически активных обстановках	D ₁	Низкая степень преобразования в анаэробной фазе (30%)	K ₁	Низкая степень преобразования рассеянного вещества
B ₂	Повышенное содержание зоопланктона, остатки высших растений отсутствуют (сапропелиты)	C ₂	Высокая степень преобразования водорастворимого вещества в гидродинамически спокойных обстановках	D ₂	Высокая степень преобразования в анаэробной фазе (30%)	K ₂	От низкой до средней степени преобразования вещества
B ₃	Фитопланктон и остатки высших растений (сапропелито-гумиты)	—	—	—	—	K ₃	Средняя степень преобразования рассеянного вещества

Технологические классификации.

Такие классификации имеют прикладное значение. В основу их берут показатели, характеризующие нефть как сырье для производства тех или иных нефтепродуктов. Главное назначение этих классификаций — облегчение выбора наиболее рациональной схемы переработки той или иной нефти, а также прогнозирование качества получаемых продуктов.

В СССР разработана и действует технологическая классификация, которая делит нефти на три класса (I, II, III)—по содержанию серы как в самой нефти, так и в светлых нефтепродуктах, три типа (T1, T2, T3) - по выходу фракций, перегоняющихся до 350 °C, четыре группы (M1, M2, M3, M4) — по потенциальному содержанию базовых масел,

две подгруппы И1, И2) - по индексу вязкости базовых масел, три вида (П1, П2, П3) — по содержанию парафина в нефти. В целом нефть характеризуется шифром, составленным последовательно из обозначения класса, типа, группы, подгруппы и вида, которым соответствует данная нефть.

Сюняев предлагает классифицировать нефти и нефтепродукты на неструктурированные (ненаполненные) и структурированные (наполненные) системы [36].

К числу технологических можно отнести классификации, предложенные для более узко направленных характеристик нефтей. Например, классификация нефтей, как сырья для производства высокоиндексных базовых масел [37], классификация нефтей для выбора варианта их подготовки к транспорту [38] и др.

Из всего сказанного следует, что несмотря на многочисленные попытки, до настоящего времени не удалось создать рациональную со всех точек зрения классификацию нефтей. Возможно, создание подобной классификации вообще нецелесообразно, так как она должна будет содержать в себе массу избыточной информации, не представляющей ценности для специалистов различных направлений (геологов, геохимиков, химиков, технологов), следовательно, окажется излишне громоздкой и усложненной. Учитывая исключительную сложность нефти как объекта для изучения, по-видимому, и в дальнейшем рациональнее работать над созданием специальных, сравнительно узко направленных классификаций, предназначенных конкретно для использования их специалистами различных профилей, но классификаций, которые максимально отвечали бы требованиям не только сегодняшнего, но и завтрашнего дня.

СВОЙСТВА НЕФТЕЙ

Физико-химические свойства нефтей

Физико-химические свойства нефтей и их фракций являются функцией их химического состава и структуры отдельных компонентов, а также их сложного внутреннего строения, обусловленного силами межмолекулярного взаимодействия. Поскольку нефть и ее фракции состоят из большого числа разнообразных по химической природе веществ, различающихся количественно и качественно, свойства нефтепродуктов представляют собой усредненные характеристики, и показатели их непостоянны как для различных нефтей и фракций, так и для одинаковых фракций из разных нефтей. Сведения о свойствах советских и зарубежных нефтей, полученные прямым измерением, отражены в справочниках [19, 20, 37].

Однако неопределенность и непостоянство состава нефтяных смесей и фракций, с которыми чаще всего приходится сталкиваться на практике, а также сложность непосредственного экспериментального определения многих свойств фракций и отсутствие достаточных данных об энергии межмолекулярного взаимодействия и параметрах молекул, поставили задачу выражения одних физико-химических характеристик через другие, что позволило бы кроме раскрытия сложных внутренних связей самих характеристик определить значение любой другой характеристики нефтепродуктов по немногим известным показателям. Длительное время при определении физико-химических свойств фракций исходили из того, что фракции

представляют собой истинные растворы. Несмотря на то, что о способности нефтей образовывать коллоидные растворы известно давно, только в последние 10—15 лет была показана важность учета особенностей внутренней структуры нефтей и нефтяных фракций при их добыче, транспортировке, переработке и потреблении [9, 39]. Внутренняя структура нефтяных дисперсных систем влияет на их физико-химические свойства, однако закономерности этого влияния исследованы еще недостаточно.

Практические потребности привели к необходимости характеризовать нефтяные фракции значительным числом показателей, отражающих те или иные их свойства и различающихся уровнем информативности и степенью употребления [40]. Часть физико-химических характеристик теряет значение и употребляется реже, в то же время вводятся новые понятия и характеристики, связанные с необходимостью описания новых свойств и закономерностей их взаимосвязей. Всестороннее и полное описание всех показателей качества и свойств нефтей и нефтяных фракций в рамках данной книги не представляется возможным. Поэтому ниже приведены лишь некоторые примеры зависимости свойств от состава и структуры нефтяных фракций и наиболее употребительные характеристики, а также их связь с другими свойствами нефтепродуктов.

Плотность.

Это одна из важнейших и широко употребляемых характеристик нефтей и их фракций. Она связана с составом нефти и определяется им. По известному значению плотности могут быть определены многие свойства нефтяных фракций. Так, плотность используется для вычисления характеризующего фактора, молекулярной массы, для определения тепловых и других свойств нефтяных фракций. По данным [41] из 1000 нефтей СССР около 85 % имеют плотность 0,81 — 0,90, хотя встречаются нефти легче и тяжелее указанных пределов, например нефть месторождения Атабаска (Канада) имеет плотность 1,027, Джела (Италия) — 1,019, а Гуаируй (Боливия) — 0,75 [20].

По мере увеличения геологического возраста плотность нефти в основном уменьшается [18, 42], но встречаются нефти, имеющие обратный порядок изменения плотности с возрастом [42].

Большая часть нефтей имеет большую плотность с уменьшением глубины залегания [18], но, по-видимому, это не является обязательным, так как встречаются нефти, имеющие меньшую плотность при меньших глубинах залегания.

Плотность нефтяных фракций зависит от их химического и фракционного состава. Аналогичные фракции из парафинистых нефтей имеют меньшую плотность, чем из нефтей со значительным содержанием аренов. С ростом температуры плотность фракций повышается.

Всегда необходимо указывать температуру определения плотности. В СССР за стандарт принята температура 20 °С, а в Англии и США 15,56 °С (60 °Ф). Для учета температурной зависимости плотности пользуются таблицами, эмпирическими формулами.

Плотность нефтяных фракций зависит от давления. Эта зависимость выражена для дистиллятных фракций более четко, чем для остаточных. В интервале температур до 340 °С изменение давления от 0,1 до 10 МПа приводит к увеличению плотности прямогонных нефтяных остатков не более чем на 2,5 % [43]. В небольших пределах изменений давлений зависимости плотности реактивных топлив от давления носит линейный характер [44]. Влияние химического состава масел на зависимость плотности от давления изучалось на примере отдельных групп углеводородов легких масляных фракций в изотермических и изобарических условиях [45].

Плотность смесей нефтяных фракций находят как аддитивную величину, однако это правило не соблюдается, если плотности смешиваемых продуктов резко различаются. Плотность смесей при разных значениях давления и температуры может быть вычислена по данным работ [43, 46—48]. При нахождении плотности высоко-кипящих и остаточных фракций, для которых экспериментальное определение затруднено, можно воспользоваться методикой [49, 50], для расчета плотности сжиженного природного газа — данными [44], а с учетом коэффициента бинарного взаимодействия — работой [61].

Молекулярная масса.

Как и плотность, молекулярная масса является опорной характеристикой, используемой для расчета ряда других показателей, для анализа группового состава нефтяных фракций [52]. Это важная характеристика, вплотную подводящая к решению вопроса о структуре составляющих нефть компонентов. Нефть и нефтяные фракции состоят из соединений с разной молекулярной массой, поэтому о молекулярной массе можно говорить как об усредненной величине.

Молекулярная масса сырых нефтей колеблется в довольно широких пределах, но чаще всего значение ее соответствует интервалу 220 — 300. Молекулярная масса нефтяных фракций увеличивается с повышением температуры кипения фракции и может быть выражена известной формулой Воинова. Молекулярную массу нефтяных остатков и их составных частей с большой достоверностью определить трудно, так как они склонны к структурированию и образованию устойчивых надмолекулярных структур.

Молекулярную массу определяют традиционными способами, но для этих целей могут быть привлечены и другие методы. Недавно была установлена связь между молекулярной массой алканов и масел и данными термогравиметрического анализа [53]. Экспериментальное определение молекулярной массы — трудоемкая задача, поэтому на практике используют различные эмпирические формулы, связывающие молекулярную массу с одной или несколькими физико-химическими константами фракций, например плотностью. В общем случае прямой зависимости между молекулярной массой и плотностью нефтяных фракций нет, но тесная связь между этими показателями прослеживается для нефтей и нефтяных фракций сходного химического состава (одинакового основания) [54, 55]. При вычислении молекулярной массы фракций различного химического состава приходится привлекать большее число параметров. Для фракций н. к. 550 °С можно воспользоваться уравнением, приведенным в [56], если известны средние температуры кипения, показатели преломления и плотности фракций. При тех же известных показателях молекулярная масса как прямогонных, так и вторичных фракций, перегоняющихся в пределах 77 —

444 °С, может быть вычислена по уравнению, приведенному в [57], а для паров нефтей и их фракций может быть найдена по уравнению, приведенному в [58].

Вязкость*.

** О вязкости алканов см. [60].*

Как и другие характеристики, вязкость нефтей и нефтяных фракций связана с химическим составом и определяется силами межмолекулярного взаимодействия, с увеличением которых вязкость повышается. Наименьшей вязкостью обладают алканы, а наибольшей — циклоалканы. Однако с усложнением молекул углеводородов картина может измениться. Было найдено [59], что алкилзамещенные углеводороды одинаковой молекулярной массы, но различающиеся наличием метильной группы у ядра, имеют аномально высокую вязкость и плотность, а их гидрированные аналоги обладают более низкими значениями этих характеристик.

При использовании нефтяных фракций важное значение имеют их вязкостно-температурные свойства — изменение вязкости с изменением температуры.

С повышением температуры вязкость фракций понижается, причем это изменение не является прямолинейным и носит индивидуальный характер для каждой фракции. Значение вязкости при различных температурах может быть определено при помощи различных уравнений, например по уравнению Вальтера, по номограммам и т. п. Вязкостно-температурная зависимость масляных фракций оценивается при помощи условных показателей, получаемых на основе измерения вязкости нефтяных фракций при различных температурах. Показатели вязкостно-температурной зависимости, учитывающие другие характеристики фракций (например плотность), не нашли распространения. В ряде стран для характеристики вязкостно-температурной зависимости пользуются индексом Дина — Девиса.

Хорошими вязкостно-температурными свойствами обладают алкапы и циклоалкано-алканы. С увеличением числа циклов в молекуле вязкость и крутизна вязкостно-температурной кривой повышаются [61]. Увеличение числа боковых цепей в молекулах ухудшает вязкостно-температурные свойства углеводородов.

Вязкость нефтяных фракций зависит от давления, повышаясь с его увеличением. При очень высоких давлениях масла приобретают пластичные свойства [62]. Сведения о вязкости газообразных углеводородов при различных значениях температуры и давления приведены в [63], вязкость компонентов природных газов можно вычислить по модифицированному уравнению Бачинского [64], сырой нефти — по уравнению, приведенному в [65], реактивных топлив в [44]. Вязкость смеси нефтяных фракций не является аддитивной величиной. Для определения вязкости смесей существуют методы ASTM и Молина — Гурвича. Были проанализированы результаты расчета вязкости смесей дистиллятов различной химической природы и дистиллятов с нефтяными остатками [63].

В зависимости от состава и температуры нефть и ее фракции могут образовывать дисперсные системы, приобретая свойства не-ньютоновских жидкостей, в связи с чем

изучению их реологических свойств (прочности и устойчивости против расслоения) придается большое значение.

На примере исследования деформационно-прочностных свойств мангышлакской нефти было показано, что в зависимости от градиента скорости нефть ведет себя как псевдопластичное, идеально-пластичное тело или как тело Шведова — Бингама [66]. Эффективная вязкость парафинистых нефтей складывается из структурной вязкости, зависящей от наличия в системе надмолекулярных структур, температуры, градиента скорости сдвига и вязкости ньютоновской жидкости, в которую переходит неньютоновская жидкость после разрушения структурированной системы [67]. Термообработка, введение специальных добавок оказывают большое влияние на реологические свойства парафинистых нефтей [68—70].

Возбуждение структурных элементов надмолекулярных структур неньютоновских нефтей приводит к их разрушению и, как следствие, к уменьшению структурной вязкости. Под действием переменного электромагнитного поля происходит уменьшение предельного напряжения сдвига, такое изменение сохраняется некоторое время после снятия поля [71], аналогичный эффект наблюдался при облучении мангышлакской нефти ультразвуком [72]. Изучение механизма структурообразования в нефтях позволяет судить о природе связей, возникающих между частицами [73], но работ в этом направлении немного. Образование надмолекулярных структур определяет не только реологические параметры нефти и ее Фракций, но и оказывает сильное влияние на результаты переработки последних.

Теплопроводность.

Существует зависимость теплопроводности нефти и ее фракций от их химического состава, температуры, давления. Среди углеводородов различных классов при одинаковом числе углеродных атомов в молекуле наименьшей теплопроводностью обладают алканы, наибольшей — арены. В гомологическом ряду углеводородов теплопроводность может увеличиваться, уменьшаться или оставаться почти без изменений в зависимости от ряда [74].

Для алканов характерно увеличение теплопроводности с ростом их молекулярной массы. Теплопроводность у нормальных алканов выше, чем у разветвленных, причем чем разветвленнее углеводород, тем ниже его теплопроводность. С увеличением температуры теплопроводность алканов уменьшается, но, по-видимому, до определенного предела. Так, теплопроводность нонана падает с повышением температуры до 360°C, а далее она возрастает [75]. Влияние температуры тем резче, чем меньше молекулярная масса алканов.

С увеличением давления теплопроводность нефтяных фракций повышается, причем относительно низкие давления влияют больше, чем высокие.

Теплопроводность аренов зависит от числа, природы и длины боковых цепей, поэтому обнаружить здесь строгие закономерности из-за недостаточности экспериментального материала трудно. Но указанные особенности, по-видимому, не соблюдаются в интервале температур, очень близких к температуре изменения агрегатного состояния.

Теплопроводность нефтей зависит от их химического и фракционного состава. По данным [76], она выше для высокопарафинистых и высокосмолистых нефтей и ниже для нефтей нафтенового основания. Температурный коэффициент теплопроводности уменьшается с увеличением плотности нефти и содержания в ней смол и полициклических аренов. Теплопроводность нефтяных фракций, выделенных из самотлорской [77] и ромашкинской [78] нефтей, увеличивается с повышением их температур кипения.

В литературе имеется значительное число работ, посвященных экспериментальному определению теплопроводности нефтяных фракций различного происхождения и поиску уравнений, связывающих теплопроводность с другими теплофизическими свойствами этих веществ. На основе опытных данных по изучению теплопроводности отдельных фракций ромашкинской нефти в широком интервале температур и давлений до 10 МПа получено уравнение, связывающее эти величины, а также проверена применимость ранее известных уравнений [79]. Теплопроводность прямогонных нефтяных остатков описывается зависимостью, приведенной в [43]. В работе [80] проанализированы методы расчета теплопроводности жидких нефтей и нефтепродуктов.

Теплоемкость.

Теплоемкость нефтяных фракций определяется количеством тепла, необходимым для нагрева единицы массы (объема, моля) продукта на один градус. С повышением температуры теплоемкость повышается, а с увеличением плотности и утяжелением фракционного состава продукта — понижается. Теплоемкость у алканов выше, чем у аренов. С разветвлением углеродной цепи теплоемкость уменьшается. Для жидких нефтяных фракций разность изобарной (при постоянном давлении) и изохорной (при постоянном объеме) теплоемкости незначительна, а для паров эта разность равна газовой постоянной (в случае идеальных газов).

Для расчета теплоемкости нефтяных фракций и их паров предложены аналитические выражения, номограммы с различной степенью точности определения [81]. Для самотлорской нефти и ее фракций наилучшее совпадение с экспериментальными данными дали расчеты по формуле Крэга [77].

Теплота испарения.

Этот параметр определяется усредненной температурой, поскольку нефтяные фракции представляют собой непрерывно кипящие жидкости. С утяжелением фракций теплота испарения падает. В гомологическом ряду с ростом молекулярной массы и с разветвлением углеродной цепи молекулы теплота испарения также уменьшается. Теплота испарения алканов меньше теплоты испарения аренов с той же молекулярной массой. Теплота испарения нефтяных фракций связана с энергией межмолекулярного взаимодействия, поэтому ее можно определить как энергию, которую необходимо сообщить молекулам продукта в единице его количества для преодоления сил межмолекулярного взаимодействия в объеме жидкости и переноса их в паровую фазу. Для алканов с ростом длины углеводородной цепи мольная энергия межмолекулярного взаимодействия в точке испарения увеличивается, а удельная массовая энергия в точке испарения уменьшается [82].

Энтальпия (теплосодержание).

Энтальпия нефтяных фракций определяется количеством тепла, необходимым для нагрева единицы количества нефтепродуктов от исходной до заданной температуры.

В общем случае за исходную температуру можно принять любую, но при расчетах удобнее использовать в качестве такой температуры 273 К или 0 К. При этих температурах энтальпия условно принимается за нуль. Энтальпия паров складывается из тепла, необходимого для нагрева жидкости до кипения, теплоты испарения и теплоты перегрева паров. Энтальпия является функцией теплоемкости. С увеличением плотности нефтяной фракции ее энтальпия уменьшается. Низкие значения давления оказывают небольшое влияние на энтальпию, но с его повышением это влияние становится значительным. Энтальпия повышается с увеличением давления, доходит до определенного значения, после достижения которого дальнейшее возрастание давления изменяет энтальпию лишь незначительно.

Температурные свойства нефти и ее фракций имеют важное эксплуатационное значение. Температура вспышки характеризует пожароопасные свойства нефтепродуктов и зависит от давления паров, понижаясь с его повышением. Ее можно оценить по уравнению, приведенному в [83].

Температура самовоспламенения всегда выше, чем температура вспышки и воспламенения. Наиболее низкую температуру самовоспламенения имеют нормальные алканы. Разветвленные алканы и арены самовоспламеняются при более высокой температуре. Самовоспламенение зависит от условий определения: состава смеси, давления, материала, объема и формы реакционного сосуда и т. д. [84]. Более подробно об этом см. [85].

Низкотемпературные свойства нефтяных фракций имеют чрезвычайно важное значение при их использовании. При понижении температуры нефтепродукты теряют подвижность из-за выделения надмолекулярных структур (кристаллов) алканов и образования структурного каркаса, а также из-за повышения структурной вязкости. Кроме того, с понижением температуры растворенная в нефтяной фракции вода может выделяться в виде кристаллов льда.

Температура помутнения и начала кристаллизации соответствует такой температуре, при которой из нефтяной фракции выделяются растворенная вода, парафины, бензол, видимые невооруженным глазом. Температура помутнения и начала кристаллизации определяется для некоторых видов топлив и реже — для дистиллятных масел. Выделение из нефтей и их фракций парафинов связано с явлениями ассоциации и структурообразования за счет сил межмолекулярного взаимодействия. Таким образом, на низкотемпературные свойства нефтей и нефтяных фракций влияют условия, управляющие структурообразованием в них. Так, механическая и термическая обработка, добавка ПАВ понижают температуру застывания нефтей [86]. Основным компонент, повышающий температуру застывания нефтей и нефтяных фракций — алканы. Недавно была установлена зависимость энергии ассоциации алканов в точках фазовых переходов от их молекулярной массы [37], что позволило, в частности, найти углеводород, в котором энергия межмолекулярного взаимодействия выше энергии химической связи между атомами в молекуле, вследствие чего алкай разрушает при

плавлении. Температура плавления алканов повышается с увеличением молекулярной массы.

Предложена динамическая модель алканов с переменным значением угла раскрытия θ_p в точке плавления по сравнению со статической моделью с постоянным углом раскрытия [87]. Оказалось, что в точке фазового перехода индивидуальных нормальных алканов отношение угла раскрытия к их температуре плавления остается величиной постоянной. На основе этой закономерности удастся с большой точностью вычислить температуру плавления алканов в зависимости от числа углеродных атомов в их молекуле. Алканы, выделенные из нефтяных фракций, представляют собой сложную смесь кристаллизующихся углеводородов. О влиянии различных факторов на выделение их из нефтяных фракций кристаллизацией см. [88].

Оптическая активность.

Это очень важное свойство нефти и нефтяных фракций давно привлекает внимание ученых. Проявление оптической активности нефтей использовалось при разрешении вопроса генезиса нефти и определения ее возраста. Были сделаны неоднократные попытки выделить соединения, ответственные за оптическую деятельность. Из фракции нигерийской нефти, перегоняющейся в пределах 340 — 560°C, выделены две фракции (с $\alpha_D^{187} + 17,6^\circ$ и $\alpha_D^{20} + 14,5^\circ$), содержащие циклические соединения из пяти насыщенных колец [89]. Нефти в основном вращают плоскость поляризации вправо, однако встречаются и левовращающие нефти, что, возможно, обусловлено наличием продуктов распада терпенов и стероидов [90]. Оптическая активность различных углеводородов нефтей падает в ряду: циклоалканы полициклические — циклоалкано-арены — арены полициклические — арены моноциклические — алканы [91].

Возможность образования оптически активных компонентов под действием цеолитного катализатора [92] и влияние на оптическую активность условий определения [93] делает эту характеристику малоприменимой для серьезных выводов относительно происхождения нефти.

Электрические свойства.

Диэлектрическая проницаемость различных нефтей различна, хотя ее значения колеблются в узких пределах [94]. Она зависит от состава и степени дисперсности нефти, температуры, давления, частоты электрического поля, а также от предварительной термической обработки [95], влажности нефти и других условий. Кривая изменения диэлектрической проницаемости с увеличением частоты поля имеет либо экстремальный (характерно для дисперсной системы), либо монотонно убывающий характер. Нефти месторождений Татарии, Башкирии, Мангышлака имеют максимальное значение диэлектрической проницаемости при температуре начала их структурирования [86]. Интересно, что такая же закономерность изменения диэлектрической проницаемости характерна для дизельного топлива и газового конденсата.

Алканы обладают наименьшей диэлектрической проницаемостью, она повышается при переходе к аренам. Диэлектрическая проницаемость нефтяных фракций увеличивается

с повышением их температуры кипения. Нефтяные остатки содержат много гетероатомных полярных компонентов, поэтому диэлектрическая проницаемость их выше, чем диэлектрическая проницаемость дистиллятных фракций, и увеличивается с повышением в них содержания смолисто-асфальтеновых веществ [94].

Поскольку нефть и ее фракции являются диэлектриками, они легко электризуются при перекачке, перемешивании, заполнении резервуаров. Возникший электрический заряд накапливается, если рассеивание его происходит медленно. Накопление заряда, как правило, происходит на границе раздела фаз. Явление электризации особенно важно учитывать при работе с топливными фракциями, так как при разрядах электрического заряда возможен взрыв или воспламенение паровоздушной смеси над топливом. В возникновении статического электричества определенную, но не решающую роль играет скорость перекачки и геометрические размеры труб [97], однако плотность заряда увеличивается в десятки раз, если топливо проходит через перегородки или имеет различные примеси [98, 99]. Для предупреждения электризации топлив в них вводят антистатические присадки. Механизм их действия см. [100], о предельно допустимой плотности зарядов для топлив — [101].

Удельная электропроводность нефтяных фракций изменяется в широких пределах. По этому показателю масляные фракции находятся между диэлектриками и полупроводниками. Масла также способны электризоваться [102, 103]. Механизм электропроводности масел подробно рассмотрен в обзоре [104]. Некоторые меры борьбы со статическим электричеством описаны в работе [105].

Рассмотренные выше свойства нефтей являются основными. Число физико-химических характеристик нефтей значительно больше, что вызвано необходимостью разностороннего их описания, связанной со сложными проблемами добычи, транспортировки, переработки и применения нефтей и нефтепродуктов. Все многообразие свойств нефтей и их фракций в конечном счете является отражением структуры молекул компонентов нефтей, их сложного взаимодействия между собой и внешней средой. Эти признаки могут служить основанием для классификации физико-химических свойств нефтяных фракций.

В настоящее время работы, посвященные изучению физико-химических свойств нефтей и фракций, в основном направлены на выявление, расширение и уточнение взаимных связей их параметров.

Сведения о физико-химических характеристиках углеводородов можно найти в работах [106, 107, 108]. Расчет свойств нефтепродуктов с примерами хорошо освещен в работах [62, 81, 109]. Разработана автоматизированная система расчета теплофизических свойств углеводородов, их смесей, нефтей и нефтяных фракций (АВЕСТА) [110].

Коллоидные свойства нефтей

Поведение нефтей в большой степени определяется их состоянием — молекулярным или дисперсным. Поэтому большое влияние на развитие коллоидной химии нефти и нефтяных фракций оказали идеи акад. Ребиндера, высказанные им при исследовании дисперсных систем, в том числе и дисперсных систем нефтяного происхождения. Активному внедрению идей Ребиндера в теорию и практику химии нефти

предшествовал период в ее развитии, когда в работах ряда отечественных и зарубежных ученых (до 1960 г.) было обращено внимание на дисперсное состояние нефтяных фракций. Необходимо отметить работы Гурвича, Кусакова по вопросам структурообразования в нефтяных системах, по поверхностным свойствам нефтепродуктов. В настоящее время коллоидная химия нефтяных систем — развивающаяся область науки, получившая полное признание в 1971 г. на V Всесоюзной конференции по физико-химической механике [111].

Использование методов коллоидной химии в приложении к нефтяным дисперсным системам может дать обширную и комплексную информацию о влиянии технологических условий переработки нефтяного сырья на качество получаемых нефтепродуктов и эффективность технологических процессов, что имеет важное практическое значение для интенсификации ряда нефтетехнологических производств, связанных с высокотемпературными (вакуумная перегонка, коксование) и низкотемпературными (деасфальтизация, депарафинизация, компаундирование, селективная очистка) фазовыми переходами в нефтяных дисперсных системах. Самые распространенные факторы воздействия на фазовые переходы дисперсных систем — температура, давление, введение активных добавок, применение механических и ультразвуковых полей.

При определенном групповом составе и совокупности внешних условий нефтяная дисперсная система имеет оптимальную структуру, которая соответствует экстремумам в изменении ее физико-химических и эксплуатационных свойств [112, 113]. Переход в экстремальное состояние сопровождается изменением состава надмолекулярной структуры и сольватной оболочки структурных единиц при соответствующем изменении межфазной энергии и поверхности раздела фаз [114]. Перевод нефтяных дисперсных систем в экстремальное состояние под действием совокупности внешних факторов — основа интенсификации нефтетехнологических производств.

Коллоидно-дисперсное строение нефтяных систем.

Формирование дисперсной фазы в нефтяных системах обусловлено различной склонностью углеводородов к межмолекулярным взаимодействиям, которые проявляются при исследовании ряда физико-химических свойств системы, в том числе и спектральных. Однако при исследовании многокомпонентных нефтяных систем последние малоэффективны из-за наложения в спектрах многообразных форм межмолекулярных взаимодействий. Необходимость оценки межмолекулярных взаимодействий в многокомпонентных углеводородных системах требует разработки специальных способов их теоретического описания и экспериментальных методик. Согласно современному уровню представлений о межмолекулярных взаимодействиях возможно их количественное описание для двух молекул с учетом их природы. Теоретические соотношения типа уравнения Леннарда — Джонса описывают взаимодействие двух молекул как взаимодействие двух микроскопических шариков. Потенциальная энергия взаимодействия U двух изолированных молекул в зависимости от расстояния между их центрами имеет форму кривой с минимумом (рис. 1).

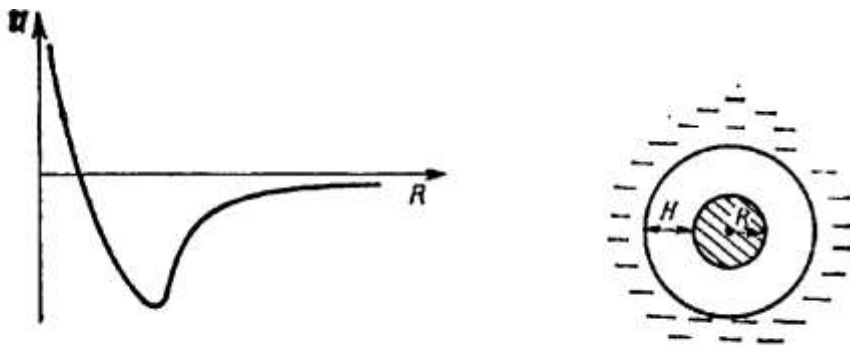


Рис. 1. Потенциальная энергия взаимодействия U двух молекул.

Рис. 2. Модель строения структурной единицы:

R — радиус ассоциата; H — толщина сольватной оболочки.

Уравнения Лондона для универсальных дисперсионных сил и Кeesома для диполь-дипольных взаимодействий молекул в первом приближении описывают интервал правой ветви кривой, отвечающий большим значениям R . Левая ветвь кривой, характеризующая резким возрастанием потенциала при сближении молекул, отвечает их отталкиванию и описывается эмпирическим потенциалом Буккингема.

Интервал значений R , соответствующий минимуму U , определяет область устойчивого взаимодействия двух молекул — наиболее интересную и наименее изученную область в теории жидкостей. В данной области значений R действуют так называемые слабые химические связи, в основном лишь количественно отличающиеся от сильных: энергия образования слабых связей на 1—2 порядка меньше, чем энергия образования сильных валентных связей. Один из распространенных типов слабых химических связей — водородные $X — Y$, образующиеся между многими атомами X и Y , где X — атом, имеющий сильную химическую связь с водородом, а Y — практически любой атом. Так, наряду с обнаруженными давно связями вида $O-H \dots O$, характеризующимися энтальпией образования около 21 кДж/моль, установлено образование водородных связей вида $C-H \dots O$ и $C-H \dots C$, энтальпия образования которых ниже, примерно, на порядок по сравнению с энтальпией связи $O-H \dots O$ [115]. Основной вклад в образование молекулярных ассоциатов вносят водородные связи [115]. Например, молекулы бензола образуют друг с другом две водородные связи $C-H \dots \pi$ (π — π -орбиталь второй молекулы бензола, каждая молекула может иметь до 6 связей); энергия образования каждой связи составляет $5,5 \pm 1,5$ кДж/моль. Обнаружена ассоциация жидких алканов за счет водородных связей $C-H \dots C$ с энергией образования в зависимости от типа углеродного атома (первичный, вторичный, третичный) 2—4 кДж/моль. Для жидкостей, состоящих из неполярных и малополярных молекул, потенциальная энергия межмолекулярного взаимодействия определяется слабыми химическими связями.

В сложных по составу многокомпонентных нефтяных системах происходят коллективные взаимодействия молекул, теоретическое описание которых представляет собой весьма трудную и пока не разрешенную задачу. Результат коллективных взаимодействий молекул низко- и высокомолекулярных*¹ соединений в нефтяных системах описывается с помощью модельных представлений о формировании структурных элементов различных типов. Для обозначения структурного элемента

¹ Предлагается к высокомолекулярным соединениям нефти относить вещества различных гомологических рядов гибридного строения с молекулярной массой 1000 и выше, а также смолы и асфальтены,

нефтяных дисперсных систем в общем случае принят термин «сложная структурная единица» [112]. Структурная единица представляет собой элемент структуры преимущественно сферической формы, способный к самостоятельному существованию при данных неизменных условиях. В составе сложной структурной единицы различают внутреннюю область (или ядро) и сольватную оболочку, окружающую ядро (рис. 2). Использование в данном случае известных терминов (мицелла, везикула) не имеет достаточных оснований по ряду причин, изложенных в работе [114].

Классификация структурных единиц в нефтяных дисперсных системах приведена в табл. 7.

Внутренняя область сложных структурных единиц представлена соответственно кристаллитом, ассоциатом или пузырьком газовой фазы [116]. В отличие от двух последних кристаллиты карбенов, карбоидов являются необратимыми надмолекулярными структурами, не способными к разрушению до молекулярного состояния под действием внешних факторов.

Исторически первая попытка описания строения структурной единицы применительно к асфальтенам принадлежит Пфейферу [117]. Согласно его представлениям, ядро структурной единицы асфальтенов образовано высокомолекулярными полициклическими углеводородами и окружено компонентами с постепенно снижающейся степенью ароматичности. Нейман подчеркивает, что энергетически выгодно обращение полярных групп (COOH, CO, OH и др.) внутрь сложной структурной единицы, а углеводородных радикалов — наружу [118], что находится в соответствии с правилом уравнивания полярностей Ребиндера.

ТАБЛИЦА 7. Классификация структурных единиц в нефтяных дисперсных системах (НДС)

Состав структурной единицы		Тип НДС	Примеры	Характер изменения свойства НДС
внутренней области	сольватного слоя			
Сложная структурная единица				
Кристаллит (карбены, карбоиды)	Полициклические арены и циклоалканы	Необратимые золи	Нефтяные неки	—
Ассоциат (асфальтены, полициклические арены и циклоалканы)	Моноциклические алкано-циклоалканы	Обратимые гели и золи	Масляные, топливные фракции, нефтяные остатки	Экстремальный
Пузырек газовой фазы (летучие газы)	Углеводороды всех типов	Обратимые газовые эмульсии	Жидкие нефтепродукты, подвергаемые барботажу или нагреванию	То же
Мицелла				
Полярные группы дифильных естественных ПАВ нефтяного происхождения	Неполярные углеводородные части дифильных естественных ПАВ нефтяного происхождения	Обратимые мицеллярные растворы	Мицеллярные растворы малорастворимых ПАВ	—

Благодаря современным методам анализа установлены способы построения структурной единицы смолисто-асфальтеновых веществ различных нефтей [11, 119]. Согласно данным рентгеноструктурного анализа надмолекулярная структура асфальтенов состоит из 5 — 6 слоев полиядерных двухмерных пластин общей

толщиной 1,6—2,0 нм. Размеры надмолекулярных структур, определенные рентгенографически, имеют заниженные значения по сравнению с таковыми, найденными электрономикроскопически, что, вероятно, связано с включением при определении размеров по электронным микрофотографиям алифатической части молекул, в то время как рентгеновские лучи рассеиваются только упорядоченной частью или ядром молекулы.

Ассоциат и пузырек газовой фазы — лабильные образования, состав и размеры которых изменяются обратимо под воздействием внешних факторов. При смешении чистых компонентов происходит распад ассоциатов, характерных для данных компонентов (или компонента), и образование новых, свойственных уже данной смеси. Возможность такого процесса подтверждается тем, что при формировании многих систем наблюдается расширение ($\Delta v > 0$) и поглощение теплоты ($\Delta H > 0$), которая, очевидно, расходуется на подобные преобразования ассоциатов. Следствием образования ассоциатов различных размеров и состава являются отклонения в поведении систем от законов Рауля. Анализ изобар ($P = \text{const}$) бинарных систем показывает возможность существования следующих типов температурных кривых кипения: 1) кривые, отвечающие изменению температуры кипения смеси без образования азеотропной точки (как известно, состав пара и жидкости азеотропной смеси одинаков); 2) кривые, отвечающие изменению температуры кипения смеси с образованием азеотропа.

Сведения об изменении давления паров чистых компонентов по сравнению со смесью этих компонентов наряду с другими справочными данными позволяют рассчитать с использованием формулы Томсона — Кельвина размеры ассоциатов² (рис. 3а).

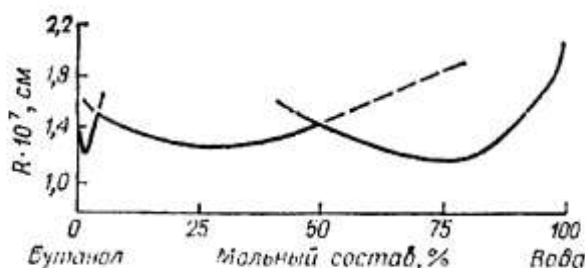


Рис. 3а. Экстремальная зависимость радиуса ассоциата R от состава системы бутанол — вода.

В пользу справедливости предположения о том, что ассоциаты являются центрами образования пузырей при кипении системы, свидетельствует факт, что характер кривых зависимости диаметр пузырей — состав системы, полученных экспериментальным [120] и расчетным путем, одинаков (рис. 3б).

² * Расчет проведен Ш. М. Сабировым с соавторами

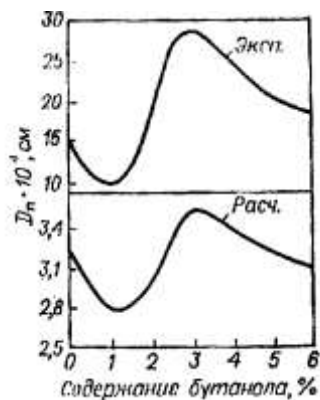


рис. 36. Экстремальные кривые кипения системы бутанол — вода: D_n - диаметр пузырей.

Литературные данные по степеням агрегации сложных структурных единиц различных типов и распределению их по размерам малочисленны. Имеются сведения о том, что алканоциклоалканы и арены входят в состав образуемого ими ассоциата в соотношении [121]. В достаточно разбавленных асфальтенсодержащих системах размеры основной части диспергированных асфальтенов (70%) колеблются в интервале 0,1 — 1 мкм [122].

Методом рассеяния рентгеновского излучения под малыми углами установлено [123], что коллоидная структура битумов состоит из набора частиц квазисферической формы с размерами от 2,3—3,0 до 20—40 нм. Число частиц наименьшего размера на 4—6 порядков превышает число частиц больших размеров, что дает основание считать частицы с размерами 2,3—3,0 нм основными структурными элементами коллоидной структуры битумов.

Формирование сольватных слоев определенной толщины и строения вокруг надмолекулярных структур оказывает существенное влияние на структурно-механические свойства нефтяных дисперсных систем. Термодинамическое обоснование их формирования было дано Гиббсом [124], допустившим, что переходный слой (межфазная граница) имеет определенную толщину и термодинамические параметры, промежуточные между значениями параметров сосуществующих фаз. Межфазная граница становится неустойчивой при натяжении порядка 10^{-1} дин/см. Для нефтяных систем неустойчивость межфазной границы структурных единиц возрастает из-за воздействия следующих факторов.

1. Отдельные компоненты нефтяной системы представляют собой набор гомологов. В зависимости от строения, длины цепи гомологи имеют различное поверхностное натяжение. Обладающие большей подвижностью и меньшим значением поверхностного натяжения гомологи концентрируются в межфазной области и облегчают процесс диспергирования при нагреве или действии механических напряжений.
2. Наличие в смеси естественных, а также введенных извне в систему ПАВ приводит к их солубилизации структурными единицами.
3. Обогащение межфазного слоя низкомолекулярным компонентом происходит из-за влияния искривления граничной поверхности раздела фаз [125].

Межфазная граница в нефтяных системах может быть двух типов: непроницаемой по отношению к ряду растворителей (кристаллиты карбенов и карбоидов) и частично проницаемой (ассоциаты). В первом случае на межфазной границе образуется

адсорбционный слой, непосредственно примыкающий к кристаллиту, и граничный (поверхностный) слой, включающий в себя адсорбционный, свойства которого в результате влияния поля поверхностных сил отличаются от объемного слоя. При рассмотрении нефтяных смесей с дисперсной фазой в виде ассоциатов следует, по-видимому, считать, что сольватный слой на границе раздела фаз возникает как результат адсорбционного взаимодействия и локальной диффузии ее компонентов, что обусловлено их различной склонностью к межмолекулярным взаимодействиям.

Впервые понятие о сольватном слое асфальтеновых частиц ввел Нейман [118]. Образование межфазных слоев в асфальтенодержащих системах определяется природой и адсорбционными свойствами асфальтенов. Все асфальтены обладают низкой адсорбционной активностью по отношению к алканам. С увеличением степени ароматичности асфальтенов повышается их адсорбционная способность к аренам и гетероциклическим соединениям. Путем независимых калориметрических исследований установлено влияние состава дисперсионной среды, природы и концентрации твердых частиц асфальтенов на их склонность к сольватации, определяемой по теплоте сорбции асфальтенов аренами [126]. Так, теплота сорбции аренов асфальтенами вторичного происхождения значительно превышает соответствующую величину для нативных асфальтенов.

Поверхность асфальтенов независимо от их природы энергетически неоднородна, мозаична. В отличие от поверхности асфальтенов вторичного происхождения, характеризующейся преобладанием лиофобных участков, поверхность нативных асфальтенов по характеру менее лиофобна, что существенно влияет на структуру образуемых вокруг асфальтеновых частиц сольватных слоев.

Исследования структурно-механических свойств граничных слоев в нефтяных системах проводились рядом авторов [127—129]. Установлено [127], что толщина поверхностного слоя в битумах может меняться от 10 до 5 мкм при увеличении их прочности.

Характеристики поверхностного слоя в битумах зависят от полярности образующих его компонентов. При изучении адсорбции пленок нефти и битума на минеральных подложках установлено повышение концентрации асфальтенов в адсорбционном слое, что приводит не только к изменению его свойств, но и свойств поверхностных слоев, прилегающих к адсорбционному [129].

Классификация нефтяных дисперсных систем по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсной среды приведены в табл. 8.

ТАБЛИЦА 8. Типы нефтяных дисперсных систем (НДС)

Агрегатное состояние		Тип дисперсных систем	Примеры
дисперсной фазы	дисперсионной среды		
Газ	Газ	Гомофазные системы	Природные, попутные газы
Жидкость	Газ	Аэрозоль	Взвесь в воздухе капель бензола, фенола
Твердое тело	Газ	Аэрозоль	Дымовые газы из труб печей
Газ	Жидкость	Газовая эмульсия	Жидкие НДС, подвергасмые нагреванию или барботажу
Жидкость	Жидкость	Жидкостная эмульсия	Вода в нефти, нефть в воде, масла, топлива
Твердое тело	Жидкость	Золи, суспензии, гели	Нефтяные остатки
Газ	Твердое тело	Отвержденные пены	Нефтяной кокс, технический углерод
Жидкость	Твердое тело	Твердые эмульсии	Нефтяной кокс
Твердое тело	Твердое тело	Твердые НДС	Смесь углерода анизотропной структуры и изотропной структуры в нефтяных коксах

Наиболее распространены в практике нефтепереработки дисперсные системы с жидкой дисперсионной средой. Наименьшим временем жизни из рассматриваемых дисперсных систем характеризуется газовая эмульсия, неустойчивость которой связана с достижением критических значений толщины сольватных слоев H [130].

Ассоциаты различного строения являются структурными элементами алкансодержащих дисперсий, топливных и масляных фракций, нефтяных остатков. Активно исследуемым коллоидным объектом нефтяного происхождения являются алкансодержащие дисперсии. Высокомолекулярные нормальные алканы в обычных условиях, начиная с гексадекана и выше, представляют собой твердые вещества. По мере понижения температуры из нефти выделяются кристаллы алкана. Благодаря действию адсорбционных сил часть жидкой фазы ориентируется вокруг надмолекулярных структур и образует сольватные оболочки различной толщины. Сцепление кристаллов приводит к возникновению пространственной гелеобразной структуры, в ячейках которой иммобилизована часть дисперсионной среды, при этом система в целом приобретает структурную прочность. Установлено стабилизирующее действие смолисто-асфальтеновых веществ, на устойчивость дисперсий алканов [88]. Влияние термообработки на снижение температуры застывания нефтяных алканов объясняется уменьшением толщины сольватной оболочки их надмолекулярных структур [131].

Исторически первыми среди объектов нефтяного происхождения, подвергнутыми изучению именно с позиций их коллоидно-дисперсного строения, были остаточные фракции нефти — битумы. Впервые экспериментально была обнаружена коллоидная природа битумов в 1923 г. Неллештейном, наблюдавшим эффект Тиндаля и броуновское движение суспендированных частиц в бензольных растворах битумов [192]. Им была предложена коллоидная теория строения битумов, позднее подтвержденная экспериментально в других работах. Прямым доказательством коллоидного строения битумов явилось обнаружение и количественное измерение электрического заряда, присутствующего на битумных частицах [133].

Согласно данным ряда авторов [134—136], масляные фракции являются дисперсными системами аренов в циклоалкановых дисперсионных средах, причем в маслах различного уровня вязкости (дистиллятных, остаточных, компаундированных) образуются ас-социаты различного строения. Неподчинение аддитивности таких физико-химических смесей алканов, циклоалканов и тяжелых аренов, как диэлектрическая проницаемость и экстинкция, обусловлено проявлением межмолекулярного взаимодействия между компонентами смеси. В работе [135] показано, что арены в растворах образуют ассоциаты, состав и устойчивость которых зависят от химического строения взаимодействующих молекул, а бензольное кольцо является специфическим центром меж молекулярного взаимодействия.

Коллоидно-химический подход к описанию строения работавшего масла дан в [137]. Показано, что работавшее масло — ультрагрубодисперсная система, особая сложность которой состоит в том, что она, во-первых, содержит одновременно частицы в твердом, жидком и газообразном состояниях, и, во-вторых, в том, что жидкие и газообразные примеси могут периодически по мере изменения внешних условий переходить из растворимого состояния в нерастворимое и обратно.

Мало изучены коллоидно-химические процессы образования эмульсий в многокомпонентных нефтяных системах с ограниченно растворяющимися компонентами. При исследовании модельных бинарных систем обнаружено, что самопроизвольно образующиеся обратимые эмульсии существуют в определенном интервале концентраций и температур, вне которого они разрушаются с образованием двух макрофаз или являются гомогенной системой [138]. Дистиллятное нефтяное сырье, подвергаемое очистке селективными растворителями, в предкритической области следует рассматривать как жидкостную эмульсию, нарушение агрегативной устойчивости — разделение на рафинатный и экстрактный растворы — происходит при критической температуре.

Термодинамика формирования нефтяных дисперсных систем. В нефтяных системах при соответствующих условиях возможны фазовые переходы двух типов: переход твердое тело — жидкость (ассоциатообразование, кристаллизация) и переход жидкость — газ (газообразование). При этом следует различать среди процессов ассоциатообразования и кристаллизации низкотемпературные обратимые и высокотемпературные необратимые фазовые переходы.

В возникновении новых фаз важную роль играют изменения свойств системы, вызванные большим развитием поверхности и связанным с этим пересыщением. Метастабильными системами являются пересыщенные и перегретые жидкости. При фазообразовании формируются частицы дисперсной фазы определенных размеров. Переход из метастабильной фазы в стабильную происходит при появлении зародышей, причем для формирования зародыша необходимо затратить определенную работу на создание новой поверхности раздела метастабильной и стабильной фаз. Очень важно то, что самопроизвольный рост зародышей возможен после того, как они достигнут определенного размера.

Термодинамическое условие фазообразования состоит в том, что уменьшается энергия Гиббса системы $\Delta G = \Delta G_{\text{koh}} - \Delta G_{\text{исх}} < 0$. Для сферической частицы радиуса R :

$$\Delta G = -A_V + A_S = -4/3\pi R^3 \Delta\mu + 4\pi R^2 \Delta G$$

где $\Delta\mu$ — разность химических потенциалов устойчивой и неустойчивой фаз; σ — межфазное поверхностное натяжение.

Составляющая A_V , отвечающая изменению объемной энергии системы, обуславливает уменьшение ΔG_{koh} за счет перехода менее устойчивой в более устойчивую фазу, составляющая A_S , характеризующая изменение поверхностной энергии системы, способствует увеличению ΔG_{koh} вследствие возрастания величины межфазной поверхности.

Изменение ΔG в процессе образования отдельного пузырька равно:

$$\Delta G = \sigma_{LV} S_{LV} - \Delta\mu i$$

где S_{LV} — площадь раздела фаз жидкость — пар; i — отношение объема пузырька V к объему V_n , занимаемому 1 моль газа.

Считая форму зарождающегося пузырька сферической с радиусом R , имеем:

$$\Delta G = -4/3\pi R^3 \Delta\mu + 4\pi R^2 \sigma_{LV}$$

При изменении давления или температуры жидкости равновесное давление ее газа P_1 может измениться и соответствовать пересыщению ($P_2 > P_1$) или недосыщению ($P_2 < P_1$). Изменение химического потенциала при этом составляет:

$$\Delta\mu = RT \ln (P_1/P_2)$$

Подставляя значение $\Delta\mu$ в предыдущее уравнение из условия $d\Delta G/dR = 0$, получаем значение критического радиуса R_K :

$$R_K = 2\sigma_{LV}(V_m/\Delta\mu) = 2\sigma_{LV}V_m / RT \ln (P_1/P_2)$$

Выведенное уравнение представляет собой известное уравнение Томсона — Кельвина.

Величина R_k для частного случая частицы твердой фазы сферической формы в процессе ассоциатообразования вычисляется следующим образом:

$$R_k = \frac{2\sigma_{SL}T_\Phi}{L\Delta T}$$

где σ_{sl} — межфазное натяжение; L — скрытая теплота ассоциатообразования; T — равновесная температура; ΔT — величина переохлаждения жидкой фазы.

При любой температуре ниже равновесной T_Φ свободная энергия жидкой фазы больше, чем твердой, что обуславливает возможность самопроизвольного протекания фазового перехода. На начальных этапах из расплава формируются чрезвычайно малые ассоциаты, которые по своей устойчивости или способности к существованию при данных условиях отличаются от более крупных ассоциатов, поскольку условия равновесия между твердой и жидкой фазами на искривленной поверхности раздела иные, чем на плоской поверхности. Таким образом, для формирования устойчивого

(критического) при данных условиях низкотемпературного ассоциата требуется некоторое переохлаждение жидкости ΔT . Равновесие достигается при таком сочетании температуры и радиуса ассоциата, при котором свободная энергия, обусловленная кривизной поверхности, в точности компенсируется переохлаждением жидкости ΔT .

Согласно флуктуационной теории фазообразования зародыш тогда дает начало росту новой фазы, когда его размеры становятся больше критических при данной степени пересыщения среды. Вероятность гомогенного образования критических зародышей в результате «удачной» флуктуации близка к нулю. В реальных случаях зародышеобразование протекает по гетерогенному механизму. Наличие подходящих поверхностей (стенки реакторов, твердые включения в составе нефтяных систем и т. п.) облегчает работу зародышеобразования, и оно становится возможным при меньших степенях пересыщения.

Таким образом, в описанных выше процессах фазообразования в нефтяных системах можно выделить три стадии эволюции частиц формирующейся фазы.

Образование дозародышей, имеющих докритические размеры, не приводит к фазообразованию в системе, поскольку возникающие в результате гомофазных флуктуаций дозародыши термодинамически неустойчивы и распадаются (растворяются) в исходной фазе.

Формирование зародышей критических размеров, возникающих в результате гетерофазных флуктуаций и устойчивых в термодинамическом и кинетическом смысле. Критические зародыши представляют собой первичные надмолекулярные образования, обуславливающие экстремальный характер ряда свойств нефтяных систем.

Самопроизвольный рост критических зародышей приводит к развитию фазообразования во всем объеме нефтяной системы. Мерой оценки степени развития фазообразования является соотношение размеров сверхкритического зародыша и дозародыша. В результате интенсивного фазообразования формируется грубодисперсная система с ее характерной склонностью к агрегативной неустойчивости. Если плотность вновь формирующейся фазы ρ выше, чем соответствующая величина для исходной фазы ρ_0 ($\rho > \rho_0$), как это имеет место при ассоциатообразовании, то происходит ее осаждение, в случае газообразования ($\rho < \rho_0$) — всплытие.

Возможность самопроизвольного формирования и растворения структурных единиц в дисперсионных средах определяется уменьшением изменения энергии Гиббса:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

где ΔH — изменение энтальпии системы; ΔS — изменение энтропии системы.

Для определения значения и знака ΔG или, другими словами, глубины и направления фазообразования в нефтяной системе, необходимы данные о значениях и знаках энтальпии и энтропии системы.

Экспериментальное определение энтальпии или тепловых эффектов взаимодействия компонентов нефтяной системы возможно на основе использования

калориметрических методов, осуществляемых на высокочувствительных калориметрах. При исследовании тепловых эффектов взаимодействия в системе асфальтены — бензол впервые установлено, что процессы растворения асфальтенов в бензоле являются эндотермичными, т. е. сопровождаются поглощением тепла. Значение энтальпии ΔH составляет несколько десятых кДж/моль [126].

Для расчетов термодинамических параметров используют, теоретические уравнения их связи с молекулярными параметрами, полученные на основе модельных представлений о строении системы [139]. Большим достижением подобных теорий является установление термодинамического сродства смешиваемых компонентов, что позволяет прогнозировать тип критической температуры растворения системы (рис. 4), определяемый характером и знаком температурной зависимости значения второго вириального коэффициента A_2 и значения ΔG [140].

Фазообразование в нефтяной системе приводит к изменению ее физико-химических, в том числе и структурно-механических, реологических свойств. Связь термодинамических параметров и параметров структуры нефтяной системы позволяет в ряде случаев определять энтальпию и энтропию системы через непосредственно измеренные значения структурно-механических (предел прочности) и реологических (вязкость) свойств.

В работе [141] произведен расчет энтальпии структурообразования нефтяных остатков в упруго-хрупком состоянии, были получены значения ΔH порядка десятков кДж/моль.

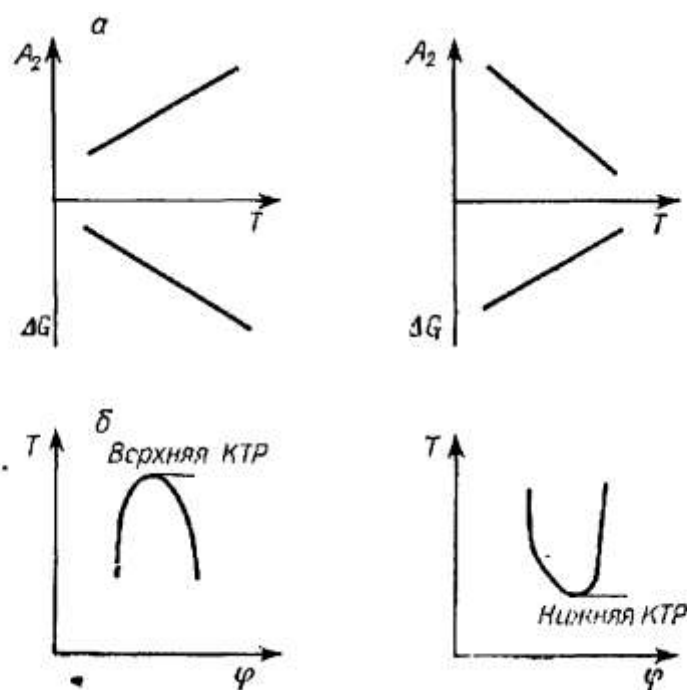


Рис. 4. Температурная зависимость второго вириального коэффициента A_2 и энергии Гиббса системы ΔG (а) и типа критической температуры растворения (б).

Проводился анализ структурообразования в масляных фракциях при введении в них различных количеств дистиллятных крекинг-остатков [142] с помощью термодинамических параметров активации вязкого течения ($\Delta G \Delta T$, ΔS), рассчитанных по экспоненциальной формуле Эйринга — Френкеля. Полученные данные показали,

что образованию наиболее прочной коагуляционной структуры соответствуют максимальные значения ΔG и ΔS .

Структурно-механическая прочность и агрегативная устойчивость нефтяных дисперсных систем. Одной из основных проблем коллоидной химии нефтей и их фракций является исследование пространственных структур различного рода в нефтяных дисперсных системах и регулирование разнообразными приемами их механических свойств: деформационных и прочностных. Необходимость решения данной проблемы способствовала становлению самостоятельной области коллоидной химии — физико-химической механики нефтяных дисперсных систем. Обобщение значительного эмпирического материала позволило в работе [112] предложить с точки зрения макрореологии диаграмму изменения структурно-механической прочности с ростом температуры в многокомпонентных нефтяных дисперсных системах (рис. 5).

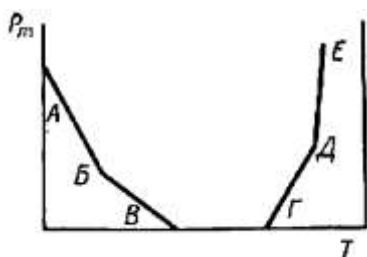


Рис. 5. Изменение предела структурно-механической прочности P_m нефтяных дисперсных систем с ростом температуры.

Участок ВГ, имеющий различную ширину в зависимости от строения исследуемой нефтяной системы и вырождающийся в точку для битумов, характеризует ньютоновское поведение в полностью разрушенной структуре, вязкость которой не зависит от скорости сдвига. Точка В отвечает пределу текучести системы. С понижением температуры нефтяная система становится пересыщенной по отношению к твердым углеводородам, выделение которых из однородного с реологической точки зрения расплава приводит к структурированию системы. На участке БВ взаимодействие формирующихся структурных элементов обуславливает вязко-пластическое течение обратимо разрушаемой структуры и наличие предельного напряжения сдвига в точке Б. По мере снижения температуры на этом участке скорость формирования коагуляционных контактов между надмолекулярными структурами превышает скорость их разрушения под действием механической нагрузки. В точке Б нефтяная система теряет подвижность и представляет собой сплошную коагуляционную структуру, которая характеризуется малой прочностью и тиксотропией. Подробно низкотемпературные фазовые переходы для ряда нефтяных систем и влияние на их параметры депрессаторов изучалось в ряде работ [141, 143].

Метастабильные состояния могут возникать в системе и при повышении температуры. Пересыщение в этих случаях обусловлено появлением в результате термополиконденсационных процессов структурных единиц — кристаллитов. По достижении пороговой концентрации кристаллитов формируется аномальная жидкость с критическим напряжением сдвига (точка Г).

В отличие от левой ветви диаграммы в ее правой части формирование надмолекулярных структур асфальтенов, карбенов, карбоидов происходит вследствие химических взаимодействий и сопровождается резким возрастанием

структурно-механической прочности вплоть до образования в результате реакций уплотнения кристаллизационных структур типа отвержденных пек-коксов [39].

Для определения структурно-механической прочности нефтяных дисперсных систем используют в основном метод Вейлера — Ребиндера, метод ротационной вискозиметрии, метод плоскопараллельных дисков, метод конического пластометра. Выбор метода определяется степенью наполнения ϕ структурных единиц в нефтяных дисперсных системах, температурой проведения опыта.

Для описания достаточно разбавленных (малая степень ϕ) лиофильных нефтяных дисперсных систем используют понятие фактора агрегативной устойчивости F_u . Фактор устойчивости характеризует способность дисперсной фазы в течение определенного времени сохранять индивидуальность и равномерность распределения частиц в объеме дисперсионной среды. Фактор устойчивости определяется различным образом в низкотемпературной и высокотемпературной областях. Это удобный эмпирический параметр для практических целей.

Предложен новый подход к оценке работоспособности смазочного масла, основанный на определении его агрегативной устойчивости [137]. Соответствующий параметр, получивший название критерия физической стабильности, позволяет интегрально оценить физическую стабильность смазочного масла с учетом взаимодействия дисперсионной среды со всеми видами и формами присутствующей дисперсной фазы.

Разработка критериев оценки структурных свойств нефтяных дисперсных систем (а ими служат структурно-механическая прочность, фактор агрегативной устойчивости, критерий физической стабильности) позволяет целенаправленно их регулировать действием ряда факторов.

Под действием внешних факторов в результате диссоциации старых и образования новых межмолекулярных связей происходят взаимосогласованные изменения размеров составных частей сложной структурной единицы: сольватного слоя и надмолекулярной структуры. Протекающие на молекулярном и надмолекулярном уровне изменения определяют новое энергетическое состояние и обуславливают соответствующие изменения макроскопических физико-химических свойств нефтяных дисперсных систем таких, как агрегативная устойчивость, структурно-механические характеристики. Для решения ряда практических задач технологии переработки нефтяных дисперсных систем необходимо действием различных факторов целенаправленно влиять на соотношение размеров составных частей сложной структурной единицы. Принимая за скорость формирования (разрушения) слоев отношение бесконечно малого приращения толщины слоя к соответствующему приращению растворяющей силы среды³ и используя модель последовательных реакций, в работе [112] получили систему кинетических уравнений. С их помощью построены кривые изменения радиуса надмолекулярной структуры R и толщины сольватного слоя H , которым соответствуют кривые изменения агрегативной устойчивости и структурно-механической прочности нефтяных дисперсных систем (рис. 6).

³ Растворяющая сила среды — энергия, необходимая для изменения степени дисперсности нефтяных дисперсных систем на единицу.

Нефтяная система при определенных условиях переходит в экстремальное состояние, характеризующее наибольшим значением поверхности раздела фаз. В этом случае размер надмолекулярной структуры минимальный $R_{\min}$ (точка Г), и толщина сольватного слоя имеет максимальное значение $H_{\max}$. Существенное искривление поверхности надмолекулярной структуры в соответствии с уравнением Томсона — Кельвина обуславливает значительное отклонение температур фазовых переходов (застывания и кипения) от равновесных величин. Так, введением депрессаторов удастся понизить температуру застывания нефтяных систем на 50—70 °С [141, 143].

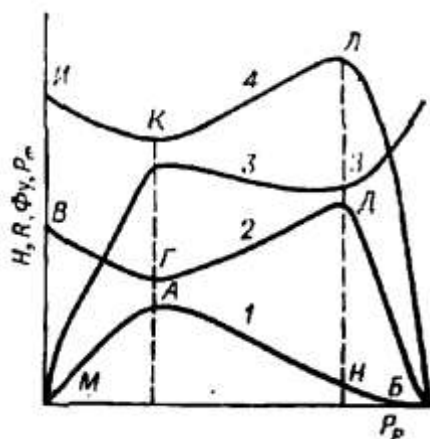


Рис. 6. Зависимость толщины сольватного слоя $H(1)$, радиуса ассоциата $R(2)$, агрегативной устойчивости нефтяных дисперсных систем $\Phi_y(3)$ и структурно-механической прочности $P_m(4)$ от растворяющей силы среды P_R .

Переход из I экстремального состояния во II характеризуется максимальным увеличением радиуса надмолекулярной структуры и снижением толщины сольватной оболочки. Размер надмолекулярной структуры максимален $R_{\max}$ (точка Д) и сольватной оболочки минимален $H_{\min}$ (точка Н). Увеличение размера надмолекулярной структуры ведет к уменьшению степени искривленности ее поверхности, что обуславливает близкие к равновесным значения температур застывания и кипения нефтяных систем.

Экстремальные изменения радиуса надмолекулярной структуры и толщины сольватного слоя непосредственно влияют на характер зависимости структурно-механической прочности и агрегативной устойчивости нефтяной системы. Кривые изменения этих свойств типичны для многих нефтепродуктов. В точке Ж устойчивость нефтяных дисперсных систем к расслоению на фазы максимальна: толщина сольватной оболочки в точке А имеет максимальное значение $H_{\max}$ благодаря чему уменьшается движущая сила процесса расслоения. Толстая прослойка дисперсионной среды между надмолекулярными структурами снижает структурно-механическую прочность нефтяных дисперсных систем, первый минимум которой достигается в точке К. Утоньшение сольватного слоя на поверхности надмолекулярных структур повышает движущую силу расслоения системы на фазы. После удаления основной части сольватного слоя (точка З) дисперсионная среда начинает взаимодействовать непосредственно со слоем надмолекулярной структуры, обуславливая его полное разрушение в точке Б. В этой точке сложные структурные единицы переходят в состояние молекулярного раствора с бесконечной устойчивостью к расслоению на фазы. Предлагаемое объяснение экстремальных изменений структурно-механических свойств и агрегативной устойчивости нефтяных систем

справедливо, если считать, что межфазная энергия на границе структурная единица—дисперсионная среда меняется незначительно.

Наиболее важные научной и практической точек зрения случаи, когда сложные структурные единицы находятся в I и II экстремальном состояниях.

При условиях, обеспечивающих $R_{\min}$ и соответственно наибольшую поверхность раздела фаз без значительного изменения межфазной энергии, эффективно протекают процессы компаундирования нефтепродуктов с обеспечением необходимых низкотемпературных свойств, перегонки и ректификации нефтяных растворов с наилучшими условиями для фазообразования.

Во II экстремальном состоянии, когда радиус надмолекулярной структуры достигает $R_{\max}$ целесообразно проведение ряда технологических процессов, связанных с обеспечением условий для разделения нефтяной дисперсной системы на фазы.

Теоретические основы интенсификации нефтетехнологических процессов и получения новых нефтепродуктов. На основе теоретических представлений о коллоидно-дисперсном строении нефтяного сырья развивается новая технология — технология переработки нефтяных дисперсных систем. Ее характерный признак в отличие от технологии переработки нефтяных молекулярных растворов — то, что оптимальные по выходу и качеству нефтепродукты получаются при создании условий, обеспечивающих экстремальное состояние (I или II в соответствии с технологической необходимостью) перерабатываемых нефтяных дисперсных систем. Новая технология может быть применена для интенсификации большинства известных нефтетехнологических процессов: подготовки и первичной переработки нефти; очистки и разделения нефтепродуктов; деструктивных и недеструктивных превращений нефтяного сырья: компаундирования и приготовления товарных нефтепродуктов и др.

Добываемая нефть содержит значительное количество воды, механических примесей, минеральных солей. Поступающая на переработку нефтяная эмульсия подвергается обезвоживанию и обес- соливанию. Характерными чертами нефтяных эмульсий являются их полидисперсность, наличие суспендированных твердых частиц в коллоидном состоянии, присутствие ПАВ естественного происхождения, формирование при низких температурах структурных единиц. По данным [144] в процессе диспергирования капель воды в нефти образуется до триллиона полидисперсных глобул в 1 л 1%-ной высокодисперсной эмульсии с радиусами 0,1—10 мк, образующаяся нефтяная эмульсия имеет большую поверхность раздела фаз. Высокие значения межфазной энергии обуславливают коалесценцию глобул воды, если этому процессу не препятствует ряд факторов: структурно-механический барьер, повышенные значения вязкости дисперсионной среды. Установлено, что повышению структурно-механической прочности межфазных слоев в модельной системе типа вода — масло — ПАВ способствует добавка частиц глины [145]. Агрегативная устойчивость нефтяных эмульсий обеспечивается наличием в них ПАВ — эмульгаторов нефтяного происхождения: так, эмульгаторами нефтяных эмульсий ромашкинской и арланской нефтей являются смолисто-асфальтеновые вещества, а эмульсий мангышлакской нефти — алканы [144]. Интересные результаты об изменении степени дисперсности нефтяных эмульсий в зависимости от pH среды и группового состава нефтей получены в работе

[146]. Механизм разрушения нефтяных эмульсий состоит из нескольких стадий: столкновение глобул воды, преодоление структурно-механического барьера между глобулами воды с частичной их коалесценцией, снижение агрегативной устойчивости эмульсии вплоть до полного расслоения на фазы. Соответственно задача технологов состоит в обеспечении оптимальных условий для каждой стадии этого процесса, а именно: снижении вязкости дисперсионной среды (до 2—4 мм²/с) при повышении температуры до некоторого уровня, определяемого групповым составом нефти, одновременно достигается разрушение структурных единиц; уменьшении степени минерализации остаточной пластовой воды введением промывной воды; устранении структурно-механического барьера введением определенных количеств соответствующих ПАВ — деэмульгаторов. Для совершенствования технологических приемов по обессоливанию и обезвоживанию нефтей требуется постановка дальнейших исследований по изучению условий формирования структурных единиц, взаимодействия их с глобулами воды и влияния структурных единиц на структурно-механический барьер; по выбору эффективных ПАВ — деэмульгаторов.

Возможность формирования структурных единиц при прямой и вакуумной перегонке нефтей практически не учитывалась. Главное внимание в вопросах перегонки и ректификации нефтей традиционно уделялось изучению равновесия пар — жидкость, расчетам парциального давления летучих компонентов в зависимости от ее состава и внешних условий, что, несомненно, является основополагающим для технологических расчетов. В соответствии с современными представлениями в обезвоженной нефти при высоких температурах могут формироваться структурные единицы в процессе газообразования и высокотемпературного ассоциатообразования. По мере нагрева нефтей преобладают процессы формирования частиц дисперсной фазы в виде ассоциатов по сравнению с процессами выделения летучих компонентов в виде газовых пузырей. Размеры пузырей и ассоциатов удастся регулировать различными приемами. Из теоретических соображений следует ожидать, что четкость разделения низко- и высокомолекулярных соединений может быть достигнута при переводе нефтяных систем в I экстремальное состояние, как уже было сказано выше. С этой целью применяют различные технологические способы: компаундирование различающихся по составу нефтей в определенном соотношении, введение в систему различных добавок, изменение давления в системе, воздействие на систему механических, электрических, ультразвуковых полей. Так, в результате довольно простого приема — смешивания различных нефтей в определенном соотношении — увеличение выхода светлых продуктов составляет 3—5 % по сравнению с расчетными данными, полученными по правилу аддитивности. Рядом авторов [147—149] получены экстремальные концентрационные зависимости изменения выхода вакуумных дистиллятов при перегонке мазутов в присутствии различных добавок нефтяного происхождения — экстрактов III масляной фракции, крекинг-остатков. Начаты исследования по воздействию ультразвуковых полей на интенсификацию вакуумной перегонки нефтяных остатков [150].

Перегонка нефтей и нефтяных остатков в экстремальном состоянии обуславливает количественно и качественно иное распределение углеводородов между дистиллятной фракцией и остатком перегонки. Таким образом/представляется возможность уже на этапе перегонки влиять на количество и качество дистиллятных фракций как сырья для последующих процессов масляного производства и каталитического крекинга; на

выход и состав остатков, используемых в качестве сырья для коксования, производства битумов и т. д.

Как известно, каталитический крекинг вакуумных газойлей и гидрокрекинг тяжелых фракций и нефтяных остатков значительно осложняется адсорбцией на поверхности катализаторов полициклических углеводородов, смол, асфальтенов, что снижает эффективность действия катализатора. Наряду с поиском новых более эффективных катализаторов следует вести исследования в направлении изучения факторов, обеспечивающих повышение устойчивости перерабатываемого нефтяного сырья. Модифицирование вакуумных газойлей добавками определенных количеств экстрактов III масляной фракции, крекинг-остатков упрочняет структурно-механические свойства межфазных слоев в нефтяной дисперсной системе, в процессе каталитического крекинга представляющей собой концентрированную пену. В состав межфазных слоев входят именно те соединения (смолисто-асфальтеновые вещества, полициклические углеводороды), которые снижают активность катализатора. Повышение устойчивости пены при неизменном времени пребывания катализатора в зоне реакции является причиной снижения коксообразования на нем почти в два раза [151].

Велика роль коллоидно-химических факторов в хорошо известных процессах селективной очистки нефтяного сырья и разделения его на отдельные компоненты.

При компаундировании нефтепродуктов, содержащих высокомолекулярные соединения, актуальны вопросы регулирования агрегативной устойчивости образующей нефтяной дисперсной системы. При смешении различных компонентов и получении товарных нефтепродуктов (котельные, судовые топлива; топочные мазуты; профилактические средства; пластичные смазки; битумы; пеки и др.) формируются структурные единицы, при определенных условиях вызывающие расслоение нефтяных дисперсных систем с образованием осадков при хранении и применении. В каждом случае специальные мероприятия (введение ПАВ-стабилизаторов в оптимальных количествах; изменение состава дисперсионной среды и т. д.) позволяют предупредить нежелательные явления.

Свойства нефтепродуктов определяются условиями их дальнейшей эксплуатации, хранения. Так, профилактические средства различного назначения должны характеризоваться высокими тиксотропными свойствами. Соответствующими исследованиями показано, что период восстановления полностью разрушенной структуры зависит от группового состава профилактического средства, температуры его применения. Кроме того, необходимо обеспечить определенный уровень агрегативной устойчивости профилактических средств с целью предупреждения расслоения нефтяной дисперсной системы на фазы при транспортировании и хранения. Поэтому выбор компонентов для нефтяной композиции следует проводить с учетом их влияния на структурно-механические свойства и агрегативную устойчивость нефтяной системы.

В большинстве случаев приемы по регулированию коллоиднодисперсного строения нефтяных систем в процессе ее переработки не требуют значительных материальных затрат. Внедрение их в технологическую практику является одним из эффективных способов решения общей актуальной задачи по углублению переработки нефти.

ПРОИСХОЖДЕНИЕ НЕФТИ

Вопрос о происхождении нефти является одним из самых сложных и крайне интересных вопросов современного естествознания. По словам выдающегося советского ученого-нефтяника Губкина «верная разгадка происхождения нефти в природе имеет для нас не только научно-теоретический интерес, но и первостепенное практическое значение» [139].

Первые гипотезы о происхождении нефти возникли еще во второй половине XVIII в., когда гениальный русский ученый Ломоносов выдвинул идею образования нефти из захороненных торфяных отложений. Пути развития представлений о генезисе нефти рассмотрены в ряде работ [140—142]. При рассмотрении этого вопроса наметились две линии: органическая и неорганическая. Дискуссии по этому поводу продолжаются и до сегодняшнего дня. Несмотря на то, что в настоящее время подавляющее большинство исследователей являются сторонниками биогенного происхождения нефти, некоторые ученые советские и зарубежные, поддерживают различные гипотезы абиогенного образования нефтей.

Гипотезы неорганического происхождения нефти. Первые гипотезы о неорганическом происхождении нефти — карбидная гипотеза Менделеева (1877 г.), космическая гипотеза Соколова (1892 г.) и вулканическая гипотеза Коста (1902 г.) — встретили ряд серьезных возражений со стороны многих ученых того времени и к 30—40 гг. нашего столетия были почти забыты. Однако в последние тридцать лет неорганические гипотезы вновь были возрождены в обновленном и переработанном виде некоторыми крупными, главным образом, советскими учеными. Общее для их гипотез — признание возможности синтеза углеводородов путем взаимодействия карбидов металлов с водой и кислотами (в этой части они развивают идею Менделеева), а также по схеме Фишера — Тропша из оксидов углерода и водорода. Образование нефтяных месторождений объясняется миграцией углеводородов по глубинным разломам в земной коре [146—148].

Кравцов [142] предлагает следующую схему возникновения жизни на Земле: неорганический синтез газообразных углеводородов — жидкие углеводороды — жизнь, т. е. в его представлении сначала возникла нефть, а затем уже жизнь.

Сторонники гипотезы неорганического синтеза нефти приводят ряд аргументов в пользу тех или иных положений своих взглядов, однако единой, научно обоснованной и достаточно полно разработанной теории абиогенного происхождения нефти не создано.

Теория осадочно-миграционного происхождения нефти. Подавляющее большинство исследователей — сторонники органического происхождения нефти. Развитие теории биогенного происхождения нефти было начато работами видных химиков и геологов прошлого — Андрусова, Михайловского, Архангельского, Зелинского, Энглера, Ханта, Ортона, Гефера и др. Прочной научной базой для теории органического происхождения нефти явились труды выдающегося советского геохимика Вернадского.

Огромная роль в разработке вопросов генезиса нефти и газа и формирования их месторождений принадлежит Губкину [139], который впервые показал, что нефтегазообразование и нефтегазонакопление — единый многостадийный естественно-исторический процесс, неразрывно связанный с развитием литогенеза и тектогенеза земной коры. Большинство положений, выдвинутых и обоснованных Губкиным, не потеряли значения по сей день. Подробный обзор и анализ работ в области происхождения нефти и нефтенакпления, выполненных в наше время к середине 60-х годов советскими и зарубежными исследователями, приведен в монографии [150]. Значительные успехи, достигнутые к 60—70 гг. советскими и зарубежными учеными в разных областях знаний, имеющих то или иное отношение к нефти, позволили Вассоевичу сформулировать современную теорию генезиса нефти, названную им теорией осадочно-миграционного происхождения нефти [151].

В основу этой теории взято положение, что «основным источником нефти служит углеродистое биоорганическое вещество, захороненное в осадочных горных породах». Это вещество обязано своим происхождением живым организмам, обитавшим в соленых водоемах. Основную массу органического вещества как растворенного в водах, так и выпадающего в осадок, дают после отмирания зоо- и фитопланктон и бентальные организмы. Частично к ним примешиваются и остатки более высокоорганизованной живой материи. В конечном итоге органический материал, рассеянный в тонко отмученной минеральной массе, скапливается на дне водоема и постепенно опускается все глубже в недра земли, образуя в составе осадочных горных пород рассеянное органическое вещество, отдельные составляющие которого постепенно превращаются в компоненты нефти.

Вассоевич выделяет несколько этапов продуцирования компонентов нефти — несколько «генераций», неравноценных по значению в процессе нефтеобразования. Первая, самая ранняя (седи- ментогенетическая) стадия образования углеводородов и соединений (главным образом, кислородсодержащих), служащих непосредственными их предшественниками и называемых автором предуглеводородами, протекает в воде при относительно низкой температуре (4—25 °С) и связана с превращением органического вещества в результате метаболизма гидробионтов. Вторая (ран- недиагенетическая) стадия образования углеводородов и предуг- леводородов протекает также при невысоких температурах, но уже в осадках и связана с метаболизмом целобионтов. Кроме того, на этой стадии возможен ферментативный гидролиз продуктов распада организмов и некоторые химические процессы, приводящие к образованию веществ, устойчивых в условиях осадка (насыщенных жирных кислот, алканов, циклоалканов, аренов). Здесь протекают также процессы полимеризации и поликонденсации непредельных и некоторых кислородсодержащих соединений с образованием нерастворимых геополимеров.

По мере погружения осадков бактериальные процессы замирают, и наступает третья (позднediaгенетическая) стадия образования углеводородов и предуглеводородов, протекающая под влиянием еще сохранившихся ферментов. Эта стадия, по-видимому, играет незначительную роль. Четвертая и пятая стадии генерации углеводородов относятся уже к катагенезу и связаны с термолизом и термокатализом, так как основные факторы, влияющие на превращения органического вещества — температура и каталитическое действие некоторых минералов. На четвертой стадии, когда

температура немногим превышает 50°C, идет легкий термолиз и (или) термokatализ, выражающийся, главным образом, в отщеплении кислородсодержащих и других функциональных групп, в дегидрировании циклических фрагментов геополимеров, сопровождающемся диспропорционированием водорода, а также в деалкилировании циклических структур. Эти процессы сопровождаются выделением газообразных продуктов — метана, оксида углерода (II), паров воды и др. На пятой стадии, при температурах 100°C и выше, термokatализ вызывает существенную деструкцию геополимеров. Именно на этой стадии создаются условия для массового превращения предуглеводородов в углеводороды. В результате процессов деструкции, изомеризации, диспропорционирования водорода и других происходит образование всех компонентов нефти. Образование различных составляющих нефти рассматривается в [17, 151—154] и др. Эта важнейшая в процессе нефтеобразования стадия названа главной фазой нефтеобразования, а образовавшиеся компоненты нефти — микронепть [155]. Главная фаза завершается по мере израсходования той части органического вещества, которая способна генерировать углеводороды и другие составные части нефти. В зоне образования основной массы нефти создаются благоприятные условия для эмиграции легких углеводородов из нефтематеринских пород в породы-коллекторы. Полагают, что этому способствует присутствие больших количеств газообразных продуктов. Таким образом, основу важнейшего периода в жизни нефти — главной фазы нефтеобразования — составляют два теснейшим образом связанных процесса: генерация основного количества нефтяных компонентов и широкое развитие их первичной миграции. Нефтематеринские породы, прошедшие главную фазу, могут погружаться на большую глубину, но основная масса образовавшихся нефтяных компонентов будет концентрироваться на определенном гипсометрическом уровне, расположенном несколько выше глубинной зоны проявления главной фазы нефтеобразования [156].

Возникновение нефтей различных типов объясняется разнообразием состава исходного органического вещества, геолого-геохимических условий его образования, а также условиями первичной и вторичной миграции. Кроме того, состав сформировавшихся нефтей в залежах также может претерпевать определенные изменения под влиянием тектонических, биохимических, химических и физических процессов.

На биогенное происхождение нефти указывает целый ряд геологических и геохимических фактов, важнейшие из которых представлены ниже [157, 158].

Закономерности распределения нефти и ее производных (нафтидов), выражающиеся в том, что более 90 % нефтяных залежей и значительных нефтепроявлений приурочены к осадочной оболочке Земли — стратисфере, а большинство крупных тектонических впадин, выполненных субаквальными отложениями, нефтеносны, причем запасы нефти и углеводородных газов примерно пропорциональны объему субаквальных осадочных пород нефтегазоносных бассейнов.

Парагенезис нефти и органического вещества осадочных пород: запасы нефти в сингенетичнонефтеносных отложениях коррелируются с содержанием в них рассеянного органического вещества; залежи нефти закономерно приурочены к комплексам отложений, характеризующимся повышенным содержанием органического углерода.

Свойства нефтей (если они не претерпели вертикальной или далекой литеральной миграции) находятся в соответствии со свойствами включающих их пород — ряд свойств нефтей коррелируется со степенью катагенеза вмещающих их пород, со степенью измененности рассеянного органического вещества. Состав нефтей закономерно изменяется в зависимости от глубины залегания и возраста вмещающих пород. Возраст нефтей и попутных газов близок к возрасту вмещающих пород.

Существует сходство между химическим составом нефтей в залежах и микронейфтей в породах. В составе нефтей, как и в составе рассеянного органического вещества, содержатся соединения, имеющие явно биогенное происхождение.

Эти и другие факты говорят о биогенном происхождении нефти. В осадочно-миграционной теории имеются еще отдельные вопросы, требующие уточнения, проверки и более глубокого изучения, поэтому исследования в этой области продолжаются.

ЛИТЕРАТУРА

ЛИТЕРАТУРА

1. *Балиев С. А. и др.* Нефть и газ в топливно-энергетическом балансе мира до 2000 года. М.: ВНИИОЭНГ, 1980. 52 с.
2. *Санин П. И.* — Нефтехимия, 1975, т. 15, № 2, с. 171; 1980, т. 20, № 2, с. 301.
3. *Сергиенко С. Р.* Очерк развития химии и переработки нефти. М.: Изд. АН СССР, 1955. 312 с.
4. *Павлова Н. Ю.* — В кн.: Труды 19 и 20 научной конференции аспирантов и молод. спец. М.: Ин-т истории естеств. и техн. АН СССР Секц. истории химии, 1976—1977, с. 70 (Гу-копись деп. в ВИНТИ 05.06.79, № 1957—79 Деп.); РЖХим, 1979, реф. 20А5Деп.
5. *Бурсиан Н. Р. и др.* — Хим. и технол. топлив и масел, 1979, № 10, с. 18.
6. *Маслянский Г. Н. и др.* — Там же, с. 5
7. *Гурвич Л. Г.* Научные основы переработки нефти. М.: Гостоптехиздат, 1940. 544 с.
8. *Наметкин С. С.* Химия нефти. М.: Изд. АН СССР, 1955. 800 с.
9. *Сюняев З. И.* — Хим. и технол. топлив и ма-

сел, 1977, № 10, с. 56. 10. Сергиенко С. Р., Таимова Б. А., Талалаев Е. И. Высокомолекулярные неуглеводородные соединения нефти. Смолы и асфальтены. М.: Наука, 1979. 270 с.

11. Поконова Ю. В. Химия высокомолекулярных соединений нефти. Л.: Изд-во ЛГУ, 1980. 172 с. 12. Сюняев З. И. Фазовые превращения и их влияние на процессы производства нефтяного углерода. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1977. 88 с. 13. Сергиенко С. Р. Роль ученых и инженеров в развитии химии и технологии нефти. М.: Гостоптехиздат, 1949. 140 с. 14. Лисичкин С. М. Выдающиеся деятели отечественной науки и техники. М.: Недра, 1967. 284 с. 15. Бакиров А. А. Теоретические основы и методы поисков и разведки скоплений нефти и газа. М.: ВШ, 1968. 467 с. 16. Аксенов В. С., Камьянов В. Ф. — Нефтехимия, 1980, т. 20, № 3, с. 323. 17. Соколов В. А., Бестужев М. А., Тихомолова Т. В. Химический состав нефтей и природных газов в связи с их происхождением. М.: Недра, 1972. 276 с. 18. Карцев А. А. Основы геохимии нефти и газа. М.: Недра, 1969. 269 с. 19. Нефть СССР: Справочник /Под ред. З. В. Дриаской и др. Т. I—IV, М.: Химия, 1971—1974 гг. 20. Нефти и газы месторождений зарубежных стран. Справочник/Под ред. В. И. Высоцкого, А. Н. Гусевой. М.: Недра, 1977. 327 с.

21. Bestougeff M. A., Byramjee R., Vasse L. Classification et caracterisation des petroles bruts soufrés. Advances in organ. Geochem., 1968, Pergamon Press, 1969. 22. Creangă C. et al. — Rev. chim. Acad. RPR, 1962, v. 7, № 1, p. 111. 23. Ботнева Т. А. — Труды ВНИГРИ, 1978, № 205, с. 63. 24. Конторович А. Э., Нестеров И. И., Салманов Ф. К. и др. Геология нефти и газа Западной Сибири. М.: Недра, 1975. 515 с. 25. Успенский В. А., Радченко О. А., Глебовская Е. А. и др. Основы геостратиграфической классификации битумов. Л.: Недра, 1964. 267 с. 26. Вассоевич Н. Б., Бергер М. Г. — Биология нефти и газа, 1968, № 12, с. 38. 27. Smith H. M. — U. S. Bur. Mines. Tech. Paper, № 610, 1940. 28. Nelson W. L. — Oil & Gas J., 1979, v. 77, № 2, p. 112. 29. Добрянский А. Ф. Геохимия нефти. М.: Л.: Гостоптехиздат, 1948. 476 с. 30. Курбский Г. П. — В кн.: Происхождение нефти и газа и формирование их месторождений. М.: Недра, 1972, с. 377.

31. Курбский Г. П. — Нефтехимия, 1980, т. 20, № 4, с. 505. 32. Шиманский В. К. — В кн.: Методы изучения нефтей, природных газов, органического вещества пород и вод. Л.: ВНИГРИ, 1980, с. 154. 33. Солодков В. К. и др. — Изв. АН ТуркмССР. Сер. физ.-техн., химии и геол. нефти, 1975, № 1, с. 67. 34. Петров Ал. А., Арефьев О. А. — В кн.: Расширение и уточнение программы исследования нефтей. Грозный, 1976, с. 13. 35. Забродина М. Н., Арефьев О. А., Макушина В. М. и др. — Нефтехимия, т. 18, № 2, 1978, с. 280. 36. Сюняев З. И. Нефтяные дисперсные системы. М.: МИИХ и ГП, 1981. 84 с. 37. Кореляков Л. В. и др. — Хим. и технол. топлив и масел, 1972, № 6, с. 6. 38. Каспарьянц К. С. и др. — Труды гос. ин-та по проект. и иссл. работам в нефт. пром., 1977, № 3, с. 32. 39. Сюняев З. И. Нефтяной углерод. М.: Химия, 1980. с. 40. Тюленев П. В., Вылегжанин О. И. Томск. Томск. ун-т, 1979. 13 с. (Рукопись деп. в ЦНИИТЭнефтехим., 20.08.80, № 61, ИХ-80Деп); РЖХим, 1980, 24П141Деп.

41. Требин Г. Ф., Чарыгин Н. Ф., Обухова Т. М. Нефти месторождений Советского Союза: Справочник. М.: Недра, 1980. 583 с. 42. Соколов В. В. — В кн.: Процессы образования нефти и газа. М.: Недра, 1972, с. 16. 43. Солдатенко Ю. А., Выричек А. Л. — Хим. и технол. топлив и масел, 1980, № 12, с. 40. 44. Дубовкин И. Ф., Маланичева В. Г. — Там же, № 8, с. 46. 45. Гурьев А. А. и др. — Нефтепереработка и нефтехимия, 1980, № 5, с. 20. 46. Hankinson R. W., Thompson G. H. — Hydrocarbon Process., 1979, v. 58, № 9, p. 277; РЖХим, 1980, реф. 10П356. 47. Шеоченко Н. В. — Автореф. канд. дисс., Грозный, 1978. 16 с. 48. Goud P. — Rev. Inst. Franc. Petrole, 1979, v. 34, № 5, p. 733—752; РЖХим, 1980, реф. 11П154. 49. Ахмадеева Е. А., Илембетова Р. Н. — Труды Башкир. НИИ по переработке нефти, 1980, № 19, с. 133. 50. Эйгенсон А. С. — Хим. и технол. топлив и масел, 1979, № 9, с. 45.

51. Teja A. S. — Chem. Eng. Sci., 1980, 35, № 11, p. 2349; РЖХим, 1981, реф. 9П245. 52. Riaz M. R., Daubert T. E. — Ind. Eng. Chem., Proc. Des. & De-

velop., 1980, v. 19, № 2, p. 289; РЖХим, 1980, реф. 18П366. 53. Тиунова И. М. и др. — Хим. и технол. топлив и масел, 1980, № 5, с. 42. 54. Эдгексон А. С., Ивченко Е. Г. — Там же, 1975, № 6, с. 55. 55. Андриасов Р. С. — Труды Московск. ин-та нефтехим. и газов. пром., 1972, вып. 99, с. 193. 56. Расторгуев Ю. Л., Григорьев В. А., Немзер В. Г. — В кн.: Расширение и уточнение программы исследования нефтей. Грозный, 1976, с. 150. 57. Курганов В. М., Стародубская Г. Я., Навикова Э. У. — Хим. и технол. топлив и масел, 1973, № 5, с. 59. 58. Бронштейн И. С. — Труды ВНИИ по сбору, подготовке, транспорту нефти и нефтепродуктов, 1978, № 21, с. 114. 59. Санин П. И., Петров Ал. А., Багрий Е. И. — В кн.: Труды конференции по химии, химической переработке нефти и природного газа. Будапешт, 1965. 778 с. 60. Голубев И. Ф., Агаев Н. А. Вязкость предельных углеводородов. Баку: Азерб. ун-та, 1964. 160 с.

61. Бадалов Ю. А. — Автореф. канд. дисс., Баку, 1978. 16 с. 62. Методы теплофизических свойств газов и жидкостей. М.: Химия, 1974. 248 с. 63. Голубев И. Ф., Гнездилов Н. Е. Вязкость газовых смесей. М.: Изд-во стандартов, 1971. 327 с. 64. Trinh A., Vinezyska M. — Gaz, moda i tecn. sanit, 1980, v. 54, № 2, s. 62; РЖХим, 1980, реф. 18П265. 65. Beggs H. D., Robinson J. R. — J. Petrol. Technol., 1975, v. 27, Sept., s. 1140; РЖХим, 1976, реф. 9П274. 66. Дегтярев В. Н. — Нефт. хоз., 1980, № 11, с. 42. 67. Мурадов К., Кичибасев Е. — В кн.: Вопросы развития нефтеперерабатывающей промышленности Туркменистана. Ашхабад, 1974, с. 33. 68. Челинцев С. Н. — Труды Московск. ин-та нефтехим. и газов. пром., 1979, № 141, с. 56. 69. Шаинян Г. Я., Малиткльчев Х. — Транспорт и хранение нефтепродуктов: Реф. научн.-техн. сб., 1977, № 2, с. 19. 70. Галлямов А. К., Шаммазов А. М., Султанов Н. Ф. — В кн.: Научно-тематический сборник Уфимского нефтяного ин-та, 1974, № 18, с. 79.

71. Велиев Ф. Г., Ибишев В. Г. — ДАН АзССР, 1979, т. 35, № 3, с. 37. 72. Незнайко С. Ф., Кужаниязов С. И., Кочкин Б. Г. и др. — Труды Ин-та химии нефти и природн. солей АН КазССР, 1973, № 6, с. 16. 73. Юдина Н. В., Криницын Г. Г. — Изв. Томск. политехн. ин-та, 1977, № 300, с. 123. 74. Мухамедзянов Г. Х., Усманов А. Г. Теплопроводность органических жидкостей. М.: Химия, 1976. 116 с. 75. Мустафаев Р. А. — Изв. вузов. Нефть и газ, 1972, № 5, с. 36. 76. Расторгуев Ю. Л., Григорьев В. А., Богатов Г. Ф. — Там же, № 2, с. 71. 77. Расторгуев Ю. Л. и др. — В кн.: Теплофизические свойства жидкостей. М.: Наука, 1976, с. 70. 78. Геллер В. З., Барышев В. П., Войтенко А. К. и др. — Там же, с. 81. 79. Геллер В. З., Горыкин С. Ф., Зубенко В. Н. — В кн.: Теплофизические свойства углеводородов, их смесей, нефтей и нефтяных фракций. М.: Наука, 1979, с. 41. 80. Григорьев В. А., Свищенко А. И. — Хим. и технол. топлив и масел, 1979, № 8, с. 46.

81. Расчеты основных процессов и аппаратов нефтепереработки: Справочник/ Под ред. Е. Н. Судакова. 3-е изд. М.: Химия, 1979. 568 с. 82. Сюняева Р. З. — Изв. вузов. Нефть и газ, 1980, № 3, с. 41. 83. Lepoiz J. M. — Hydracarbon Process., 1975, v. 54, № 1, p. 95; РЖХим, 1975, реф. 14П270. 84. Григорьев В. А. и др. — Хим. и технол. топлив и масел, 1971, № 8, с. 50. 85. Kuraš M., Hala S. — Sb. VSHT Praze, 1973, D29, с. 237—277; РЖХим, 1976, реф. 8П277. 86. Смольянинов С. И. и др. — Изв. Томск. политехн. ин-та, 1976, вып. 268, с. 5. 87. Сюняева Р. З. — Хим. и технол. топлив и масел, 1981, № 3, с. 53. 88. Казакова Л. П., Крейн С. Э. Физико-химические основы производства нефтяных масел. М.: Химия, 1978. 320 с. 89. Hills I. R., Whitehead E. V. — Nature, 1966, v. 209, № 5027, p. 977; РЖХим, 1966, реф. 15П118. 90. Саттар-Заде М. С., Саттар-Заде А. Д. — Уч. зап. Азерб. ун-та. Сер. хим. н., 1967, № 3, с. 31.

91. Саттар-Заде И. С., Халилов Э. Ф., Пимошина О. В. — Азерб. нефт. хоз., 1973, № 5, с. 38. 92. Мамедова Л. З. и др. — Уч. зап. Азерб. ун-та. Сер. хим. н., 1978, № 3, с. 26. 93. Саттар-Заде А. Дж., Алекперова С. А., Саттар-Заде И. С. — Там же, 1964, № 1, с. 59. 94. Чистяков С. И., Денисова Н. Ф., Саяхов Ф. Л. — Изв. вузов. Нефть и газ, 1972, № 5, с. 53. 95. Vusta J., Headvig P. — In: 29th Meet. Int. Soc. Electrochem., Budapest, 1978, Extend. Abstr., Part 1, p. 362; РЖХим, 1979, реф. 7Б1711. 96. Куприн В. А., Ставров А. П. — Хим. и технол. топлив и масел, 1979, № 6, с. 33. 97. Егоров В. Н. — Там же, 1970, № 4, с. 20.

98. *Bachman K. C.* — Conf. Light and Static. Elec.; 1975, 207—221; РЖХим, 1976, реф. 8И745. 99. *Максимов Б. К., Малышев В. В., Обух А. А.* — Транспорт и хранение нефти и нефтепродуктов; Реф. научн.-техн. сб., 1978, № 6, с. 22. 100. *Вишнякова Т. П. и др.* — Хим. и технол. топлив и масел, 1980, № 7, с. 33.

101. *Захарченко В. В., Журавлев В. С.* — Там же, 1975, № 4, с. 50. 102. *Лихтеров С. Д., Лапин В. П., Шор Г. И.* — Там же, № 12, с. 41. 103. *Vetman S.* — Electric, 1980, v. 34, № 11, p. 585; РЖХим., 1981, реф. 10П295. 104. *Бронштейн Л. А., Шехтер Ю. А., Школьников В. М.* — Хим. и технол. топлив и масел, 1979, № 5, с. 36. 105. *Захарченко В. В., Мажара Е. Ф., Моровицк А. Н.* Индукционные нейтраллизаторы статического электричества. М.: НИИТЭХИМ, 1979. 22 с. 106. Физико-химические свойства индивидуальных углеводов. Под ред. Б. М. Татевского. М.: Гостоптехиздат, 1960. 412 с. 107. *Рид Р., Праусниц Дж., Шерауд Т.* Свойства газов и жидкостей: Пер. с англ./Под ред. Б. И. Соколова. Л.: Химия, 1982. 592 с. 108. *Analyt. Chem.*, 1975, v. 47, № 5, p. 186; 1977, v. 49, № 5, p. 231; 1979, v. 51, № 5, p. 227. 109. *Бочавер Н. Э. и др.* Расчетные методы оценки качественных показателей нефти и нефтепродуктов. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1982. 48 с. 110. *Лабинов С. Д. и др.* — В кн.: Теплофизические свойства газов. М.: Наука, 1976, с. 13.

111. Материалы V Всесоюзной конференции по физико-химической механике. Уфа, 1971. 251 с. 112. *Сюняев З. И.* Физико-химическая механика нефтей и основы интенсификации процессов их переработки: Методическое пособие. М.: МИНХ и ГП, 1979. 94 с. 113. *Сюняев З. И.* Физико-химическая механика нефтяных дисперсных систем; Учебное пособие. М.: МИНХ и ГП, 1981. 89 с. 114. *Сюняева Р. З.* — Автореф. канд. дисс. М.: МИНХ и ГП, 1982. 115. *Шахпаронов М. И.* Механизм быстрых процессов в жидкостях. М.: Высшая школа, 1980. 135 с. 116. *Сафиева Р. З., Гимаев Р. Н.* — В кн.: Материалы VIII Всесоюзной конференции по коллоидной химии и физико-химической механике. Ташкент, 1983, ч. V, с. 124. 117. *Pfeiffer J. Ph. H.* The properties of asphaltic bitumen. — Philadelphia, 1950, 285 p. 118. *Neuman H. J.* — Chemia, 1965, Bd. 46, № 7, S. 275. 119. *Посадов И. А., Поконова Ю. В.* Структура нефтяных асфальтенов. Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1977. 75 с. 120. *Чигарева Т. С., Шутов Н. Б., Чигарев Н. Б.* — ЖФХ, 1979, с. 3149.

121. *Бронштейн Л. А. и др.* — Хим. и технол. топлив и масел, 1978, № 7, с. 19. 122. *Мурзаков Р. М.* — Автореф. канд. дисс., Уфа: УНИ, 1975, 29 с. 123. *Годун Б. А.* — Автореф. канд. дисс. Львов: ЛПИ, 1982. 20 с. 124. *Гиббс Дж.* Термодинамические работы. М.; Л.: ГИТТА, 1950. 492 с. 125. *Mukerjee P.* — Kolloid Z. u. Z. Polymer, 1970, Bd. 236, S. 76. 126. *Морозова Л. А., Сюняева Р. З., Капоровский Л. М.* — Хим. и технол. топлив и масел, 1981, № 5, с. 37. 127. *Колбановская А. С., Михайлов В. В.* — Коллоидн. ж., 1981, т. 53, № 1, с. 22. 128. *Финашин В. Н.* — Нефтепереработка и нефтехимия, 1966, № 10, с. 14. 129. *Ощепкова Н. В., Сухоруков И. Ф., Тиняков О. Н.* — Нефтепереработка и нефтехимия, 1965, № 7, с. 31. 130. *Перепелкин К. Е., Матвеев В. С.* Газовые эмульсии. Л.: Химия, 197. 196 с.

131. *Юдина Н. В., Поляева Н. В.* — Изв. Томск. политехн. ин-та, 1977, № 300, с. 129. 132. *Nellensteyn F. J.* — Chem. Weekbl., 1924, № 21, p. 42. 133. *Petroleum*, 1963, v. 26, № 5, p. 192. 134. *Шор Г. И. и др.* — Хим. и технол. топлив и масел, 1977, № 8, с. 48. 135. *Бронштейн Л. А. и др.* — Там же, № 2, с. 24. 136. *Бронштейн Л. А. и др.* — Там же, 1978, № 7, с. 19. 137. *Трейгер М. И.* Экономное и рациональное использование смазочных материалов. Л.: ЛДНТП, 1982. 25 с. 138. *Рибиндер П. А.* — В кн.: Избранные труды. Поверхностные явления в дисперсных системах. Коллоидная химия, М.: Наука, 1978, с. 294. 139. *Губкин И. М.* Учение о нефти, 3-е изд., М.: Наука, 1975. 384 с. 140. *Бакиров А. А.* — В кн.: Геологические основы прогнозирования нефтегазоносности недр. М.: Недра, 1973, с. 7.

141. *Хамарханов А. Э.* — В кн.: Труды XX научной конференции аспирантов и молодых специалистов по истории естествознания и техн. Секц. история науки

о Земле. М.: Ин-т истории естествознания и техники АН СССР. 1977, с. 30. Дсп. в ВИНТИ 13.03.78, № 807—78 Дсп. 142. *Хамарханов А. Э.* — В кн.: Труды XXI научной конференции аспирантов и молодых специалистов по истории естествознания и техн. Секц. истории науки о Земле. М.: Ин-т истории естествознания и техн. АН СССР. 1978, с. 3. Дсп. в ВИНТИ, 11.12.78, № 3745—78 Дсп. 143. *Кудрявцев А. Н.* Генезис нефти и газа. Л.: Недра, 1973. 216 с. 144. *Порфирьев В. Б.* — В кн.: Генезис нефти и газа. М.: Недра, 1967, с. 252. 145. Проблема неорганического происхождения нефти. Кисв: Наукова думка, 1971. 273 с. 146. Закономерности образования и размещения промышленных месторождений нефти и газа: Сборник статей/Отв. ред. Доленко Г. П. Кисв: Наукова думка, 1975. 162 с. 147. *Доленко Г. Н.* — В кн.: Дегазация Земли и геотектоника. М.: Наука, 1980, с. 162. 148. Происхождение нефти и газа и закономерности образования и размещения их залежей: Сборник. Львов, 1977, с. 6, 41. 149. *Кравцов А. И.* — Изв. вузов. Геология и разведка, 1979, № 3, с. 71. 150. *Брод И. О., Левинсон В. Г.* Происхождение нефти и нефтегазонакопление. М.: Гостоптехиздат, 1955. 240 с.

151. *Вассоевич Н. Б.* — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1967, № 11, с. 135. 152. *Соколов В. А.* — В кн.: Происхождение нефти и газа и формирование их месторождений. М.: Недра, 1972, с. 16. 153. *Смирнов Б. А.* — В кн.: Происхождение нефти и газа и закономерности образования и размещения их залежей. Львов, 1977, с. 21. 154. *Гусева А. Н., Лейфман И. Е.* — В кн.: Осадочно-миграционная теория образования нефти и газа. М.: Наука, 1978, с. 112. 155. *Вассоевич Н. Б. и др.* — Вестн. МГУ. Геология, 1969, № 6, с. 3. 156. *Неручев С. Г.* — В кн.: Современные проблемы геологии и геохимии горючих ископаемых. М.: Недра, 1973, с. 43. 157. Осадочно-миграционная теория образования нефти и газа. / Под ред. В. Е. Ханна. М.: Наука, 1978. 287 с. 158. *Вассоевич Н. Б., Амосов Г. А.* — В кн.: Генезис нефти и газа. М.: Недра, 1967, с. 5.

ГЛАВА 2 ВЫДЕЛЕНИЕ И РАЗДЕЛЕНИЕ НЕФТЯНЫХ КОМПОНЕНТОВ. МЕТОДЫ ВЫДЕЛЕНИЯ И РАЗДЕЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДНЫХ КОМПОНЕНТОВ

Необходимость развития методов разделения компонентов нефти подчеркивалась Менделеевым еще в 1885 г.: «Химический состав нефти не может быть иначе определен, как при помощи первоначального физического разделения составных начал нефти на основании их летучести и различия в температуре кипения, растворимости и тому подобных свойств».

За истекшее столетие возможности методов анализа неизмеримо возросли. Появились разнообразные спектральные, хроматографические и другие совершенные методы. Тем не менее, нефть — система настолько сложная, что и сейчас для ее анализа требуется, как правило, предварительное разделение на фракции по молекулярным массам и по группам компонентов.

Для выделения и разделения нефтяных компонентов используются различные физические и, в меньшей степени, химические методы. Химические методы основаны на неодинаковой реакционной способности разделяемых компонентов, а физические методы — на различии их концентраций в сосуществующих фазах.

Классификация физических методов разделения, применяющихся при исследовании состава нефти и разделении нефтепродуктов, приведена в табл. 9. Простыми условно названы методы

ТАБЛИЦА 9. Физические методы разделения компонентов нефти.

Фазовые состояния	Простые методы	Сложные методы
Газ — газ	Диффузия через мембрану	Диффузия с газом-носителем
Газ — жидкость	Перегонка и ректификация	Перегонка с водяным паром Абсорбция Азеотропная ректификация Экстрактивная ректификация
Газ — твердая фаза	Возгонка	Адсорбция
Жидкость — жидкость	Термическая диффузия Диффузия через мембрану	Экстракция
Жидкость — твердая фаза	Кристаллизация	Адсорбция Экстрактивная кристаллизация Аддуктивная кристаллизация

разделения, при которых изменение концентрации веществ в сосуществующих фазах достигается лишь благодаря сообщению системе энергии, а сложными — методы с применением дополнительных разделяющих агентов (селективных растворителей, адсорбентов и т. д.), увеличивающих различие составов фаз. Эта классификация должна быть дополнена разнообразными вариантами хроматографии [1].

Перегонка и ректификация

Важнейшими методами разделения компонентов нефти по молекулярным массам остаются различные виды перегонки и ректификации при атмосферном давлении и под вакуумом. Теоретические основы и техника лабораторной перегонки и ректификации рассмотрены в монографиях [2, 3].

Еще в конце XIX в. дробной перегонкой из нефтей были выделены и идентифицированы пентан, изопентан, 2-метилпентан, 2и 3-метилгексаны, 2,3-диметилбутан и ряд других низкокипящих углеводородов.

Очень широко применялась ректификация для разделения нефти на фракции, а также для выделения индивидуальных углеводородов из бензиновой фракции [4, 5]. В качестве одного из методов разделения узкокипящих алкано-циклоалкановых фракций использовали ректификацию при различных давлениях. При этом учитывалось, что для монометил-, диметил-, триметил- и тетраметилзамещенных алканов, а также для циклоалканов значения разности температур кипения при давлении 0,1 МПа и, например, 0,0133 МПа в среднем выше, чем для соответствующие гипотетических нормальных алканов с той же температурой кипения при нормальных условиях приблизительно на 0,5; 1,1; 1,8; 2,7 и 2,2 °С. Поэтому ректификация при пониженном давлении достаточно эффективна для отделения циклоалканов от нормальных алканов, моно- и диметилалканов, особенно в сочетании с последующей азеотропной ректификацией.

Вакуумная перегонка и ректификация применяется и для выделения из нефти керосино-газойлевых фракций 200—300 °С; при этом желательно для полного предотвращения деструкции компонентов нефти, чтобы температура процесса не превышала 200 °С.

Выделение высококипящих масляных фракций с целью последующего анализа их состава проводят, как правило, с помощью молекулярной дистилляции [6]. Процесс протекает в глубоком вакууме (остаточное давление меньше 0,1 Па) и при небольшом расстоянии между поверхностями испарения и конденсации (10 — 30 мм), меньшем, чем длина свободного пробега молекул. При этом испарившиеся молекулы не сталкиваются и достигают конденсатора с минимальными затратами энергии. Современные роторные пленочные аппараты позволяют перегонять дистилляты с температурой кипения до 650 °С практически без разложения. Конструкции ряда аппаратов для молекулярной перегонки описаны в монографиях [2, 7]. Предложены микро- и полумикроколонки эффективностью 60 теоретических тарелок, имеющие малую величину задержки (0,1 — 1 мл) и перепад давления (10 — 1 Па) [8].

Сверхчеткая ректификация необходима для разделения смесей углеводородов с близкими температурами кипения, например ароматических углеводородов C₈. Так, для выделения наиболее высококипящего изомера — *o*-ксилола (коэффициент относительной летучести α ключевой пары компонентов *m*-ксилол — *o*-ксилол при 180 °С равен 1,135) используют ректификационные колонны, имеющие 100—150 тарелок при кратности орошения (5—8) : 1 [9, 10]. Этилбензол отгоняют из смеси с ксилолами (α = 1,05 для ключевой пары этилбензол — *n*-ксилол при 180 °С) в трех последовательно

соединенных колоннах, содержащих суммарно 390 тарелок, при кратности орошения 120 : 1 [11].

Четкой ректификацией изопентановой фракции на колоннах эффективностью 80 и 100 теоретических тарелок при атмосферном давлении, а затем на низкотемпературной колонне Подбильняка при 0,053 МПа удалось сконцентрировать и идентифицировать в венесуэльской нефти неопентан и циклобутан [12].

Предложен новый метод, находящийся на стыке дистилляции и хроматографии — хромадистилляция [13]. Разделяемая смесь вводится в трубку с наполнителем (стеклянными или металлическими шариками) или в капиллярную колонку и при пропускании газа-носителя на заднем фронте жидкости происходит испарение. Для обеспечения конденсации на переднем фронте на слое создавалось неподвижное температурное поле с отрицательным градиентом. Возможно осуществление и изотермического варианта — в этом случае перед нанесением смеси вводится компонент, более летучий, чем все компоненты смеси. Хромадистилляция может использоваться как для препаративного разделения и очистки веществ, так и для анализа — получения кривых разгонки нефтяных фракций. Преимущества этого метода по сравнению с обычной ректификацией — меньший объем пробы ($\approx 0,1$ мл) и более четкое разделение.

В ряде случаев при выделении углеводородов и анализе нефтей используется перегонка с водяным паром. Так, перегонкой нефти с водяным паром и последующей обработкой дистиллята тиомочевинной концентрируют адамантан [14].

Азеотропная ректификация.

Метод широко применялся для разделения углеводородов [4]. Так, толуол выделяли из узкой фракции с помощью ацетонитрила как азеотропобразующего компонента, арены из фракции 166—169 °С — с бутилцеллозольвом, а из фракции 177—200 °С — с монометиловым эфиром диэтилен-гликоля [15]. Во всех этих случаях полярные растворители образуют азеотропные смеси с насыщенными углеводородами и в результате повышают их летучесть по отношению к аренам, остающимся в кубе колонны. Менее эффективно использование азеотропной ректификации для разделения смесей алканов и циклоалканов. Например, удастся сконцентрировать циклоалканы в кубе колонны из смеси углеводородов, кипящей при 92 °С, при помощи метанола как азеотропобразующего компонента.

Азеотропная ректификация позволяет разделять и смеси аренов. Так, из фракции 204—206 °С отгоняют сначала азеотропы метилового эфира диэтиленгликоля с моно-, ди- и триалкилбензолами, затем — с 1,2,3,4-тетраметилбензолом и, наконец, наиболее высококипящий азеотроп — с тетралипом.

Азеотропная ректификация с диметиловым эфиром тетраэтиленгликоля и триэтиленгликолем использована Мейром [16] при выделении бициклических аренов из фракции 275—305 °С.

Физико-химические основы азеотропии и азеотропной ректификации рассмотрены в монографиях [17, 18], данные о составе и температуре кипения азеотропных смесей — в справочниках [19, 20].

Системы с положительными отклонениями от закона Рауля азеотропны, если выполняется условие

$$\gamma_1^0 > P_2^0 / P_1^0 \quad (1)$$

где γ_1^0 — коэффициент активности менее летучего компонента при бесконечном разбавлении вторым компонентом; P_1^0, P_2^0 — давления насыщенного пара компонентов.

Из неравенства (1) вытекают следствия: образование азеотропа тем более вероятно, чем более неидеальна система углеводород — растворитель и чем ближе давления насыщенного пара компонентов.

Степень неидеальности систем, включающих полярный растворитель и углеводороды различных гомологических рядов (при одинаковом числе углеродных атомов в молекулах), изменяется, как правило, в следующем ряду углеводородов [21, 22]: алканы > циклоалканы $\approx$ алкены > алкадиены > алкины > ал-килбензолы > алкилнафталины. В этой же последовательности при переходе от алканов к аренам возрастают значения силовых полей и параметров растворимости [23] молекул углеводородов, а также силы притяжения к молекулам полярных растворителей.

Исключение представляют насыщенные полифторсодержащие соединения, отличающиеся от обычных полярных растворителей тем, что значения параметров растворимости их молекул ниже по сравнению как с аренами, так и с насыщенными углеводородами.

Поэтому в соответствии с правилом растворимости Гильдебранда — Семенченко степень неидеальности углеводородов в перфторалкилфатических растворителях изменяется в ряду, противоположном указанному выше. Не случайно в работе [5] выделена ректификация в присутствии фторорганических соединений как особый метод разделения углеводородов: в присутствии этих соединений отгоняются в виде азеотропных смесей преимущественно арены.

Азеотропная ректификация с метанолом используется для выделения аренов C_8 из соответствующей фракции катализатора ри-форминга [24]. Установлено, что изобутиловый спирт образует азеотропные смеси с этилбензолом, п- и м-ксилолом и не дает азеотропа с о-ксилолом, что может быть использовано для выделения последнего из технического ксилола [25]. Предложен и ряд других азеотропобразующих компонентов для разделения ароматических углеводородов C_8 , в частности этилциклогексан, образующий азеотроп только с этилбензолом [26], амиды алифатических кислот [27].

В настоящее время азеотропная ректификация находит ограниченное применение при выделении углеводородов вследствие присущих ей недостатков - узкого выбора растворителей, ограниченного условием (1), сравнительно низкой селективности растворителей, дополнительного расхода теплоты на испарение растворителя и достаточно сложного технологического оформления процесса. Ее применение остается

иногда эффективно при очистке углеводородов от примесей, отгоняемых с азеотропобразующим компонентом.

Экстракция и экстрактивная ректификация.

Экстракция применяется для разделения углеводородов, различающихся значениями силовых полей молекул.

Предложено характеризовать экстрагенты тремя параметрами: групповой избирательностью, избирательностью по молекулярным массам и растворяющей способностью [28]. В качестве критерия групповой избирательности предложено использовать логарифм отношения коэффициентов активности алканов и аренов (например, гептана и толуола) при бесконечном разбавлении в растворителе. Критерием избирательности растворителя по молекулярным массам может служить величина логарифма отношения коэффициентов активности углеводородов — гомологов, например, октана и гептана. В качестве меры растворяющей способности принималась величина, обратная коэффициенту активности толуола при бесконечном разбавлении в растворителе. Хороший экстрагент должен сочетать высокие групповую избирательность, и растворяющую способность при низкой избирательности по молекулярным массам. Последнее особенно важно при экстрагировании углеводородов из широких нефтяных фракций.

В настоящее время экстракция и экстрактивная ректификация редко используются при разделении нефтяных фракций с целью последующего их анализа, однако широкое применение эти методы нашли в нефтепереработке и нефтехимии. Экстракцией в промышленности выделяют бензол, толуол и ксилолы из катализаторов риформинга бензиновых фракций [29], проводят селективную очистку масляных фракций [30], деароматизацию реактивных топлив [31]. Предлагается также экстракционная очистка жидких нормальных алканов от примесей аренов [32, 33], выделение сульфидов [34] и т. д.

В качестве экстрагентов аренов в промышленности применяются диэтиленгликоль [35], три- и тетраэтиленгликоль [36], сульфолан [37], смеси N-метилпирролидона [38] и N-метилкапролактама [39] с этиленгликолем, N-формилморфолин [40], диметилсульфоксид [41], N,N-диметилформамид [42]. В ряде работ с использованием метода газожидкостной хроматографии проведено сравнение селективности этих растворителей [43—45].

Исследовалась зависимость селективности растворителей от их химического строения и на основе установленных закономерностей сформулирован ряд принципов для направленного поиска эффективных экстрагентов [47—49];

- 1) введение в молекулу растворителя заместителей или гетероатомов с низкими вкладами в энтальпию испарения и с высокими значениями констант Гам-мета — Тафта;
- 2) переход от алифатических соединений к соответствующим циклическим и гетероциклическим аналогам, проявляющим более высокую селективность;

- 3) повышение растворяющей способности растворителей путем «скелетной изомеризации» молекул, предпочтительно фрагментов, удаленных от электрофильных центров;
- 4) уменьшение размеров цикла или числа углеродных атомов в молекулах алифатических растворителей;
- 5) взаимное расположение заместителей в молекулах растворителей, обеспечивающее минимальное экранирование электрофильных центров и невозможность образования внутримолекулярных водородных связей;
- 6) переход от сильноассоциированных растворителей к слабоассоциированным производным (например, метилирование амидов, цианоэтилирование спиртов);
- 7) использование в качестве разделяющих агентов неидеальных смесей.

Различными советскими и зарубежными исследователями предложены экстрагенты аренов: 1,3-дицианобутан [50], нитроспирты [51], диалкиламида алкансульфокислот [52], N,N'-диметилимидазолидон, N-метилтиозолидон [53], производные сукцинимиды [54], пиперазина [55] и других гетероциклических соединений.

Исследованы физико-химические основы экстракции аренов смесями растворителей и предложен ряд эффективных биэкстрагентов, в частности смесь сульфолана с N-метилкапролактамом.

Установлены корреляционные зависимости селективности с величинами эффективных дипольных моментов, диэлектрических постоянных, полярных параметров растворимости растворителей.

Проведены исследования влияния строения молекул экстрагентов на их селективность и растворяющую способность по отношению к углеводородам. Предложена методика сравнения эффективности экстрагентов по результатам одноступенчатых экстракций при постоянных соотношениях экстрагентов к сырью, но различных температурах [58]. Более эффективным считается растворитель, обеспечивающий при одинаковом выходе экстракта более высокий коэффициент разделения растворителей с значительными положительными отклонениями от закона Рауля, в частности азеотропных смесей растворителей с минимальными температурами кипения.

Найдены новые селективные растворители для разделения углеводородов (табл. 10).

ТАБЛИЦА 10. Коэффициент активности гексана γ_r^0 , бензола γ_b^0 и селективность растворителей

Растворитель	Температура, °C	γ_r^0	γ_b^0	$S = \gamma_r^0 / \gamma_b^0$	Литературный источник
Ацетон	60	5,1	1,6	3,2	43
Метиловый спирт	60	19,0	5,8	3,3	43
Ацетонитрил	60	15,8	2,6	6,0	43
Фенол	60	12,0	2,5	4,8	43
Фурфурол	60	18,0	2,6	6,9	43
Диметилформамид	60	11,5	1,4	8,3	43
N-Метилпирролидон	60	8,6	1,0	8,6	43
N-Формилморфолин	60	37,8	1,95	19,4	43
Диэтиленгликоль	60	64,0	6,5	9,8	43
Триэтиленгликоль	60	40,5	4,2	9,6	43
Тетраэтиленгликоль	50	31,8	2,58	12,3	45
Диметилсульфоксид	60	39,0	3,05	12,8	43
Сульфоан	60	48,0	2,45	19,6	43
1,3-Дицианобутан	25	38,0	2,19	17,4	50
Левулипонитрил	30	44,6	2,43	18,3	48
Цианометилацетат	30	54,2	3,57	15,2	48
N-Метил-3-морфолол	30	39,4	2,20	17,9	48
N-Метил-2-оксазолидон	30	39,7	1,98	20,0	48
N-Ацетилоксазолидин	30	32,7	1,84	17,8	48
Тиетан-1-оксид	30	44,6	1,97	22,7	48
2-Метилтриметиленсульфон	30	33,3	1,90	17,6	48

Общие теоретические основы процесса экстракции изложены в монографиях [59, 60], данные о растворимости в справочнике [61]. Селективность ряда применяющихся в промышленности и перспективных растворителей по отношению к системе гексан — бензол приведена в табл. 10. Результаты одноступенчатой экстракции толуола из смеси с гептаном приведены в табл. 11.

ТАБЛИЦА 11. Результаты одноступенчатой экстракции толуола из смеси с гептаном селективными растворителями

Массовое содержание толуола в сырье 35%, массовое соотношение экстрагент/сырье = 2/1

Растворитель	Температура, °C	Массовое содержание толуола в экстракте, %	Массовая степень извлечения толуола, %	Коэффициент распределения толуола	Литературный источник
Диэтиленгликоль	50	83,6	23,9	0,12	46
Триэтиленгликоль	50	82,3	29,6	0,17	46
Сульфоан	70	79,4	50,0	0,36	66
Тиетан-1-оксид	20	74,5	71,8	0,73	62
2-Метилтриметиленсульфон	20	79,2	54,9	0,42	63
N-Ацетилоксазолидин	20	76,2	64,2	0,57	65
N-Метил-3-морфолол	20	74,0	66,5	0,61	64
Левулипонитрил	20	80,5	56,7	0,49	67

При многоступенчатой экстракции бензольных углеводородов $C_6 - C_9$ степень извлечения бензола составляет ~100%, толуола 99—99,5%, ксилолов 95—98%, аренов $C_9 - C_{10}$ — 90% [38].

Таким образом, при разделении углеводородных фракций с достаточно широкими пределами кипения даже многоступенчатая экстракция высокоселективными растворителями не обеспечивает эффективного выделения относительно высококипящих аренов.

Адсорбционная хроматография

Впервые адсорбционная хроматография была использована для разделения Цветом еще в конце XIX в. Широкое распространение для разделения и анализа нефтяных фракций метод получил с 40-х годов XX в. В настоящее время адсорбционная хроматография — основной аналитический и препаративный метод отделения аренов от алканов и циклоалканов, разделения моно- и полициклических углеводородов.

Жидкостная колоночная хроматография по сравнению с другими методами разделения имеет ряд преимуществ; мягкие условия опыта — комнатная или близкая к ней температура, возможность регулирования селективности разделения с помощью различных элюентов, использование методов ступенчатого, и градиентного элюирования, отсутствие влияния окружающей атмосферы на сорбент и разделяемую смесь (в отличие от бумажной и тонкослойной жидкостной хроматографии). В результате использования высокоскоростной жидкостной хроматографии при давлениях у входа в колонку в десятки мегапаскалей и разработки современных моделей жидкостных хроматографов этот метод стал успешно конкурировать с газовой хроматографией.

Теоретические основы и особенности аппаратуры для жидкостной хроматографии рассмотрены в монографиях и обзорах [68—70].

Первые успешные работы по разделению нефтяных фракций адсорбционной хроматографией на силикагеле показали эффективность этого метода для удаления аренов из бензиновой и керосиновой фракций [71], и для масляных фракций и гудронов [72]. В последней работе удалось достаточно четко разделить масляную фракцию нафталанской нефти и получить деароматизированные фракции, арены с различным средним числом циклов в молекулах от 2 до 3,5 и смолы. В качестве растворителей и десорбентов углеводородов использовались петролейный эфир или индивидуальные углеводороды (изопентан, гептан, изооктан), а смолы десорбировали метилэтилкетон или ацетоном.

Для разделения бензина и газойлевой фракции нефти Понка было испытано несколько полярных и неполярных адсорбентов — силикагель, оксид алюминия, оксид магния, активный уголь [4].

Отмечен ряд закономерностей адсорбции углеводородов на силикагеле:

- 1) снижение сорбируемости происходит в ряду: поли- и бициклические арены > арены с одним ароматическим кольцом >> циклоалканы и алканы;
- 2) адсорбируемость нормальных алканов уменьшается с увеличением в молекуле числа углеродных атомов;
- 3) циклопентан и алкилциклопентаны сорбируются более прочно, чем циклогексан и соответствующие алкилциклогексаны;
- 4) нормальные алканы адсорбируются сильнее, чем разветвленные с тем же числом углеродных атомов;

- 5) гексан сорбируется более прочно, чем циклогексан, но нормальные алкилциклогексаны — сильнее, чем нормальные алканы с тем же числом углеродных атомов;
- 6) полиалкилбензолы сорбируются более прочно, чем моноалкилбензолы с тем же числом углеродных атомов;
- 7) о-дизамещенные гомологи бензола сорбируются сильнее, чем п-изомеры и, по-видимому, чем м-изомеры. Различия в сорбируемости углеводородов, отмеченные в пунктах 2—7, сравнительно невелики, и порядок может измениться при малых концентрациях одного из компонентов;

Перечисляются требования к десорбентам: а) более высокая сорбируемость по сравнению с компонентами смеси; б) смешиваемость с компонентами смеси; в) несколько более высокая вязкость по сравнению с вязкостью наиболее прочно сорбирующегося компонента смеси для достижения резкого разрыва между десорбентом и углеводородной частью; г) растворимость десорбента в воде, чтобы можно было легко удалить его из последних углеводородных фракций. Удовлетворительными десорбентами при разделении углеводородов бензиновых фракций на силикагеле служат метанол, этанол и изопропиловый спирт, керосиновой фракции — изопропиловый спирт, газойля — 1-гексанол, легких масляных фракций — циклогексанол.

Установлен следующий порядок элюирования аренов, содержащихся во фракции 220—270 °С, при их разделении жидкостной хроматографией на силикагеле [73]: алкилбензолы, инданы + тетралины, алкилнафталины, аценафтен + дифенилы, аценафтилены + флуорены. Алкилнафталины элюируются в следующем порядке: этилнафталины, метилнафталины, диметилнафталины, высшие алкилнафталины, однако их разделение нечетко.

Разделение тяжелой газойлевой и легкой масляной фракции на алкано-циклоалкановую и ароматическую часть проводилось в колонне с силикагелем при последовательном использовании в качестве элюентов 2,2,4-триметилпентана, бензола и изопропилового спирта [74]. Ароматическая часть далее разделялась на оксиде алюминия на углеводороды с одним, двумя и тремя ароматическими циклами.

Адсорбционная хроматография на силикагеле использовалась для удаления аренов в «комбинированном» методе определения индивидуального состава бензинов [75]. При этом достигалось более полное удаление аренов по сравнению с сульфированием.

Адсорбционной хроматографией на силикагеле АСК проводилось разделение на алкано-циклоалкановую и ареновую часть керосино-газойлевых [76] и масляных фракций [77].

При сравнении силикагеля и оксида алюминия было установлено, что на силикагеле достигается лучшее отделение алкано-циклоалканов от аренов, а на оксиде алюминия — более четкое разделение аренов на моно-, би- и полициклические. Кроме того, оксид алюминия позволяет несколько лучше отделять углеводороды от сераорганических соединений, хотя четкого разделения не достигается. В связи с этим предложено

применять двойной сорбент — оксид алюминия внизу, а силикагель АСК — вверху колонки при соотношении 1:1 [78]. Разделение нефтяных фракций проводилось при следующих условиях: соотношение продукт : сорбент = 1 : 10; разбавление фракций деароматизированными алка- нами или фракцией алкилата (50—80 °С) в соотношении 1 : 3; десорбция при разделении фракций, перегоняющихся до 350°С, осу- ществлялась последовательно фракцией алкилата (2 : 1, считая на сорбент), затем бензолом (1:1) и спирто-бензольной смесью (1 : 1). Для десорбции фракций, перегоняющихся выше 350 °С, после фракции алкилата подавали смеси той же фракции алкилата с 5, 10, 15, 20 и 25% бензола (1 : 2, считая на сорбент), затем чистый бензол и спирто-бензольную смесь. Температура адсорбции и десорбции поддерживалась 25—40 °С. Показано, что применение этой методики с двойным сорбентом при определении группового углеводородного состава 50-градусных фракций, перегоняющихся в пределах 200—400 °С, дает лучшие результаты, чем адсорбционная хроматография на индивидуальных сорбентах — силикагеле или оксиде алюминия.

Подобная методика использовалась американскими исследователями [79] для хроматографического разделения фракции 335—530 °С в колонке, заполненной активным оксидом алюминия и силикагелем в массовом отношении $\approx 60:40$. В качестве элюентов применяли пентан — для насыщенных углеводородов, 5% раствор бензола в пептане — для моноциклических аренов, 15% раствор — для бициклических, смеси метанол — диэтиловый эфир — бензол (60 : 20 : 20) и чистый метанол — для полициклических аренов и полярных компонентов.

Проводилось выделение аренов с одним ароматическим кольцом с температурой кипения выше 420°С на двойном сорбенте [80]. Начало их элюирования определялось по формолитовой реакции, а отделение от углеводородов с двумя ароматическими кольцами — с помощью дисперсионного коэффициента DFCD [81].

Разделение аренов улучшается при модифицировании силикагеля или оксида алюминия небольшими количествами сильных электроноакцепторных растворителей — тринитрофлуоренона [82], тетрацианоэтилена [83], пикриновой кислоты [84]. В последней работе использовали среднепористый силикагель КСС-4, модифицированный пикриновой кислотой (до 5%), элюентом служил гексан. Приведены коэффициенты емкости K' для аренов с различным числом циклов, рассчитываемые по формуле:

$$K' = (V_R - V_M) / V_M \quad (2)$$

где V_R и V_M — удерживаемый объем углеводорода и объем подвижной фазы в колонке (мертвый объем).

Отмечено, что углеводороды с изолированными ароматическими кольцами удерживаются на модифицированном силикагеле сильнее, чем углеводороды с конденсированными циклами.

Изучалось влияние молекулярной структуры аренов на их сорбируемость при жидкостной хроматографии на оксиде алюминия [85]. При обработке результатов использовалось уравнение Снайтера [86]:

$$\log R_0 = \log V_a + \alpha S_0 \quad (3)$$

где R_0 — удельный удерживаемый объем; V_a и α — параметры, характеризующие активность адсорбента; S° — энергия адсорбции, рассчитываемая по эмпирической формуле:

$$S_0 = 0,31n C_a \quad (4)$$

(nC_a — число «ароматических» атомов в молекуле углеводорода).

Последнее соотношение (4) выполняется только для углеводородов с 1—3 ароматическими кольцами при условии планарности молекул. При числе ароматических колец в молекуле, большем трех, экспериментальное значение энергии адсорбции превышает расчетное.

Для некопланарных молекул (бифенил, м- и п-терфенил, 3,4-бензофенантрен), наоборот $S^\circ_{\text{эксп}} < S^\circ_{\text{расч}}$. Сорбируемость углеводородов с кислым водородным атомом (инден, флуорен, бензофлуорен) и углеводородов с низкими потенциалами ионизации (антрацен, тетрацен, пентацен) сильно зависит от значения рН оксида алюминия. Так, на кислом оксиде алюминия флуорен элюирует значительно раньше фенантрена, а на основной — одновременно с ним. По аналогии с системой индексов удерживания Ковача (I), широко применяющейся в газовой хроматографии, предложена [114] следующая серия стандартных веществ: бензол (/ 10), нафталин (/ 100), фенантрен (/ 1000), 1,2-бензантрацен (/ 10000). Для остальных аренов индексы удерживания рассчитывались по формуле:

$$\log I_x = \log I_n + (\log R_x - \log R_n) / (\log R_{n+1} - \log R_n) \quad (5)$$

где n и $n+1$ — индексы, относящиеся к низшему и высшему стандарту; R — исправленные удерживаемые объемы.

Определены индексы удерживания на нейтральном оксиде алюминия 100 аренов, в частности для индана 16,8; тетралина 17,5; бифенила 169; флуорена 611; антрацена 1000; аценафтена 200; пирена 2060; хризена 11600 и т. д. Отмечается, что полиметилбензолы и полиметилпроизводные других аренов сорбируются сильнее, чем соответствующие алкилпроизводные с тем же числом углеродных атомов. Например, индексы 1,2,3,4-тетраметилбензола и бутилбензола равны 27,3 и 11,6.

Для хроматографического разделения насыщенных углеводородов можно использовать неполярные адсорбенты, в частности, активные угли.

Разработана методика разделения насыщенных углеводородов нефтяных фракций на алканы, изоалканы, и циклоалканы жидкостной хроматографией на угле марки БАУ, дополнительно активированном разбавленной азотной кислотой [87]. Установлена следующая последовательность адсорбции углеводородов: нормальные алканы > циклоалканы с длинной боковой цепью > > разветвленные алканы > полиалкилзамещенные циклоалканы. Адсорбция проводилась при 20°C, слабо адсорбированные углеводороды удаляли из колонки изоктаном, а десорбцию нормальных алканов осуществляли гексаном при 50—60 °C.

Проводилось разделение углеводородов различных типов селективной адсорбцией на сефадексе LH-20 [88]. При использовании ацетона в качестве элюента достигалось превосходное разделение бинарных систем ундекан — цис-декалин, 7-фенилтридекан — додекагидрохризен, хорошо разделялись ундекан и 1-метил-цис-4-изопропилциклогексан, а также амилбензол — 4,7-диметилин-дан, удовлетворительно — гексадекан — децилциклогексан. Отмечается, что разделение бициклических аренов C19, а также алкано-циклоалкановой фракции C21 адсорбцией на сефадексе эффективнее, чем термической диффузией.

Проводилось концентрирование изопреноидных углеводородов C10-C20 жидкостной хроматографией на сефадексе LH-20 [89]. Отмечено, что применение сефадекса позволяет выделять изопреноиды даже при весьма незначительном содержании их в сырье, что является важным преимуществом по сравнению с термодиффузионным методом. В то же время недостаток сефадекса состоит в необходимости работать с узкими по молекулярной массе фракциями, так как сефадекс селективно удерживает более низкомолекулярные углеводороды, причем роль молекулярной массы значительно сильнее влияния особенностей строения молекул разделяемых компонентов.

В качестве адсорбентов (как правило, в адсорбционной газовой хроматографии) при разделении углеводородных систем применяются также графитированная сажа, цеолиты, пористые полимеры, гидроксиды и соли металлов. Иногда эти адсорбенты используются и для разделения углеводородов методом жидкостной колонной хроматографии. Так, с помощью цеолитов NaX и CaX арены, полученные при экстракции масляных фракций фенолом, разделялись на три фракции в соответствии с размерами молекул [90].

Термодиффузия

Явление термодиффузии, сущность которого состоит в том, что при наличии температурного градиента в смеси, состоящей из нескольких компонентов, возникает градиент концентраций, было открыто Людвигом в 1856 г. После изобретения Клузиусом и Дик-келем (1938 г.) термодиффузионной колонны термодиффузия стала использоваться для разделения газовых и жидких смесей, в том числе нефтяных фракций.

С 1960 г. термодиффузионный метод разделения широко используется в работах советских исследователей для анализа нефтяных фракций [91, 92]. Теоретические основы и конструкции термодиффузионных аппаратов рассмотрены в монографиях [93, 94]. Наиболее распространены термодиффузионные колонны, состоящие из двух коаксиальных цилиндров с зазором между ними 0,25—0,5 мм. Разделяемую смесь помещают в пространство между цилиндрами, один из которых нагревают, а другой охлаждают. При этом молекулы одних компонентов перемещаются к холодному цилиндру и благодаря конвекции опускаются вниз, а молекулы других компонентов направляются к горячему цилиндру и концентрируются в верхней части колонны.

Процесс термодиффузионного разделения протекает в соответствии со следующими закономерностями: а) к холодной стенке движется углеводород с наибольшим числом углеродных атомов и с наибольшей температурой кипения; б) при одинаковой темпе-

ратуре кипения к холодной стенке направляется компонент с наименьшим молярным объемом; в) при одинаковых молярных объемах и температурах кипения к холодной стенке движется компонент с наименьшей поверхностью.

Термическая диффузия позволяет разделять смеси алкано-циклоалканов, дифференцировать молекулы углеводородов по числу циклов. Метод широко использовался в работах [95] при исследованиях насыщенных углеводородов нефтей: для разделения циклоалканов на фракции со средним числом циклов от 0,9 до 4,1; выделения бициклоалканов C_8-C_{10} и трициклических (в том числе адамантановых) углеводородов; концентрирования углеводородов изопреноидного строения; выделения стеранов, тритерпанов и сесквитерпанов.

Методом термической диффузии сконцентрированы из фракции 150—240 °С алкиладамантаны [96,97]. Термодиффузией можно разделить некоторые цис-, транс-изомеры: например, транс-декалин концентрируется в верхних фракциях, а цис-декалин — в низу колонки [97]. В этой же работе приведены результаты термодиффузионного разделения деароматизированной фракции 200—225 °С балаханской нефти (табл. 12).

ТАБЛИЦА 12. Результаты термодиффузионного разделения фракции 200—225 °С балаханской нефти [97]

Разделение в термодиффузионной колонке, высота 110 см с зазором 0,3 мм, перепад температур 85 °С, продолжительность 100 ч.

Номер термодиффузионной фракции	Массовый состав, %			
	изоалканы	моноциклоалканы	бициклоалканы	трициклоалканы
1	33,0	55,0	12,0	—
2	24,0	58,5	17,5	—
3	21,6	55,8	22,6	—
4	12,0	52,3	35,6	—
5	4,0	50,3	45,7	—
6	4,5	44,8	50,7	—
7	4,1	31,0	50,3	14,1
8	—	22,4	52,5	25,8
9	—	16,7	43,9	39,4

Изоалканы концентрируются в первых четырех фракциях, отбираемых в верхней половине колонки, а трициклоалканы — в трех последних фракциях. Проведено термодиффузионное разделение [92] аренов фракции 300—400 °С анастасьевской нефти. Предварительно жидкостной хроматографией на силикагеле арены разделялись на три группы — легкие, средние и тяжелые. Результаты термодиффузионного разделения двух последних групп, в которых отсутствуют примеси насыщенных углеводородов, приведены в табл. 13.

ТАБЛИЦА 13. Характеристика крайних фракций термодиффузионного разделения аренов анастасьевской нефти [92]

Фракция	n_D^{20}	Индекс вязкости	Значение x в формуле C_nH_{2n-x}	Массовое содержание углеводородов по УФ-спектрам, %		
				бензольные	нафталиновые	фенантреновые
Средние						
Исходная 300—350 °С	1,565	—85	12,2	50	45	5
1-я	1,546	92	10,7	45	50	5
10-я	1,571	—184	12,7	56	39	5
Исходная 350—400 °С	1,568	—125	13,5	47	46	7
1-я	1,545	—20	10,3	43	49	8
10-я	1,576	—281	14,8	50	44	6
Тяжелые						
Исходная 300—350 °С	1,612	—59	14,5	43	37	20
1-я	1,599	76	13,6	40	38	22
10-я	1,613	—16	15,3	45	37	18
Исходная 350—400 °С	1,627	—175	17,2	30	20	50
1-я	1,624	—110	16,9	24	20	56
10-я	1,625	—210	17,5	36	21	43

Как следует из представленных данных, при переходе от первой к десятой, последней термодиффузионной фракции отмечается снижение индекса вязкости и содержания водорода в молекулах, несмотря на уменьшение содержания нафталиновых и фенантреновых углеводородов. Это несоответствие можно объяснить концентрированием в последних фракциях гибридных углеводородов, в первую очередь бензольных, конденсированных с нафтеновыми кольцами.

Эффективность термодиффузионных колонок повышается, если навить проволоку по винтовой линии на внутренней трубке [98]. При этом уменьшается влияние паразитной конвекции и степень разделения, например цис-, транс-декалинов возрастает в 10 и более раз. Степень (или эффективность) разделения P (в %) может быть рассчитана по формуле:

$$P = [(n_n - n_v) / (n_1 - n_2)] * 100 \quad (6)$$

где n_n и n_v — показатель преломления жидкости внизу и вверху колонны; n_1 — n_2 — разность показателей преломления чистых компонентов.

К аналогичному повышению степени разделения приводит использование роторных диффузионных колонн, в которых внутренний цилиндр вращается с частотой 0,166—2,5 с⁻¹ [99]. Недостаток как роторных колонн, так и колонн со спиральной навивкой состоит в увеличении продолжительности достижения стационарного состояния (табл. 14).

ТАБЛИЦА 14. Результаты термодиффузионного разделения углеводородных смесей

В [96]: колонка со спиральной навивкой 750 мм с зазором 0,4 мм, температурный градиент 90 °С, продолжительность 9 ч; в [100]: колонка без спиральной навивки 1525 мм с зазором 0,292 мм, температурный градиент 30 °С и продолжительность 48 ч. Первыми в таблице указаны углеводороды, концентрирующиеся вверху колонки.

Разделяемая система	Содержание 1-го углеводорода в смеси, %	Степень разделения, %	Литературный источник
Амилбензол — 1-метилнафталин	50	88	96
Кумол — индан	50	53	96
Декалин — 1-этиладамантан	75	57	96
Гексадекан — декалин	50	100	96
Нонан — кумол	50	83	96
Гексадекан — 1-метилпафталин	50	98	96
	30	93	96
Гептан — триптан	50	75,4	100
Изооктан-октан	50	11,4	100
2-Метилнафталин — 1-метилнафталин	50	13,1	100
транс-1,2-Диметилциклогексан — цис-1,2-диметилциклогексан	40	100,0	100
п-Ксилол — о-ксилол	50	92,0	100
м-Ксилол — о-ксилол	50	80,0	100
п-Ксилол — м-ксилол	50	0	100

Недостатки термодиффузии: большая длительность установления равновесия, малая производительность ограничивают применимость этого метода системами, трудно разделяющимися другими способами. Тем не менее, рекомендовано даже применение термодиффузии для производства смазочных масел специального назначения, характеризующихся низкой температурой застывания, высоким индексом вязкости и устойчивостью к окислению. Показана также возможность эффективной очистки церезина от примесей циклоалканов методом термической диффузии [94].

Диффузия через мембраны

Разделение смесей диффузией через полимерные мембраны основано на различии в форме молекул разделяемых компонентов и их растворимости в материале мембраны [101]. Чем меньше поперечное сечение молекул, тем выше скорость диффузии — на этом основано выделение п-ксилола из смеси с другими изомерами [102], разделение нормальных и разветвленных алканов [103].

На различии, главным образом, растворимостей углеводородов в материале мембраны основано разделение алканов и аренов. Мембрана может быть получена, например, из винилиденфторида, пластифицированного 3-метилсульфоленом, повышающим скорость диффузии бензола в 15 раз [104]. Роль пластификатора полимерной пленки могут выполнять и такие селективные растворители, как диметилформамид или диметилсульфоксид [105]. Преимущество этого способа по сравнению с экстракцией состоит в значительно меньшем расходе растворителя, содержание которого в смеси составляет всего 5—6 %. Скорость диффузии обратно пропорциональна толщине мембраны, поэтому для обеспечения достаточно высокой производительности обычно используют тонкие пленки (0,01— 0,1 мм), толщина которых определяется механической прочностью материала.

Для разделения углеводородных смесей могут использоваться и жидкие мембраны, образованные водными растворами ПАВ [106]. Отдельные компоненты разделяемой смеси, например арены, избирательно проникают через пленку и концентрируются в растворителе, а насыщенные углеводороды остаются в водной эмульсии. С помощью жидких мембран можно разделять смеси гексал — бензол [107], гептан — толуол [108], углеводороды C_8 [109].

Кристаллизация и экстрактивная кристаллизация

Метод кристаллизации применяется для выделения из нефтяных фракций индивидуальных углеводородов или групп углеводородов (например, нормальных алканов), имеющих наиболее высокие температуры кристаллизации. Температура кристаллизации зависит от размеров молекул и, в еще большей степени, от симметрии молекул углеводородов. Так, температура кристаллизации нормальных алканов повышается с увеличением их молекулярной массы и, начиная с гептадекана (т. крист. 22,5 °С), это твердые вещества при комнатной температуре.

Температуры кристаллизации трех изомеров октана, расположенных в порядке повышения молекулярной симметрии, приблизительно следующие: 2-метил- гептан — 109 °С; октан — 57 °С; 2,2,3,3-тетраметилбутан 101°С. Температура кристаллизации п-ксилола (13,26 °С) на 38,5 °С выше, чем о-ксилола и на 61 °С выше, чем у наиболее близкиокпящего м-ксилола.

Метод применялся для выделения п-ксилола из смеси с м-кси- лолом кристаллизацией [4]. Для очистки углеводородов также были использованы различные варианты этого метода: кристаллизация из растворителей, медленная кристаллизация из жидкой фазы, метод плавления. В последнем варианте смесь замораживают, затем, медленно нагревают с отбором жидкой фракции в течение опыта.

Кристаллизацией выделяют дурол [15] — наиболее высокоплавкий изомер из алкилбензолов C_{10} , и некоторые алкилнафталины, например 2,3,6-триметилнафталин [16].

Эффективным методом очистки веществ является зонная плавка [110, 111]. Расплавленная зона, образующаяся при нагревании твердого продукта, перемещается между двумя твердыми фазами. Может использоваться и метод зонного вымораживания, при котором расплавленный продукт очень медленно застывает. Аппарат снабжается несколькими обогреваемыми кольцами, между которыми находятся охлаждающие устройства. Вращение трубки с очищенным веществом позволяет перемешивать жидкую фазу, особенно на поверхности раздела жидкость — твердая фаза, что улучшает теплообмен и повышает скорость прохода зоны.

При выделении индивидуальных углеводородов использовалась и экстрактивная кристаллизация. Так, из узкокипящей фракции аренов C_9 , выделенной азеотропной и четкой ректификацией, кристаллизацией в растворителе — дихлордифторметане получали пропилбензол чистотой 98% [112]. Концентрат, состоящий в основном из 1-метил-3-этилбензола и 1-метил-4-этилбензола, разделяли также экстрактивной кристаллизацией, используя в качестве растворителя этан.

Фракционной кристаллизацией из метанола выделяли адамантан, 1- и 2-метиладамантан из концентратов, полученных перегонкой нефти с водяным паром и последующим использованием комплексообразования с тиомочевинной и ректификации [113].

Экстрактивная кристаллизация применяется для депарафинизации масляных фракций [114—115]. Растворитель выполняет несколько функций: экстрагирует низкоплавкие компоненты смеси, обеспечивает существование жидкой фазы при температуре ниже температуры кристаллизации, снижает вязкость маточного раствора, что позволяет полнее удалить жидкую фазу. Растворитель должен быть достаточно селективным, т. е. должен иметь низкую растворяющую способность по отношению к алканам и высокую — к остальным компонентам масляной фракции. В качестве растворителей наиболее широко применяют смеси кетонов (метилэтилкетона, ацетона) с аренами, например толуолом, добавление которого повышает растворимость масляных компонентов и выход очищенного масла. На ряде зарубежных установок используется менее селективный растворитель — жидкий пропан, в этом случае для повышения селективности процесс депарафинизации приходится проводить при более низкой температуре. Более высокую селективность обеспечивает смесь пропилена с ацетоном [116].

Образование аддуктов и комплексов

Описаны [117] три типа молекулярных соединений:

1-й — комплексы образуются в результате притяжения молекул — например твердые молекулярные соединения пикриновой кислоты с некоторыми ароматическими углеводородами;

2-й — комплексы туннельного типа с полостями в кристаллической решетке в виде каналов, например комплексы мочевины или дезоксихолевой кислоты с нормальными алканами, комплексы тиомочевины с углеводородами;

3-й — клатратные соединения с полостями в кристаллической решетке в виде клеток, например твердые молекулярные соединения с бензолом, образуемые комплексом цианида никеля с аммиаком $\text{Ni}(\text{CN})_2\text{NH}_3$.

Для образования молекулярных соединений 1-го типа важна химическая природа взаимодействующих молекул, возможность сильного, электронного донорно-акцепторного взаимодействия между ними. При образовании комплексов 2-го и 3-го типа, называемых соединениями включения, важна природа каркаса, образуемого молекулами «хозяина», а также размеры и форма молекул включаемого компонента — «гостя».

Физико-химические основы образования комплексов различных типов рассмотрены в монографиях и обзорах [10, 118—124].

Давно известно, что пикриновая кислота образует твердые комплексы с нафталиновыми и другими конденсированными углеводородами. Впервые пикратный метод для исследования конденсированных аренов в керосиновых фракциях был применен в [125], из румынской нефти были выделены нафталин и 2-метилнафталин.

Из сураханской и майкопской нефти пикратным методом выделены нафталин, 2-метилнафталин, 1,6- и 1,7-диметилнафталины [126]. Из грозненской нефти выделены 2 метилнафталин, 1,2,7-триметилнафталин и 1,2,5,6-тетраметилнафталин.

Методика получения пикратов из ароматической части фракции 200 -250 °С подробно описана в работе [127]. Комплексы нафталиновых углеводородов с пикриновой кислотой образуются при нагревании и выделяются вымораживанием. Обработку ароматической фракции пикриновой кислотой повторяют несколько раз, пока не начинает вымораживаться чистая пикриновая кислота. После перекристаллизации пикратов их разлагают обработкой эфирных растворов 2—3 % раствором едкого натра. Так, из фракции 200—250 °С была выделена смесь 1- и 2-метилнафталинов, 1- и 2-этилнафталинов, 1,6-, 1,7-, 2,3-, 2,6-диметилнафталинов.

Способность к образованию комплексов с алкилнафталинами снижается в следующем ряду полинитросоединений [16]: 2,4,7-тринитрофлуоренон > 1,3,5-тринитробензол > пикриновая кислота. Наиболее сильное электроноакцепторное соединение — 2,4,7-тринитрофлуоренон, не образующий комплексов с бифенильными производными, позволяет провести почти полное выделение алкилнафталинов. Этим методом были выделены 8 изомеров триметилнафталина и 3 тетраметилнафталина из бициклической ароматической фракции 275—305 °С.

В работе [128] описано более 30 электроноакцепторных соединений для выделения нафталиновых углеводородов из фракции 150—250 °С.

Отмечается, что эффективность акцепторов уменьшается в ряду: 1,3,5-тринитробензол > пикриновая кислота > > тринитротолуол. Содержание нафталиновых углеводородов в керосиновой фракции до очистки составляло 2,3 %, а после обработки тринитробензолом — 0,4 %, степень извлечения алкилнафталинов 82 %. Около 70 % от суммарного содержания выделенных компонентов приходилось на нафталин, 1- и 2-метилнафталины. Из фракции 300—400 °С твердые комплексы с полинитросоединениями выделить не удалось, что авторы объясняют низкой концентрацией полициклических аренов.

Исследовались также комплексы метилнафталинов со стифниновой кислотой [129], отмечается возможность выделения мезитилена комплексообразованием с 3,5-динитробензойной кислотой [130], предложен способ выделения 2,6-диметилнафталина из технической смеси диметилнафталинов комплексообразованием с пикриновой кислотой [131].

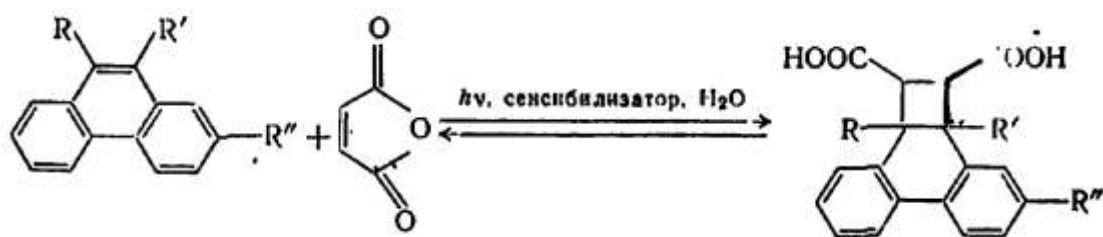
В ряде работ [132] исследованы комплексы аренов, например, метил- и диметилнафталинов с пиромеллитовым диангидридом состава 1:1 и 1:2 (табл. 15).

ТАБЛИЦА 15. Характеристика комплексов пиромеллитового диангидрида с аренами [132]

Углеводород	Мольное отношение акцептор : донор	Выход комплекса, %	Состав комплекса (по кислотному числу)	Т. пл., °С	Цвет
Бифенил	1:1	0	—	—	—
	1:4	56,0	1:1,55	156—164	—
Нафталин	1:1	50,4	1:1,05	212—213	Желтый
	1:4	80,0	1:0,925	—	—
2-Метилнафталин	1:1	18,1	1:0,96	233	—
	1:4	38,5	—	—	—
1,8-Диметилнафталин	1:1	80,2	1:0,95	188—190	Оранжевый
2,3-Диметилнафталин	1:1	87,7	1:0,90	212—214	Лимонный
	1:4	85,6	1:2,64	—	—
	4:1	93,3	1:0,90	—	—
2,6-Диметилнафталин	1:1	70,0	1:1,00	178—183	Ярко-желтый
Антрацен	1:1	78,7	1:1,13	243	—
1,4-Диметилнафталин	—	—	1:1,05	196—198	Желтый

Комплексы синтезировали введением одного из компонентов в твердом виде в раствор другого компонента или сливанием их растворов. Испытывались различные растворители, наибольший выход комплексов получен при использовании ацетона. Отмечается, что наиболее прочные комплексы образуют диметилнафталины с осевой симметрией молекул. Несимметричные молекулы либо не дают комплексов с пиромеллитовым диангидридом — например 1,6-диметилнафталин, — либо комплекс образуется с малым выходом — например с 2-метилнафталином.

Углеводороды фенантренового ряда были выделены из нефтяных фракций в виде аддуктов с малеиновым ангидридом. При этом протекает реакция фотоконденсации [133, 134]:



В присутствии антраценов образуются смеси аддуктов обоих типов углеводородов. Поэтому необходимо предварительно обработать исследуемую фракцию малеиновым ангидридом в темноте, когда фенантрены не вступают в реакцию. Исследовалось влияние и других аренов на образование аддуктов фенантрена: даже при пятикратном мольном избытке бензола (или толуола) и нафталина (или 1-метилнафталина) образуется лишь аддукт фенантрена, но выход его уменьшается. Введение заместителей в положения 9 и 10 увеличивает выход аддуктов по сравнению с фенантреном, однако если эти заместители сильно разветвлены и имеют большой объем, то выход аддукта уменьшается вследствие стерических препятствий.

В продуктах разложения аддуктов, полученных с использованием в качестве сырья узких ареновых фракций, найдены фенантрен, 9-этил- и 9-изопропилфенантрен, а также флуорен. Но выделение фенантренов происходит неполное — выход аддуктов с малеиновым ангидридом составляет всего 20—40 % [134].

Ряд гомологов бензола образует достаточно стабильные комплексы с гексафторбензолом [135]. Предложен даже метод разделения изомеров ксилола кристаллизацией в присутствии гексафторбензола, образующего наиболее стабильный комплекс с м-ксилолом [136]. Бензол образует с пентафторнитробензолом системы с отрицательными отклонениями от закона Рауля: так, при 30 °С значение коэффициента активности γ_0 бензола при бесконечном разбавлении этим растворителем равно 0,67. Бензол при сливании с пентафторнитробензолом при комнатной температуре дает твердые комплексы ярко-красного цвета [137].

Выделение м-ксилола из смеси аренов C_8 возможно с использованием комплексообразования с борфтористоводородной кислотой BF_3HF [138] или трифторметансульфокислотой F_3CSO_3H [139].

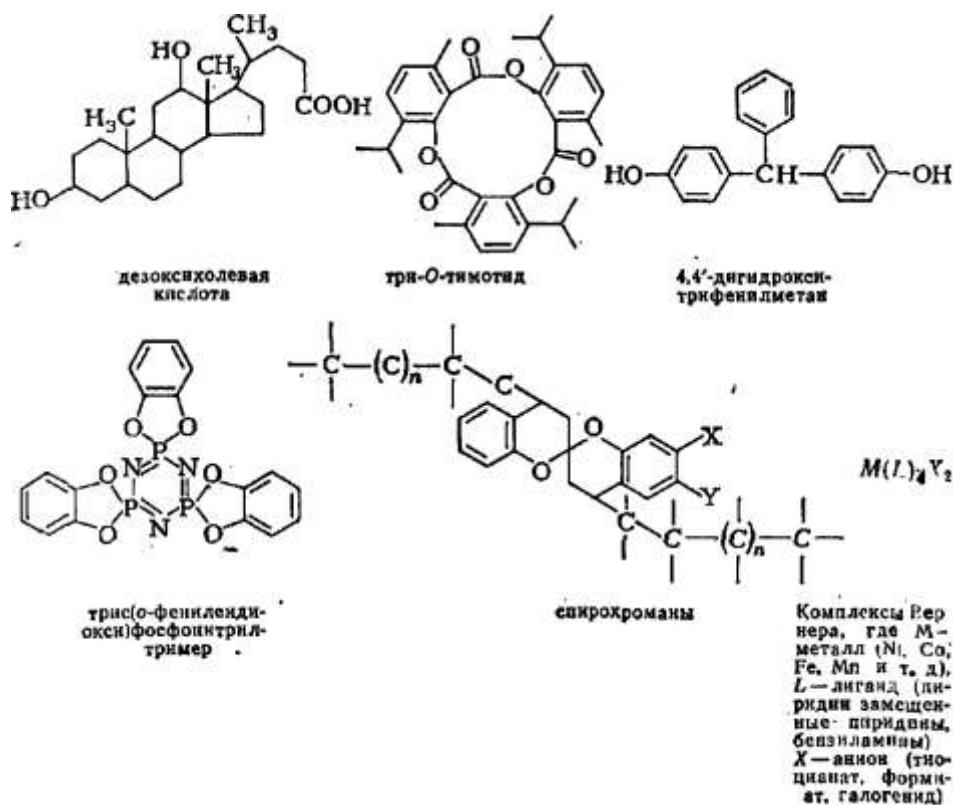
Для образования комплексов с аренами могут использоваться и неорганические акцепторы, в частности хлорид или бромид алюминия [128]. Температура комплексообразования в этом случае не должна превышать 70 °С из-за крекинга углеводородов в более жестких условиях. При выделении комплекса нет необходимости в его вымораживании, так как количество выпавшего комплекса не зависит от перепада температур.

Конденсированные арены образуют твердые комплексы и с хлоридом сурьмы (III) в среде хлороформа или четыреххлористого углерода [140], с трифторметансульфонатом одновалентной меди [141] или серебра [142]. Для выделения моноциклических аренов в виде твердых комплексов предложены соединения типа $M(AlX_4)_n$, где $M = Cu, Ag, Sn, Pb$ и другие металлы; $X = Cl, Br$; n — валентность металла [143].

Исследован процесс хемозэкстракции диенов растворами солей меди (I), в частности трифторацетата меди, в апротонных растворителях. Селективность растворителей в присутствии солей существенно повышается [144].

Клатратные соединения впервые открыты Дэви в 1811 г., установившим, что хлор с водой образует твердый газовый гидрат. В XIX в. проведены первые исследования и гидратов углеводородов — метана, этана, этилена, пропана. В 1886 г. Милиус обнаружил, что гидрохинон образует комплексы с инертными газами — азотом, аргоном, ксеноном, криптоном. Поскольку химической связи в этом случае образоваться не могло, Милиус допустил, что комплекс сформировался в результате полного окружения одной молекулы несколькими молекулами другого компонента. В 1940 г. Бенген открыл, что мочевины образуют твердые аддукты с нормальными алканами и алифатическими спиртами, например, с октиловым спиртом.

Известен и ряд других соединений, способных образовывать клатраты:



Характеристика клатратных соединений — размер клеток (или поперечного сечения канала для клатратов туннельного типа) и тип гостя, молекулы которого соответствуют по размерам и форме ячейкам в кристаллической решетке, образованной молекулами хозяина, приведены в табл. 16.

ТАБЛИЦА 16. Характеристика клатратных соединений [121, 124]

Молекулы хозяина	Диаметр клетки или канала, нм	Тип гостя
Гидрохинон	0,42—0,52 (клетка)	Оксид серы (IV)
Мочевина	0,525 (канал)	Алканы и производные
Тиомочевина	0,61 (канал)	Изоалканы, циклоалканы, алканы > C ₁₆
Дезоксихолевая кислота	0,5—0,6 (канал)	Алканы, изоалканы, циклоалканы
Три-О-тимотид	0,48—0,69 (канал, клетка)	Бензол, изоалканы, нормальные алканы C ₁₈
Гидраты типа I	0,52—0,59 (клетки)	} Алканы и алкены
Гидраты типа II	0,48—0,69 (клетки)	
4,4'-Дигидрокситрифенилметан	0,60—0,65 (канал)	C ₁ —C ₄
Цианидаммин никеля	0,72 (клетка)	Алканы, изоалканы
Комплекс Вернера типа M(L) ₄ X ₂	0,7—1,0 (клетка)	} Бензол, тиофен, фуран, пиррол, анилин, фенол
γ-Циклодекстрин	0,9—1,0 (канал)	
n-Фторфенол [203]		Арены
		Углеводороды с вандерваальсовским радиусом молекул ≤ 0,27 нм (на пример, этилен)

Наибольшее значение для разделения углеводородов и анализа нефтяных фракций имеет комплексообразование с мочевиной и тиомочевиной [32, 145]. Мочевина применялась для выделения ундекана из фракции 177—200°C, нормальных алканов C₁₃—C₁₇ из деароматизированной фракции 230—300 °C, из масляной фракции нефти

Понка, для очистки их концентратов C_{11} , C_{13} – C_{18} , а также для очистки 1-алкенов C_{12} , C_{14} , C_{15} линейного строения с целью получения стандартных углеводородов [4].

Изучалась структура комплексов нормальных алканов с мочевиной [146]. Водородные связи соединяют молекулы мочевины в спирали, образующие стенки гексагональных каналов, в центре которых располагаются молекулы углеводородов. Образование комплекса сопровождается изменением кристаллической структуры с тетрагональной на гексагональную, при этом происходит укорочение одной из водородных связей $N-H \cdots O$. Потенциальная энергия клатратной системы понижается в сравнении с исходным состоянием, плотность упаковки в клатратах выше: так, объем ячейки $12 CO(NH_2)_2 \cdot C_{16}H_{34}$ составляет $1,29 \text{ нм}^3$, а суммарный объем соответствующего числа исходных молекул в кристаллах $1,322 \text{ нм}^3$. Гостевая структура — молекулы нормальных алканов в клатратах мочевины имеют конфигурацию вытянутого плоского зигзага. Чем больше углеродных атомов содержится молекуле алкана, тем стабильнее комплекс (табл. 17).

ТАБЛИЦА 17. Свойства клатратов мочевины с нормальными алканами [147]

Алкан	Мольное соотношение мочевины/гость	$T_{\text{разл}} \text{ } ^\circ\text{C}$	$H_{\text{разл}} \text{ кДж/моль}$	Алкан	Мольное соотношение мочевины/гость	$T_{\text{разл}} \text{ } ^\circ\text{C}$	$H_{\text{разл}} \text{ кДж/моль}$
C_5H_{12}	4,65	20,9	15,5	C_9H_{20}	7,45	72,9	33,5
C_6H_{14}	5,43	38,0	21,0	$C_{10}H_{22}$	8,06	80,2	39,5
C_7H_{16}	5,98	50,0	23,9	$C_{12}H_{26}$	9,42	90,9	54,0
C_8H_{18}	6,70	63,1	28,5	$C_{14}H_{30}$	10,88	99,0	66,1

При удлинении молекул нормальных алканов (после C_{14}) стабильность клатратов продолжает возрастать и температура их разложения может превышать температуру плавления обоих компонентов.

Комплексообразование ускоряется в присутствии растворителей-активаторов — воды, низших спиртов, кетонов, нитроалканов, нитрилов.

Были проведены исследования по разделению углеводородов долинской нефти методами комплексообразования с мочевиной и тиомочевиной [148]. Показано, что при обработке мочевиной происходит депарафинизация всех фракций нефти, как керосино-газойлевых, так и масляных, о чем свидетельствует значительное понижение температуры их застывания. Комплексообразованием со смесью равных количеств мочевины и тиомочевины из сырой долинской нефти были выделены твердые углеводороды. Очищенные адсорбционной хроматографией от аренов и смол насыщенные углеводороды разделялись далее последовательной обработкой мочевиной и тиомочевиной. Методом ГЖХ установлено, что во фракции углеводородов, выделенных комплексообразованием с мочевиной, массовое содержание нормальных алканов 92,1 %. С тиомочевиной образуют комплекс преимущественно цикло- и изоалканы, их суммарная массовая доля в выделенном образце 67,4%, а среднее число CH_3 -групп в молекуле углеводорода составляет 3,7 по данным ИК-спектроскопии.

Аддукты с мочевиной способны образовывать не только алканы, но и углеводороды других классов, молекулы которых имеют достаточно длинный алкильный

неразветвленный заместитель [149]. Например, если метильная группа находится в положении 2,3,4 или 5 молекулы монометилалкана, то для возможности образования аддукта в линейном участке цепи должно содержаться не менее соответственно 11, 14, 15 или 16 углеродных атомов. Циклические углеводороды также способны к образованию аддуктов, если они имеют боковую цепь линейного строения, содержащую не менее 18 углеродных атомов.

Селективность выделения нормальных алканов карбамидным методом снижается с повышением пределов перегонки исследуемого сырья. При выделении алканов из деароматизированной фракции C_{18} - C_{25} карбамидным методом, даже применяя последующую дополнительную очистку трехступенчатой обработкой мочевиной не удается получить чистые нормальные алканы [74].

В работе [150] исследовался состав вакуумных газойлей (фракция 350—500 °C) различных нефтей и приведен состав концентратов, выделенных карбамидным методом. Так, концентрат, полученный из западносибирской нефти, содержал всего 73 % нормальных алканов, 11,2% изоалканов, 10,1% моноциклоалканов, 21% бициклоалканов, 1,9% трициклоалканов и 1,7% аренов. Была исследована методом дифференциального термического анализа термическая устойчивость аддуктов тиомочевины с 32 изоалканами и циклоалканами [151]. Стабильность аддуктов характеризовалась также значением индивидуальной равновесной концентрации (C_p) углеводорода в инертном к тиомочевине растворителе, выше которой возможно образование аддукта. Значения C_p и температур диссоциации аддуктов с некоторыми из исследованных углеводородов приведены в табл. 18.

ТАБЛИЦА 18. Свойства клатратов тиомочевины с углеводородами [151]

Углеводород	$T_{\text{разл}} \text{ } ^\circ\text{C}$	C_p
Циклопентан	128	14
Циклогексан	134	4
Циклооктан	134	10
Метилциклогексан	134	33
1,2-Диметилциклогексан	93	52
Этилциклогексан	90	80
1,2,4,6-Тетраметилциклогексан	100	53
1-Метилбицикло[2.2.1]гептан	124	4
Бицикло[3.2.1]октан	130	0,5
<i>транс</i> -Декалин	118	14
<i>цис</i> -Декалин	131	8
3-Метилдекалин	132	15
Циклогексилциклогексан	147	1,5
1,2-Дициклогексилэтан	172	1,0
1,4-Дициклогексилбутан	166	3
Адамантан	172	0,5
2,2,4-Триметилпентан	106	30
2,6,10-Триметилдодекан	103	13
2,6,10,14-Тетраметилпентадекан	117	16

Наиболее стабильны аддукты с адамантаном и дициклогексилалканами. Сравнительно неустойчивы аддукты с изоалканами, алкилциклогексанами, в особенности имеющими подвижные фрагменты, например, этильные группы.

С помощью тиокарбамидного метода из фракции 200—500° выделялись как регулярные изопреноиды C_{13} — C_{40} , так и нерегулярные углеводороды C_{20} — C_{40} , например 2,6,10,15-тетраметил- или 2,6,10,15,19-пентаметилалканы [152].

Исследована способность тиомочевина к образованию аддуктов с 26 би- и трициклическими соединениями [153]. Избыток активатора мешает образованию аддукта. При использовании насыщенного раствора тиомочевина в чистом активаторе (метаноле) некоторые аддукты не образуются или получаются в меньшем количестве, чем при использовании растворов тиомочевина в бензольно-метанольной смеси, содержащей 10 % метанола. Наличие в молекулах би- и трициклических углеводородов от 1 до 3 метильных групп, а также двойной связи в кольце не мешает аддуктообразованию. В то же время даже одна этильная, винильная или этилиденная группа настолько понижают устойчивость комплексов, что они образуются в очень малых количествах или не образуются вовсе.

Для эффективного концентрирования адамантана применяли последовательную обработку экстракта и фильтрата тиомочевинной в присутствии метанола [14]. Метод основан на том, что при повторном комплексообразовании вероятность внедрения в канал тиомочевина молекул адамантана, имеющих, высокую степень симметрии, повышается по сравнению с другими углеводородами.

Разработана методика выделения метилциклопентана и циклогексана комплексообразованием с тиомочевинной при комнатной температуре в присутствии активатора — метанола [154]. Последующей ректификацией на колонке эффективностью 40 теоретических тарелок из концентратов получали 96,8 % метилциклопентан и 98,4 % циклогексан.

ТАБЛИЦА 19. Результаты разделения тиокарбамидным методом фракции 350—400 °С нефти месторождения Бурун [156]

Фракции	Массовый состав, %					
	изо- алканы	циклоалканы с числом циклов				
		1	2	3	4	5 + 6
Исходная	36	25	17	7	7	8
Образующие комплекс	58	28	10	3	1	—
Не образующие комплекс	20	22	20	13	14	11

Исследовали структурно-групповой состав изоалкано-циклоалкановых фракций, образующих и не образующих комплекс с тиомочевинной. Установлены следующие закономерности [155]:

- ✓ а) высококипящие циклоалканы, образующие комплекс, характеризуются меньшей циклическостью и меньшим числом заместителей в кольцах;
- ✓ б) изоалканы, образующие комплекс, имеют более разветвленный характер;
- ✓ в) с повышением температуры кипения углеводородов их способность к комплексообразованию с тиомочевинной падает.

Тиокарбамидный метод применяли при исследовании туркменских нефтей [77, 156]. Вакуумной перегонкой выделяли 50-градусные фракции, из них удаляли арены на силикагеле АСК, а также нормальные и слаборазветвленные алканы карбамидной депарафинизацией. Затем при комнатной температуре проводилась обработка фракций тиомочевинной. Выход углеводородов, образующих комплекс, максимален для фракции 300—350°C — 32 % для нефти месторождения Бурун. Для более высококипящих 50-градусных фракций выход понижается и составляет соответственно 21,17 и 13%. В части, образующей комплекс, концентрируются изоалканы (преимущественно изопреноидного строения) и циклоалканы с малым числом циклов (табл. 19). Селективность тиокарбамидного метода снижается с повышением пределов перегонки фракций: так, во фракции 450—500 °C не удается дифференцировать тетрациклоалканы.

Свойство α -стеранов образовывать аддукты с тиомочевинной [157] использовалось для их выделения из концентрата полициклоалканов, полученного термодиффузионным разделением деароматизированной фракции 450—500°C [158].

Предложен метод селективного выделения дурола из смеси аренов комплексообразованием с тиомочевинной [159]. Тиокарбамидный метод применяется также для разделения стереоизомерных диалкилциклогексанов [160—166]. Ректификацией на колонке эффективностью 100 теоретических тарелок не удавалось разделить цис- и транс- 1-этил-4-трет-,бутилциклогексан ($\Delta T_{кип}$ 0,2 °C) [160].

В то же время было отмечено, что хотя оба стереоизомера образуют устойчивые аддукты с тиомочевинной, но для разложения аддукта с цис-изомером требуется большее количество полярного растворителя. Наиболее селективным растворителем оказался метанол, отношение объемов метанола (q), требующихся для разложения аддуктов с цис- и транс-изомерами, максимально по сравнению с этанолом, ацетоном, пиридином. Применение способа дробного разложения аддуктов (многократной обработкой небольшими порциями метанола) позволило получить небольшие количества почти чистых стереоизомеров.

Исследована относительная устойчивость аддуктов с тиомочевинной 21 пары стереоизомерных диалкилциклогексанов (по значениям q). Метод дробного разложения аддуктов метанолом позволял проводить удовлетворительное разделение стереоизомеров при $q > 1,45$ [161].

Метод был усовершенствован применением фронтального варианта [162]. Разделение стереоизомеров проводилось в колонке, заполненной смесью тиомочевинны и толченого кварца, в качестве растворителя и элюента использовали 5 % раствор метанола в бензоле. Соотношение тиомочевинны и разделяемой смеси составляло $\approx 120 : 1$, продолжительность опыта 100—120 ч. Переход к фронтальному варианту привел к повышению выхода индивидуальных стереоизомеров с 7—20 до 80 % и степени чистоты с 98 до 99,8 %, как показано на примере разделения 1-метил-4-трет-бутилциклогексанов [163]. Важными преимуществами фронтального варианта являются возможность работы с малым количеством смеси (0,2 г вместо нескольких десятков граммов), применимость метода даже при q 1,05 и для стереоизомеров, аддукты которых нестойки в сухом виде, если только их устойчивости под слоем растворителя достаточно отличаются друг от друга. В работе [164] фронтальный

тиомочевинный метод успешно применен для разделения экзо- и эндо-1,3-диметилбицикло [2,2,1]гептанов. При разделении этой пары углеводородов, как и в ряду диалкилциклогексанов [165] в качестве общей закономерности отмечается, что низкокипящие стереоизомеры, независимо от их конфигурации, образуют менее устойчивые аддукты. В работе [166] определены с помощью моделей Стюарта — Бриглеба поперечные сечения молекул стереоизомерных диалкилциклогексанов и сопоставлены полученные данные с устойчивостью аддуктов с тиомочевинной.

Алкилбензолы C_8 и C_9 предложено разделять экстрактивной кристаллизацией с тиомочевинной в присутствии индукторов [167]. В качестве индукторов — соединений, образующих аддукты с тиомочевинной и влияющих на значение и характер селективности, использовались в основном алифатические и бензольные галогенпроизводные. Наилучшие результаты получены с четыреххлористым углеродом и 1,2,4-трихлорбензолом. Тенденция к образованию аддуктов для аренов C_8 изменяется в следующем ряду: этилбензол > о-ксилол > п-ксилол > м-ксилол.

При разделении алкилбензолов C_9 экстрактивной кристаллизацией с тиомочевинной в присутствии 1,2,4-трихлорбензола в аддукте концентрируется псевдокумол, а при использовании четыреххлористого углерода — кумол, пропиленбензол и индан.

Выделение п-ксилола может быть осуществлено из смеси с другими изомерами и с помощью клатратообразователей клеточного типа, причем одним из наиболее эффективных оказался тетраакис(4-метилпиридин)дироданид никеля [168]. Так, при одноступенчатом выделении п-ксилола его объемное содержание повышается с 19,3 до 64 %. Этот же комплекс Вернера селективен и по отношению к другим пара-изомерам, в частности к п-этилтолуолу.

Клатратное соединение тетраакис(4-метилпиридин)дироданид никеля позволяет полностью разделить смесь 1- и 2-метилнафталина, а также нафталина жидкостной хроматографией на короткой колонке длиной 30 мм. Углеводороды элюируют из колонки в указанном порядке [169].

При замене лиганда — использовании вместо 4-метилпиридина 4,4'-дипиридила комплекс Вернера становится селективным по отношению к о-ксилолу [170]. Характер избирательного действия зависит и от типа аниона — например, тетраакис(4-ацетилпиридин) дироданид никеля селективно извлекает этилбензол из аренов C_8 .

Для выделения некоторых углеводородов, в частности циклопентана и циклогексана, могут использоваться и гидраты, образующиеся при 0–18 °C с 0,4—0,7 % водным раствором вспомогательного газа — сероводорода [171]. В этом случае стабильность клатратов определяется не значением критического диаметра молекул углеводорода, как это имеет место при адсорбции на цеолитах или комплексообразовании с мочевиной, а зависит от максимального размера молекул гостя. Так, алканы с температурами кипения, близкими к температуре кипения циклопентана и циклогексана, например гексан, длина молекулы которого больше диаметра клеток в кристаллической решетке гидратов, не способен к образованию водных клатратов даже в присутствии вспомогательного газа.

Таким образом препаративное выделение аренов из нефтяных фракций наиболее эффективно методом адсорбционной хроматографии, а в промышленности — экстракцией или экстрактивной ректификацией с использованием селективных растворителей.

Нормальные алканы наиболее полно выделяются методом адсорбции на цеолитах, в промышленности для той же цели широко применяются процессы карбамидной депарафинизации или экстрактивной кристаллизации.

Наиболее сложная задача разделения смесей изоалканов и циклоалканов может быть частично решена с помощью методов термодиффузии или гель-хроматографии,

МЕТОДЫ ВЫДЕЛЕНИЯ И РАЗДЕЛЕНИЯ НЕУГЛЕВОДОРОДНЫХ КОМПОНЕНТОВ

Экологические и технологические аспекты выделения

В настоящее время эксперты оценивают мировые извлекаемые запасы нефти в 240—260 млрд. т. [172]. В общем балансе добываемых нефтей значительную долю составляют сернистые и высокосернистые нефти [173, 174], например нефти Венесуэлы, Канады, США, Ближнего Востока (табл. 20).

ТАБЛИЦА 20. Объем добычи и характеристика нефти (средние значения на 1978 г.) [174]

Показатели	Регионы добычи нефти				
	Ближний Восток	Африка	Латинская Америка	Западная Европа	Азия + Тихий океан
Объем добычи, тыс. м ³ /сут	3259	935	602	217	332
Плотность кг/м ³	859,1	843,3	888,3	841,3	849,8
Массовое содержание серы, %	1,6	0,2	1,4	0,3	0,1
Объемный выход остатка (выше 350 °С), %	43	54	53	35	35
Содержание металлов (V, Ni) в остатках, мг/кг	70	8	260	15	1
Запасы нефти, млрд. м ³	59	9,2	6,5	3,8	3,2

Наиболее сернистые нефти сосредоточены на Ближнем Востоке и Латинской Америке, 72 % ресурсов нефтей находится на Ближнем Востоке. Такое положение существовало прошедшее десятилетие и существенно не изменится на будущее десятилетие [175]. В СССР с 1940 по 1970 гг. доля сернистых нефтей возросла от 5,7 до 76 %. Добыча высокосернистых нефтей (более 2 % S) при этом составила 13,2 % от общего объема добычи нефти. В СССР это нефти Башкирской АССР, Средней Азии.

Все сернистые и высокосернистые нефти являются одновременно и высокосмолистыми. По мере увеличения содержания серы наблюдается рост коксуемости, плотности нефти, содержания металлов (особенно ванадия и никеля) [175]. Переработка этих нефтей из-за необходимости обессеривания связана со значительными затратами, большим расходом водорода.

Наблюдается тенденция роста цен на нефть [177]. Тем не менее во многих странах сохраняются высокие темпы добычи высокосернистых нефтей, в странах ОПЭК объем добычи в 90-х годах составит 5,25 млн. м³/сут, в США и Канаде — 1,27 млн. м³/сут. [178].

Смолисто-асфальтеновые вещества в сернистых и высокосернистых нефтях скорее других компонентов нефти подвержены коксованию и, отлагаясь на внутренней поверхности труб уменьшают их сечение, в результате падает производительность печного и теплообменного оборудования. При наличии асфальтенов в сырье скорость гидрирования снижается в 2—4 раза, многократно увеличивается скорость дезактивации катализатора, усложняется оформление процессов. Наличие в сырье гидрирования тяжелых металлов (особенно ванадия) и остатков натриевых солей ведет к быстрому и необратимому выходу из строя катализатора в результате закупорки устьев пор. Приемлемые сроки службы катализатора (6—9 мес) при прямом обессеривании остатков атмосферной перегонки нефти достигаются только при содержании в сырье ванадия и никеля не более $(100—150) \cdot 10^{-3} \%$.

Смолисто-асфальтеновые вещества, оставаясь в нефтепродуктах, ухудшают их эксплуатационные свойства, вызывая нагары в камерах сгорания и пригар поршневых колец, закупорку топливопроводов, фильтров и форсунок двигателей внутреннего сгорания [173].

В ближайшие годы в СССР будут развиваться комбинированные крупнотоннажные процессы с углубленной переработкой нефти [179]. В таких процессах могут сочетаться предварительное селективное выделение неуглеводородных соединений, депарафинизация, деароматизация сырья с последующим гидрообессериванием нефтяных дистиллятов. Комбинированные процессы позволят лучше обеспечить нефтехимическую промышленность сырьем, потребление которого к 2000 г. возрастает в четыре раза, 15—20 % органических соединений нефти будут использоваться в нефтехимии [176].

В настоящее время остро стоит вопрос о снижении загрязнения сернистым газом окружающей среды и необходимости производства малосернистого топлива и топочных мазутов. В свете решения этих проблем [175], строятся очень высокие дымовые трубы, предусматривается очистка дымовых газов или газификация нефтяных топлив с сероочисткой газов, а также получение малосернистого котельного топлива. Первое направление дает возможность решить проблему предотвращения загрязнения воздушного бассейна, но не решает задачу борьбы с коррозией и отложениями в котельном оборудовании [180]. Второе направление более рационально, так как дает возможность не только получать малосернистые топлива, но и предусматривает извлечение серы как товарного продукта.

Наиболее перспективный способ предварительной очистки остаточного сырья — деасфальтизация [181, 182].

Выделение гетероатомных соединений средних фракций

В зависимости от целей дальнейшего исследования гетероатомных соединений нефтяных фракций (определение группового состава, идентификация индивидуальных

соединений, оценка технологических свойств и т. д.) выделение может осуществляться адсорбционной хроматографией для извлечения всей суммы гетероатомных соединений или селективной экстракцией, комплексообразованием, солеобразованием для выделения отдельных классов гетероатомных соединений.

Колоночная адсорбционная хроматография на силикагеле или оксиде алюминия позволяет выделить концентрат гетероатомных соединений. Лишь небольшая часть 2—10 % общего их количества может остаться в углеводородной фракции. Для адсорбционного выделения гетероатомных соединений можно воспользоваться стеклянными хроматографическими колонками, объемное отношение адсорбента к разделяемому сырью от 1 : 10 до 5: 1. При максимальном отношении адсорбента к сырью получают фракции алкан- но-циклоалкановых, моноцикло- и бициклоаренов, а также адсорбционные смолы (концентрат гетероатомных соединений). Во фракции адсорбционных смол сосредотачивается подавляющая часть серу-, азот- и кислородсодержащих соединений нефтяной фракции. Элюентом углеводородных фракций служит изопентан, петролейный эфир или бензол, десорбентом смол — спирто-бен- зольная смесь (1:1) и некоторые другие полярные растворители. Например, выделение концентрата гетероатомных соединений из прямогонной высокосернистой, высокосмолистой фракции 150— 325 °С арланской нефти осуществлялось с помощью стеклянных хроматографических колонок с восходящим током сырья при объемном соотношении адсорбента силикагеля ШСМ к разделяемой фракции 5:1 [183]. С уменьшением размера частиц силикагеля четкость разделения возрастает, однако скорость перемещения компонентов сырья и растворителей уменьшается, удлиняется время разделения. Оперативный контроль хроматографического процесса и определение группового состава фракции осуществляется по адсорбтограмме, построенной в координатах «показатель преломления— массовый выход узких фракций». Показатель преломления отдельных хроматографических фракций и гетероатомных соединений изменялся скачкообразно в пределах:

Алкано-циклоалканы	От 1,4300 до 1,4500
Моноциклоарены	От 1,5000 до 1,6300
Бициклоарены	От 1,5500 до 1,6000
Адсорбционные смолы	От 1,5200 до 1,5300

При определении содержания во фракции суммы гетероатомных соединений или адсорбционных смол объемное соотношение адсорбента и сырья составляет от 1 : 10 (крупный адсорбент) до 1:50 (мелкий адсорбент). Смесь углеводородов, если не требуется разделять ее по фракциям, может быть вытеснена инертным газом и легким углеводородом (изопентаном и др.), а адсорбционные смолы — десорбированы спирто-бензольной смесью (1:1) или ледяной уксусной кислотой.

Для выделения отдельных классов гетероатомных соединений из нефтяных фракций используются методы, основанные на кислотно-основных и комплексообразующих свойствах гетероатомных молекул (табл. 21).

ТАБЛИЦА 21. Основные методы извлечения гетероатомных соединений из нефтяных фракций, экстрактов и хроматографических концентратов

Соединение	Экстрагенты, реагенты	Литературный источник
Сульфиды	Серная кислота (86—91%)	183
Сульфоксиды	Пероксид водорода (30%), гидропер- оксиды	184
Сульфоны	Пероксид водорода	183, 184
Производные тиафена	Серная кислота Сульфирование (92—93%)	183
Сульфиды, производные тиа- фена, хинолины, индолы	Хлорид алюминия	185
Асфальтены, азотсодержащие основания, кислород- и серу- содержащие соединения, ней- тральные азотсодержащие со- единения	Тетрахлорид титана	186
Сульфиды, дисульфиды, мер- каптаны	Карбонилы железа	187
Меркаптаны	Раствор щелочи (30—33%) с добав- кой спиртов или раствор аммоноокси- да натрия (25%)	188, 189
Азотсодержащие основания (пиридины, хинолины, амины и др.)	Раствор соляной кислоты (10—30%)	190, 191
Нейтральные азотсодержащие соединения	Катиониты	192
Кислоты, фенолы	Тетрахлорид титана	193
Спирты, карбонильные соеди- нения	Раствор соды, щелочи	183
	Хроматографическое разделение, эте- рификация борной кислотой	183

Следует учитывать, что эти свойства сильно меняются в зависимости от строения и массы углеводородной части молекул.

Серусодержащие соединения.

Методы выделения из нефтяных фракций и разделения сераорганических соединений основаны на регулировании межмолекулярных взаимодействий (перегонка, ректификация, экстракция, адсорбционная хроматография, солеобра- зование и комплексообразование). Процессы перегонки и ректификации рассмотрены выше. Ниже рассматриваются методы выделения сераорганических соединений, имеющие отличительные особенности по сравнению с методами выделения углеводородных соединений.

Экстракция. Процессы экстракции серусодержащих соединений базируются на теоретических принципах экстракции, разработанных для смесей углеводородов различного строения [59—61]. Учитывая относительную простоту экстракции, применение в промышленности высокопроизводительных экстракторов и экстракционных колонн, неоднократно предпринимались попытки выделить серусодержащие соединения из нефтяных фракций. Обзор результатов экстракции анилином, сернистым ангидридом, фурфуроловым спиртом, этиленгликольдиацетатом, ди- и триэтиленгликолем, фенолом, уксусным ангидридом и другими веществами приведен в монографии [183]. Все изученные экстрагенты недостаточно селективны по

отношению к серусодержащим соединениям, концентрация которых в экстракте не превышала 20—40%.

Этот недостаток отчасти компенсируется при использовании многоступенчатых схем экстракции. Из фракций 275—310°C, 280—310°C и 275—350 °C арланской нефти 20-ступенчатой экстракцией фурфуролом (I стадия) получали концентрат бензтиофенов, би- и полициклических аренов, затем 16-ступенчатой экстракцией фенолом (II стадия) получали концентраты сульфидов с содержанием сульфидной серы 7,2—7,6 % [194]. Концентраты, несмотря на наличие примеси аренов и тиофенов, обладали высокими комплексообразующими свойствами в отношении ряда солей редких металлов.

Высокой селективностью обладает процесс сернокислотной экстракции сульфидов, позволяющий получать одновременно сульфиды и очищенные нефтяные фракции (табл. 22) [183].

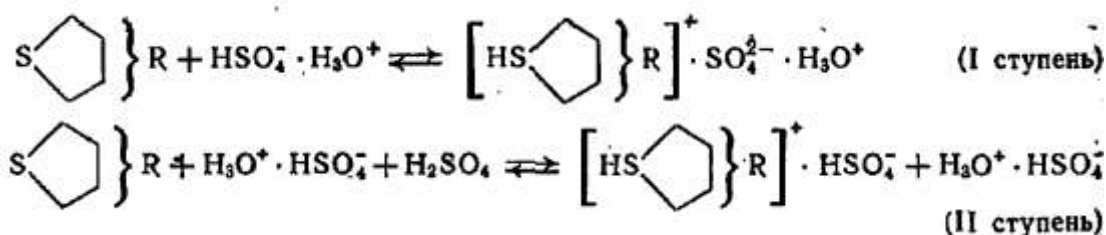
ТАБЛИЦА 22. Характеристика экстракции сульфидов серной кислотой

Массовое содержание экстрагента (H ₂ SO ₄), %	Депротонизатор (реэкстрагент)	Объемное отношение реэкстрагента к кислоте	Массовая доля реэкстрагента на 100 ч. экстракционной фазы, ч.	Массовое содержание H ₂ SO ₄ в отработанной кислоте, %
86	H ₂ O	0,28	15,5	73,5
91	H ₂ O	0,33	18,4	76,8
86	C ₂ H ₅ OH	0,90	39,7	61,6
91	C ₂ H ₅ OH	1,08	47,0	62,0
86	CH ₃ OH	0,62	27,6	67,4
91	CH ₃ OH	0,75	32,6	68,6

Растворы серной кислоты оптимальной концентрации играли роль не сульфорирующего или окисляющего агента, а селективного растворителя нефтяных сульфидов. Процесс наиболее эффективен для экстракции сульфидов из высокосернистых фракций, например фракций арланской нефти. Обработка фракции 150—325 °C проводилась в две ступени — 86 и 91 % серной кислотой (объемное соотношений экстрагент : сырье от 1 : 10 и менее, температура и давление окружающей среды).

При хорошем смешении фаз экстракция происходит за 1—2 мин. Реэкстракция сульфидов после отделения экстракционной фазы осуществляется разбавлением ее водой или спиртами.

Экстракция сульфидов осуществляется по схеме:



Расчеты показывают, что эффективность процесса сильно зависит от производительности аппаратуры; при идеальном смешении сырья с экстрагентом их

теоретическое соотношение связано с содержанием сульфидов и составляет на I ступени 63—75, на II ступени—183—368. Регенерация сульфидов может осуществляться гидро- или оксодепротонированием при теоретических соотношениях, близких к реализуемым на практике (реэкстрагенты—вода, этанол, метанол).

Использование в качестве реэкстрагентов оксосоединений упрощает процесс утилизации отработанной кислоты, если его проводят термическим разложением (сжиганием).

Сернокислотной экстракцией извлекается 90—95 % сульфидов. Метод был проверен в условиях нефтеперерабатывающего завода с использованием растворов как технической серной кислоты, так и отработанной после алкилирования. Этот метод позволяет получать фракции, освобожденные от малостабильных сульфидов, смол и ненасыщенных соединений (табл. 23).

ТАБЛИЦА 23. Фракция арланской нефти, подвергнутая сернокислотной экстракции

Показатели	Фракция	
	исходная	после выделения сульфидов
Массовый выход, %	100	93,9
Плотность при 20 °С, кг/м ³	808	806
Фракционный состав, °С		
Н. к.	170	172
10%	182	187
50%	219	218
90%	273	274
К. к.	309	303
Вязкость кинематическая, м ² /с	$2,32 \cdot 10^{-6}$	$2,21 \cdot 10^{-6}$
Массовое содержание общей серы, %	1,13	0,43
Относительный состав серосодержащих соединений, %		
меркаптанов	Следы	Следы
сульфидов	84,0	12,0
гомологов тиофена	16,0	88,0
Кислотность, мг КОН/100 мл	1,5	1,5
Цетановое число	48,4	49,8
Иодное число, г иода/100 г	3,0	1,7
Температура, °С		
вспышки	51	53
застывания	Ниже —35	Ниже —35

Выделенные на установке Ишимбайского нефтеперерабатывающего завода из фракции 170—310 °С нефтяные сульфиды после реэкстракции 78—84 % (I стадия) и 80—86 % (II стадия) серной кислотой содержали до 99,7% сульфидов (табл. 24).

ТАБЛИЦА 24. Характеристика нефтяных сульфидов

Выделены 86% H₂SO₄, очищены реэкстракцией 78—84% H₂SO₄.

Фракция	Пределы перегонки при 0,53 кПа, °С	Плотность при 20 °С, кг/м ³	Показатель преломления, 20 °С, n _D	Молекулярная масса	Средняя эмпирическая формула	Гомологический ряд углеводородной части молекулы
I	34—146	937	1,4971	169	C _{9,9} H _{18,8} S _{1,00}	C _n H _{2n-1,8}
II	33—153	942	1,4962	180	C _{10,8} H _{20,2} S _{0,93}	C _n H _{2n-1,4}
III	35—162	938	1,4934	209	C _{12,8} H _{23,7} S _{0,98}	C _n H _{2n-1,9}

В их составе преобладают алкилтиоциклоалканы — 47—49, алкилтио-
бициклоалканы—16—28, алкилтиотрициклоалканы — до 14, ал-
килциклоалкилсульфиды — до 21, тиаалканы — до 13 %.

Адсорбционная хроматография.

Теоретические основы различных видов хроматографии рассмотрены в работах [68—70].

Адсорбционная хроматография позволяет отделить более полярные гетероатомные соединения и арены от менее полярных алканов и циклоалканов, осуществить первичное концентрирование сераорганических соединений нефтяных фракций. Возможность разделения обусловлена различием энергии адсорбции, например на оксиде алюминия [195]: алканов 0,084, аренов 0,25— 0,50, сульфидов 3,18—5,53, эфиров 7,41, кетонов 14,0, сульфоксидов 16,7, ароматических аминов 18,4, фенолов 31,0, ароматических кислот 79,6 кДж/моль.

Хроматографическое разделение нефтяных фракций осуществляется в адсорбционных колонках, заполненных силикагелем или оксидом алюминия при соотношении объемов адсорбента и фракции от 10:1 до 1:10. Алкано-циклановая часть отделяется элюированием изопентаном, петролейным эфиром или изоокта- ном. Гетероатомные соединения десорбируют однократной или последовательной промывкой бензолом, метанолом, ацетоном, уксусной кислотой или смесью десорбентов.

При хроматографическом разделении фракций арланской нефти на силикагеле КСМ при отношении адсорбента к сырью 10 : 1 были получены фракции, содержащие различные концентраты сераорганических соединений (табл. 25) [196].

ТАБЛИЦА 25. Содержание сераорганических соединений в различных фракциях (в %)

Фракция	180—200 °С	200—300 °С	300—350 °С
Исходный продукт	—(0,50) *	—(1,62)	—(2,85)
Ареновая	6,50—(1,42)	15,0—(2,76)	40,5—(5,38)
Концентрат сераоргани- ческих соединений	81,80—(15,31)	70,0—(11,73)	61,2—(7,93)
Смолы	—(9,52)	—(11,31)	67,1—(7,20)

* В скобках содержание серы.

В алкано-циклоалкановых фракциях относительное содержание сераорганических соединений не превышало 0,1—0,5 %. С повышением температуры конца кипения фракций четкость разделения снижалась. В наибольшей концентрации во всех хроматографических фракциях содержались сульфиды (до 92 % от общего содержания сераорганических соединений), остальное — производные тиофена.

Сульфиды количественно выделяются хроматографически из смесей с углеводородами и другими типами гетероатомных соединений после их селективного превращения в сульфоксиды или сульфоны [184]. Хроматография с предварительным окислением включает стадии обработки фракции или сернисто-ароматиче- ского концентрата

окислителем, хроматографического выделения сульфоксидов и, наконец, восстановления сульфоксидов в исходные сульфиды.

В зависимости от строения молекулы сульфиды окисляются с различной скоростью: за 1 ч 30 % пероксид водорода превращает алкилсульфиды в сульфоксиды на 90, арилсульфиды на 20—60, тиофены на 5—15 % [184]. Восстановление сульфоксидов в исходные сульфиды также зависит от их строения. Максимальная полнота восстановления 80—96 % достигается обработкой сульфоксидов при 20—100°C 200 % избытком алюмогидрида лития в эфирно-бензольном растворе или иодоводородом в смеси с уксусной и соляной кислотами [184].

Идентификация индивидуальных сераорганических соединений легких нефтяных фракций возможна с помощью газожидкостной хроматографии (ГЖХ). Предварительно получают сернисто-ароматические концентраты или сернокислотные экстракты, очищают их обработкой ацетатом ртути и разделяют на узкие 3—5-градусные фракции. Таким способом в узких бензиновых фракциях шугуровской, яблоневской и арланской нефти были идентифицированы циклические сульфиды C_5 — C_8 , диалкилсульфиды C_2 — C_7 и тиолы C_2 — C_6 [197].

В узких фракциях бензина ромашкинской нефти без адсорбционного разделения с помощью ГЖХ было идентифицировано 19 сераорганических соединений — тиолы, тиофен, метил-, этил- и диметилтиофены, сульфиды с температурами кипения от 34,7 до 136,7 °C [198]. Идентификация проводилась с применением таблиц Байера по относительным объемам удерживания, неподвижными фазами являлись дипонилфталат, диоктилфталат, дибензилдифенил- и трикрезилфосфат.

Метод адсорбционной хроматографии не позволяет выделять из нефтяных фракций сераорганические соединения без значительных примесей аренов и других типов гетероатомных соединений. Количественное выделение сульфидов и тиофенов возможно после их окисления в сульфоксиды или сульфоны. Экстракты или концентраты серасодержащих соединений не могут быть хроматографически разделены на однотипные группы. С помощью ГЖХ возможна идентификация тиолов, сульфидов, дисульфидов и тиофенов в узких бензиновых фракциях нефтей.

Образование солей и комплексов.

Кислотные свойства тиолов легких и средних фракций нефти позволяют выделять их растворами щелочи, но с увеличением молекулярной массы полнота образования меркаптидов снижается. Реакции взаимодействия со щелочью и комплексообразования с солями металлов применяются для выделения, очистки и разделения тиолов нефтяных фракций.

В первых исследованиях нефтяных тиолов сернисто-ароматические концентраты, полученные обработкой концентрированной серной кислотой средних дистиллятов канадской и иранской нефтей, разделяли на узкие фракции ректификацией и очищали от аренов хлоридом ртути (II) [183]. После разложения меркаптидов сероводородом было идентифицировано несколько тиолов и сульфидов.

Извлечение тиолов из фракций 200—300 °С ишимбайской и тереклинской нефти раствором щелочи осуществлялось на опытно-промышленных установках [188, 189]. Фракцию нефти с содержанием 1,20% общей и 0,28 % меркаптановой серы обрабатывали смесью 33%-ного раствора едкого натра и этанола (1 : 2), взятой в отношении 1:4 к дистилляту. Выход концентрата тиолов 2,14%, очищенного дистиллята — 93,5 %. Содержание меркаптановой серы в концентрате — 7,47 %, в дистилляте — 0,003 %. Щелочью извлекалось 90—95 % тиолов. Обработкой концентрата раствором нитрата серебра получены тиолы с содержанием 16,9—17,5 % меркаптановой серы со средней молекулярной массой 198. Близкие результаты были получены при обработке тиолов раствором ацетата кадмия, а также при очистке щелочных экстрактов раствором аминоэтоксиды натрия в безводном этилен- диамине по методу [188].

Из прямогонных фракций оренбургской нефти в лабораторных условиях получены экстракты с содержанием 84—100 % меркаптанов [199]. Из бензиновых фракций тиолы выделяли 25% раствором аминоэтоксиды натрия в безводном этилендиамине, из фракции 200—300 °С — двухкратной экстракцией водно-этаноль- ным раствором щелочи.

Снижение потерь при выделении тиолов достигается предварительной продувкой сырья азотом, обработкой 10 % раствором карбоната натрия (удаление нефтяных кислот) и 10 % раствором едкого кали (удаление фенолов). В этом случае экстракция 33 % щелочью с добавкой этанола и перегонка тиолов с водяным паром при 110°С позволяет снизить потери с 32 до 13 %, увеличить выход целевого продукта с 67 до 84 % [200].

Нефтяные сульфиды легких фракций нефти могут быть выделены, очищены или разделены на структурные группы с помощью комплексообразования, которое наиболее эффективно при выделении сульфидов легких фракций нефти. Начиная с дигексилсуль- фиды, алифатические сульфиды, вследствие стерических препятствий, не реагируют с ацетатом ртути. Ароматические сульфиды не образуют комплексы, алкилтиофены образуют маслообразные продукты [201]. Известны кристаллические комплексы сульфидов с метилиодидом (иодметилаты), получаемые взаимодействием сульфидов в абсолютном эфире с 10-кратным избытком акцептора [201].

Комплексообразованием с тетрахлоридом титана из фракции 140—240 °С нефти Западной Сибири выделены циклические сульфиды без заместителей в α -положении, тиофены, гетероатомные соединения других типов и некоторые арены [186].

Сульфиды, дисульфиды, меркаптаны, сероводород, элементарная сера могут извлекаться из средних фракций нефти карбонилами железа $\text{Fe}_x(\text{CO})_y$, где $X = 1 \text{--} 3$; $y = 5 \text{--} 12$ [187]. Например, при обработке карбонилем $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ керосиновой фракции 145—230 °С содержание в ней общей серы снизилось с 0,17 до 0,09 %, меркаптановой серы — с 0,006 до 0,0004 %.

Недостаток метода комплексообразования — низкая селективность в отношении каких-либо групп углеводородных соединений, сложность регенерации комплексообразова- телей.

Рассмотренные методы выделения и разделения серусодержащих соединений широко применяются при исследованиях группового и индивидуального состава гетероатомных компонентов нефти. Промышленное значение имеют только те методы, которые используют дешевые регенерируемые реагенты и высокопроизводительные процессы, позволяют селективно выделять тиолы (щелочная экстракция), сульфиды или сульфоксиды (сернокислотная экстракция).

Азотсодержащие соединения.

Выделение и разделение азотсодержащих соединений осуществляется с помощью методов, основанных на межмолекулярных взаимодействиях. Азотсодержащие соединения делятся на нейтральные и основного характера. Для их выделения используют как методы аналогичные по технике исполнения для анализа углеводородов, серу- и азотсодержащих соединений нефтей, так и методы, используемые для селективного выделения нефтяных азотсодержащих оснований и отдельных представителей нейтральных азоторганических соединений.

Сложность выделения азоторганических соединений обусловлена тем, что они содержатся в нефтях в значительно меньших количествах по сравнению с сера- и кислородсодержащими соединениями. .

Экстракция.

Экстракционное выделение азотсодержащих оснований основано на их свойстве подобно аммиаку реагировать с разбавленными кислотами, давая соли:



При взаимодействии со щелочью регенерируется исходное основание:



Азотсодержащие основания имеют следующие величины КВ [202]:

Моно-, ди- и три- алкиламины	$(0,6 \div 10,0) \cdot 10^{-4}$	Пиридин	$2,0 \cdot 10^{-9}$
Анилин	$4,2 \cdot 10^{-10}$	Хинолин	$1,3 \cdot 10^{-10}$
Дифениламин	$6,0 \cdot 10^{-14}$	Пиперидин	$1,6 \cdot 10^{-3}$

Производные пиридина и анилина извлекаются из фракции 150—180 °С обработкой 1 н. раствором хлороводорода при отношении сырья к кислоте 3:1, 50 °С в течение 0,5 ч [190]. Кислотный слой очищают от углеводородов промывкой хлороформом, нейтрализуют 40 % едким натром. Выделяющиеся азотсодержащие соединения экстрагируют хлороформом, который затем удаляют в токе азота. Например, обработкой фракции 150—350 °С нефти Джар-Кургана 86 % серной кислотой выделяли одновременно нефтяные сульфиды и азотсодержащие соединения [203]. Разбавлением экстракционной фазы получали органический слой сульфидов и сернокислотный слой азотсодержащих оснований. После нейтрализации кислотного слоя 30 % щелочью получали концентрат, содержащий хинолины, бензохинолины, нафтобензохинолины, нафтохинолины, динафтопиридины, пиридины и динафто-бензохинолины.

Экстракцией 0,1 н. соляной кислотой получены концентраты азотсодержащих оснований [191]. Из прямогонной фракции выделены в основном алкилхинолины, из фракции гидрокрекинга гудрона — алкиламины и алкилхинолины.

Выход экстракта может быть увеличен в 2—7 раз по сравнению с известным методом кислотной экстракции 25—30 % кислотой, если экстракцию осуществлять в две ступени: сначала 2 %, а затем 20 % серной кислотой [204].

Таким образом, метод кислотной экстракции позволяет получать концентраты азотсодержащих оснований из бензиновых и средних фракций нефтей. Однако относительно низкий выход и сложность дальнейшего разделения концентрата на однотипные группы соединений ограничивает применение метода лабораторными рамками.

Адсорбционная хроматография. При хроматографическом разделении нефтяных фракций азотсодержащие соединения элюируются в смеси с аренами и десорбируются в составе адсорбционных смол вместе с серу- и кислородсодержащими соединениями. Азотсодержащие соединения нейтрального и основного характера выделяются совместно.

Сочетание кислотной экстракции с адсорбционной хроматографией позволяет селективно выделить из нефтяной фракции азотсодержащие соединения, а затем сконцентрировать нейтральные азотсодержащие соединения. В фенольных экстрактах, полученных при очистке масел западносибирских нефтей, содержалось до 12 % азотсодержащих соединений, среди которых 54—73 % имели нейтральный характер. Хроматографией на силикагеле были получены 72—87 % концентраты азотсодержащих соединений [205]. В фенольных экстрактах фракции 350—450 °С волго-уральских нефтей были обнаружены алкилкарбазолы с 2—4 метильными или этильными заместителями [206].

Из нефтей Прикарпатья были выделены концентраты азотсодержащих соединений с помощью катионита КУ-23 10/60 [192]. Максимальный выход концентрата из битковской нефти наблюдался при 20 °С и использовании уксусного ангидрида. В составе концентрата содержалось 4,19 % азота, нейтральные и основные азотсодержащие соединения.

Таким образом, хроматография на адсорбентах, катионитах позволяет выделить азотсодержащие соединения из нефтей или фракций в смеси с аренами, серу- и кислородсодержащими соединениями. Метод полезен в качестве средства первичного концентрирования азотсодержащих соединений.

Образование комплексов. Азотсодержащие соединения нефтей за счет неподеленных пар электронов азота способны образовывать донорно-акцепторные связи и комплексные соединения с галогенами, солями металлов: ртути, цинка, олова, хрома (III), меди (II) и других, карбонилами железа [207]. Однако из-за наложения электрических моментов диполя серу-, азот- и кислородсодержащих соединений, например для иодидов, амино-, тио- и ал- коксииодидов (6,67—33,33)*10⁻³⁰ Кл·м с помощью комплексообразования невозможно селективное выделение или разделение этих классов соединений.

Для целей предварительной очистки нефти, исследования состава гетероатомных соединений эффективен метод комплексообразования с использованием тетрахлорида титана. Например, обработкой фракции 340—490 °С нефти Советского месторождения (Западная Сибирь) тетрахлоридом титана (2 г на 100 г сырья) выделялось 93 % азотсодержащих оснований и 20 % нейтральных азотсодержащих соединений [193]. В концентрате содержались пиридины, хинолины, акридины и ароматические амины.

Кислородсодержащие соединения. Проблема выделения кислородсодержащих соединений из нефтяных фракций наиболее полно разработана для соединений кислого характера (кислот, фенолов), но недостаточно для нейтральных соединений (пероксидов, спиртов, эфиров, альдегидов, кетонов и полигетероатомных соединений). Нейтральные соединения выделяются из смесей с углеводородами хроматографически, однако в концентраты наряду с кислородсодержащими попадают серу- и азотсодержащие соединения.

Нефтяные кислоты и фенолы. Нефтяные кислоты представляют собой соединения алифатического, алициклического, ароматического и смешанного строения, различающиеся молекулярными массами и химической активностью. Щелочное выделение кислот из средних фракций нефтей длительное время применяется в промышленности для очистки топливных фракций и получения химического сырья. Промышленные и лабораторные методы выделения нефтяных кислот омылением, экстракцией, адсорбцией, ионным обменом описаны в работе [208].

Из тяжелых фракций нефти с пределами перегонки 300—400 °С кислоты могут быть выделены обработкой фракций тетрахлоридом титана в среде инертного сухого газа. Образующийся осадок разлагают раствором щелочи. Выделяющиеся кислоты со средней молекулярной массой 280 имели характер алкано-циклоалканов.

Фенольные экстракты выделяют из нефтей 2 % раствором едкого кали в 50% этаноле [209]. Нейтральные соединения и кислоты отделяли хроматографически на силикагеле, импрегнированном едким кали. От примесей смолистых веществ концентраты фенолов очищали перколяцией на силикагеле АСК. Нефтяные фенолы и полициклические арены элюировали бензолом, более полярные вещества десорбировали диэтиловым эфиром.

Значительная часть фенолов в смеси с другими гетероатомными соединениями может быть выделена из нефтяных фракций комплексообразованием с тетрахлоридом титана. Обработкой 0,5 %, этого соединения фракции 140—240°С западносибирской нефти выделяют 0,05% фенольного концентрата [210]. В составе концентрата содержались полиалкилзамещенные фенолы C_6 — C_{14} с короткими алкильными цепями нормального и изостроения.

Нейтральные кислородсодержащие соединения.

Основные классы нейтральных кислородсодержащих соединений нефтей, особенно высококипящих фракций, не обладают четко выраженными различиями химической активности, поэтому существующие методы их выделения и разделения трудоемки и многостадийны.

Из нефтяных фракций кислородсодержащие соединения целесообразно выделять с помощью адсорбционной хроматографии, сернокислотной экстракции, из нефтей — комплексообразователями (например, тетрахлоридом титана).

Кислородсодержащие соединения сосредотачиваются в адсорбционных смолах при перколяции малосернистого сырья через слой активного силикагеля или оксида алюминия при отношении сырья к адсорбенту от 10 : 1 до 100 : 1. При оптимальном отношении сырья к адсорбенту более полярные смолы служат десорбентами углеводородов, для десорбции смол применяют этанолю-, метанолю-бензольную смесь 1 : 1 или ледяную уксусную кислоту. В состав адсорбционных смол входят все классы гетероатомных соединений сырья.

Для выделения кислородсодержащих соединений из средне- и высокосернистых фракций предпочтительнее использование сернокислотной экстракции 86% серной кислоты [183] при объемном отношении фаз кислота : сырье от 1 : 10 до 1 : 5. Разбавлением экстракционной фазы до 55 % концентрации отделяют нефтяные сульфиды, затем перколяцией разбавленной кислоты через адсорбент извлекают в основном нейтральные кислородсодержащие соединения.

Адсорбционные смолы или экстракты кислородсодержащих соединений разделяют на карбоновые кислоты и фенолы (обработка раствором карбоната натрия), спирты, Карбонильные соединения (хроматография, этерификация борной кислотой) [183].

Для выделения кислородсодержащих соединений из нефтей и высококипящих фракций может использоваться метод комплексообразования. Например, обработкой тетрахлоридом титана фракции 300—350 °С нефти Советского месторождения, 300—400 °С смеси тюменских нефтей получают концентрат кислот, кетонов, спиртов и гетероатомных соединений других классов с выходом до 2 % от сырья [211, 212].

Рассмотренные методы выделения и разделения кислородсодержащих соединений нефтей могут с успехом применяться при исследованиях химического состава, стабильности, качества нефтяных фракций. Нефтяные кислоты нашли широкое применение в народном хозяйстве, нейтральные кислородсодержащие соединения нефтей из-за нетехнологичности процессов получения, разделения и недостаточной изученности строения пока не находят применения. Их относят к примесям, ухудшающим качество товарных нефтепродуктов, и разрушают при гидроочистке дистиллятов. Однако более целесообразно рассматривать кислородсодержащие соединения нефтей как потенциальное химическое сырьё будущего.

Выделение смолисто-асфальтеновых веществ

Смолисто-асфальтеновые вещества — гетероатомные высокомолекулярные соединения, включающие нефтяные смолы и асфальтены. Смолы — темноокрашенные, различающиеся по консистенции (от пластичной до твердой), молекулярной массе, содержанию микроэлементов и гетероатомов вещества (см. гл. 4.6).

Асфальтены наиболее высокомолекулярные гетероорганические вещества нефти, представляющие собой твердые продукты от черно-бурого до черного цвета.

Свежевыделенные асфальтены хорошо растворяются в сероуглероде, хлороформе, четыреххлористом углероде, бензоле и его гомологах, циклогексане и ряде других растворителей, не растворяются в низкомолекулярных алканах (C_6-C_8), диэтиловом эфире, ацетоне и др. Однако со временем, особенно под действием солнечного света, асфальтены теряют способность растворяться в бензоле.

Существующие в настоящее время методы по выделению смолисто-асфальтеновых веществ из нефти и нефтепродуктов можно разделить на сольвентные [182, 214—215], адсорбционные [213], термокаталитические [182], химические [216]. Методы реализованы в промышленном, полупромышленном масштабе и имеют препаративное значение. Деасфальтизация растворителями, при которой смолисто-асфальтеновые вещества не претерпевают химических превращений, а растворитель регенерируется и используется многократно, изучена наиболее полно как в лабораторных, так и в полупромышленных и промышленных условиях.

Сольвентные методы.

Эти методы наиболее часто применяются для выделения смолисто-асфальтеновых веществ из нефти, предусматривают разделение тяжелых нефтяных остатков на асфальтены и мальтены. Они основаны на том, что в присутствии избытка низкомолекулярных алканов или других осадителей, по отношению к которым асфальтены лиофобны, они коагулируют, увлекая с собой в виде сольватных слоев надмолекулярных структур некоторую часть смолистых продуктов.

Основная проблема сольвентного способа — трудность четкого отделения асфальтенов — состоит в том, что асфальтены приходится выделять из многокомпонентных систем, содержащих бесконечное разнообразие близких по химической природе веществ. Асфальтены образуют со смолами надмолекулярные структуры и совместно осаждаются, поэтому четкость разделения их особенно сильно зависит от таких факторов, как подготовка образцов, природа растворителя, его количество, соотношение смол и асфальтенов в исходном продукте, агрегативная устойчивость надмолекулярных образований, число ступеней экстракции или коагуляции, температура [217—219].

Известно, что асфальтены в нефтях и нефтяных остатках могут находиться либо в коллоидно-диспергированном состоянии (во взвешенном виде или в виде выпавшей фазы), либо образовывать истинные растворы.

Фазовое состояние, в котором находятся асфальтены, будет определяться природой нефти, количеством смолисто-асфальтеновых веществ, температурой системы [220]. В высоко-ароматизированной углеводородной среде, при небольшой концентрации асфальтенов сравнительно невысокой молекулярной массы образуется истинный раствор. Увеличение молекулярной массы и концентрации, снижение температуры и ароматичности дисперсионной среды приводят к появлению ассоциатов и образуется термодинамически неустойчивая лиофобная система. Образуют ли выделившиеся асфальтены дисперсную фазу и коллоидный раствор или, агрегируясь, образуют самостоятельную псевдофазу [219] будет зависеть от концентраций к растворяющей способности смол, вязкости среды [218]. Смолистые фракции, играя роль поверхностно-активных веществ, образуют в ассоциате сольватный слой, так как они

ориентированы к асфальтеновому ассоциату полярными фрагментами, а углеводородными к дисперсионной среде. Они представляют собой барьер препятствующий укрупнению частиц. Устойчивость таких систем будет определяться толщиной сольватной оболочки. Неустойчивые системы стремятся к разделению фазы. Результатом этого может быть расслоение продукта в процессе хранения и компаундирования, при нагреве в змеевиках и др.

На основе концентрационной зависимости поверхностного натяжения разработана методика изучения порога осаждения асфальтенов в интервале 20—150°C в групповых компонентах нефтяных остатков и определения агрегативной устойчивости нефтяных дисперсных систем [219].

Растворимость асфальтенов и сольвентах различной химической природы зависит от их молекулярной массы, плотности, конденсированности структуры. Наблюдается определенная корреляция между растворимостью асфальтенов и содержанием в них водорода [218]. (рис. 7).

рис. 7. Зависимость растворимости асфальтенов от отношения C/H:

1 — этанол; 2 — изоамиловый спирт; 3 — ацетон;
4 — гексан; 5 — этилацетат; 6 — диэтиловый эфир;
7 — диоксан; 8 — пиридин; 9 — хлорбензол; 10 —
толуол; 11 — бензол; 12 — сероуглерод; 13 — хло-
рформ; 14 — трихлорэтилен; 15 — тетрахлометан.



Эффективность выделения асфальтенов в значительной степени зависит от их природы, в частности от адсорбционных свойств асфальтенов. Так, относительный удерживаемый объем нафталина на асфальтенах, выделенных из продукта первичной переработки нефти, не превышает 20—42, а на крекинг-остатках он равен 129 [217]. Поэтому существует правило: полнее отделяются асфальтены от смол у нефтей парафино-нафтового основания, труднее — у нефтей ароматического основания. Легче и полнее отделяются асфальтены от смол из нефтяных остатков, полученных при первичной переработке нефти. Природа растворителя оказывает влияние на чистоту отделения асфальтенов, а также количество выделившихся смол и асфальтенов [221] (табл. 26).

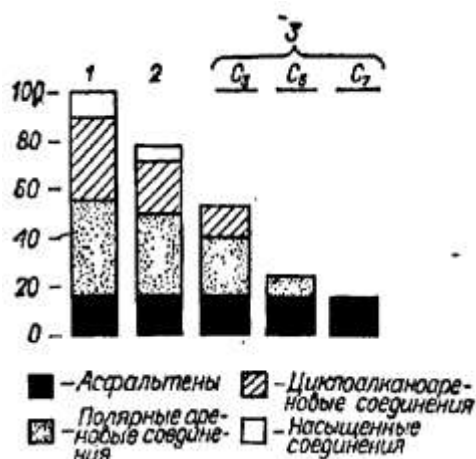
ТАБЛИЦА 26. Влияние природы растворителя на выход смол

Растворитель	Выход, %	
	смолы	смолы в расчете на нефть
Советское месторождение		
Четыреххлористый углерод	52,5	5,03
Бензол	9,8	1,23
Ацетон	18,5	1,71
Спирто-бензольная смесь	18,7	1,74
Самолорское месторождение		
Четыреххлористый углерод	57,0	5,04
Бензол	6,2	0,50
Ацетон	18,4	1,68
Спиртобензольная смесь	18,0	1,63

Для углеводородных растворителей наблюдается зависимость количества и природы выделившегося остатка от длины цепи используемого углеводорода [182]. Количество остатка увеличивается по мере уменьшения числа углеводородных атомов в растворителе, после C_7 оно не зависит от числа углеродных атомов. Пропаном осаждаются смесь асфальтенов, полярных аренов и цикло- алкано-аренов, пентан осаждаёт смесь асфальтенов и полярных соединений ароматического характера, а гептан осаждаёт преимущественно асфальтены [182] (рис. 8) (табл.27).

ТАБЛИЦА 27. Элементный состав асфальтенов, осажденных пентаном и гептаном

Место- рождения	Осадитель	Массовый состав, %					Атомное отношение			
		C	H	N	O	S	H/C	N/C	O/C	S/C
Канады	Пентан	79,5	8,0	1,2	3,8	7,5	1,21	0,013	0,036	0,035
	Гептан	78,4	7,6	1,4	4,6	8,0	1,16	0,015	0,044	0,038
Ирана	Пентан	83,8	7,5	1,4	2,3	5,0	1,07	0,014	0,021	0,022
	Гептан	84,2	7,0	1,6	1,4	5,8	1,00	0,016	0,012	0,026
Ирака	Пентан	81,7	7,9	0,8	1,1	8,5	1,16	0,008	0,010	0,039
	Гептан	80,7	7,1	0,9	1,5	9,8	1,06	0,010	0,014	0,046
Кувейта	Пентан	82,4	7,9	0,9	1,4	7,4	1,14	0,009	0,014	0,034
	Гептан	82,0	7,3	1,0	1,9	7,8	1,07	0,010	0,017	0,036



Кроме химической природы растворителя, на количестве выпавших асфальтенов сказывается изменение кратности отношения растворителя к навеске разделяемого продукта.

Увеличение отношения растворитель : образец наиболее значителен только на начальной стадии от 1 до 25.

Температура осаждения заметно сказывается на количестве и качестве осадка. При холодных способах (при комнатной температуре) наблюдается значительная адсорбция смол на асфальтенах и соосаждение алканов. При повышении температуры выход смолистой фракции уменьшается. Это различие особенно заметно при малых кратностях. Однако полностью отделить асфальтены не удастся.

Пропановая деасфальтизация используется на практике много лет [222] и является одной из основных стадий производства высоковязких остаточных масел. Осуществляется она при 70—80 °С, давлении 3,5 МПа с кратностью растворителя к сырью 8:1. Выход деасфальтизата при пропановой деасфальтизации составляет от 20

до 35% (коксовое число 0,9—1,2%). Пропановая деасфальтизация мало селективна. Использование бутана или его смеси с пропаном улучшило селективность и привело к более высокому выходу деасфальтизата (65—80 % на гудрон или 30—40 % на нефть) и асфальта, который используется как компонент дорожного битума или в качестве топлива.

В последние годы расширился интерес к разделению остатков с использованием пентана, изопентана и гептана, бензина.

Как видно из рис. 8 и табл. 27, гептан — наиболее пригодный растворитель для получения асфальтенов и определения их процентного содержания и в нефти и в нефтяном остатке.

Реализованная в полупромышленном [214] и промышленном масштабе [215] деасфальтизация бензином более селективна, чем пропановая, осуществляется при меньших энергетических затратах и идет по непрерывной схеме. Выход деасфальтизата составляет 80—85 % (коксовое число 1,5—2%), а выход асфальта — 12—15% на гудрон (4—7% на нефть).

Бензиновая деасфальтизация — Добен-процесс [214] или Демекс-процесс [215] — осуществляется при 150—180 °С, объемное соотношение растворителя к сырью 3—3,5:1. Основное сырье — гудроны, но можно использовать любое сырье (от отбензиненной нефти до асфальта пропановой деасфальтизации масел).

В СССР этот процесс реализован в полупромышленном масштабе, за рубежом в промышленном. Так, одна фирма эксплуатирует три установки мощностью по сырью от 2 до 6 млн. л/сут, пять находится в стадии проектирования [223], в другой фирме работает девять установок [223].

Основные продукты бензиновой деасфальтизации — деасфальтизаты, асфальтеновые концентраты (асфальтиты) и нефтяные смолы [214, 224]. Деасфальтизаты имеют вязкость в 3—4 раза ниже, коксуемость уменьшена почти вдвое, массовое содержание ванадия и никеля (основных компонентов, отравляющих катализатор) на 60—90 % ниже, чем в исходном сырье.

Асфальтиты (табл. 28) — ценное химическое сырье [225] и могут заменить природные асфальтиты, запасы которых практически исчерпаны.

Смолы получают повторной деасфальтизацией бутаном [224] при 60°С и отношении растворителя к сырью 4:1 — 7:1. Выход нефтяных смол на деасфальтизат 10—30 %. Концентраты содержат 10—40 % масел, 8—10 % асфальтенов и 50—80 % смол.

В лабораторных условиях для отделения асфальтенов использовалось большое количество растворителей [225]: петролейный эфир, очищенный бензин, алкилатная фракция [226], пентан [227], изопентан [182], гексан, гептан [182, 228], циклогексан [229] и др.

Наиболее часто применяют экстракцию гептаном по методу Гольде [226]. По этому способу осадок (асфальтены), полученный при растворении навески испытуемого продукта в 40-кратном объеме деароматизированного бензина после выдержки в

течение 12—20 ч при 20 °С, переносят на фильтр и промывают холодным бензином до тех пор, пока фильтрат не будет оставлять никакого масляного пятна после испарения. Затем полученные асфальтены обрабатывают в аппарате Сокслета горячим бензином до полного удаления адсорбированных смол и выпавшего парафина. Данный метод дает наиболее правильные и надежные результаты по содержанию асфальтенов.

ТАБЛИЦА 28. Характеристика асфальтовых концентратов разного происхождения

Показатель	Гудрон арланской нефти	Гудрон ромашкинской нефти	Гудрон западно-сибирских нефтей	Гудрон кувейтской нефти	Остаток пиролиза газойля арланской нефти	Крекинг-остаток гуйжазской нефти	Остаток пиролиза бензина арланской нефти	Гудрон карача-елгинской нефти	Асфальтит природный (садынский)
Плотность, кг/м ³	1113,8	110,9	1080	1125	1026	1160	1015	1141,2	1177
Молекулярная масса	1520	1310	1213	—	500	700	650	1320	1436
Массовая коксуемость по Копрадсону, %	44,4	48,9	42,9	43,6	41,56	—	31,4	43,6	—
Температура размягчения по К и Ш, °С	128	172	164	151	135	135	124	153	203
Массовый состав, %									
групповой									
масла	18,5	16,2	20,7	16,4	24,3	—	30,2	18,7	14,95
смолы	11,3	13,2	13,2	17,6	1,59	—	6,8	12,8	19,05
асфальтены	70,2	70,6	66,0	66,0	65,3	67,0	63,0	66,5	30,3
карбонды	—	—	—	—	8,8	—	—	—	35,7
элементный									
углерод	83,35	84,5	86,0	83,0	92,3	89,5	92,0	83,0	81,7
водород	8,26	8,66	8,68	8,68	6,5	6,35	7,22	8,61	8,48
сера	6,10	5,25	3,50	6,75	0,58	6,5	0,07	6,02	7,20
азот	0,77	1,2	1,07	0,9	0,02	—	0,07	1,5	1,63
кислород (по разности)	1,62	0,39	0,75	0,67	0,60	—	0,64	0,69	0,99
Металлы, %									
ванадий	0,150	0,11	0,056	—	0,001	—	0,0012	0,03	0,35
никель	0,065	0,06	0,007	—	—	—	0,0022	0,05	0,066

Предложен метод [230], заключающийся в предварительном разделении нефти на полярную и неполярную части экстракцией — диметилсульфоксидом, диметилформамидом, ацетонитрилом, этиловым спиртом, ацетоном — с последующим деасфальтацией обеих частей углеводородными растворителями. Было найдено, что в нефтях различных месторождений полярных асфальтенов содержится 0,04—0,13 %, а неполярных — 0,25—0,90 %.

Адсорбционные методы.

Эти методы проводят при 65 °С, используя движущийся слой адсорбента (с большим размером пор), с отдельными стадиями адсорбции и десорбции [213]; для десорбции применяют четырехкратный избыток бензина (т. кип. 80—120 °С).

Процесс адсорбционной очистки движущимся адсорбентом позволяет проводить глубокое обессмоливание гудронов. Для глубокой деме­таллизации и деасфальтизации рекомендуется нефтяное сырье пропускать через стационарный слой адсорбента при 200—500 °С и давлении 30 МПа [231], при 300—800 °С и 0,2—3 МПа [232]. В последнем случае применен макропористый сорбент с нанесенными на его поверхность металлами. В качестве адсорбентов применяются гранулированная сажа [233], гранулированный шлам от производства алюминия [234], активные угли [235].

Недостатком адсорбционного способа является то, что на адсорбенте остается 10—30 % органических веществ, которые нуждаются в дополнительном выделении (табл. 29).

ТАБЛИЦА 29. Характеристика гудронов различных нефтей и получаемых из них деасфальтизаторов
Обозначения: I — гудрон, II — деасфальтизатор.

Показатели	Ромашкинская		Западносибирские (смесь)		Арланская		Пирейские (смесь)		
	Базисная деасфальтизация						адсорбционная деасфальтизация		пропа-воза 20 асфальтизации
	I	II	I	II	I	II	I	II	II
Плотность (кг/м³)	1009	983	989	953	1012	982	959	941	899
Температура размягчения по К и Ш, °C	43	31	22	Жидкий	35	26	53	—	—
Коксусность, %	18,9	12,5	14,0	10,6	18,0	10,5	9,9	4,9	1,2
Молекулярная масса	874	747	640	572	640	600	—	—	—
Фракционный состав									
начало кипения, °C	384	350	382	347	389	331	—	—	—
перегоняется, % (по объему)									
при 475 °C	2,0	—	7,0	—	15,5	—	—	—	—
при 500 °C	11,0	16,0	16,0	—	24,0	30,5	—	—	—
Массовый состав, %									
групповой									
масла									
алкано-циклоалканы	14,8	16,6	12,4	16,46	12,5	13,7	—	—	—
моноциклоалканы	15,8	15,3	17,0	12,63	7,8	9,4	—	—	—
бициклоалканы	20,7	29,1	30,8	28,43	17,2	3,4	—	—	—
полициклоалканы	19,7	18,0	15,1	—	21,8	21,6	—	—	—
смоли	17,5	19,4	20,6	—	29,0	31,0	17,7	Отсут- ствуют	Отсут- ствуют
асфальтены	11,6	0,9	4,4	0,7	11,7	0,9	2,7	То же	То же
элементный									
углерод	84,67	84,70	84,50	84,70	83,70	84,80	—	—	—
водород	11,00	11,55	11,28	11,87	10,10	10,70	—	—	—
сера	3,60	3,20	3,22	2,70	4,42	4,00	1,5	1,30	0,6
азот	0,48	0,40	0,40	0,41	0,43	0,37	—	—	—
кислород (по разности)	0,25	0,15	0,60	0,32	1,35	0,13	—	—	—
Содержание металлов, %									
ванадий	$260 \cdot 10^{-4}$	$105 \cdot 10^{-4}$	$160 \cdot 10^{-4}$	$90 \cdot 10^{-4}$	$310 \cdot 10^{-4}$	$120 \cdot 10^{-4}$	—	—	—
никель	$150 \cdot 10^{-4}$	$60 \cdot 10^{-4}$	$20 \cdot 10^{-4}$	$10 \cdot 10^{-4}$	$140 \cdot 10^{-4}$	$70 \cdot 10^{-4}$	—	—	—
Зольность, %	$98 \cdot 10^{-3}$	$58 \cdot 10^{-3}$	$40 \cdot 10^{-3}$	$23 \cdot 10^{-3}$	$250 \cdot 10^{-3}$	$41 \cdot 10^{-3}$	—	—	—
Массовый выход (на нефть), %	$28,0 \cdot 10^{-3}$	$23,8 \cdot 10^{-3}$	$28,5 \cdot 10^{-3}$	$26,2 \cdot 10^{-3}$	$47,0 \cdot 10^{-3}$	$40 \cdot 10^{-3}$	—	82,3	46,0

Термокаталитическая деасфальтизация.

Метод предусматривает осаждение смолисто-асфальтеновых веществ под давлением в присутствии катализатора и водорода, концентраты асфальтенов отделяются фильтрованием, центрифугированием или отстаиванием [235]. Например, при использовании хлоридов металлов в термо-каталитической деасфальтизации (290—480 °С, давление 3,5—14 МПа) осуществляется не только деасфальтизации, но и 80—100 % деметаллизация [237, 238].

Химические методы. Эти методы основываются на обработке нефти и нефтепродукта минеральными кислотами, например хлороводородной, хлорсульфоновой, азотной, фосфорной [239], сероводородом [240], расплавами гидроксидов щелочных металлов, водным аммиаком [216] и др. Общий недостаток этих методов — высокая агрессивность реагентов, химическое взаимодействие со смолисто-асфальтеновыми веществами и невозможность их повторного использования.

К химическим методам относится также выделение асфальтенов хлоридами металлов [241] (схема 1).

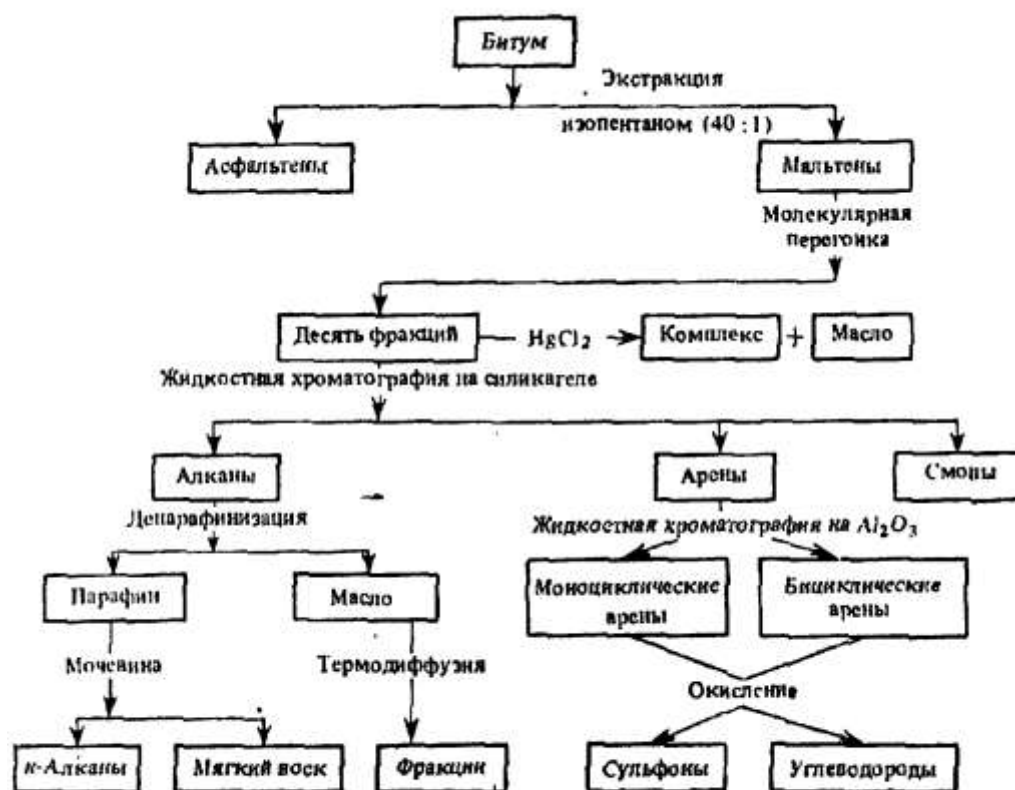


СХЕМА 1. Разделение смолисто-асфальтеновых веществ по О'Доннелу.

В настоящее время этот метод подробно изучается [242]. Асфальтены активно комплекуются в углеводородной среде с хлоридами металлов, которые по эффективности осаждения располагаются в ряд:



При определенном соотношении, характерном для конкретной системы, при 20 °С удается выделить до 100 % асфальтенов в 70% смол. Асфальтены образуют устойчивые, нерастворимые в углеводородной среде комплексы. Процесс комплексообразования протекает главным образом за счет основного азота, проходит с высокой скоростью и не зависит от температуры. При использовании синтетических полимеров в определенной степени имитирующих структурные фрагменты смолисто-асфальтеновых веществ, показано, что донорно-акцепторная связь локализуется на атомах азота, кислорода, серы и на системе сопряжения [242]. Одновременно с асфальтенами осаждается 5—6 % более низкомолекулярных соединений.

Таким образом, по чистоте выделяемых продуктов метод не дает больших преимуществ перед ранее рассмотренными. Необходимо при этом учесть большую стоимость хлоридов металлов по сравнению с углеводородными растворителями и необходимость регенерации продуктов, получаемых при разложении комплексов.

Разделение смолисто-асфальтеновых веществ

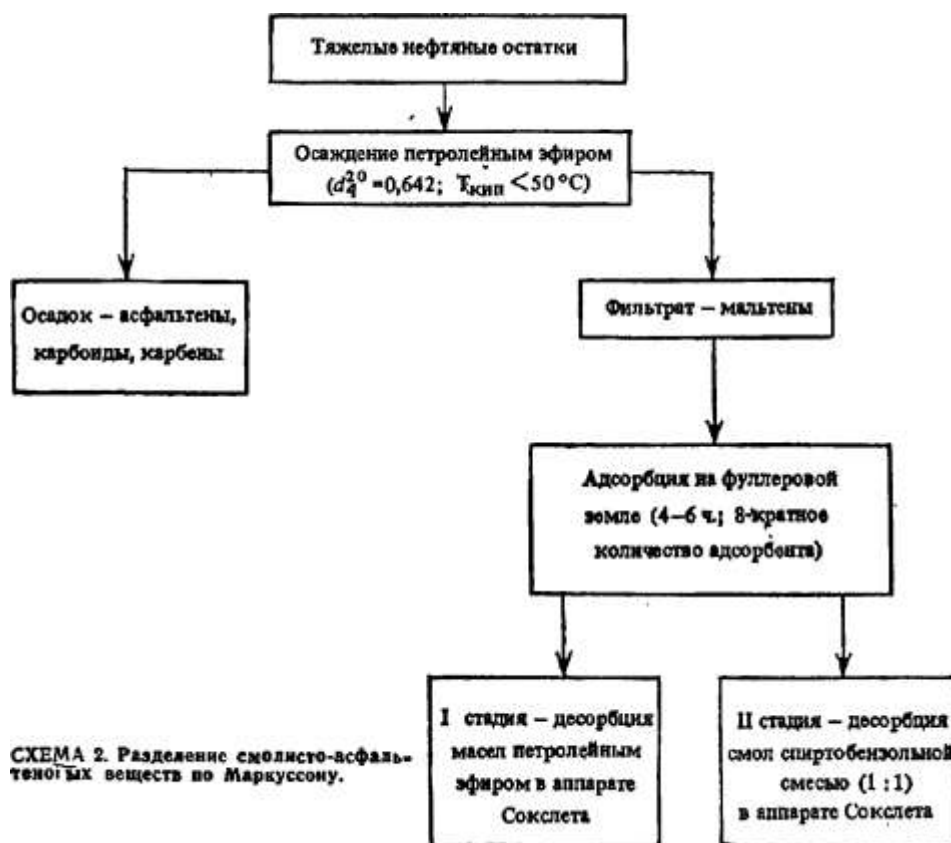
Отделение смолисто-асфальтеновых веществ от углеводородной части нефти или нефтепродукта является первым этапом, за которым следует дальнейшее, по

возможности, более узкое фракционирование. Почти все лабораторные схемы выделения смолисто-асфальтеновых веществ включают осаждение ограниченными растворителями и хроматографическое отделение смол от углеводов. Разделение на узкие фракции смол и асфальтенов проводится дробным осаждением или дробной экстракцией, хроматографией, перегонкой в глубоком вакууме, термодиффузией и др. [225, 226].

Адсорбционные методы.

Маркуссон [см. 226] впервые предложил способ разделения мальтенов на адсорбенте (фуллеровой земле) с последующей экстракцией углеводородных компонентов петролевым эфиром и смол спирто-бензольной смесью (схема 2).

Впоследствии метод использовался многими авторами, которые его модифицировали, меняя природу адсорбентов и экстрагентов. В качестве адсорбентов были рекомендованы отбеливающие глины, силикагель, оксид алюминия и др. Экстрагентами служат пентан [226, 243], хлороформ [243], диэтиловый эфир [226], четыреххлористый углерод [243] и спирто-бензольная смесь (1:1) [243, 244].



Адсорбционные методы используют химическую природу мальтенов. С их помощью разделяются вещества, в зависимости от природы и количества функциональных групп, а также от степени ароматичности. Этими методами пользуются в настоящее время очень широко, предложено много схем разделения с применением различных комбинаций хроматографических колонок и растворителей. Широкое распространение получили адсорбенты — силикагель и оксид алюминия как наиболее доступные с высокой адсорбционной способностью, обладающие механической прочностью и легкостью регенерации. Для разделения мальтенов и особенно асфальтенов применяются крупнопористые адсорбенты.

Преимуществом адсорбционных методов является большая производительность, простота, наличие селективных сорбентов. К недостаткам относятся возможность новообразования асфальтенов из смол при адсорбции [245]. Однако несмотря на это результаты хорошо воспроизводятся.

В СССР наибольшее распространение получил метод, разработанный во ВНИИНП (усовершенствованный в СоюздорНИИ). Согласно этому методу, углеводородные масла от смол отделяют на хроматографической колонке, наполненной силикагелем АСК с последовательной экстракцией алкилатной фракцией, бензиновой фракцией, смесями бензина и бензола (9:1, 7:3), бензолом и спирто-бензольной смесью. Границы углеводородных фракций устанавливались по показателю преломления (схема 3).

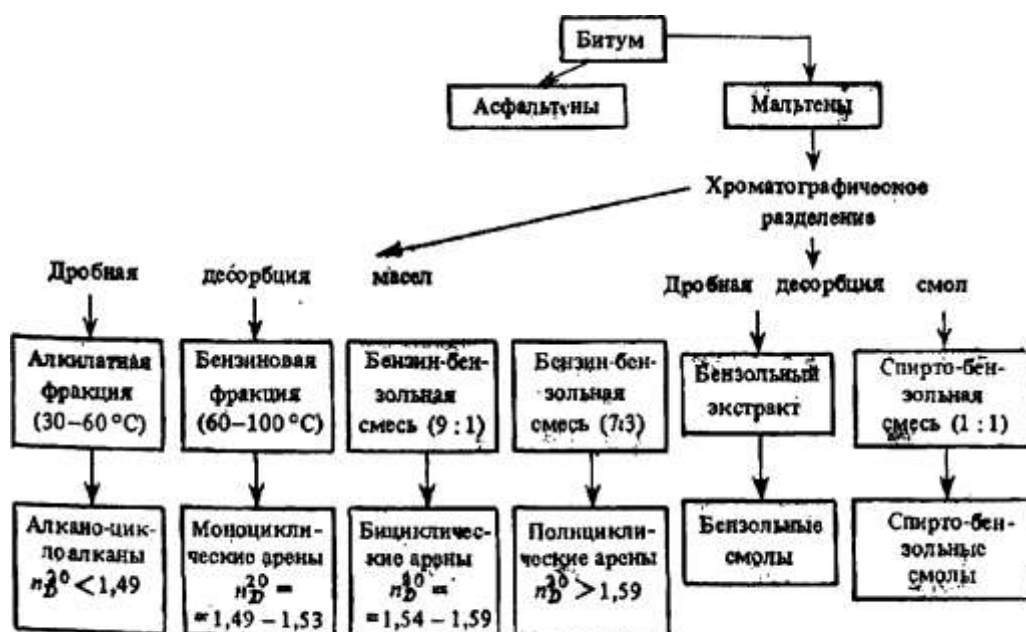


СХЕМА 3. Разделение смолисто-асфальтеновых веществ по методу ВНИИНП.

Преимущества этого метода заключаются в возможности установления точной границы между маслами и смолами и значительном сокращении времени для разделения масел и смол (24—28 ч).

В последние годы возросло число исследований по гель-фильтрованию синтетических и природных полимеров [246]. Этот метод (называемый также гель-проникающей хроматографией) основан на том, что молекулы исследуемого вещества в зависимости от размера удерживаются в порах сорбента различное время. Растворителем вымываются молекулы большего размера в первую очередь.

В качестве сорбентов для гель-фильтрования используются органофильные адсорбенты — стирагели и сефадексы, сорбционно не активные, полученные специальным синтезом [247]. Растворитель должен обладать адсорбционной активностью и препятствовать взаимодействию молекул полярных компонентов с сорбентами. Поэтому при использовании в качестве элюента неполярных растворителей — бензола, толуола, хлороформа — добавляют 10 % метанола [247].

Более дешевые и доступные сорбенты (силикагели и макропористые стекла) специально обрабатывают для того, чтобы их сделать адсорбционно пассивными — проводят этерификацию [246] или силанизацию поверхности [248].

В настоящее время появились наиболее полные методы, сочетающие разделение мальтенов с учетом их химической природы и размеров: комбинации ионообменной хроматографии с гель-фильтрованием. По-видимому, очередность применения хроматографии и гель-фильтрования не имеет значения. Например, из остаточных нефтяных фракций ионообменной хроматографией выделены кислые и основные фракции [249] и найдено, что в природных асфальтах, промышленных остаточных фракциях и окисленном битуме содержание основных компонентов выше, чем кислых. Основные фракции имеют азот- и серусодержащих компонентов в 2—3 раза больше, чем кислородсодержащих. Содержание углерода в кислых фракциях более, а в остальных менее 80 %. В содержании водорода не наблюдается закономерностей.

Коагуляционные методы.

Эти методы основаны на избирательном осаждении компонентов при использовании соответствующих растворителей. Разделение нефтяных остатков (компонентный анализ) на три фракции можно проводить бутанолом и ацетоном. В данном методе предусматривается детальное разделение масляной фракции на циклические (растворимые в бутаноле и нерастворимые в ацетоне) и алкановые (нерастворимые в обоих используемых агентах) углеводороды. На первом этапе фракционирования асфальтены и смолы осаждаются бутанолом совместно, и их дальнейшего разделения не проводится.

Методы разделения, основанные на однократной обработке сырья растворителем и последующего разделения мальтенов, чрезвычайно трудоемки и малопродуктивны, поэтому они неоднократно усовершенствовались.

Перегонка. Метод использовался [250] для перегонки нефтяных смол, извлеченных из нефти и природного асфальта. Перегонка осуществлялась при 250°C в глубоком вакууме (0,013—0,004 Па) в условиях, когда расстояние между испарителем и конденсатором меньше длины пробега испарившейся молекулы. Метод используется мало не только из-за сложности осуществления, но и из-за малого диапазона по молекулярной массе — смолы с молекулярной массой выше 1000 не перегонялись, а также из-за побочных процессов деструкции — конденсации, значительно искажавших первоначальное содержание исходных веществ. Можно лишь указать на работу [251], где достаточно широко использована молекулярная перегонка в широком диапазоне нефтяных фракций — от алканов до асфальтенов.

Метод, устраняющий недостатки молекулярной перегонки — **азеотропная дистилляция** — осуществляется с низкомолекулярным растворителем, стабильным при температуре перегонки и способным образовывать азеотропную смесь с перегоняемым продуктом, кипящую при более низких температурах, чем высокомолекулярные составляющие исходного вещества. В качестве таких растворителей рекомендованы, например, дихлорфенантрен или галогенированные алифатические соединения с числом углеродных атомов больше трех. Таким образом можно отогнать до 70—80 % исходного материала.

Селективная экстракция. Избирательные растворители позволяют проводить разделение мальтенов в мягких, условиях, исключаящих их значительное изменение.

Применение в качестве экстрагентов таких растворителей, как ацетон, метанол, изопропиловый спирт, гексан и бензол, позволяет довольно успешно разделять нефти, на «легкие» и «тяжелые» масла, смолы и асфальтены [243]. Необходимое условие для данного экстракционного разделения нефтей — предварительное осаждение (смесью ацетона и метанола) легкого масла и гудрона. Последний разбавляется в бензоле и наносится тонким слоем на фильтровальную бумагу, играющую роль малоактивного адсорбента.

Выделение фракции «тяжелых» масел, смол и асфальтенов осуществляется последовательной многократной экстракцией в аппарате Сокслета сначала изопропиловым спиртом и гексаном (9:1), а затем гексаном и бензолом. Для селективной экстракции рекомендованы также мочевины, спиртовые растворы кислот и щелочей [252], хлорированные алифатические и ароматические углеводороды [253] и др.

Разделение асфальтенов

Для разделения асфальтенов применяются коагуляционные [253], селективно-экстракционные [254], адсорбционные [255, 256] методы, гель-фильтрование [249, 247] и комбинирование последнего с ионообменным разделением [257], ионообменная, координационная, адсорбционная [258], тонкослойная хроматография [259] и др.

Разделение асфальтенов на фракции, различающиеся по молекулярной массе, содержанию гетероатомов и металлов, представляет собой трудную задачу. К настоящему времени эта задача не решена. Предложенные методы позволяют получать фракции, отличающиеся друг от друга только по одному параметру, который плохо коррелируется с другими. Так, при разделении асфальтенов, выделенных петролевым эфиром методом дробного осаждения смесями бензола и изооктана, можно получать фракции, различающиеся молекулярной массой и полярностью [253]; с ростом концентрации изооктана осаждаются наиболее низкомолекулярные и неполярные фракции. Извлеченные нормальными алканами неполярные асфальтены можно в дальнейшем фракционировать неполярными растворителями [254]. Растворяющая способность в ряду петролевым эфир, гептан, нонан повышается, что также позволяет разделять асфальтены на ряд фракций. Диоксанный экстракт асфальтенов может быть разделен серным эфиром, ацетоном, этанолом и другими растворителями на ряд фракций с различным содержанием кислотных и сложноэфирных компонентов [254], последние с кислотным числом до 28 и эфирным числом до 87 мг КОН/г. При фракционировании вышеперечисленными растворителями во фракциях асфальтенов не наблюдается закономерностей в содержании кислорода, серы, азота. При сочетании селективной экстракции и адсорбционной хроматографии [260] достигается более четкое разделение на фракции с различным отношением C : H, содержанием азота и кислорода.

При фракционировании асфальтенов на полярные и неполярные [230] было обнаружено, что полярные асфальтены отличаются от неполярных меньшими на порядок молекулярными массами, повышенным содержанием углерода, азота, пониженным содержанием водорода, серы, кислорода и ванадия, втрое более низкой концентрацией свободных радикалов (табл. 30).

ТАБЛИЦА 30. Свойства полярных и неполярных асфальтенов [230]

Показатели	Асфальтены	
	полярные	неполярные
Отношение С : Н	12,9—13,40	10,30—10,60
Молекулярная масса (криоскопия в CHCl_3)	1200—1350	10—12 тыс.
$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	160—170	290—300
Массовое содержание ванадия, %	$(0,58—0,6) \cdot 10^{-4}$	$(1,13—2,16) \cdot 10^{-4}$
Число свободных радикалов в 1 г вещества	$5,3 \cdot 10^{-19}$	$15,5 \cdot 10^{-19}$

Ступенчатым осаждением из бензольных растворов асфальтенов с помощью тетрахлорида титана [242] получают фракции с уменьшающимся содержанием основного азота и более высокой степенью ароматичности. Например, можно получить фракции, в которых азот представлен практически одной основной формой. Однако фракции, различающиеся содержанием нейтрального азота, серы, ванадия, никеля, С:Н получить не удалось.

Была отмечена антибатность в изменении количества карбоксильных групп и ванадия по фракциям, что дало основание предположить их взаимосвязь, приводящую к уменьшению подвижности атомов водорода в карбоксильной группе.

Разделение асфальтенов проводят гель-фильтрованием на стирогелях и сефадексах [247, 257].

Преимуществом метода гель-фильтрования является быстрота анализа и возможность получения фракций с отношением средне-массовой молекулярной массы к среднечисловой, близким к единице. Однако асфальтены различных нефтей, выделенных на одном и том же геле, имеют различные молекулярные массы.

Наиболее полный метод - сочетание разделения на ионитах с гель-фильтрованием [257]. Впервые асфальтены разделил на кислые и основные фракции Швейггард [261], используя анионо- и катионообменные смолы (амберлит-27 и амберлит-15).

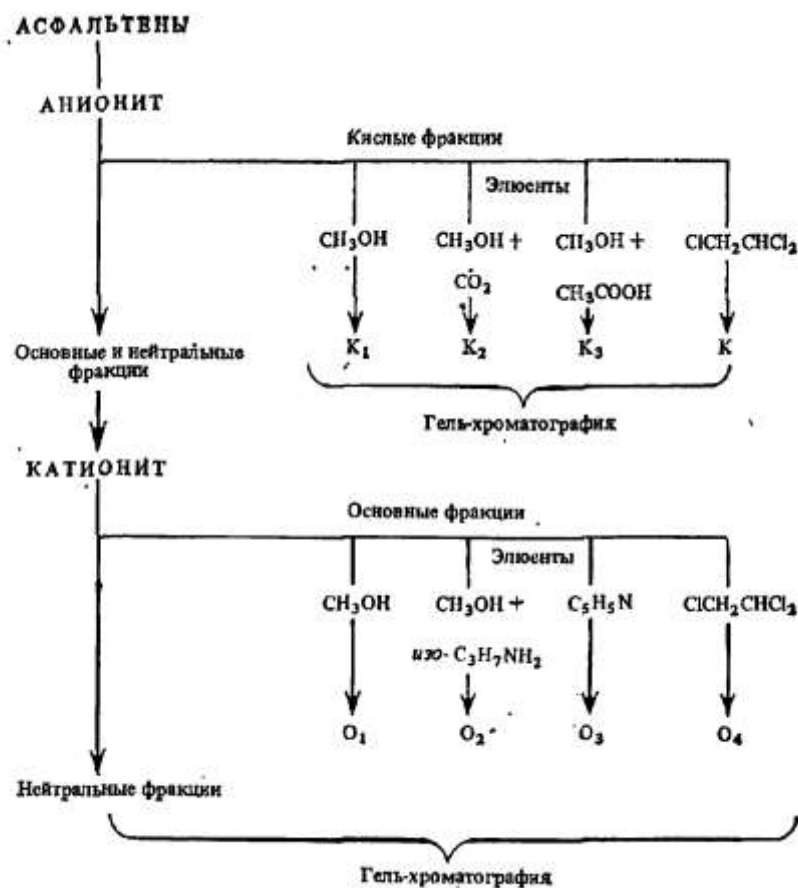


СХЕМА 4. Разделение асфальтенов на ионитах и адсорбентах.

Согласно схеме 4, было проведено разделение асфальтенов на четыре кислых (38,6% от исходного вещества), четыре основных (16,6%) и нейтральную (41,3%) фракции. Затем методом гель-фильтрования их делят на фракции, имеющие одинаковые размеры молекул.

ЛИТЕРАТУРА

ЛИТЕРАТУРА

1. Яшин Я. И. Физико-химические основы хроматографического разделения. М.: Химия, 1976. 216 с.
2. Крель Э. Руководство по лабораторной перегонке. М.: Химия, 1980. 520 с.
3. Жаров В. Т., Серафимова Л. А. Физико-химические основы дистилляции и ректификации. Л.: Химия, 1975. 239 с.
4. Россини Ф. Д., Мейр Б. Д., Стрейф А. Д. Углеводороды нефти. Разделение, анализ, выделение, очистка и

свойства нефтяных углеводородов. Л.: Гостоптехиздат, 1957. 470 с. 5. *Россини Ф. Д.* — Нефтехимия, 1967, т. 7, № 6, с. 906. 6. *Trybula S.* — Chem. Analit., 1973, t. 18, № 2, s. 303. 7. *Соколов В. А., Бестужев М. А., Тихомолова Т. В.* Химический состав нефтей и природных газов в связи с их происхождением. М.: Недра, 1972. 276 с. 8. *Fischer W. G.* — Fette u. Seifen, 1970, Bd. 72, s. 444. 9. *Atkins R. S.* — Hydrocarbon Process., 1970, v. 49, № 11, p. 127. 10. Использование комплексобразования в разделении ксилолов/Д. Ф. Варфоломеев, Г. П. Налстова, К. В. Филимонова и др. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1974. 65 с.

11. *Деревенева И. П. и др.* — Хим. и технол. топлив и масел, 1978, № 3, с. 34. 12. *Свежапович Г. I.* — J. Chem. Eng. Data, 1959, v. 4, № 2, p. 170. 13. *Жуховицкий А. А., Яновский С. М., Шварцман В. П.* — В кн.: Хроматография. Т. 2. М.: ВИНТИ, 1978, с. 49. 14. *Багрий Е. И., Амосова Е. И., Санин П. И.* — Нефтехимия, 1966, т. 6, № 5, с. 665. 15. *Mair B. J., Krouskop N. C., Rossini F. D.* — J. Chem. Eng. Data, 1960, v. 5, № 2, p. 186. 16. *Yew F. F.-H., Mair B. J.* — Analyt. Chem., 1966, v. 38, № 2, p. 231. 17. *Свентославский В. В.* Азеотропия и полиазеотропия. М.: Химия, 1968. 244 с. 18. *Козан В. Б.* Азеотропная и экстрактивная ректификация. Л.: Химия, 1971. 432 с. 19. *Огородников С. К., Лесрева Т. М., Коган В. Б.* Азеотропные смеси. Л.: Химия, 1971. 848 с. 20. *Horsley L. H.* Azeotropic data. Washington: D. C., Am. Chem. Soc., 1973. 628 p.

21. *Павлов С. Ю. и др.* — Пром. СК, 1973, № 11, с. 1. 22. *Абрамович З. И. и др.* — Нефтехимия, 1974, т. 14, № 6, с. 899. 23. *Hildebrand J. H., Scott R. L.* The Solubility of Nonelectrolytes. N. Y.: Reinhold Publ. Corp., 1950. 488 p. 24. *Лункин Г. М., Сарданашвили А. Г., Цисун Е. Л.* — Хим. и технол. топлив и масел, 1972, № 7, с. 20. 25. *Смирнова Л. А., Сарданашвили А. Г., Львова А. И.* — В кн.: Нефть и газ. М.: МИНХ и ГП, 1976, с. 175, 188. 26. *Лейтман Я. И., Певзнер М. С.* — В кн.: Производство бензола. Л.: Госхимиздат, 1962, с. 202. 27. Пат. 22532, 1970 (Япония); РЖХим., 1971, 16Н, 169П. 28. *Феттер Г., Костерс В. К.* — В кн.: Труды VI Международного нефтяного конгресса. Вып. 2—4. М.: ЦНИИТЭНефтегаз, 1965, с. 223. 29. *Сулимов А. Д.* Производство ароматических углеводородов из нефтяного сырья. М.: Химия, 1975. 304 с. 30. *Казакова Л. П., Крейн С. Э.* Физико-химические основы производства нефтяных масел. М.: Химия, 1978. 320 с.

31. *Журба А. С. и др.* — Хим. и технол. топлив и масел, 1975, № 12, с. 8. 32. *Мартыненко А. Г.* Производство и применение жидких парафинов. М.: Химия, 1978. 272 с. 33. *Павлюк Н. Ф., Гайле А. А., Семенов Л. В.* — Хим. и технол. топлив и масел, 1981, № 12, с. 12. 34. *Бондаренко М. Ф., Паус М. А., Абрамович З. И.* — Нефтехимия, 1977, т. 17, № 6, с. 904. 35. *Покорский В. Н.* — В кн.: Процессы жидкостной экстракции и хемосорбции. М.: Л.: Химия, 1966, с. 32. 36. *Hydroc. Process.*, 1980, v. 59, № 9, p. 204. 37. *Ibid.*, p. 203. 38. *Müller E., Höpfeld G.* — Erdöl u. Kohle, 1971, Bd. 24, № 9, S. 573. 39. *Wehner K.* — Sitzungsber. Akad. Wiss. DDR, 1975, № 11, S. 41. 40. *Cinelli E., Noe S., Paret G.* — Hydrocarbon Process., 1972, v. 51, № 4, p. 141.

41. *Ренон Г., Рембо С., Жанжан П. и др.* — В кн.: Разделение углеводородов, включая проектно-конструкторские разработки. М., 1971, с. 42. 42. *Vidal A., Barbier J.-C., Berthelin M. e. a.* — Rev. Assoc. franc. techn. pétrole, 1974, № 224, p. 75. 43. *Deal C. H., Derr E. L.* — Ind. Eng. Chem., Proc. Des. a. Develop., 1964, v. 3, p. 394. 44. *Гайле А. А., Парижеви Н. В., Проскуряков В. А.* — ЖПХ; 1974, т. 47, с. 191. 45. *Alessi P., Kikic I., Tlustos G.* — Chim. e ind., 1971, v. 53, № 10, p. 925. 46. *Грищенко Н. Ф., Покорский В. Н., Яблочкина М. Н.* — В кн.: Процессы жидкостной экстракции и хемосорбции. М.: Л.: Химия, 1966, с. 319. 47. *Гайле А. А.* Физико-химические основы процессов разделения углеводородов с использованием избирательных растворителей. Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1978. 58 с. 48. *Gajle A. A., Proskurjakov V. A., Semjonov L. V.* — Chem. Techn., 1981, Bd. 33, S. 415. 49. *Гайле А. А.* — В кн.: Исследования в области химии и технологии продуктов переработки горючих ископаемых. Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1979, с. 54. 50. *Feldman J.* — In: Refin. Petrol. Chem. Symp. New York, 1969, Washington, 1970, p. 242.

51. Дияров И. Н., Козлов Л. М., Буреова Р. Р. — Труды Казанск. химико-технол. ин-та, 1969, вып. 40, ч. 2, с. 277. 52. Макигра Р. Г., Яськовяк А., Гуманецкий В. В. — Нефтепереработка, нефтехимия и сланцепереработка, 1976, № 1, с. 45. 53. А. с. 791712 (СССР). 54. Пат. 3689405, 1972 (США); РЖХим, 1973, 12Н, 12411. 55. Пат. № 1240845, 1971 (Англия); Chem. Abstr., v. 77, 22583j. 56. Щербина Е. И. — Автореф. докт. дисс. Минск: БТИ им. С. М. Кирова, 1979. 48 с. 57. Павлов С. Ю., Румянцева В. В., Карпачева Л. Л. — ЖФХ, т. 51, № 4, с. 903; 1976, т. 50, № 5, с. 1302. 58. Биккулов А. З. — В кн.: Нефтехимические процессы и продукты: Труды Уфимск. нефтяного ин-та Вып. 14. Уфа, 1973, с. 5. 59. Трейбал Р. Жидкостная экстракция. М.: Химия, 1966, 724 с. 60. Броунштейн Б. И., Железняк А. С. Физико-химические основы жидкостной экстракции. М.; Л.: Химия, 1966. 318 с.

61. Коган В. Б., Фридман В. М., Кафаров В. В. Справочник по растворимости. М.; Л.: Изд. АН СССР. Т. 1, 1961, 1960 с.; т. 2, 1963, 2068 с. 62. Захаров А. П. и др. — ЖПХ, 1977, т. 50, № 1, с. 182. 63. Пульцин М. Н., Гайле А. А., Проскуряков В. А. — Там же, 1975, т. 48, № 3, с. 672. 64. А. с. 499256, 1976 (СССР); РЖХим, 1977, 19П, 180П. 65. А. с. 611899, 1978 (СССР); РЖХим, 1980, 4П, 160П. 66. А. С. 509573 (СССР); РЖХим., 1977, 10П, 210П. 67. Ластовкин Г. А. и др. — ЖПХ, 1977, т. 50, № 1, с. 136. 68. Киселев А. В., Яшин Я. И. Адсорбционная газовая и жидкостная хроматография. М.: Химия, 1979. 288 с. 69. Перри С., Амос Р., Брюер П. Практическое руководство по жидкостной хроматографии. М.: Мир, 1974. 260 с. 70. Орлов В. И. и др. Методы анализа и контроля производства в химической промышленности. М.: НИИТЭХИМ, 1976, № 5, с. 79.

71. Тарасов Б. — Азерб. нефт. хоз., 1926, № 10, с. 47. 72. Богусловская М. С., Великовский А. С. — Нефт. хоз., 1947, № 3, с. 52. 73. Triska J. — *Analyt. Chem.*, 1982, Bd. 311, № 7, S. 696. 74. Mair B. J., Marculaitis W. J., Rossini F. D. — *Analyt. Chem.*, 1957, v. 29, № 1, p. 92. 75. Определение индивидуального углеродородного состава бензинов прямойгонки комбинированным методом/Г. С. Ландсберг, Б. А. Казанский, П. А. Бажулин и др. М.: Изд-во АН СССР, 1959. 363 с. 76. Курбский Г. П., Каюкова Г. П., Ефремов Ю. Я. — Нефтехимия, 1977, т. 17, № 6, с. 897. 77. Сергиенко С. Р. и др. — Там же, 1980, т. 20, № 5, с. 643. 78. Дриацкая Э. В., Жмыхова Н. М. — Труды ВНИИ НП, 1967, вып. 10, с. 99. 79. Hirsch D. E. et al. — *Analyt. Chem.*, 1972, v. 44, p. 915. 80. Зубенко В. Г., Гордадзе Г. Н., Петров Ал. А. — Нефтехимия, 1979, т. 19, № 6, с. 833.

81. Петров Ал. А. — Там же, 1963, т. 3, № 6, с. 922. 82. Klemm L. H., Reed D., Lind C. D. — *J. Org. Chem.*, 1957, v. 22, p. 739. 83. Merrifield R. E., Philips W. D. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1958, v. 80, p. 2778. 84. Козак В. А., Закупра В. А. — ЖАХ, 1981, т. 36, № 2, с. 325. 85. Popl M., Dolanskij V., Mosteckij J. — *J. Chromatogr.*, 1974, v. 91, p. 649. 86. Snyder L. R. *Principles of Adsorption Chromatography*. New York, 1968. 413 p. 87. Розенберг Л. М. и др. — Нефтехимия, 1966, т. 6, № 5, с. 659. 88. Mair B. J., Hwang P. T. R., Ruberto R. G. — *Analyt. Chem.*, 1967, v. 39, p. 838. 89. Петров Ал. А. и др. — Нефтехимия, 1973, т. 13, № 6, с. 779. 90. Нарметова Г. Р., Адылова Т. Т., Рябова Н. Д. — В кн.: Адсорбенты для анализа и разделения нефтепродуктов. Ташкент: ФАН, 1970, с. 23.

91. Симеонов А. А., Тихомиров М. В., Зимина К. И. — Нефтепереработка и нефтехимия, 1963, № 7, с. 25. 92. Симеонов А. А. — Автореф. канд. дисс. М.: ВНИИ НП, 1973. 25 с. 93. Рабинович Г. Д., Гуревич Р. Я., Боброва Г. И. Термодиффузионное разделение жидких смесей. Минск: Наука и техника, 1971. 244 с. 94. Рабинович Г. Д. Разделение изотопов и других смесей термодиффузией. М.: Атомиздат, 1981. 144 с. 95. Петров Ал. А. и др. — Нефтехимия, 1966, т. 6, № 2, с. 165; 1967, т. 7, № 4, с. 511; 1971, т. 11, № 6, с. 803; 1973, т. 13, № 3, с. 345; 1975, т. 15, № 2, с. 183; 1979, т. 19, № 3, с. 336. 96. Гала С., Кураш М., Ланда С. — Там же, 1966, т. 6, № 1, с. 3. 97. Санин П. И. и др. — Там же, 1974, т. 14, № 3, с. 333. 98. Washal T. A., Melpolder F. W. — *Ind. Eng. Chem., Proc. Des. a. Develop.*, 1962, v. 1, № 1, p. 26. 99. Pinheiro J., Bolt T. R. — *Separ. Sci.*, 1977,

101. Дытнерский Ю. И. Мембранные процессы разделения жидких смесей. М.: Химия, 1975. 229 с. 102. Sikonia J. G., McCandless F. P. — J. Membr. Sci., 1978, v. 4, № 2, p. 229. 103. Binning R. C. et al. — Ind. Eng. Chem., 1961, v. 53, p. 45. 104. McCandless F. P. — Ind. Eng. Chem., Proc. Des. a. Develop., 1973, v. 12, № 3, p. 354. 105. McCandless F. P. — Ibid., 1974, v. 13, № 3, p. 310. 106. Dayal U., Rawal B. S. — J. Sci. a. Ind. Res., 1978, v. 37, № 11, p. 602. 107. Stelmazek J. — J. Membr. Sci., 1977, v. 2, № 3, p. 197. 108. Пат. 4155844, 1979 (США); РЖХим, 1980, 12Н, 171П. 109. Alessi P., Kikic I., Orlandini-Visalberghi M. — Chem. Eng. J., 1980, v. 19, № 3, p. 221. 110. Pallaud R. — Chim. anal., 1971, v. 53, № 12, p. 759.

111. Дугачева Г. М. и др. — В кн.: Современные проблемы физической химии. Т. 10. Вопросы разделения и очистки веществ. М.: Изд-во Московск. ун-та, 1978, с. 315. 112. Rose F. W., Mair B. J., Rossini F. D. — J. Chem. Eng. Data, 1960, v. 5, p. 185. 113. Landa S., Hala S. — Erdöl u. Kohle, 1966, Bd. 19, S. 727. 114. Марпл С., Лендри Л. Д. — В кн.: Новейшие достижения нефтехимии и нефтепереработки. Т. 9, 10. М.: Химия, 1970, с. 114. 115. Переверзев А. Н., Богданов Н. Ф., Рошин Ю. Н. Производство парафинов. М.: Химия, 1973. 224 с. 116. Eagen J. F. et al. — In: Proc. 9 World Petrol. Congr. Vol. 5. London, 1975, p. 347. 117. Rowell H. M. — Endeavour, 1950, v. 9, p. 154. 118. Эндрюс Л. Д., Кифер Р. М. Молекулярные комплексы в органической химии. М.: Мир, 1967. 207 с. 119. Гурьянова Е. Н., Гольдштейн И. П., Ромм И. П. Донорно-акцепторная связь. М.: Химия, 1973. 397 с. 120. Хаган М. Клатратные соединения включения. М.: Мир, 1966. 165 с.

121. Нестехнометрические соединения/Д. М. Робертсон, Д. Хендерсон и др. М.: Химия, 1971. 607 с. 122. Бык С. Ш., Макогон Ю. Я., Фомина В. И. Газовые гидраты. М.: Химия, 1980. 296 с. 123. Панченков Г. М., Коростелева А. И. Неорганические комплексы Вернера и применение их в процессе клатрации. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1970. 40 с. 124. Makin E. C. — Separ. Sci., 1974, v. 9, № 6, p. 541. 125. Cosciug T. — Petrol. Z., 1935, Bd. 31, № 41, S. 5. 126. Намсткин С. С., Покровская Е. С., Степанцева Т. Г. — ДАН СССР, 1949, т. 67, № 5, с. 847; 1950, т. 73, № 4, с. 715. 127. Арешидзе Х. И. Исследования в области химии нефти. Тбилиси: Мецниереба, 1980. 235 с. 128. Рыжова Г. Л., Нехорошев В. П., Слижов Ю. Г. — Нефтехимия, 1977, т. 17, № 6, с. 910. 129. Shahidi F., Farrell P. G., Westwood J. V. — J. Chem. Res. Symp., 1980, p. 357. 130. Карпин Г. М., Кондратов В. К., Русьянова Н. Д. — Хим. пром., 1980, № 12, с. 715.

131. Пат. 55—44734, 1980 (Япония); РЖХим, 1981, 14Н, 151П. 132. Налетова Г. П. и др. — Нефтехимия, 1969, т. 9, № 6, с. 905; 1973, т. 13, № 2, с. 199. 133. Меликадзе Л. Д., Леквейшвили Э. Г. Фотохимическая конденсация малесинового ангидрида с углеводородами фенантренового ряда. Тбилиси: Мецниереба, 1977, 104 с. 134. Леквейшвили Э. Г. и др. — Нефтехимия, 1979, т. 19, № 5, с. 689. 135. Dantzler E. M., Knobler C. M. — J. Phys. Chem., 1969, v. 73, p. 1602. 136. Morrison J. — Oil a. Gas. Inst., 1971, v. 11, № 1, p. 74. 137. Семенов Л. В., Гайле А. А., Проскуряков В. А. — ЖФХ, 1973, т. 47, № 4, с. 929. 138. Тамоцу У., Такаси Н. — В кн.: Разделение углеводородов, включая проектно-конструкторские разработки. М., 1971, с. 3. 139. Пат. 52—20980, 1977 (Япония); РЖХим, 1978, 9П, 195П. 140. А. с. 480688, 1976 (СССР); РЖХим, 1976, 22П, 111П.

141. Dines M. B. — Separ. Sci., 1973, v. 8, № 6, p. 661. 142. Пат. 3944628, 1976 (США); РЖХим, 1976, 24Н, 227П. 143. Пат. 3467725, 1969 (США); РЖХим, 1970, 21П, 156П. 144. Павлов С. Ю. и др. — Пром. СК, 1974, № 4, с. 17. 145. Усачев В. В. Карбамидная депарафинизация. М.: Химия, 1967. 236 с. 146. Smith A. E. — Acta Cryst., 1952, v. 5, p. 224. 147. Чехова Г. Н. — Автореф. канд. дисс. Новосибирск: Ин-т неорг. химии СО АН СССР, 1978. 24 с. 148. Рудакова Н. Я. и др. — Хим. и технол. топлив и масел, 1972, № 1, с. 15; № 6, с. 12; 1973, № 1, с. 56. 149. Хоппе А. — В кн.: Новейшие достижения нефтехимии и

нефтепереработки. Т. 7, 8. М.: Химия, 1968, с. 266. 150. Радченко Е. Д. и др. — Нефтехимия, 1979, т. 19, № 4, с. 497.

151. Какабеков Г. Г. и др. — Там же, 1973, т. 13, № 6, с. 889. 152. Воробьева Н. С., Земскова З. К., Петров Ал. А. — Там же, 1982, т. 22, № 5, с. 587. 153. Либерман А. Л., Фурман Д. Б., Мильвицкая Е. М. — Там же, 1973, т. 13, № 1, с. 145. 154. Бенашвили Е. М. — Там же, 1962, т. 2, № 2, с. 160. 155. Кукушинский А. Я., Пушкина Р. А. — Там же, 1973, т. 13, № 4, с. 467. 156. Сергиенко С. Р. и др. — Там же, 1980, т. 20, № 4, с. 498. 157. Gelpi E. et al. — *Analyt. Chem.*, 1971, v. 43, p. 864. 158. Мусаев И. А. и др. — Нефтехимия, 1980, т. 20, № 1, с. 14. 159. Пат. 3534116, 1970 (США); РЖХим, 1971, 11П, 205П. 160. Либерман А. Л. и др. — ДАН СССР, 1964, т. 156, с. 375.

161. Либерман А. Л., Лерман Б. М., Преображенский А. В. — Нефтехимия, 1965, т. 5, № 1, с. 3; 1966, т. 6, № 5, с. 772. 162. Либерман А. Л., Фурман Д. Б. — Там же, 1968, т. 8, № 6, с. 811. 163. Либерман А. Л. и др. — Там же, 1969, т. 9, № 6, с. 803. 164. Коваленко Л. И. и др. — Там же, 1970, т. 10, № 2, с. 161. 165. Лерман Б. М., Либерман А. Л. — ДАН СССР, 1967, т. 173, с. 1339. 166. Либерман А. Л., Лерман Б. М., Фурман Д. Б. — В кн.: Применение конформационного анализа в синтезе новых органических веществ. Одесса, 1975, с. 179. 167. McCandless F. P., Cline R. E., Cloninger M. O. — *Ind. Eng. Chem., Proc. Des. & Develop.*, 1974, v. 13, № 3, p. 214; 1980, v. 19, № 4, p. 612. 168. Schaeffer W. D. et al. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1957, v. 79, p. 5870. 169. Lipkowski J. et al. — *J. Chromatogr.*, 1974, v. 91, p. 297. 170. Мамедалиев Г. М., Канцов Н. Н., Гасанов А. И. — Нефтехимия, 1973, т. 13, № 4, с. 601.

171. А. с. 757511, 1980 (СССР); РЖХим, 1981, № 9Н, 100П. 172. Нефть, газ и нефтехимия, 1980, № 7, с. 93. 173. Соркин Я. Г. Особенности переработки сернистых нефтей и охрана окружающей среды. М., 1975. 174. Cuddington K. S. — *Oil & Gas J.*, 1980, v. 78, № 12, p. 95. 175. Эйгенсон А. С., Иваченко Е. Г. — В кн.: Органические соединения серы: Состав, промышленное получение, переработка и применение. Т. 1. Рига: Зинатне, 1976, с. 18, 140. 176. Корнел Х. Г., Хайнцельман Ф. Дж. — Нефть, газ и нефтехимия, 1980, № 8, с. 89. 177. Там же, 1980, № 10, с. 3. 178. Дар В. К. — Там же, 1980, № 11, с. 39. 179. Донченко А. В. — Хим. и технол. топлив и масел, 1980, № 12, с. 3. 180. Атомной энергетике 20 лет. М., 1974.

181. Molenda J. — *Chemik (PRL)*, 1979, t. 32, № 4, s. 105. 182. Corbett L., Petossi U. — *Ind. Eng. chem.*, 1978, v. 17, № 4, p. 342. 183. Чертков Я. Б., Спиркин В. Г. Сернистые и кислородные соединения нефтяных дистиллятов. М.: Химия, 1971, с. 106. 184. Караулова Е. Н. Химия сульфидов нефти. М.: Наука, 1970. 202 с. 185. Нехорошев В. П. — Автореф. канд. дисс. Томск: ТГУ, 1978. 20 с. 186. Плюснин А. Н., Нестеренко В. И., Сагаченко Т. А. — Нефтехимия, 1976, т. 16, № 1, с. 144. 187. Tyurin V. D., Gubln S. P., Namethkin N. S. — In: 9th World Petroleum Congress. Tokyo, preprint 10, p. 217. 188. Оболенцев Р. Д. и др. Химия сераорганических соединений, содержащихся в нефтях и нефтепродуктах. Т. 7. М.; Л.: Химия, 1964, с. 24. 189. Езова Л. К., Лотарева Н. М. Нефтепереработка и нефтехимия. (Информация ЦНИИТЭнефтехим), 1966, № 6, с. 3. 190. Беньковский В. Г. и др. — Нефтехимия, 1972, № 3, с. 454; № 6, с. 891.

191. Байкова А. Я., Беньковский В. Г., Алексеева Н. А. — Хим. и технол. топлив и масел, 1980, № 5, с. 34. 192. Замулинский И. М. — Автореф. канд. дисс.: МИНХ и ГП им. И. М. Губкина, 1981. 24 с. 193. Сагаченко Т. А. — Автореф. канд. дисс. Томск: Ин-т химии нефти, 1976. 16 с. 194. Бондаренко М. Ф., Паис М. А., Абрамович З. И. — Нефтехимия, 1977, т. 17, № 6, с. 904. 195. Snyder L. R. — *J. Chromatogr.*, 1966, v. 23, p. 388. 196. Севастьянова Г. В., Иваченко Е. Г. Химия сераорганических соединений, содержащихся в нефтях и нефтепродуктах. Т. 9, М.; Химия, 1972, с. 343. 197. Оболенцев Р. Д. и др. — В кн.: Химия сераорганических соединений, содержащихся в нефтях и нефтепродуктах. Т. 9. М.: Высшая школа, 1972, с. 364. 198. Вяхирев Д. А. и др. — Там же, с. 376. 199. Ляпина Н. К., Парфенова М. А., Улендеева А. Д. — Нефтехимия, 1980, с. 20, № 6, с. 908. 200. А. с. 757526, 1978 (СССР).

201. Гурьянова Е. Н., Спиркин В. Г., Чертков Я. Б. — Нефтехимия, 1969, т. 9, № 4, с. 597. 202. Терней А. Современная органическая химия. Т. 2. М.: Мир, 1982, 204 с. 203. Юсупова Н. — Автореф. канд. дисс. Душанбе, 1973. 26 с. 204. А. с. 523134, 1975 (СССР); РЖХим, 1980, 10П147П. 205. Артемьева В. П., Михайлов И. А. — Хим. и технол. топлив и масел, 1980, № 4, с. 41. 206. Бродский Е. С., Лукашенко И. М. — Нефтехимия, 1979, т. 19, № 6, с. 880. 207. А. с. 491683, 1973 (СССР). 208. Наметкин Н. С., Егорова Г. М., Ханаев В. Х. Нафтеносодержащие кислоты и продукты их химической переработки. М.: Химия, 1982. 184 с. 209. Жильцов Н. И. и др. — Нефтехимия, 1981, № 6, с. 812. 210. Стахина Л. Д., Плюснин А. Н., Куцаковская Т. В. — В кн.: Проблемы переработки тяжелых нефтей, Алма-Ата: Наука, 1980, с. 46.

211. Гончаров И. В. и др. — Там же, № 1, 1976, с. 149. 212. Плюснин А. Н. и др. — Там же, № 2, с. 275. 213. Михайлов И. А., Левинсон С. Э., Локтионова Е. Л. и др. — Хим. и технол. топлив и масел, 1974, № 12, с. 4. 214. Маликов Ф. Х. и др. — В кн.: Гидрообессернивание остаточного нефтяного сырья. М.: ЦНИИТЭХим, 1978, с. 5. 215. Sikonia J. G. et al. — Oil and Gas J., 1978, v. 76, № 12, p. 94. 216. Пат. 53—36483; 46—90774, 46—27565 (Япония). 217. Бронфин И. Б. — Автореф. канд. дисс. М.: МИНХ и ГП, 1971, 23 с. 218. Биккулов А. З. Растворимость компонентов нефти. Уфа: УНИ, 1979. 219. Рогачева О. В. — Автореф. канд. дисс., Уфа, 1979. 220. Битумные материалы/Под ред. А. Дж. Хойберга. М.: Химия, 1974.

221. Смольяников Н. М., Кригер Л. Д., Игумнова Л. А. — Изв. Томск. политехн. ин-та, 1977, т. 300, с. 16. 222. Dittman J. G. — Hydrocarbon Process., 1973, v. 5, p. 110. 223. Ibid., 1980, v. 59, № 9, p. 179. 224. А. с. 364657 (СССР). 225. Поконова Ю. В. Химия высокомолекулярных соединений нефти. Л.: Изд. ЛГУ, 1980, 179 с. 226. Сергиенко С. Р., Таимова Б. А., Талалаев Е. И. Высокомолекулярные углеводородные соединения нефти. М.: Наука, 1979. 227. Vamberger E. H., Neuman H. J. — Bitumen, Treere, Asphalte, Peches u. verwandte Stoffe, 1973, Bd. 24, № 1, s. 47. 228. Bodyszynski M., Chadna R., Szkuta-Pochopien T. — Fuel, 1974, vol. 56, № 4, p. 432. 229. Gottlieb K. — Erdöl u. Kohle, 1980, Bd. 33, № 4, S. 173. 230. Антипенко В. Р., Титов В. И. — Нефтехимия, 1974, т. 14, № 4 с. 507.

231. А. с. 472970 (СССР); пат. 2421979 (ФРГ); РЖХим, 1976, реф. 13П182—13П183. 232. Пат. 54—33503 (Япония); РЖХим, 1980, 3П197. 233. Пат. 2720846 (ФРГ); РЖХим, 1979, 18П236. 234. Пат. 54—14123 (Япония); РЖХим, 1980 10П211. 235. Пат. 4116820 (США); РЖХим, 1979, 6П151. 236. Berti V., Padovani C., Todesca F. — In: Proc. 6th World Petroleum Congress. Frankfurt am Main 1963, p. 1. 237. Пат. 4148717 (США); РЖХим, 1980, 10П229. 238. Пат. 52—7836 (Япония); РЖХим, 1979, 22П194. 239. Nicksic S. W. et al. — Ind. Petrol., 1958, 54 № 532, p. 107. 240. Пат. 4054512 (США); РЖХим, 1976, 8П195.

241. O'Donnell G. — Analyt. Chem., 1951, v. 23, № 6, p. 894. 242. Хохлова Г. П., Плюснин А. Н., Крлжев Ю. Г. — Нефтехимия, 1978, т. 18, с. 439, 830. 243. Жестков Д. И. Методы анализа органических соединений нефти из смеси производных. М.: 1969. 244. Глушик Л. А., Бодан А. Н. — Нефтехимия, 1980 т. 20, № 5, с. 768. 245. Мархасин И. Л., Страндо Л. Н., Девликамов В. В. — В кн.: Физико-химия и разработка нефтяного пласта. Вып. 6. Уфа, 1970, с. 24. 246. Беленький Б. Г., Виленчик Л. З. Хромография полимеров. Л.: Химия, 1978 102 с. 247. Altgelt K. H. — Macromol. Chem., 1965, v. 88, p. 75. 248. Hodgin J. G et al. — J. Chromatogr., 1977, v. 135, p. 514. 249. Stejskal M. et al. Sb. VSHI Praze, 1981, D. 44, 329; РЖХим., 1982, 20П231. 250. Бестужев М., Бергман Д. В кн.: IV Международный нефтяной конгресс. М., 1956, с. 211.

251. Zalka L. — Acta Chim. Acad. Sci. Hungar., 1973, k. 76 (2), old, 121. 252. Ramljak Z. — Nafta, 1978, t. 29, № 10, s. 500. 253. Аксенова А. И., Лихотон Н. К., Магарил Р. З. — В кн.: Труды Томск. индустр. ин-та, 1972, с. 182. 254. Гуцалюк В. Г. и др. — Изв. АН СССР. Сер. физ.-техн., хим. и геол. наук 1968, № 4, с. 57. 255. Petrossi U. — Rass. chim., 1975, v. 27, № 5, p. 235; РЖХим

112

1976, реф. 11П278. 256. Аксенова Э. И. и др. — В кн.: Минеральное сырье и нефтехимия. Томск 1979, с. 119. 257. Киселев В. — Нефтехимия, 1979, т. 19, № 5, с. 716. 258. McKay J. F. et al. — In: Anal. chem. liquid Fuel Sources: Tar Sands. Oil Shale. Coal and Petrol. Symp. 173rd Meet. Amer. Chem. Soc., New Orleans: La, 1977, Washington D. C., 1978, p. 128; РЖХим, 1980, 12П299. 259. Bestougeff M. — Compt. rend., 1966, v. 262, № 7, p. 577. 260. Schweighardt F. K., Retcofsky H. L., Raymond R. — ACS, Fuel Div. Preprints, 1976, v. 21, № 7, p. 28.

Глава 3 СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА СОСТАВА И СТРОЕНИЯ НЕФТЯНЫХ КОМПОНЕНТОВ

СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ СОСТАВА НЕФТЯНЫХ ФРАКЦИЙ

Различают несколько видов анализа нефтей и нефтяных фракций в соответствии со способами выражения их состава.

Под групповым анализом углеводородов понимают анализ по типу молекул; при этом определяется содержание аренов, алкенов, циклоалканов и алканов. К аренам относят молекулы, содержащие хотя бы одно ароматическое кольцо. Алкенами считают молекулы, имеющие хотя бы одну двойную связь. К циклоалканам относят молекулы, содержащие хотя бы одно насыщенное кольцо. И, наконец, алканами считаются молекулы углеводородов, не имеющие ни ароматических, ни насыщенных колец, ни двойных связей.

При структурно-групповом анализе состав выражают в виде среднего содержания структурных групп, т. е. нефтяные фракции рассматривают как построенные из ароматических колец, насыщенных углеродных колец и алкановых цепей. При этом определяется число колец и других структурных элементов в «усредненной» молекуле образца. С другой стороны, рассчитывается распределение атомов углерода, т. е. относительные количества углерода, входящего в различные структуры — арены, циклоалканы, алканы. Индивидуальный состав в настоящее время полностью может быть определен лишь для газовых и бензиновых фракций.

При элементном анализе состав нефтей или нефтяных фракций выражают в виде относительного количества углерода, водорода, серы, азота, кислорода и микроэлементов, из которых состоит образец.

В справочнике «Нефти СССР» [1] приведены характеристики нефтей новых месторождений, высокодебитных и уникальных по составу нефтей, исследованных по единой унифицированной программе, включающей следующие данные:

Состав газов, растворенных в нефтях, и низкокипящих углеводородов (до C_5 включительно).

Физико-химическая характеристика нефти (плотность, вязкость, температура вспышки и застывания, коксуемость, кислотное число и содержание силикагелевых смол и золы) определялась по гостированным методикам; нестандартизованными методами определялись молекулярная масса, содержание твердых алканов, асфальтенов и состав золы; содержание нефтяных кислот и фенолов определялось по методике, разработанной во ВНИИ НП.

Разгонка нефти.

Изменение вязкости и плотности нефти в зависимости от температуры.

Элементный состав нефти.

Содержание металлов в нефтях, определяемое абсорбционно-атомным методом.

Данные по потенциальному массовому содержанию (в %) фракций. в нефтях.

Данные по разгонке (ИТК) нефти в аппарате АРН-2 и характеристике полученных фракций.

Данные по выходам и характеристике отгонов и остатков, полученных при однократном испарении нефти.
Характеристика остатков различной глубины отбора от нефти.
Групповой углеводородный состав бензиновых фракций.
Данные по содержанию нормальных алканов в бензиновых фракциях.
Индивидуальный углеводородный состав бензиновых фракций, определенный газожидкостной хроматографией.
Групповой углеводородный состав керосино-газойлевых и масляных дистиллятов, определенный адсорбционным методом с применением двойного сорбента.
Данные по выходу и содержанию жидких алканов в дизельных дистиллятах, определенные методом карбамидной депарафинизации.
Структурно-групповой состав 50-градусных фракций нефтей, определенный методом $p - d - M$.
Товарная характеристика бензиновых, керосиновых и дизельных дистиллятов.
Характеристика мазутов и гудронов.
Характеристика дистиллятных и остаточных базовых масел, полученных из нефти адсорбционным методом.
Характеристика сырья для вторичных процессов.
Шифр нефти согласно технологической классификации.

В 1980 г. в СССР были приняты единые унифицированные программы исследования нефтей [2]: основная, предназначенная для исследования нефтей новых месторождений или новых горизонтов действующих месторождений, имеющих большое промышленное значение, или нефтей, уникальных по составу, а также две сокращенные программы — для исследования нефтей новых малодебитных месторождений и нефтей из разведочных скважин. Уточнены некоторые методики анализа. Так, в методике перегонки нефти на АРН-2 уточнены пределы отбора фракций и определение температуры конца перегонки. Последняя определяется не по максимальной температуре перегонки, а по моменту начала разложения нефтей. Остаток перегоняют далее по методике ГрозНИИ в колбе с цилиндрическим кубом, что позволяет отбирать фракции 500—520 °С, 520—540 °С и свыше 540 °С.

МЕТОДЫ АНАЛИЗА ИНДИВИДУАЛЬНОГО СОСТАВА

В настоящее время в составе нефти насчитывают около 1000 индивидуальных соединений. Большая часть их относится к углеводородам, около 250 — к серу-, около 85 — к кислород- и свыше 30 — к азотсодержащим соединениям [3]. Большая часть этих соединений была найдена в нефтях с использованием газовой хроматографии.

Газовая хроматография

Газовая хроматография — важнейший метод анализа индивидуального состава бензиновых фракций нефти и некоторых более высококипящих компонентов — аренов, алканов нормального и изопреноидного строения, адамантанов и других полициклических циклоалканов, гетероатомных соединений. Особенно большие достижения в определении состава нефти и нефтепродуктов связаны с открытием в 1952 г. Мартином и Джеймсом газожидкостной хроматографии и в 1957 г. Голеем капиллярной хроматографии.

Ряд монографий и обзоров посвящены истории развития газовой хроматографии [4—6], в том числе истории хроматографического анализа нефти и нефтепродуктов [7], основам хроматографического разделения [8—11], качественного [12, 13] и количественного [14, 15] газохроматографического анализа, капиллярной хроматографии [16—18], приборам для хроматографии [19—20], автоматизации обработки хроматографической информации и использованию ЭВМ [21—23]. Приведены сведения о хроматографических материалах-носителях и стационарных жидкостях [24—27], об относительных объемах и индексах удерживания углеводородов на различных неподвижных фазах [12, 28]. Применению газовой хроматографии для анализа нефти, нефтепродуктов, углеводородных смесей посвящены работы [29—33], а в нефтехимии — [34].

Широкое применение газовой хроматографии обусловлено многими ее преимуществами по сравнению с другими физико-химическими методами анализа [9, 29, 35].

Анализ нефтяных газов. Для анализа нефтяных газов пользуются адсорбционной газовой хроматографией, применяя адсорбенты с достаточно развитой поверхностью — тонкопористые силикагели, цеолиты, микропористые полимеры.

Для каждой области температур кипения анализируемых веществ существует оптимальная пористость адсорбента: для разделения низкокипящих, наиболее слабо сорбирующихся газов нужно использовать силикагели с высокой удельной поверхностью и средним диаметром пор не более 2 нм, для анализа углеводородных газов с температурой кипения не выше 10 °С — силикагели с диаметром пор 5—20 нм и для разделения более высококипящих углеводородов — соответственно более крупнопористые силикагели [36]. Модифицирование неоднородных крупнопористых силикагелей гидроксидом калия, поташом или силикатом калия приводит к уменьшению асимметрии пиков и повышению селективности разделения углеводородов C₂ — C₄ [37]. В качестве адсорбентов с полярной поверхностью, селективных по отношению к алкенам, используются также оксид алюминия [38] и цеолиты [39—40]. Полное разделение неуглеводородных компонентов газов нефтепереработки проведено на цеолите в режиме программирования температур 50—300 °С [43].

При использовании неспецифичных адсорбентов — активного угля, сажи, элюирование углеводородов происходит в соответствии с молекулярной массой [44]. Получены совершенно неполярные углеродные молекулярные сита, при применении которых вода элюируется раньше метана [45]. Слабоспецифичными адсорбентами являются сополимеры стирола или этилстирола и дивинилбензола [46], также слабо удерживающие воду [47]. Хорошее разделение и быстрый анализ смесей низкокипящих углеводородов достигался при использовании адсорбционной газовой хроматографии на капиллярных колонках, наполненных алюмогелем [48], а также газожидкостного варианта [49, 50].

В методе ASTM [51] для анализа бутан-бутиленовой фракции предлагается в качестве неподвижной фазы смесь бензилцианида с нитратом серебра. С помощью этой фазы могут быть разделены все изомеры C₄ при 40 °С на колонке длиной 10 м. Недостатки этого метода состоит в нестабильности неподвижной фазы. Определение

углеводородного состава фракции C3 и C4 проводится методом газожидкостной хроматографии на составной колонке с трепелом зикеевского карьера (ТЗК) [52], модифицированным вазелиновым маслом и дибутилфталатом. Анализ сжиженного газа, включающего метан и бутадиен, проводится на колонке с оксидом алюминия, модифицированным вазелиновым маслом.

Разработана методика полного анализа газов нефтепереработки, в которых кроме неуглеводородных компонентов и углеводородов C₁—C₄ могут присутствовать углеводороды C₅—C₆ [54]. Основные условия анализа нефтяных газов различного состава методами адсорбционной газовой и газожидкостной хроматографии приведены в табл. 31.

Анализ бензиновых фракций. Идентификация и определение содержания индивидуальных компонентов в бензиновых фракций проводится, как правило, с использованием газожидкостной хроматографии.

Реже применяется газоадсорбционная хроматография — для разделения отдельных групп жидких углеводородов. Так, крупнопористые боросиликатные стекла (размер пор 3—5 нм) обеспечивают хорошее разделение алканов C₆—C₁₀, а также смеси бензола, толуола, этилбензола и кумола [55]. На цеолитах типа X циклоалканы элюируются раньше алканов с тем же числом углеродных атомов, что было использовано для анализа деароматизированной бензиновой фракции методом газоадсорбционной хроматографии с программированием температуры в пределах от 200 до 450 °C.

ТАБЛИЦА 31. Анализ нефтяных газов методами адсорбционной и газожидкостной хроматографии

Анализируемая смесь	Условия анализа	Литературный источник
Углеводороды C ₂ — C ₄	Неподвижная фаза—крупнопористый силикагель, модифицированный KOH, K ₂ CO ₃ или K ₂ SiO ₃	37
Углеводороды C ₁ — C ₃	Цеолит 13X	41
Алканы и алкены C ₂ — C ₄	Цеолит NaKX	42
H ₂ , CO, алканы и алкены C ₁ — C ₄ *	Цеолит NaAgX	42
Неуглеводородные компоненты газов нефтепереработки, C ₂ H ₆ и C ₂ H ₄	Цеолит CaX, программирование температуры от 50 до 300 °C	43
Углеводороды C ₁ — C ₄ , азоалканы и алканы C ₅ — C ₈	Капиллярные колонки 1,5—3,6 м диаметром 0,5—0,8 мм со скваланом на стекле или стерхамоле	49
Углеводороды C ₂ — C ₃	Колонка длиной 6 м с ТЗК, модифицированным вазелиновым маслом и Na ₂ CO ₃	53
Неуглеводородные газы, углеводороды C ₁ — C ₆	Колонка с цеолитом NaX или CaX и составная колонка с ТЗК, модифицированным вазелиновым маслом (секция 4 м) и дибутилфталатом (секция 2 м)	54

* Элюируются и разделяются алканы C₁—C₄, остальные компоненты прочно удерживаются в колонке.

Хорошим адсорбентом для газохроматографического разделения структурных и пространственных изомеров углеводородов оказалась графитированная сажа [57, 58]. Однако существенный недостаток многих адсорбентов, в частности, графитированной

сажи — некоторая неоднородность поверхности и, как следствие, нелинейность изотермы адсорбции, образование несимметричных хроматографических зон. Поэтому сажу модифицируют небольшими количествами жидкой фазы для блокирования активных адсорбционных центров, например, пикриновой кислотой, тринитробеизолом, тетранитрофлуореном. [59].

Методом газожидкостной хроматографии в бензиновых фракциях различных нефтей идентифицированы неопентан и циклобутан [62], неогексан, 2,2,3-триметилбутан и 2,2,4-триметилпентан [63].

При исследованиях нефтей по единой унифицированной программе широко применяется методика анализа индивидуального состава фракции прямогонного бензина н. к. — 60, 60—95 и 95—122 °С [64]. Идентификация компонентов на хроматограммах проводилась с помощью графических зависимостей логарифмов удерживаемых объёмов от безразмерного критерия Z , представляющего собой отношение температуры кипения компонента к температуре опыта. Средняя относительная ошибка определения содержания индивидуальных углеводородов составляет 3—5 %, чувствительность анализа 0,1—0,2 %.

Разработаны многоступенчатые схемы для хроматографического анализа многокомпонентных смесей [65, 66], в частности бензиновых фракций. Трехступенчатая схема [65] включает колонку I ступени с медицинским вазелиновым маслом в качестве стационарной фазы; три параллельных колонки II ступени с β , β' -дицианодиэтилсульфидом и на III ступени — колонку с молекулярным ситом 5А. В колонке I ступени на неполярной фазе происходит разделение углеводородов в соответствии с их температурой кипения. Каждый из пиков включает, как правило, несколько компонентов, которые в виде отдельной фракции с помощью крана переключения потоков подаются на одну из колонок II ступени с полярной неподвижной фазой, где происходит групповое разделение углеводородов. И на колонке III ступени селективно удерживаются алканы.

Наибольшие успехи при анализе индивидуального состава бензиновых фракций были достигнуты с развитием капиллярной хроматографии. Для полного разделения веществ с коэффициентом относительной летучести $\alpha = 1,03$ необходима хроматографическая колонка эффективностью 18400 теоретических тарелок [67]. Разделение и анализ сложных смесей типа бензиновых фракций, содержащих 10—15 компонентов между соседними гомологами, также требует применения колонок эффективностью свыше 10 тысяч теоретических тарелок. Обычные же набивные колонки имеют эффективность, как правило, до 5 тысяч теоретических тарелок.

Успеху капиллярной хроматографии способствовало появление пламенно-ионизационного детектора [68]. Эти высокочувствительные детекторы позволили работать с очень малыми пробами веществ, что способствовало повышению эффективности капиллярных колонок, снижению высоты, эквивалентной теоретической тарелке до 0,15—0,3 мм.

Для анализа бензиновой фракции с концом кипения 150°С использовалась капиллярная колонка длиной около 275 м со сква- ланом эффективностью 800 тысяч теоретических

тарелок по октану [69]. На хроматограмме было представлено 120 пиков, в том числе около 90 углеводородов было идентифицировано.

На капиллярной колонке со скваланом длиной 200 м разделялась смесь изомерных пентадеценов, в том числе цис-, транс-изомеров с разностью температур кипения $0,1^{\circ}\text{C}$. Эффективность колонки составила около 500 тысяч теоретических тарелок, температура анализа 120°C . Недостаток таких длинных колонок состоит в большой длительности анализа (около 14 ч), а также в высоком давлении в колонке [70].

Продолжительность анализа сокращается при программировании температуры. Например, повышение температуры колонки со скоростью всего $0,1^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ позволило сократить продолжительность анализа фракции углеводородов $\text{C}_3\text{—C}_9$ на капиллярной колонке длиной 270 м более чем в 3 раза [71]. Одновременное программирование как температуры, так и скорости газа-носителя позволило провести анализ фракции углеводородов $\text{C}_3\text{—C}_{12}$ на капиллярной колонке со скваланом длиной 61 м менее чем за 2 ч [72]. На хроматограмме получено около 240 пиков, 180 из них идентифицировано, причем идентифицированные углеводороды составляют 96—99 % образца.

Разработана методика анализа индивидуального состава углеводородов бензинов прямой гонки, с помощью которой во фракции н. к. — 180°C идентифицировано 145 компонентов [73].

Анализ сложных смесей на одной неподвижной фазе при различных температурах широко применяется для разделения и идентификации углеводородов. Особенно существенные различия величин индексов удерживания (dI/dT) для углеводородов не только различных классов, но и подклассов, получаются при использовании в качестве неподвижной фазы дибутилтетрахлорфталата [74].

Для идентификации углеводородов применима экстракция полярными растворителями [75]. Растворимость углеводородов, например, в диметилсульфолане, уменьшается в следующем порядке: арены > алкадиены > циклоалкены > алкены > циклоалканы > алканы.

По относительному изменению площади пиков на хроматограммах до и после экстрагирования компонентов анализируемой фракции можно определить, к какому классу углеводородов относятся идентифицируемые соединения.

Для быстрого анализа газообразных и жидких продуктов могут быть успешно использованы насадочные хроматографические колонки малого диаметра (1 мм) сочетающие достоинства капиллярных и обычных насадочных колонок [76]. Эти колонки, в отличие от капиллярных, обладают высокой воспроизводимостью. Увеличение сорбционной поверхности, а также уменьшение «мертвого объема» колонки позволяет повысить коэффициент селективности без снижения ВЭТТ. Преимущества микронабивных колонок по сравнению с обычными насадочными состоят в том, что уменьшение внутреннего диаметра колонки позволяет резко сократить время анализа, уменьшить влияние стеночного эффекта на размытие пиков, использовать высокие скорости газа-носителя без снижения эффективности.

Возможности метода газожидкостной хроматографии применительно к анализу индивидуального состава бензиновых фракций иллюстрируются в табл. 32.

Анализ высококипящих углеводородов нефти. Этот анализ осложняется очень большим числом индивидуальных углеводородов, входящих в состав нефтяных фракций. Поэтому полная идентификация даже углеводородов керосиновых фракций газовой хроматографией — трудновыполнимая задача [89]. Однако газовая хроматография дает ценные сведения об индивидуальном составе отдельных групп углеводородов, выделенных различными методами из нефтяных фракций — нормальных алканов, углеводородов изопреноидного строения, алкиладамантанов, аренов (табл. 33).

ТАБЛИЦА 32. Анализ бензиновых фракций методом газожидкостной хроматографии

Анализируемая смесь	Условия анализа	Примечания	Литературный источник
Арены $C_8 - C_{10}$	Неподвижная фаза — графитированная сажа, модифицированная 2,4,5,7-тетранитрофлуореноном; колонка 3 м, диаметр 1,8 мм; 183 °C	Разделены 25 аренов; порядок выхода изомеров: $m- < p- < o-$	59
Смесь <i>цис</i> - и <i>транс</i> -1,2-диметилциклогексана	Графитированная сажа с 2% сквалана, нанесенная на хромосорб W	—	60
Фракция н. к. — 124 °C	Параллельный анализ на трех колонках по 15 м со скваланом, β, β' -дицианодинитриловым эфиром и сажой, модифицированной 1,5% сквалана	Определено содержание 25 углеводородов $C_8 - C_{11}$	61
Фракция н. к. — 122 °C	Колонка 8 м с анизоновой смазкой (15% по массе на изенском кирпиче)	—	64
Полналкизамещенные циклопентаны и циклогексаны $C_9 - C_{14}$	Колонка 9 м, стационарная жидкость — дибутилтетрахлорфталат	—	77
Арены C_8 , изомеры этилтолуола	Колонка 1,2 м со смесью бентона-34 и диноилфталата 60:40, (нанесенной 15% по массе на хромосорбе)	—	78
Арены C_8 , изомеры этилтолуола	Колонка 5 м со смесью бентона-245 и додецилфталата, 3:1	Полный анализ аренов C_8 при 90 °C и смеси этилтолуолов при 120 °C	79
Арены C_8	Колонка с жидкокристаллической фазой — смесью <i>п, п'</i> -азоксифенетол с <i>п, п'</i> -дибутоксизоксисбензолом, 38:62 (мол. отношение)	Симметричные молекулы удерживаются сильнее — отношение времен удерживания <i>п</i> - и <i>м</i> -ксилола 1,13	80

С помощью капиллярной хроматографии во фракции 200 — 500 °C обнаружены изопреноидные алканы не только регулярного, но и псевдoreгулярного строения (типа 2,6,10-триметилалканов C_{17} и C_{19}), а также нерегулярной структуры, например 2,6,10,13-тетраметилалканы [104].

Арены $C_8 - C_9$	Колонка 7,2 м, диаметр 3 мм, с 1,2,3-трис(β-цианоэтокси)пропаном на хе-сорбе AW и колонка 3 м, диаметр 2 мм со смесью бентона-245 и вазелинового масла, (60 : 40), на хромсорбе; 102 °C	Первая колонка служит для отделения аренов (бензол элюируется после унде-каны), а вторая — для разделения аренов $C_8 - C_9$	81
Изомеры гептана	Капиллярная колонка 2 м, диаметр 0,069 мм, со скваланом	Полное разделение при продолжительно-сти анализа 5 с	69
Фракция н. к. — 125 °C	Капиллярные колонки 50—70 м, диаметр 0,25 мм, со скваланом	Для разделения циклоалканов в качестве неподвижной фазы применяли также тет-рахлордибутилфталат	82
Насыщенные углеводороды фракций			83
125—150 °C			84
150—175 °C			85
Бициклоалканы $C_8 - C_9$			85
Арены во фракциях н. к. — 150 °C, и 150—200 °C	Капиллярные колонки со скваланом	Из 45 пиков на хроматограмме аренов фракции 150—200 °C распифрован 41 пик	86
Фракция н. к. — 60 °C и 60—180 °C	Капиллярная колонка 100 м, диаметром 0,25 мм со скваланом, температура 50 и 75 °C	Фракция 60—180 °C предварительно раз-деляется на насыщенную и ареновую часть	73
Арены $C_8 - C_{10}$ в присутствии насыщенных углеводородов по C_{11}	Капиллярная колонка 91 м с 1,2,3-трис-(2-цианоэтокси)пропаном	Бензол при 140 °C элюируется между до-деканом и тридеканом	87
Алкилбензолы $C_8 - C_{10}$	Капиллярные колонки со скваланом, аце-тилтрибутилцитратом и 1,2,3-трис(циано-этокси)пропаном	Для разделения геммеллитола и л-ци-мола использовалась разлитная темпе-ратурная зависимость их индексов удер-живания на сквалане	88

ТАБЛИЦА 33. Анализ высококипящих углеводородов нефти методом газожидкостной хроматографии

122

Анализируемая смесь	Условия анализа	Примечания	Литературный источник
Фракция 175—350 °C ромаш-киевой нефти	Неподвижные фазы — полифенилметил-силоксан ПФМС-4 и кабельное масло	Определено содержание нормальных ал-канов $C_{10} - C_{21}$	90
Смесь нормальных алканов $C_{14} - C_{24}$	Колонка с силиконовой смазкой	Нормальные алканы предварительно вы-деляют адсорбцией на цеолитах или ком-плексообразованием с карбамидом	91
Смесь нормальных алканов $C_{21} - C_{26}$, содержащихся в це-резине	Колонка с силиконовым эластомером SE-52, программирование температуры от 130 до 380 °C со скоростью 3 °C/мин		92
Фракция 150—450 °C — (изо-прееноидные углеводороды)	Капиллярная колонка 50 м с апьезоном, программирование температуры от 150 °C со скоростью 2 °C/мин	Проанализировано 60 образцов нефтей, фракции предварительно дегрматизиро-вались и содержание нормальных алка-нов определялось карбамидным методом	93
Нормальные алканы $C_{11} - C_{22}$ и изопреноидные углеводоро-ды $C_{14} - C_{22}$	Капиллярная колонка 25 м с апьезо-ном I	Анализировалась непосредственно отбен-зиненная нефть	94
Монозамещенные алканы $C_{10} - C_{24}$ в парафинистых нефтях	Капиллярная колонка с апьезоном I, программирование температуры	Идентифицировано 37 алканов; время удерживания изомеров изменяется в ря-ду: алкан > 3- > 2- > 4- > 5- > 6-ме-тилакан	95
12- и 13-метилалканы $C_{10} - C_{20}$	Капиллярная колонка	Эти реликтовые алканы в наибольшем количестве обнаружены в нефтях Вос-точной Сибири	96

Фракция 200—225 °С	Капиллярная колонка со скваленом	Идентифицированы 24 алкиладамантана C_{11} — C_{14}	97
Фракция 200—270 °С арланской нефти	Колонка 4 м, диаметром 4 мм с пентаэритриттетрабензоатом и пентаэритритмонопеларгонаттрибензоатом	Идентифицированы все изомеры диметилнафталина, кроме 1,8-диметилнафталина	98
Смесь диметилнафталинов	Колонка с л,л'-изоксифенетолом	Наиболее сильно удерживаются симметричные изомеры, например, 2,6-диметилнафталин	99
Полициклические арены	Колонка 1,8 м, диаметром 2 мм с жидкокристаллической фазой $\left(\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3 \right)_2$	Порядок элюирования: флуорен < фенантрен < антрацен < 1-метилфенантрен < 9- < 2-метилантрацен; 6-метил- < 1-метилхризен < хризен	100
Арены фракции 210—320 °С	Капиллярная колонка 20 м с апьезоном L, изотермический режим при нескольких температурах	Определено содержание 63 бициклоаренов	101
Моноциклические арены C_{10} — C_{20}	Капиллярная колонка 25 м с апьезоном L, программирование температуры от 100 °С со скоростью 3 °С/мин	Идентифицирован гомологический ряд 1,2,4-триметил-3-алкилбензолов с алкильной цепью изопреноидного строения	102
Алкилбензолы C_{12} — C_{20} фракций 200—430 °С	Капиллярные колонки 25 м с апьезоном L и дексил-400, программирование температуры от 100 до 320 °С	Идентифицированы алкилбензолы, метилалкилбензолы, этилалкилбензолы и все изомеры тразамещенных алкилбензолов	103

В индонезийских нефтях методом капиллярной хроматографии открыт в больших количествах (0,9—1,4%) ботриоккоккан $C_{34}H_{70}$ — насыщенный аналог ботриоккоккена $C_{34}H_{58}$, содержащегося в водорослях [105].

Газовая хроматография в сочетании с другими методами использовалась и для обнаружения в нефтях сесквитерпановых углеводородов [106, 107], стеранов, тритерпанов и других полициклоалканов [108, 109], а также моноароматических стеранов [109].

Для анализа высококипящих компонентов нефти газожидкостной хроматографией необходимы термостабильные неподвижные фазы. Данные о максимальной рабочей температуре и полярности ряда-неподвижных фаз приведены в табл. 34 [111]. Как следует из представленных данных, наиболее термостабильные неподвижные фазы являются малополярными веществами. Полярной и достаточно стабильной фазой может служить полифенилэфирсульфон при 200—400 °С [112].

Значительно ускоряется анализ высококипящих соединений в случае использования хроматографии с парообразными подвижными фазами при давлениях, превышающих критические [113]. С увеличением плотности среды движение хроматографических зон в колонке резко ускоряется; например фенантрен элюируется в 120 раз, а нафтацен в 750 раз быстрее [114]. Недостаток метода состоит в необходимости работы при высоком давлении, в 1,5—2 раза превышающем критическое, которое для большинства веществ находится в пределах 1—10 МПа.

ТАБЛИЦА 34. Характеристика термостабильных неподвижных фаз [111]

Неподвижная фаза	Максимальная рабочая температура, °C	Поляр- ность
Апиезон L	250—300	71
SE-30 (метилсилоксановый полимер)	280—350	104
OV-1 » » »	300—350	106
SE-52 (метилфенилсилоксановый полимер, 5%)	250—300	157
OV-11 (То же, 35%)	270—330	362
ПФМС-4 (То же)	250—300	—
OV-17 (То же, 50%)	270—330	407
Дексил 300 (карборансилоксановый полимер)	350—450	—
Полифениловые эфиры	220—350	—
СКТФ-50 (метилтрифторпропилсилоксановый по- лимер, 50%)	270—310	—
ХЕ-60 (дианоэтилметилсилоксановый полимер)	220—240	825
Полинеопенталгликольадипинат (полиэфир)	200—225	854
ПЭГ 20 М	200—220	1055
Реоплекс 400 (полипропиленгликольадипинат)	190—220	1259
Диэтиленгликольадипинат (полиэфир)	200—220	1260

Анализ неуглеводородных компонентов нефти.

Этот анализ также может проводиться газовой хроматографией. Так, определен состав фенолов, выделенных из нефтяных фракций экстракцией водно-спиртовым раствором щелочи [115].

Газовой хроматографией в сочетании с другими методами в нефтяных фракциях наряду с полициклическими аренами обнаружено 60 азотсодержащих гетероциклических соединений [116].

Газожидкостной хроматографией с электронозахватным детектором, высокоселективным по отношению к дисульфидам, идентифицирован ряд диалкилдисульфидов [117].

Селективный микрокулонометрический детектор использовался для прямого газохроматографического определения тиолов в нефтяных фракциях [118].

Часто для анализа гетероатомных соединений нефти применяется и реакционная газовая хроматография.

Препаративная газовая хроматография получила широкое применение как метод выделения индивидуальных компонентов или групп компонентов из нефтяных фракций с целью последующего их анализа другими методами [119, 120].

Высокоэффективное препаративное разделение смесей может быть достигнуто с помощью циркуляционной газовой хроматографии [121, 122].

Влияние параметров хроматографического процесса на эффективность и производительность препаративных колонок исследовано в работах [123].

Аналитическая реакционная газовая хроматография

Аналитическая реакционная газовая хроматография — метод, в котором в аналитических целях используют совместно химические и хроматографические методы, причем химические превращения могут быть проведены или в хроматографической схеме или вне ее [124]. Использование направленных химических превращений нелетучих или неустойчивых соединений в летучие и стабильные позволяет расширить область анализируемых веществ в газовой хроматографии. Так, смесь жирных кислот анализируют газовой хроматографией, предварительно осуществив их превращение в метиловые эфиры. Методы получения производных кислот и их хроматографический анализ рассмотрены в обзорах [125, 126].

В работе [127] анализировали нефтяные кислоты C_{10} — C_{21} превращая их в углеводороды по схеме:



Полученные углеводороды разделяли термодиффузией на алканы и циклоалканы и далее анализировали на капиллярной колонке с апиезоном L. Проведена идентификация пиков нормальных алканов и углеводородов изопреноидного строения.

Газохроматографическим методом можно определять и содержание металлов в виде летучих комплексов. Например, ванадий может быть обнаружен в количествах свыше 0,1-10-10 г в форме комплекса с 1,1,1,2,2,3,3-гептафтор-7,7-диметил-4,6-октандионом [124].

Широко используется в реакционной газовой хроматографии метод вычитания, основанный на селективном удалении из анализируемой смеси одного или группы компонентов. Вычитание происходит в результате химической реакции, приводящей к образованию нелетучих или сверхлетучих в условиях хроматографического эксперимента соединений. Могут использоваться и физические методы, например адсорбция компонентов анализируемой смеси. Так, для селективного поглощения алкенов C_3 — C_6 использовали силикагель, пропитанный концентрированной серной кислотой. Для вычитания этилена и ацетилену серную кислоту дополнительно насыщают сульфатом серебра. Сопоставляя хроматограмму исходной фракции и полученную с использованием реактора, можно по разности определить содержание непредельных углеводородов [128].

Обе стадии — анализ исходной смеси и анализ невычитаемых (нераагирующих) компонентов могут осуществляться в единой хроматографической схеме, если перед хроматографической колонкой установить реактор и параллельно ему колонку с инертным твердым носителем [129].

В качестве селективного адсорбента в методе вычитания используются часто молекулярные сита. Например, молекулярные сита 5А количественно поглощают нормальные алканы, на чем основан их анализ в нефтепродуктах [130]. Десорбируя и анализируя поглощенные соединения, добиваются повышения надежности и чувствительности определения. Вычитание нормальных алканов может проводиться и в колонке с карбамидом [131].

Для удаления аренов кроме высокоселективных жидких неподвижных фаз типа N,N-бис (2-цианоэтил) формамида или трис(β-цианоэтил)нитрометана [132] можно использовать смесь перхлората ртути и хлорной кислоты [133], а также оксид алюминия [134].

При пиролитической газовой хроматографии анализируемый образец подвергают пиролизу и на основе газохроматографического анализа образующихся летучих соединений делают заключение о составе и строении исходных материалов. Так, на примере 83 углеводородов показано, что каждый углеводород за исключением цис-, транс- изомеров характеризуется определенной пирограммой, которая может быть использована для идентификации [135].

Пиролитическая газовая хроматография использовалась при исследовании состава битумов [136] и асфальтенов [137]. Аппаратура, методика проведения эксперимента и возможности этого метода, в частности при определении состава полимерных систем и структуры макромолекул, рассмотрены в обзоре [138].

Для установления углеродного скелета углеводородов важное значение имеет реакция метилирования [139]. Эта реакция с диазометаном не является избирательной, поэтому вероятность присоединения метилена к различным связям C-H определяется их относительным количеством, и состав образующихся продуктов может быть предсказан заранее. Например, продукты метиленирования пентана должны состоять из гексана, 2-метилпентана и 3-метилпентана в соотношении 6 : 4 : 2.

В работе [140] исследовано превращение углеводородов различных классов в потоке водорода на палладиевом катализаторе. Дегидрирование циклогексанов для анализа методом реакционной газовой хроматографии рекомендовано проводить при 315—325 °С. Однако метод дегидрирования шестичленных циклоалкановых колец с последующим анализом образующихся аренов приводит к заниженным результатам, так как дегидрированию не подвергаются молекулы с мостиковой структурой и с гелм-диметильными и ангулярными заместителями в кольцах [141].

Разработан импульсный микрокаталитический метод селективного гидрирования алкенов и циклогексенов на палладиевом катализаторе (5 % Pd на силикагеле) при 90 °С [142].

Разработан метод установления углеродного скелета серу-, кислород- и азотсодержащих соединений, основанный на гидрировании в присутствии палладиевого или платинового катализатора [143]. При гидрогенолизе образуется соответственно сероводород, вода, аммиак и углеводороды, газохроматографическим анализом которых определяют строение углеродного скелета гетероатомных соединений. Так, при гидрировании этилбензилсульфида кроме сероводорода образуются только этан и толуол, из метилпропил- сульфида — метан и пропан и т. д. [144].

МЕТОДЫ АНАЛИЗА ГРУППОВОГО СОСТАВА

Неинструментальные методы анализа

При исследованиях группового углеводородного состава бензиновых фракций советских нефтей по единой унифицированной методике использовался так называемый комбинированный способ [145, 146]. При этом определяют критические температуры растворения (КТР) исходных и деароматизированных фракций в анилине. Арены удаляют жидкостной адсорбционной хроматографией на силикагеле. КТР алканов, циклоалканов и аренов в анилине существенно различаются, на чем и основано определение содержания этих групп углеводородов в стандартных бензиновых фракциях н.к.— 60, 60—95, 95—122, 122—150 и 150—200 °С.

Массовое содержание аренов x (в %) определяют по формуле:

$$x = K(t - t_0) \quad (1)$$

где K — коэффициент для аренов; t , t_0 — анилиновые точки деароматизированной и исходной фракции, °С.

Средние значения K найдены экспериментально в ГрозНИИ для различных фракций в зависимости от концентрации в них аренов [146].

Массовое содержание циклоалканов в деароматизированной фракции x_1 (в %) находят по формуле:

$$x_1 = K_1 (t_1 - t)/p \quad (2)$$

Где K_1 - коэффициент для циклоалканов, t_1 - средняя анилиновая точка алканов, °С, p — плотность деароматизированной фракции.

Пересчитав содержание циклоалканов на исходную фракцию, находят по разности содержание в ней алканов.

В соответствии с ГОСТ 6994—74 определение содержания аренов в светлых нефтепродуктах проводится сульфированием 98,5— 99 % серной кислотой с использованием весового метода.

Разработаны рефрактометрические методы определения группового состава бензиновых фракций [147—150]. Массовое содержание аренов x (в %) может быть рассчитано по следующим формулам:

$$x = K_D (D_{FC} - 194,4) \quad (3)$$

где K_D — коэффициент, зависящий от дисперсии аренов, содержащихся в анализируемой фракции; D_{FC} — дисперсионметрический коэффициент, рассчитываемый по формуле:

$$D_{FC} = [(n_F - n_C) \cdot 10^4] / (n_C - 1,040) \quad (4)$$

где n_F и n_C — показатели преломления фракции для двух длин волн, соответствующих голубой и красной линиям спектра.

н.к. —95 °C
95—122 °C
122—150 °C

0,583
0,625
0,668

150—175 °C
175—200 °C
150—200 °C

0,716
0,766
0,737

и для бензинов

перегоняющихся

до 150 °C
до 175 °C
до 200 °C

0,647
0,673
0,696

Проверка точности метода была проведена на 25 искусственных смесях деароматизированных бензинов с 5—25 % (по массе) аренов, взятых в соотношениях, воспроизводящих среднее распределение аренов в бензине. Среднее расхождение экспериментальных и истинных содержаний аренов составило 0,6 %. Далее, определив показатель преломления исходной фракции для желтой линии (20nD), с помощью номограммы [150], находят содержание циклоалканов и по разности — алканов. Таким образом, дисперсионно-рефрактометрический экспресс-метод определения группового состава заключается в измерении трех показателей преломления фракции (20nD, и 20nC) без удаления аренов. Ошибка в определении содержания циклоалканов в бензиновых фракциях этим методом составляет 2-3%.

Более точен рефрактометрический метод группового анализа узких стандартных бензиновых фракций, требующий удаления аренов и измерения показателей преломления исходной и деароматизированной фракций. Расчет содержания аренов и циклоалканов проводится также с помощью номограмм [150].

В результате анализа данных по индивидуальному составу бензинов советских и зарубежных нефтей авторы метода пришли к заключению, что распределение аренов в зависимости от температур кипения довольно постоянно, и поэтому при расчетах можно использовать следующие средние значения коэффициентов для стандартных фракций [149]:

Предложен метод газохроматографического определения группового состава насыщенных углеводородов в бензиновых фракциях [151]. На колонке, заполненной молекулярными ситами типа NaX, модифицированными щелочью, насыщенные углеводороды разделяются по структуре и числу углеродных атомов. Время удерживания углеводородов с одинаковым числом углеродных атомов изменяется в следующей последовательности: циклоалканы < изоалканы < алканы.

Молекулярные сита NaX имеют размер пор 0,8 нм, проникновение в которые разветвленных алканов и циклоалканов несколько затруднено. В то же время молекулы нормальных алканов свободно диффундируют внутрь кристаллической структуры адсорбента и энергия адсорбции для них больше, чем для разветвленных алканов и циклоалканов.

Оптимизация условий подготовки адсорбента и проведения анализа представлены в работе [152].

Широкое распространение, в особенности за рубежом, при групповом анализе углеводородных смесей получил метод жидкостной хроматографии на силикагеле в присутствии флуоресцирующих (люминесцирующих) индикаторов — метод ФИА [153]. Сущность метода состоит в том, что в колонку с силикагелем вводится

анализируемая фракция с небольшим количеством флуоресцирующих индикаторов и красителя. В качестве вытесняющей жидкости служит этанол. Углеводороды при движении по силика-гелю разделяются на зоны насыщенных алкенов и аренов.

Флуоресцирующие индикаторы получают из высокомолекулярных нефтепродуктов. Голубой «ароматический» индикатор состоит из многоядерных аренов, хорошо растворимых в ароматических растворителях, но не растворяющихся в изопентане. Желтый «олефиновый» индикатор растворим в диизобутилене.

Отечественные люминесцирующие красители предложено получать из садкинского асфальтита и краснодарского озокерита [154]. Полученный олефиновый индикатор в УФ-свете дает ярко-синюю, а ароматический индикатор — ярко-голубую флуоресценцию. Для одного определения используется всего около 0,5 см³ углеводородной смеси, содержащей 1 % (по объему) флуоресцирующих индикаторов и жирового красителя. Хорошим флуоресцирующим индикатором для аренов оказался и 1,4-дифенил-1,3-бута-диен [153].

Метод ФИА может применяться и для определения содержания аренов и алкенов в различных фракциях, перегоняющихся до 315 °С. Он характеризуется высокой селективностью к различным классам углеводородов, воспроизводимостью определений в зависимости от группового состава от ±0,8 до 3,5 % [155].

Экспресс-метод группового углеводородного анализа фракций, перегоняющихся в пределах 60—270 °С, предложен в работе [156]. Выделение алканов и алкенов проводится жидкостной хроматографией на силикагеле с использованием в качестве подвижной фазы перфторуглерода. Затем обратной продувкой удаляют арены, выходящие на хроматограмме в виде одного пика. Продолжительность анализа 10 мин.

Во ВНИИНП разработан ускоренный адсорбционно-хроматографический метод определения группового углеводородного состава керосиновых, газойлевых и масляных фракций нефти [157]. Хроматографическое разделение образца проводится в колонке с силикагелем. Десорбция алканов и циклоалканов проводится пет-ролейным эфиром или изооктаном. Начало элюирования аренов устанавливается с помощью формолитовой реакции. Для десорбции конденсированных аренов и смол в качестве растворителей используются бензол и спирто-бензольная смесь. После отгонки растворителей показатель преломления алкано-циклоалкановой фракции 20nD не должен превышать 1,4750—1,4800, а для фракции аренов 20nD > 1,5100.

Разработан метод группового анализа высококипящих смесей аренов и алканов на основе обращенной газовой хроматографии [158, 159]. Сущность метода состоит в использовании анализируемой фракции в качестве неподвижной фазы, о свойствах которой судят по величинам удерживания произвольно выбираемых соединений — стандартов. Так, по объемам удерживания бензола и толуола по отношению к октану можно приблизительно оценить долю ароматических атомов углерода в анализируемой фракции. Калибровочная кривая была построена предварительно по 13 индивидуальным высококипящим углеводородам и их смесям.

Определение содержания нормальных алканов в бензиновых фракциях с помощью молекулярных сит типа 5А проводилось с конца 50-х годов рядом зарубежных исследователей [160—162]. Содержание алканов можно определить с помощью показателей преломления, выделенных алканов и денормализата, или по изменению массы цеолита, или объема анализируемой фракции в результате адсорбции из нее алканов.

При исследовании советских нефтей по единой унифицированной программе содержание нормальных алканов в бензиновых фракциях определялось по методикам, представленным в работах [163, 164]. По методике [163] разделение фракций проводилось в колонках с молекулярным ситом типа 5А при отношении продукта к сорбенту 1:5. Для фракций, перегоняющихся до 120 °С, адсорбция проводилась при комнатной температуре и остаточном давлении 4—6,7 кПа для более высококипящих фракций — при 30—40 °С и 0,2 кПа. Фракции отбирались в приемники, охлаждаемые до —50 °С. Десорбция алканов проводилась при 350 °С.

По методике [164] адсорбция нормальных алканов и удаление остальных углеводородов из колонки с цеолитом 5А происходит в слабом токе водорода при нагревании до рабочей температуры, на 10—20°С превышающей температуру конца кипения анализируемой фракции. Регенерацию цеолита проводят в токе водорода при 375 °С. По разности масс колонки после поглощения алканов и регенерации цеолита, зная массу анализируемого образца, устанавливают содержание нормальных алканов.

Методика определения содержания парафина в нефтяных продуктах основана на выделении парафина (после удаления смолисто-асфальтеновых веществ) экстрактивной кристаллизацией в присутствии смесей ацетона или метилэтилкетона с бензолом при —21°С [165].

Масс-спектрометрия и хромато-масс-спектрометрия

Масс-спектрометрия органических соединений (индивидуальных или находящихся в сложных смесях) остается наиболее чувствительным и наиболее информативным методом структурного анализа. Успешное применение этого метода к анализу нефтяных фракций и нефтепродуктов еще в 40-х годах оказалось на редкость удачным и дало толчок как развитию собственно масс-спектрометрии, так и решению многих проблем химии нефти (состав и структура нефти, ее происхождение, разведка и применение).

В масс-спектрометре органическое соединение (или их смесь) переводится в газообразное состояние, затем подвергается действию электронного (фотонного) удара или сильного электрического поля, в результате чего удаляется электрон с одной из молекулярных орбиталей и образуется положительно заряженный молекулярный ион. Обладая избыточной энергией, полученной, например, от ударяющего электрона (имеющего, как правило, энергию 50—100 эВ), этот ион распадается на заряженные и нейтральные осколки, первые из которых далее в магнитном (или ином) анализаторе делятся в зависимости от их массы (точнее, в зависимости от отношения массы частицы к ее заряду, последний обычно равен единице) и далее регистрируются. Массовое число, соответствующее исходному (молекулярному) иону и осколочным ионам, является точной и однозначной характеристикой исходной молекулы и ее фрагментов.

Образование набора тех или иных осколочных ионов с данной распространенностью (концентрацией) однозначно характеризует структуру исходной молекулы, так что даже очень близкие по структуре соединения (например, изомерные углеводороды) дают свои неповторимые масс-спектры.

В последние годы — как и ранее — продолжают появляться работы, посвященные выявлению общих закономерностей фрагментации органических соединений под действием электронного удара с образованием положительных ионов [166, 167] и масс-спектрам классов и типов соединений, встречающихся в нефтях. Впервые появилась монография, посвященная образованию и фрагментации отрицательно заряженных молекулярных ионов [168]. Можно рекомендовать и монографию [169], посвященную пиро- литической масс-спектрометрии, которая успешно применяется к анализу неперегоняющихся органических составляющих нефти. Остается актуальной и книга [170], включающая статьи по молекулярной структуре нефти, анализу нефтяных фракций и масс-спектрам аренов.

Два основных направления, по которым идет развитие и широкое применение масс-спектрометрии к анализу нефтяных фракций и нефтепродуктов, это определение группового или структурно-группового состава и определение структуры индивидуальных компонентов нефти, нефтепродуктов.

При определении группового состава сложных смесей, представленных в нефтяных фракциях [171], аналитическими характеристиками служат суммарные интенсивности пиков определенных серий так называемых характеристических ионов. Определение неизвестных концентраций различных типов соединений осуществляется решением системы линейных уравнений, учитывающих взаимные наложения их масс-спектров. Калибровочные коэффициенты — элементы матрицы этой системы уравнений — определяются на основании анализа узких фракций модельных смесей, а также с помощью математических моделей, основанных на эмпирических корреляциях масс-спектров со структурой молекул. Анализ группового состава в конечном счете выводится из известных и все пополняемых масс-спектров индивидуальных соединений. Подробно эти принципы и методики количественного анализа с применением масс-спектрометрии рассмотрены в монографиях [166, 167].

Основная особенность определения группового состава по сравнению с определением индивидуального состава заключается в том, что как калибровочные коэффициенты, так и аналитические характеристики смеси представляют собой средние значения определенных сумм пиков характеристических ионов для соответствующих выборок соединений — калибровочной и анализируемой. Поскольку калибровочная и анализируемая выборки каждого типа соединений могут отличаться по набору соединений, входящих в них, это приводит к некоторому несоответствию калибровочных коэффициентов анализируемой смеси. В результате появляется добавочная ошибка определения неизвестных, помимо обычной случайной ошибки измерения аналитических характеристик. Чтобы уменьшить эту ошибку, необходимо увеличить число используемых аналитических характеристик [171]. С этой целью уточняются масс-спектрометрические характеристики смесей путем расширения набора индивидуальных соединений, ближе подходящих по структуре к составляющим нефти.

Так как во время съемки масс-спектров смесей происходит изменение концентрационных соотношений (из-за откачки), особенно в случае длительной съемки, то целесообразно применить системы обратной связи между измерителем ионного тока и системой, регулирующей нагрев, что позволит поддерживать значение ионного тока постоянным [172].

Большинство классов соединений, встречающихся в нефтях, анализируются без их химической модификации. Исключение составляют карбоновые кислоты и фенолы, которые ввиду их пониженной летучести целесообразно переводить в метиловые или триметил-силиловые эфиры [173]. Для получения достоверной информации анализ иногда проводят для веществ в модифицированном и не модифицированном виде. Так, в работе [174] проводится анализ сульфидов и полученных из них сульфонов. Модификация аренов гидрированием может быть применена и для аренов нефти [175].

В связи с появлением в последние годы все новых источников нефти расширяется круг исследователей, использующих рассмотренные методы определения группового или структурно-группового состава нефтяных фракций. Это, в особенности, относится к определению серусодержащих соединений вместе с ароматическими углеводородами и азотсодержащих соединений [176]. В целом, масс-спектрометрические методики определения группового и структурно-группового состава мало изменились за последние 10 лет (отметим лишь работу [177]). Однако существенно расширился круг работ по применению комбинации масс-спектрометрии с другими аналитическими методами, в особенности ГЖХ, ИК-, УФ-, ЯМР-спектроскопией. Отметим некоторые из них [178, 179]. В этой связи растет число работ по определению структурно-группового состава компонентов нефти, в которых устанавливаются все большее число элементов детальной структуры того или иного класса соединений. К цитированным выше добавим ссылки на работы по детализации элементов структуры ванадилпорфиринов как с использованием масс-спектрометрии, так и в сочетании с другими методами [180].

Частным случаем масс-спектрометрического метода определения структурно-группового состава фракций нефти является метод молекулярных ионов [181]. Определяемое из масс-спектра точное численное значение молекулярной массы и возможное определение элементного состава (в случае серу- и азотсодержащих соединений) позволяет определить брутто — формулу соединения (в смеси), из которой следует определённое значение фактора неопределённости, т. е. общее число циклов и кратных связей. Это, в свою очередь, позволяет, например, определить суммарную длину алкильных цепей в циклических соединениях.

Для метода характеристических сумм используют масс-спектры, полученные при высокой энергии ионизирующих электронов (70 эВ), для метода молекулярных ионов чаще используют масс-спектры низких энергий (10—12 эВ). При этом резко падает интенсивность пиков осколочных ионов (становятся неотличимыми от фона) и одновременно повышается интенсивность пиков молекулярных ионов, что облегчает их выделение из смеси, и дает возможность более точного определения изотопных пиков. Уменьшение энергии ионизирующих электронов позволяет снизить интенсивность побочных процессов, таких, как выделение алкенов из алкилбензолов, полициклических циклоалканов и др. [181 — 183]. Низковольтная масс-спектрометрия используется крайне редко (за исключением анализа азотсодержащих соединений).

Метод молекулярных ионов применялся для определения группового состава и молекулярно-массового распределения азотистых оснований со специальной программой расчета этих величин на ЭВМ [184].

Отсюда следует необходимость создания и ценность методик, опирающихся на масс-спектры высокого разрешения [187, 188]. К сожалению, этот метод все еще малодоступен для наших исследователей, работающих в области химии нефти, из-за отсутствия серийных приборов высокого разрешения.

В последние десятилетия в органической масс-спектрометрии появились новые методы исследования, которые с недавнего времени стали применяться и к анализу нефтей и нефтепродуктов.

Для решения некоторых частных структурных задач могут быть использованы разные методы фиксирования метастабильных ионов, т. е. ионов, образующихся не в ионном источнике, а в беспорядочном пространстве (первом или втором) масс-спектрометра с двойной фокусировкой. Так, были применены спектры метастабильных переходов для определения терпанов и стеранов во фракциях нефти [189]. Вариант техники прямого анализа дочерних ионов был использован для различения изомерных полициклических аренов [190], дающих практически не различающиеся обычные масс-спектры. Этим же методом определяли элементы структуры ванадилпорфиринов [190]. Для анализа последних использовался и метод дефокусировки [191].

Ионизация, и фрагментация органических соединений в сильном электрическом поле (полевая ионизация) представляет собой комбинацию трех процессов:

- 1) распад молекулярных ионов, получивших избыточную энергию от электрического поля по закономерностям, сходным с фрагментацией при электронном ударе;
- 2) распад молекул в области, близкой к эмиттеру, со строго определенной ориентацией молекул вдоль поля;
- 3) распад молекулярных ионов, находящихся на поверхности эмиттера, с фактическим каталитическим действием последнего [192].

Близок к методу молекулярных ионов анализ по иону $[M-CH_3]^+$ в триметилсилиловых эфирах карбоновых кислот или по двум ионам M^+ и $[M-CH_3]^+$ в триметилсилиловых эфирах фенолов [181]. В производных кислот ион $[M-CH_3]^+$ заменяет отсутствующий молекулярный ион. В работе [185] впервые определены коэффициенты относительной чувствительности при низких энергиях (8—20 эВ) для ряда алкилпиренов. Эти данные могут быть использованы в случае анализа многих других классов соединений.

Применение масс-спектрометрии высокого разрешения при анализе фракций нефти и нефтепродуктов обусловлено присутствием в них соединений, имеющих приблизительно одинаковую молекулярную массу (например, нонан и нафталин — 128 а. е. м.), но разные брутто-формулы C_9H_{20} (точное значение 128, 1975) и $C_{10}H_8$ (точное значение 128, 1036). Так, при анализе ароматических и полярных фракций нефти встречаются следующие изобарные пары [186]:

Для m/z 300	Изобарные пары	Необходимое разрешение	Примеры соединений
	H_{12}/C	3200	Тетралин/пирен
	C_2H_8/S	3300	Алкилбензол/бензотрифен
	CH_4/O	8200	Тетралин/бензофуран
	$^{13}CH/N$	37000	Алкилбензол/пиридин
	SH_4/C_2	88000	Бензотрифен/дигидропирен

Для анализа продуктов нефти может быть использовано ценное свойство масс-спектров полевой ионизации — их малолинейчатость и обязательное присутствие интенсивного пика молекулярного иона. Отсюда появляется хорошая возможность применения молекулярных ионов [193, 194]. В рассматриваемых работах проведено сравнение метода полевой ионизации с низковольтной масс-спектрометрией электронного удара [193] и с методом характеристических сумм [194]. Метод полевой ионизации был применен для количественного анализа легких бензиновых фракций [195] и тяжелых нефтяных фракций с температурой кипения 300—3500°C и молекулярной массой до 700 [196]. К сожалению, из-за повышенной и сильно зависящей от условий съемки интенсивности пика $[M + H]^+$ (взаимодействие с парами остаточной воды, катализ) затруднено использование пиков изотопных ионов.

В последнее время появились работы, посвященные улучшению приборных характеристик и устранению недостатков метода полевой ионизации [197]. Это позволило определить коэффициенты относительной чувствительности многих фенолов и их трифторацетатов [197], аренов [198], что позволяет применить метод полевой ионизации для количественного определения отдельных компонентов в нефтях.

Метод полевой десорбции, т. е. ионизации вещества, нанесенного на поверхность, и «испарения» ионов под действием сильного электрического поля, хотя пока еще используется редко [188], но перспективен для анализа без предварительного разложения, а также для исследования асфальтенов.

Достоинства метода ионизации сложных смесей фотонами при энергии 10,2 эВ рассмотрены в работе [199]. Эти же авторы применили фотоионизационную масс-спектрометрию по методике молекулярных ионов для анализа высоко- и низкипящих фракций нефти [189]. Такая техника близка к низковольтной масс-спектрометрии электронного удара, но благодаря изменению характера физического взаимодействия с веществом при переходе от электронов к фотонам и сохранении интенсивного пика молекулярных ионов, повышается доля наиболее энергетически выгодных (обычно наиболее ценных для структурного анализа) первичных процессов фрагментации. Ионизация фотонами в сочетании с химической ионизацией [200] была применена для получения «отпечатка пальцев» и частичного количественного анализа смесей аренов и алканов.

Масс-спектрометрия диссоциативного захвата электронов (отрицательных ионов) также использовалась для структурного анализа нефтяных фракций. Достоинством этого метода является обязательное появление интенсивного пика молекулярного иона или $(M-H)^-$, а также $(M-H_2)^-$ — для большинства известных классов соединений, встречающихся в нефтях (за исключением алканов и циклоалканов). Эта техника с успехом используется для определения конденсированных аренов, полиенов, серу- и

азотсодержащих соединений [201, 202]. Она позволяет определять рассмотренные классы соединений в присутствии меркаптанов и циклоалканов [203].

Метод химической ионизации состоит в образовании ионов под действием других ионов, генерируемых в отдельной камере. При химической ионизации положительных ионов генерируемые ионы представляют собой доноры протонов, которые при столкновении с молекулами анализируемых веществ отдают им протон, образуя при этом псевдомолекулярные ионы $(M+H)^+$. По последним можно устанавливать молекулярную массу компонентов в смеси. Аналогично происходит образование отрицательных ионов с акцепторами протонов (Cl^- , OH^- и др.). Анионная химическая ионизация (с OH^-) была применена для анализа 17 образцов нефтей с целью идентификации их месторождений. Для описания конкретной нефти бралось 30 характеристичных пиков (для сокращения процесса анализа) [204]. Химическая ионизация с положительными ионами позволяет определить тип азотсодержащих соединений в нефтях [205]. Недостатком метода является его малая эффективность для определения полной структуры или даже элементов структуры компонентов ввиду малой степени фрагментации, отсутствию данных по закономерностям химической ионизации многих классов соединений, встречающихся в нефтях. Однако сочетание этого метода с другими методами масс-спектрометрии может дать полезные сведения для анализа нефтей. Например, распад ионов, полученных при химической ионизации смеси углеводородов и серусодержащих соединений с выделением частицы SH (масса 33) был применен при анализе на приборе, ударной активации [206].

Все методы, рассмотренные выше (за исключением полевой десорбции), относятся к ионизации компонентов нефти в газовой фазе, что ограничивает их применение лишь к летучим компонентам. Принципиально новыми методами, позволяющими анализировать нелетучие компоненты, являются методы масс-спектрометрии вторичных ионов, электрогидродинамической масс-спектрометрии и масс-спектрометрии с бомбардировкой анализируемых веществ быстрыми атомами. Первый из этих методов [207], еще ожидающий своего применения к анализу компонентов нефти, является комбинацией полевой десорбции и химической ионизации.

Названные методы позволяют анализировать соединения в растворе. В методе электродинамической ионизации [208] образец растворяется в подходящем растворителе (например, глицерине) с добавлением электролита (солей металлов) и затем к поверхности раствора прикладывается сильное электрическое поле, под действием которого происходит выталкивание в газовую фазу ионов типа $[M + \text{металл}]^+$ или $[M + \text{металл} + \text{глицерин}]^+$ и др. В методе бомбардировки быстрыми атомами [209] вещество, растворенное, например, в глицерине, подвергается бомбардировке атомами аргона, полученными при разрядке ионов аргона и обладающих энергией $(4-6) \cdot 10^3$ эВ. Получающиеся ионы затем анализируются в масс-анализаторе. Оба метода могут быть применены к анализу малоустойчивых компонентов нефти, который разрушаются при нагревании (например, комплексов ванадилпорфиринов с пептидами и др.) и к анализу нелетучих компонентов. Ионизация быстрыми атомами была использована для анализа ароматических азотсодержащих соединений в антраценовой фракции нефти [209]. Ионизация дает довольно информативный масс-спектр (ионы $[M + H]^+ \cdot M^+ \cdot [M-H]^+$ другие осколочные ионы).

Исключительным оказался масс-спектрометрический метод с ионизацией вещества продуктами радиоактивного распада ядер ^{252}Cf . Нанесенное на тонкую фольгу анализируемое вещество подвергается воздействию продуктов распада калифорния, обладающих огромной энергией (порядка 10^7 эВ), в результате чего происходит «испарение» вещества в виде ионов. Такой метод позволяет анализировать вещества с очень большими массами (несколько тысяч и даже десятков тысяч, атомных единиц).

Основным методом определения структуры индивидуальных компонентов нефти в последнее десятилетие стал метод хромато- масс-спектрометрии, сочетающий в себе высокую эффективность разделения методом газожидкостной хроматографии и возможность определения полной структуры органических соединений методом масс-спектрометрии. Большинство данных по определению индивидуальных компонентов нефти было получено именно этим методом. Как отмечалось выше, предварительное разделение на классы соединений (например, удаление аренов или концентрирование алканов) существенно облегчает задачу. Знание индивидуального состава фракций нефти необычайно важно для разработки методик выделения интересных, порой необычных соединений (так было с адамантаном, положившим начало новой области органической химии), методик переработки нефтяного сырья, установления важных деталей происхождения и изменения нефти и др.

Основным условием успешного применения (т. е. однозначного определения структуры индивидуальных соединений) хромато- масс-спектрометрии является «наличие широкого круга эталонных углеводородов для их сравнения с нефтяной фракцией» [211]. Это, естественно, надо отнести и к гетероатомным соединениям нефти. Если структуру алканов еще можно устанавливать и при наличии ограниченного числа эталонов, то для определения структуры моно- и полициклических углеводородов, алкилзамещенных ароматических и гетероциклических соединений нефти наличие эталонов становится все более настоятельным. Причина этого заключается в близости масс-спектров изомерных соединений. Для циклических неароматических соединений эта близость определяется легкостью перегруппировочных процессов (Н-сдвиг, скелетные перегруппировки), движущей силой которых является получение карбокатионов с наименьшей энтальпией образования, дающих в масс-спектрах интенсивные пики [210]. Для ароматических, конденсированных и гетероциклических систем это образование единых стабильных ионов при малой зависимости их масс-спектров от положения алкильных (циклоалкильных) групп или порядка сочленения колец [166]. Такие различия между интенсивностями пиков отдельных ионов в изомерах часто практически непредсказуемы и поэтому такие изомеры не могут быть идентифицированы без сравнения с масс-спектрами эталонов.

Установлению строения изопреноидов, реликтовых алканов, моно- и полициклических неароматических углеводородов, а также тритерпанов и стеранов посвящены работы [96, 108, 109, 211]. Масс-спектры 120 аренов, 60 азотсодержащих гетероциклических систем рассмотрены в работе [212], а масс-спектры порфиринов и тетрапирролов рассмотрены в работе [213].

Представление только полного масс-спектра делает достоверным вывод о совпадении структуры эталона и предполагаемого соединения в нефти. В настоящее время

появилась крайняя необходимость издания каталога масс-спектров индивидуальных соединений, обнаруженных или предполагаемых в нефтях.

Модификация хромато-масс-спектрометра для анализа высококипящих нефтяных фракций описана в работе [214].

Использование для идентификации одного или немногих пиков, что важно при анализе очень сложных смесей, описано в работе [215]. В сообщении [216] доказывается целесообразность использования помимо масс-спектрометра и другого детектора. В работе [217] подробно рассматривается вопрос о возможных химических превращениях анализируемых веществ (на примере азотсодержащих соединений), протекающих в хромато-масс-спектрометре.

В работе [218] хромато-масс-спектрометрический метод применен для анализа азотсодержащих соединений нефти с использованием химической ионизации с аммиаком.

Полноценный анализ неперегоняющихся или особо высококипящих компонентов нефти стал возможным благодаря комбинации масс-спектрометра с высокоэффективным жидкостным хроматографом, сочетанию в одном приборе двух методов, что дает больше информации о структуре нефтяных фракций нежели их раздельное применение [218].

Использование жидкостной хроматографии обычно приводит к разделению соединений по классам с дальнейшей идентификацией индивидуальных компонентов в смеси с помощью масс-спектрометрии по пикам молекулярных ионов. В работах [215, 218— 220] даны примеры успешного применения метода для анализа нефтяных фракций. Комбинированием газовой и жидкостной хроматографии и масс-спектрометрии проведена идентификация полиядерных аренов и бензохинолинов [215]. Описан прибор, сочетающий хроматограф и масс-спектрометр с ионизацией продуктами распада ^{252}Cf [221].

Спектральный анализ

При исследовании состава нефтей и нефтепродуктов такие физические методы исследования, как ИК-, УФ- и ЯМР-спектроскопия находят самое широкое применение, хотя в последние годы они были несколько потеснены газожидкостной хроматографией и масс-спектрометрией.

ИК-спектры индивидуальных соединений в высшей степени характеристичны, что делает их незаменимыми при идентификации индивидуальных веществ. При анализе многокомпонентных смесей (например, нефтяных фракций) определение индивидуальных соединений оказывается невозможным из-за перекрывания полос огромного числа соединений. Однако ИК-спектры могут быть использованы для получения данных о групповом составе, т. е. о наличии в смеси той или иной группы соединений, имеющих некоторые общие элементы строения. В результате для любого из этих соединений характерно присутствие определенной полосы (или группы полос), которая носит название групповой [222].

Поскольку групповая полоса в ИК-спектре многокомпонентной системы является результатом перекрывания полос большого числа соединений, ее положение, форма, а часто и интенсивность оказываются достаточно стабильными. Правда, эта стабильность сохраняется, пока мы не имеем дело со смесями, не слишком сильно различающимися по составу. Если отсутствие в спектре групповой полосы является вполне достаточным для вывода об отсутствии в смеси соответствующей группы соединений, то присутствие полосы не всегда можно считать бесспорным доказательством их наличия, поскольку в одной и той же области могут проявляться групповые полосы разных типов соединений. Характеристичные полосы в ИК-спектрах типов соединений, встречающихся в нефтях и нефтепродуктах приведены в работе [222].

Методы количественного анализа фракций нефти, нефтепродуктов и продуктов их превращений по ИК-спектрам основаны на использовании групповых полос поглощения, форма и интенсивность которых усредняется по данным для некоторого ряда индивидуальных соединений, относящихся к рассматриваемой группе. Точность количественного анализа ограничена в целом неизвестным значением погрешности, определяемым отличием средних коэффициентов поглощения от соответствующих коэффициентов поглощения реально присутствующих в смеси групп соединений. Поскольку количественный анализ ароматических углеводородов целесообразнее проводить по их электронным спектрам, ИК-спектры интенсивно используются для количественного определения алканов и циклоалканов, включая достаточно тонкие элементы структуры, например CH_3 -группы (изолированные, геминальные, в изопропильных окончаниях цепей и др.), CH_2 -группы (в нормальных алканах, в изопреноидах, в пяти- и шестичленных циклах и др.), циклоалкановые структуры [222, 223]. В последние годы ИК-спектроскопия применяется и к анализу адамантановых структур [224], бензохинолинов [181]. Ценные возможности для определения изомерных метилнафталинов и метилбифенилов рассмотрены в [225]. Применение метода к анализу продуктов озонолиза тяжелых аренов дано в [226]. Отметим работу по машинной расшифровке ИК-спектров углеводородов [227]. В атласе [228] помещены ИК-спектры систематических рядов алкенов, циклоалканов и циклоалкенов. ИК-спектроскопия применяется очень часто в комбинации с другими спектральными методами, взаимно дополняя друг друга [229, 230]. Впервые описан прибор, сочетающий хромато-масс-спектрометр с инфракрасным спектрометром (с Фурье-преобразованием) и примененный к анализу смеси алкилбензолов [231].

Электронные спектры поглощения позволяют количественно определять различные типы ароматических структур, содержащихся в циклоалкано-ареновых или алкано-циклоалкановых фракциях. Возможность количественного определения таких типов ареновых структур связана с тем, что у каждого типа, характеризующегося данным числом и расположением бензольных циклов, имеется оригинальный спектр поглощения, вариация которого, обусловленная характером замещения циклов, существенно меньше, чем изменение, связанное с переходом к другой ареновой структуре [222]. Заметим, что полосы поглощения ароматических структур располагаются в области, свободной от полос поглощения алканов.

Бензолы, нафталины, фенантрены и перилены могут количественно рассчитываться в суммарных циклоалкано-ареновых фракциях, тогда как другие типы структур либо дают полосы, перекрывающиеся с указанными выше (например, хризены, пирены и

др.), либо представлены слишком малыми концентрациями по сравнению с основными компонентами (например, бензпирены, антрацены).

Отметим общие работы по использованию УФ-спектроскопии в анализе нефтей и нефтепродуктов [179, 232]. Применение метода к анализу бензхинолинов рассмотрено в работе [181]. Метод особенно ценен для анализа нелетучих компонентов нефти. Успешное сочетание методов УФ-спектроскопии и масс-спектрометрии в применении к анализу нефтей проведено авторами работ [233].

Применение ^1H ЯМР-спектроскопии к анализу нефтяных фракций не получило столь широкого развития, как газо-жидкостной хроматографии или масс-спектрометрии, что связано со спецификой метода. Так, в сложных смесях, — учитывая и без того небольшой интервал значений характеристических величин, в данном случае химических сдвигов (всего 20 м. д. для протонов из всех возможных классов органических соединений) — близкие по структуре соединения дают лишь уширение сигналов. Дальнейшее усложнение спектров происходит за счет спин-спинового взаимодействия Н-атомов. Применение ПМР-спектров для количественной оценки тех или иных групп обычно затруднено. Так, определить интенсивности сигналов протонов различных алифатических групп трудно в виду их перекрывания.

Определение интегральных интенсивностей отдельных компонентов спектра без учета перекрывания сигналов обуславливает значительные ошибки. Для более точного определения интегральных интенсивностей сигналов от протонов различных алифатических групп при анализе, например структурно-группового состава битумов, был применен расчет ПМР-спектров на ЭВМ [234]. Это позволило более надежно оценить среднюю молекулярную структуру групповых компонентов и выявить особенности молекулярной структуры компонентов (наличие коротких и длинных метиленовых цепей, их количественное соотношение).

Метод ПМР был использован для решения ряда частных задач структурного анализа — определения групп, ароматических протонов (в углеводородных или ароматических гетероциклических соединениях) [236—237]. Например, в сообщении [237] методом ПМР определялись структурные характеристики и содержание алканов и аренов. Определялись четыре группы — протоны ароматических колец (6,9—9,0 м. д.); α -алкильных групп, т. е. находящихся в α -положении к ароматическому кольцу (1,8—3,8 м.д.); суммарно β, γ -(CH, CH₂)-групп и алкановых CH, CH₂-групп 1,0—1,8 м. д.); β, γ -CH₃-групп 0,5—1,0 м. д.). В сочетании с другими спектральными методами метод ПМР позволяет устанавливать усредненную структуру молекул, например асфальтенов [238], т. е. систем, которые в силу своей малой летучести не могут быть проанализированы методами ГЖХ или масс-спектрометрии. В применении к асфальтенам с помощью спектров ПМР могут решаться вопросы изменения их структуры в процессе окисления [239]. Возможности метода расширяются при сочетании ПМР- спектрометра с жидкостным хроматографом [240].

Существенно более эффективным является применение к анализу нефтей и нефтепродуктов спектроскопии ЯМР ^{13}C [235], позволяющей подойти к исследованию как качественного, так и — что особенно важно — количественного состава нефтей. Это обусловлено большим диапазоном химических сдвигов неэквивалентных ядер углерода (200 м. д.), на порядок превышающих соответствующий интервал для

протонов. Используя современные методы регистрации, в спектрах ЯМР ^{13}C можно получить более узкие линии, чем в спектрах ПМР. По сравнению с последними в спектрах ЯМР ^{13}C спин-спиновые расщепления обычно отсутствуют, что также упрощает интерпретацию таких спектров. Отметим общие работы, посвященные применению ЯМР ^{13}C в нефтяной промышленности и нефтехимии [235, 241, 242].

В сообщении [235] представлены данные по анализу 22 образцов нефтей СССР методом ЯМР ^{13}C (а также ПМР), который дает представление о циклоалкановом или алкановом характере исследуемой нефти, позволяет определить относительное содержание нормальных алкильных С-атомов и делать полуколичественные оценки степени разветвленности алкильных фрагментов. Количественный анализ нефтей этим методом рассмотрен и в работе [242]. Новый быстрый метод анализа бензинов предложен в работе [243]. Преимущества ^{13}C по сравнению с ^1H ЯМР-спектроскопией в анализе аренов представлены в [244].

В работе [237] проведено сравнение данных анализа по ИК- и ПМР-спектрам для аренов и алканов, а в работе [246] проведено сравнительное определение содержания аренов, алканов и циклоалканов методами ИК-, ЯМР ^1H , ^{13}C и масс-спектрометрии. Наблюдаемые расхождения прокоррелированы и даны уравнения для определения содержания углеводородов при переходе от одного метода к другому.

Комплексное применение спектральных методов к анализу не-перегоняющихся нефтяных остатков дано в работе [246]. Примером очень подробного и редкого случая установления структуры двух сложных серусодержащих компонентов нефти с применением всего арсенала спектральных методов служит работа [247].

Исследование гетероатомных соединений, извлекаемых из нефтяных фракций, включает 1) очистку от примесей углеводородов; 2) разделение смесей гетероатомных соединений на однотипные по строению группы.

После этого с помощью современных инструментальных методов анализа изучают структурно-групповой или индивидуальный состав, используя весь арсенал вышеописанных методов. В данном разделе описывается последовательность исследования.

Полученные экстракцией или адсорбционным разделением концентраты гетероатомных соединений содержат примеси, главным образом моно- и бициклических аренов. Очистка от углеводородов и разделение серусодержащих соединений на группы осуществляется вакуумной дистилляцией, адсорбционной хроматографией, ступенчатой рекстракцией растворами серной кислоты [248], комплексообразованием с солями ртути или серебра. Очистку и разделение азотсодержащих оснований проводят с помощью ионообменной или адсорбционной хроматографии [249, 250]. Кислородные соединения (адсорбционные смолы) очищают от углеводородов и разделяют на классы методами адсорбционной хроматографии, вакуумной дистилляции и этерификацией борной кислотой [248]. Дальнейшие исследования гетероатомных соединений направлены на выявление преобладающего типа соединений в очищенных образцах или идентификацию индивидуальных соединений.

Для качественного и количественного функционального анализа гетероатомных соединений используется ИК- и УФ-спектроскопия. Параллельно желательно снимать для сравнения спектры эталонных индивидуальных соединений или их смесей. Для качественного анализа можно пользоваться табличными данными по характеристическим полосам поглощения [251, 252].

УФ-спектры могут использоваться для выяснения строения углеводородной части арилпроизводных гетероатомных соединений или их комплексов донорно-акцепторного типа с галогенидами металлов. Спектроскопическое исследование комплексов нефтяных сульфидов с иодом, бромидом алюминия, хлоридом галлия, тетрахлоридами титана и олова выявило полосы поглощения в области 300—320, 330—340, 360 мкм и 550 мкм, обусловленные переносом заряда при комплексообразовании и наличием в смеси алкилтиациклоалканов примеси арилтиаалкаиов и гомологов тιοфена [253].

Важную информацию о строении сераорганических соединений дает метод изотопного обмена с радиоактивным изотопом серы ^{35}S . Метод позволяет обнаружить в исследуемых продуктах соединения с подвижными атомами серы, с тионовой функциональной группой и полисульфидов. Для этого сульфиды смешивают с изотопом ^{35}S в соотношении 1 моль сульфидов на 1 экв. серы и нагревают смесь в течение 3 ч при 150 °С. Разница радиоактивности осадков сульфата бензидина, полученного после окисления серы до и после опыта, свидетельствует о содержании подвижных атомов серы и наличии соединений с такими атомами в молекуле [253].

Ряд гетероатомных соединений имеет характерные величины дипольных моментов: диалкил- и арилсульфиды $5,177\text{—}5,344 \cdot 10^{30}$ Кл-м, алкил- и диалкилтиофаны $6,179\text{—}6,212 \cdot 10^{30}$ Кл-м, тιοфены $1,870 \cdot 10^{30}$ Кл-м, что установлено опытами с индивидуальными сульфидами [254]. Процессы комплексообразования в зависимости от строения нефтяных сульфидов могут быть изучены методами криоскопического и диэлектрометрического титрования.

Сульфиды, взаимодействуя с галогенидами металлов, образуют устойчивые комплексы: с хлоридом алюминия и галлия 1:1, тетрахлоридами олова и титана — 1:2. Тетрахлориды олова и титана практически не образуют комплексов с циклическими сульфидами, содержащими углеводородные радикалы в α -положении по отношению к атому серы, с диалкилсульфидами, углеродная цепь которых имеет разветвленное строение в α -положении, и с арилсульфидами. Дипольный момент взаимодействующих с тетрахлоридом олова циклических сульфидов находится в пределах 16,33—17,33 Кл-м. Дополнительную характеристику структуры молекул сульфидов дают калориметрические исследования. Экспериментально определяемые значения теплот образования комплексов сильно зависят от строения сульфидов и составляют 50—55 кДж/моль для диалкилсульфидов и 29—34 кДж/моль для циклических сульфидов.

Исследование индивидуального состава гетероатомных соединений, особенно средних и высококипящих фракций нефтей, вызывает большие затруднения ввиду отсутствия эталонных соединений. Для преодоления этих трудностей осуществляют гидрогенолиз гетероатомных соединений, содержащихся в узких фракциях нефти, так как ассортимент эталонных индивидуальных углеводородов значительно шире ассортимента гетероатомных соединений.

Для идентификации гетероатомных соединений во фракциях нефти с к. к. 200—250 °С успешно применялся метод микродесульфирования сераорганических соединений до углеводородов, газовая и газожидкостная хроматография, позволившие идентифицировать ряд нефтяных сульфидов [255].

Анализ группового состава гетероатомных соединений может быть осуществлен с помощью химических и физико-химических методов без предварительного выделения их из дистиллята или из адсорбционных смол. Схемы анализа основаны на индикаторном, потенциометрическом, полярографическом и амперометрическом титровании, УФ-спектрометрии и других методах. Определение сульфидов и азотсодержащих соединений основного характера в дистиллятах и концентратах проводится потенциометрическим титрованием [256].

Функциональный анализ

О групповом составе гетероатомных соединений в нефтях и их фракциях судят по функциональным группам, определяемым с помощью химических реакций с применением электрохимических методов титрования. Для проведения функционального анализа зачастую не требуется выделения, разделения и тщательной очистки от примесей анализируемых соединений, эти методы незаменимы для оперативного контроля состава и качества изучаемых в лаборатории или получаемых на производстве нефтепродуктов.

Анализ серусодержащих соединений. Функциональный анализ серусодержащих соединений предназначен для определения общей, элементной, сероводородной, меркаптановой, сульфидной и дисульфидной серы в нефтях, их фракциях, серусодержащих ароматических концентратах и экстрактах серусодержащих соединений. Тиофеновую, бензотиофеновую серу относят к «остаточной», рассчитываемой по разности между концентрацией общей серы и суммой концентраций серы в активных серусодержащих соединениях (в основном в меркаптанах, сульфидах и дисульфидах). Схемы функционального анализа серусодержащих соединений, основанные на химических, физико-химических методах с применением индикаторного, потенциометрического, амперометрического титрования, полярографии и УФ-спектрометрии приведены в книге [248], методики описаны в работах [257, 258].

Анализ азотсодержащих соединений. Функциональный анализ азотсодержащих соединений позволяет определить концентрацию общего, основного азота, а также азота в нейтральных азотсодержащих соединениях по разнице этих концентраций. Общий азот определяют известными методами по Дюма и Кьельдалю. Азот соединений основного характера определяют потенциометрическим титрованием хлорной кислотой в растворе ледяной уксусной кислоты. Количество третичных аминов рассчитывают по разнице между содержанием суммарного азота в соединениях основного характера и азота, получаемого при ацелировании первичных и вторичных аминов (третичные амины не ацелируются). Титрованием можно определять в углеводородной среде азот, содержащийся в первичных, вторичных и третичных аминах [259]. Методики анализа большого числа функциональных азотсодержащих групп приведены в книгах [257, 258].

Анализ кислородсодержащих соединений. Кислотное число нефти или ее фракций определяют индикаторным или потенциометрическим титрованием навески в этаноле [260]. Для этой цели может использоваться кондуктометрический метод, а для определения кислотности нефтей и промышленных нефтяных кислот — ИК-спектметрия [261].

Концентрацию органических пероксидов в нефтяных фракциях или адсорбционных смолах определяют иодометрическим методом, основанным на окислении иодида калия в растворителях и титровании выделяющегося иода. Имеется несколько модификаций метода, а также спектральные, хроматографические и другие методики [257—259].

Концентрацию фенолов определяют бромид-броматным [262] спектрофотометрическим методом, кулонометрическим титрованием, методом ЯМР [257].

Гидроксильное число может быть найдено ацелированием в растворе пиридина или гидрохлорированием. В ряде случаев концентрацию спиртов можно определять спектрофотометрически с использованием калибровочных графиков [257].

Карбонильное число определяют по методике Кнотнеруса, основанной на оксимировании анализируемого продукта гидрохлоридом гидроксиламина с последующим потенциометрическим титрованием выделившейся соляной кислоты раствором щелочи [258]. В некоторых случаях возможно определение карбонильных групп спектрофотометрически, амперометрическим титрованием, полярографическим методом и с помощью ЯМР [257].

Число омыления определяют обработкой навески продукта спиртовым раствором едкого кали, последующим подкислением спиртовым раствором соляной кислоты и потенциометрическим титрованием избытка соляной кислоты спиртовой щелочью до рН 10. Число омыления выражается количеством мг едкого кали, необходимым для омыления сложных эфиров и нейтрализации свободных кислот, содержащихся в 1 г исследуемого образца. Эфирное число находят по разнице значений числа омыления и кислотного числа.

МЕТОДЫ АНАЛИЗА МИКРОЭЛЕМЕНТОВ

Количественное определение микроэлементов в нефтях важно для решения ряда вопросов нефтеобразования и нефтенакопления, для разработки возможных методов переработки и использования нефти с точки зрения загрязнения окружающей среды и токсичности таких элементов. Использование данных по концентрациям различных элементов в нефтях может быть применено для классификации последних [263]. В целом количественное определение элементов в нефти принципиально не отличается от их определения в других объектах, если не считать некоторых различий в подготовке образца к анализу. Большинство методик разработанных для определения элементов в скальных породах биологических объектах или атмосфере применимо и для их определения в нефтях или нефтепродуктах.

Наиболее часто для определения металлов и некоторых не-металлов применяется атомно-абсорбционная спектроскопия. Сравнительные достоинства пламенного и беспламенного вариантов этого метода продемонстрированы на примере анализа 17 элементов в сложных органических смесях [264]. Один из примеров беспламенной ячейки подробно рассмотрен в [265]. В работе [266] предложен метод анализа, включающий непосредственное эмульгирование образца нефти в воде. Определению тяжелых элементов в нефтях посвящена работа [267].

В работе [263] показано, что для экстракции металлов (перед их определением атомно-абсорбционной спектроскопией) лучше применять смесь 80 % бензола и 20 % толуола, нежели ксилол (в последнем при стоянии происходит выпадение твердого осадка). Здесь же обсуждены вопросы приготовления стандартов, автоматической дозировки проб, загрязнения металлами из чужеродных продуктов (масел механизмов при нефтедобыче и транспортировке: промывных вод и т. д.). Методом атомно-абсорбционной спектроскопии определялись ванадий, никель, медь, железо, молибден, кобальт. Выявлены различия в определении этим же методом концентрации никеля в виде никельорганических соединений в зависимости от лиганда. Форма существования никеля в нефтях и применение различных лигандов для его выделения из нефтей или концентрирования влияют на его определение [268].

Можно рекомендовать — для определения следовых количеств металлов рассматриваемым методом — их концентрирование вместо нагрева путем низкотемпературной (ниже 0°C) сушки, что уменьшает потери летучих металлов и допускает применение методики для любых сочетаний элементов [269]. Для обеспечения единства измерения содержания микроэлементов в нефтях и нефтепродуктах предложена аттестация стандартных образцов методом атомно-абсорбционной спектроскопии с оптимизацией условий анализа [270].

Достоинство другого, относительно широко используемого метода — метода нейтронного активационного анализа в применении к определению элементов в нефтях подробно рассмотрена в [271]. Помимо основ метода приведены данные по содержанию 20 металлов и неметаллов в различных фракциях нефти. Сравнение двух разновидностей метода — на долго- и короткоживущих изотопах — дано в [272]. Применению метода к анализу элементов в нефтяных смолах и закономерностям распределения элементов при хроматографировании посвящено сообщение [273]. Применение абсолютного нейтронного активационного анализа одновременному определению 21 элемента в угле [274] может быть применено и для анализа этих элементов в нефтях.

Сравнение различных методов, используемых для анализа элементов в нефтях, показывает, что наибольшими достоинствами обладают нейтронный активационный метод и метод изотопного разбавления с использованием масс-спектрометра [275].

Метод	Предел детектирования (в г)
«Рентгеновская» флуоресценция	10^{-8} (зависит от матрицы)
Пламенный атомно-абсорбционный метод	10^{-10} (зависит от элемента)
Полярография	10^{-10} (зависит от элемента)
Изотопное разбавление + масс-спектрометрия	10^{-12} (все элементы)
Нейтронный активационный анализ	10^{-14} (зависит от элемента)

Метод изотопного разбавления (с масс-спектрометром) позволяет — в отличие от других — определять все элементы, идентификация которых однозначна, учитывая неповторимость атомных масс изотопов и их распространенностей. Кроме того, это почти единственный абсолютный метод, т. е. не требующий стандарта.

Если применение метода ЭПР к анализу металлов ранее ограничивалось лишь немногими металлами, дающими сигнал, то предложение использовать в качестве хелатообразующего соединения дикетоны (и другие комплексоны), содержащие группировки с неспаренным электроном ($>N-O$) резко увеличивает набор металлов, которые можно определять методом ЭПР [276]. Пламенная эмиссионная спектрометрия применялась для одновременного определения в нефтях 21 элемента (с обсуждением параметров прибора, способов подготовки к анализу образцов) [278] и для определения главных, минорных и следовых элементов в геологических образцах [278].

Наиболее подробно изучались и разрабатывались методики определения в нефтях ванадия. Для этой цели применялись метод рентгеновской флуоресценции с предварительным концентрированием ванадия (а также никеля и железа) с дитиокарбаматом [279]; метод газожидкостной хроматографии (до $0,1 \text{ м}^2$ на 1 г нефти) с пламенно-ионизационным детектором хелатов оксида ванадия VO с фторированными дикетонами (с одновременным определением меди и никеля) [280], а также хелатов ванадия (III) и различных фторированных дикетонов [281]; метод спектрофотометрии в видимом свете (на волне 500 нм) [281]; метод атомно-абсорбционной спектроскопии [283, 284]; пирокатехиновый метод [285]; каталитический метод, основанный на спектрофотометрическом определении продукта реакции окисления - галловой кислоты бромат-ионом, катализируемой ионами ванадия (другие элементы, присутствующие в нефтях, не мешают определению ванадия этим методом) [286].

В работе [284] проанализированы ошибки в определении ванадия в нефтях, вызванные применением различных лигандов (различия в типах связей с ванадием) для стандартизации растворов комплексов ванадия в ксилоле. Влияние добавок калия и натрия на определений ванадия (в виде ванадилпорфиринов и хелатов) методом атомно-абсорбционной спектроскопии рассмотрено в работе [268], а влияние хлора — в [284].

Из редких работ по определению структуры элементсодержащих соединений нефти отметим [287], в которой устанавливались фрагменты структуры ванадилпорфиринов в масс-спектрометрическим методом (без обычного перевода в порфирины). Из других элементов, содержание которых определялось в нефтях и нефтепродуктах, отметим свинец [267, 288, 289] и фтор [290, 291]. Об одновременном определении органического и неорганического углерода сообщено в [292]. Предложена методика

нейтронографического определения серы непосредственно в нефтях, независимая от соотношения в них углерод : водород [293].

МЕТОДЫ СТРУКТУРНО-ГРУППОВОГО АНАЛИЗА

Анализ легких и средних фракций

Для анализа легких и средних фракций в основном используются методы, основанные на корреляции состава и физико-химических констант.

Обзор методов определения структурно-группового состава масляных фракций, разработанных в 30—40-х годах, представлен в [294]. В основе первоначального так называемого прямого метода лежало определение молекулярной массы и элементного состава фракций до и после гидрогенизации. В этом методе не использовались зависимости между физическими константами и химическим составом. Затем был разработан менее трудоемкий метод «кольцевого анализа», в соответствии с которым необходимо определение только молекулярной массы, анилиновой точки и удельной рефракции исходной фракции [295]. По приведенным показателям, пользуясь специальным графиком, находят далее анилиновую точку соответствующей гидрированной фракции по разности величин последней и анилиновой точки исходного образца (ΔAT) — удельную рефракцию гидрированной фракции. Определив таким образом удельную рефракцию и предполагая, что молекулярная масса при гидрогенизации не меняется, по номограмме находят процентное содержание углерода, входящего в состав циклоалкановых структур. Затем, умножив величину ΔAT на коэффициент 0,68, рассчитывают процентное содержание углерода в ареновых структурах и вычитанием полученных значений из 100 — в алкановых цепях.

Были предложены также различные другие методы структурно-группового анализа. Так, Ландертсе разработан «метод плотности», основанный на определении показателя преломления молекулярной массы и плотности. В отличие от «кольцевого анализа» вместо разности анилиновых точек в этом методе используется разность плотностей исходной и гидрированной фракции, причем гидрирование не проводится, а необходимое значение плотности гидрированной фракции находят по номограмме в зависимости от удельной рефракции и молекулярной массы анализируемого образца.

В 1947 г. Тадема предложил еще более простой и достаточно надежный метод $n - d - M$, получивший широкое распространение, в частности при структурно-групповом анализе советских нефтей. Содержание колец и распределение углерода вычисляются с применением формул и номограмм на основе значений удельной рефракции, плотности и молекулярной массы. Тадема установил линейную зависимость между составом масляных фракций и указанными величинами:

$$C\% = a/M + b \Delta d + c \Delta n \quad (1)$$

где $C\%$ — доля атомов углерода ароматической, циклоалкановой или суммарно-кольцевой структуры от общего числа атомов углерода во фракции; M — молекулярная масса; a, b, c — константы; Δd и Δn — разность между значениями плотности и показателя преломления, найденными экспериментально, и теми же

значениями (d_{∞} и n_{∞}) для гипотетического нормального алкана с цепью бес- конечной длины, находящегося в жидком состоянии.

Формулы могут быть представлены и для числа колец K (ароматических, насыщенных или общего числа):

$$K = a' + b'M \Delta d + c'M \Delta n \quad (2)$$

где a' , b' , c' — константы.

Значения констант в формулах (1) и (2) приведены в руководстве [146]. Там же в приложениях представлены номограммы, дающие возможность определять общее содержание (в %) углерода в циклических $C_{\text{кол}}$ и ароматических структурах $C_{\text{Аг}}$, общее число всех колец в молекуле K_o и ароматических колец K_A . Далее легко может быть найдена по разности доля углерода (в %) в циклоалкановых C_H и алкановых C_{Π} структурах, а также число циклоалкановых колец K_H :

$$C_H = C_{\text{кол}} - C_A; \quad C_{\Pi} = 100 - C_{\text{кол}}; \quad K_H = K_o - K_A;$$

Метод $n - d - M$ предназначен для исследования структурно-группового состава нефтяных фракций, перегоняющихся выше 220 °С. Воспроизводимость метода для величин, характеризующих распределение углерода, составляет 1,5 % и для величин, характеризующих содержание колец 0,1 единицы [146].

При высоком содержании аренов в анализируемой фракции (при $K_A > 0,9$) метод $n - d - M$ дает большую погрешность, и в этом случае рекомендуется использовать методы Хазельвуда [296] или Мартина и Санкина [297].

Разработан метод денсиметрического анализа углей, исходя из значений плотности, элементного состава и молекулярной массы [298]. Этот метод был применен и для структурно-группового анализа высокомолекулярных нефтяных фракций, в частности для определения степени конденсированности ареновых фрагментов [299].

Анализ смолисто-асфальтеновых веществ

Смолисто-асфальтеновые вещества нефти представляют собой такой объект исследования, на котором замыкаются интересы ученых и производителей самых различных областей. Например, будучи одним из продуктов эволюции соединений углерода, они могут служить показателем степени превращенности и возраста нефти [300, 301]. Высокое содержание металлов позволяет их рассматривать как основные каталитические яды многих процессов нефтепереработки [302].

Асфальтены и основные стабилизаторы нефтяных эмульсий снижают сопротивление нефтей при движении в скважинах и транспортировке.

Смолисто-асфальтеновые соединения нефти относятся к сложным и трудно анализируемым веществам. Их анализ затруднен по нескольким причинам: широкое разнообразие составляющих элементов, невозможность разделения на узкие фракции,

содержащие молекулы близкого состава, большие молекулярные массы и ограниченность количественной аналитической информации.

Для анализа смол и асфальтенов необходимо применять весь арсенал известных к настоящему времени инструментальных методов, которые могли бы дать независимую информацию. Сопоставлением данных, полученных различными методами, можно получить наиболее достоверную информацию (табл. 35).

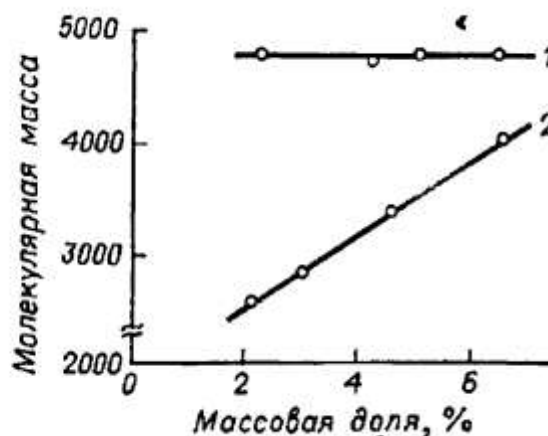
ТАБЛИЦА 35. Характеристика некоторых сернистых и высокосернистых нефтей Советского Союза [299]

Нефть	Содержание, %		
	серы	азота	смол и асфальтенов
Мухановская девонская, Куйбышевская обл.	0,57	0,07	7,1
Каменноложская, Пермская обл.	0,63	0,09	5,2
Самотлорская, Зап. Сибирь	1,02	0,12	11,0
Туймазинская, Башкирская АССР	1,44	0,14	13,0
Усть-балыкская, Зап. Сибирь	1,62	0,18	17,4
Ромашкинская, Татарская АССР	1,61	0,17	14,3
Сергеевская, Башкирская АССР	2,08	0,17	15,3
Кулдинская, Пермская обл.	2,02	0,30	21,3
Арланская, Башкирская АССР	3,04	0,33	22,4
Юсуповская, Башкирская АССР	3,03	0,26	25,7
Куакбашевская, Татарская АССР	3,80	0,30	24,5
Щелкановская, Башкирская АССР	4,45	0,35	22,3
Карачаелгинская, Башкирская АССР	4,53	0,38	27,8

После выделения и разделения смолисто-асфальтеновых веществ проводят общий технический анализ, включающий элементный и микроэлементный анализ, определение плотности, коксуюемости по Конрадсону, температуры размягчения (для асфальтенов), молекулярной массы.

В отличие от низко- и среднемолекулярных фракций нефти измерение молекулярных масс асфальтенов сопряжено с определенными трудностями, которые базируются на бесконечном разнообразии химического состава, отсутствии возможности четкого фракционирования и методологической сложности определения истинной молекулярной массы из-за ассоциации, даже в разбавленных растворах.

Рис. 9. Зависимость молекулярной массы асфальтенов от массовой доли их в бензоле (1) и пиридине (2).



Определение молекулярной массы асфальтенов и смол.

Практически все исследователи, измерявшие молекулярные массы смолисто-асфальтеновых веществ получали различные значения при использовании различных методов измерения. Так, ультрацентрифугирование дало значение до 300000, метод молекулярной пленки — 80000—140000 [303, 304]. Способы, в которых используется перемешивание или подогрев, показывают более низкие значения.

В пределах, выбранного метода значение молекулярной массы также зависит от ряда факторов. Например, при измерении осмотического давления молекулярные массы определяются природой растворителя и температурой измерения. Ниже даны молекулярные массы асфальтенов из Атабасского асфальта, измеренные в разных растворителях [303]:

Бензол, 37 °С	4850
Бромистый метилен 37 °С	3430
Пиридин 37 °С	2656
Нитробензол 37 °С	2050
100 °С	1890
115 °С	1820
130 °С	1825

В растворителе с большой диэлектрической постоянной (для пиридина $\epsilon = 12,3$) значения молекулярных масс зависят от концентрации (рис. 9).

Экстраполяция данных, полученных в пиридине, на бесконечное разбавление, дает значение 1800, что соизмеримо со значением, полученным в нитробензоле [303] криоскопически и эбулиоскопически [305] (табл. 36).

ТАБЛИЦА 36. Молекулярные массы фракций асфальтенов, определенные криоскопически и эбулиоскопически [299]

Фракция	Молекулярная масса			
	эбулиоскопия (бензол)	криоскопия		
		нафталин	п-дихлорбензол	фенантрен
1	1770	1100	1200	1100
3	1250	—	1210	900
4	670	—	670	630
6	1400	—	1200	1020
8	3840	1250	1470	1260

Ниже представлены молекулярные массы асфальтенов разных месторождений, определенные криоскопическим методом [299]:

Малобалыкское	2490	Самотлорское	2150-2670
Западно-сургутское	2160-2460	Мегионское	1950
Мамоитовское	2080	Ачинское	2090
Очимкинское	1570	Вать-еганское	2460
Федоровское	1760	Арлаиское	1749-2943

Для таких полидисперсных веществ, как смолы и асфальтены, молекулярная масса является средней статистической величиной и определяется видом молекулярно-массового распределения и способом усреднения. В зависимости от способа усреднения различают среднечисловую (M_n) и среднемассовую молекулярную массу (M_w). Первая определяется по коллигативным свойствам раствора и зависит от числа молекул растворенных в единице объема растворителя. Этот способ дает среднее арифметическое значение молекулярной массы. Ее находят методами осмометрии, эбулиоскопии, криоскопии.

Среднемассовая молекулярная масса определяется методами ультрацентрифугирования, светорассеяния молекулярной пленки.

К другим типам усреднения приводят методы исследования гидродинамических свойств растворов асфальтенов и соответствующие им средние молекулярные массы называются среднегидродинамическими (M_z). Их определяют по вязкости растворов константе седиментации или коэффициенту диффузии. Средние молекулярные массы, полученные различными методами, различаются между собой в тем большей степени, чем шире молекулярно-массовое распределение полимера. По относительному значению они располагаются в ряд $M_n < M_w < M_z$. Для различных асфальтенов установлена высокая полидисперсность [306]. Так, для ряда асфальтенов, выделенных из битумов деасфальтизаций, значение M_n (определенное криоскопически в бензоле) равно 2200, а M_w , определенная по скорости диффузии в бензольном растворе, составляет 8540. Отношение $M_w / M_n = 3,5$ указывает на высокую степень полидисперсности асфальтенов.

Проведено систематическое исследование по фракционированию на полистирольном геле и определению молекулярных масс смол и асфальтенов [307, 308].

В этих работах приводятся значения молекулярных масс для 30 узких фракций асфальтенов, полученных фракционированием на полистирольном геле, равные 760—4000. Молекулярные массы трех фракций смол составляют 550—2500, 650—2000 и 560—750. Сопоставление кривых элюирования асфальтенов и смол указывает на перекрывание диапазонов распределения их молекулярных масс, поскольку для асфальтенов также возможны молекулярные массы выше 2000. Однако ввиду большого разнообразия химического состава асфальтенов и несоответствия их химического строения с эталонами, получающиеся значения молекулярных масс геле-фильтрованием носят приблизительный характер.

Вискозиметрический метод определения молекулярных масс, простой в экспериментальном исполнении, не является абсолютным, так как для каждой системы растворенное вещество — растворитель при определенной температуре, необходимо определять значение коэффициентов K и α в уравнении Штаудингера $[\eta] = KM^\alpha$. Применение констант, найденных для одной системы, к другой дает искаженные результаты. Например, применение константы K , найденной для системы асфальтены — бензол, к системе асфальтены — мальтены (того же Атабасского месторождения) позволило установить значение молекулярной массы 17000—60000 [305]. При применении коэффициентов, найденных для масел и смол тех нефтепродуктов, из которых выделялись асфальтены, к системе асфальтены — бензол (содержание 1,61—3,08%, 25 °C) были получены заниженные значения — 1120—1600. Этот метод

используют в практике макромолекулярной химии, а в данном случае необходимо помнить, что отличие асфальтенов от синтетических полимеров состоит в полидисперсности не только по размеру молекул, но и по химическому составу.

Для определения M_w асфальтенов предложен метод, который, основываясь на эмпирических закономерностях, дает возможность устанавливать молекулярную массу по коэффициенту поглощения [309]. Метод определения оптической плотности бензольных растворов прост. Основная экспериментальная трудность заключается в необходимости тщательной очистки раствора от пыли и взвешенных частичек. Для этой цели проводят фильтрование через стеклянные фильтры и центрифугирование. Между коэффициентом поглощения и молекулярной массой асфальтенов наблюдается линейная зависимость [309]:

Молекулярная масса *	2,400	1,790	1,800
Молярный коэффициент поглощения	23626	16747	16020

* Найдена криоскопически из нафталина

Таким образом, использование растворителя с высокой диэлектрической проницаемостью, повышенная температура и перемешивание в известной мере исключают ассоциацию, что дает возможность определить массу двух-четырёх молекул.

На современном уровне исследования для получения объективного значения молекулярной массы асфальтенов необходимо сравнивать молекулярную массу, определенную одним из вышеуказанных методов, с найденной на основе структурных параметров [303]. Таким сравнением удалось установить, что для смол определяется молекулярная масса одной молекулы, для асфальтенов — четырех и более (в зависимости от метода определения).

Для определения структуры асфальтенов используются рентгенография (электронография), электронная микроскопия.

Рентгеноструктурный анализ.

Метод исследования с помощью дифракции рентгеновских лучей.

За 65 лет, прошедших со времени открытия дифракции рентгеновских лучей в кристаллах, рентгеноструктурный анализ превратился в массовый метод исследования структуры неорганических кристаллов и полимерных веществ [310—312]. Применительно к исследованию асфальтенов он начал использоваться последние 20 лет.

Описание аппаратуры для рентгеноструктурного анализа и техника экспериментальной работы описана в [313—315]. Рентгеноструктурный анализ дает возможность оценить в асфальтенах степень кристалличности, структуру кристаллических областей, размеры кристаллита. Однако в асфальтенах преобладают аморфные области. Поэтому на рентгенограммах, наряду с узкими кристаллическими рефлексами появляются широкие гало, характерные для дифракции на аморфных неупорядоченных структурах. Сравнивая интенсивность рефлексов и гало, можно судить о степени кристалличности образца. Однако на практике трудно разделить кривую распределения интенсивности

на две части, так как основания пиков широки и перекрывают друг друга. Кроме того, часть дифракции на кристаллитах представляет собой диффузный фон, трудно отличимый от аморфного гало, которое может быть весьма широким.

Для обработки рентгенограмм аморфных веществ проводят фотометрирование и затем строят кривую зависимости интенсивности дифрагированных лучей от угла θ . Дальнейшие расчеты проводят по методу радиального распределения, которое показывает, как изменяется плотность по мере удаления от данного атома.

Впервые исследования рентгеноструктурных характеристик проведены Лабуттом и Пфайфером [316], которые показали, что асфальтены сходны с аморфными веществами. Исследование структуры асфальтенов рентгеноструктурным анализом проводилось различными авторами, начиная с 50-х годов [317—319]. Советские исследования проводились на широко распространенных дифрактометрах ДРОН-1 или ДРОН-2 [318, 319] или УРС-60 ИМ, диапазон измерения в углах от 3 до 70° (точность $0,5\%$). Для калибровки спектров по углам снимались рентгенограммы с эталонов. Сравнение с эталонами одного образца асфальтенов арланской нефти позволило установить, что асфальтены обладают слоисто-блочной надмолекулярной организацией, имеющей неорганизованную гексагональную структуру дальнего порядка, характерную для неграфитированного углерода. Однако строение фрагментов асфальтенов, составляющих отдельные слои, отличаются большим разнообразием и различной степенью ароматичности, поэтому для других образцов асфальтенов наблюдалась симметрия гексагональных сеток на отдельных слоях [320].

Для правильной интерпретации рентгенограмм нужно разделять когерентную и некогерентную составляющие [325]. Первая соответствует дифракционной линии углеграфитовых веществ (002) и обусловлена отражением от конденсированных ароматических слоев. Некогерентная составляющая связана с рассеиванием на насыщенных полиметиленовых цепочках.

ТАБЛИЦА. 37. Структурные параметры асфальтенов (в нм) [299]

Месторождение	Степень ароматичности	Диаметр слоя L_a	Толщина слоя L_c	Расстояние между слоями d_m	Расстояние между звеньями в насыщенных структурах d_y
Норд-белридж, Калифорния (США)	0,030	1,00	1,80	0,357	0,61
Саят-Яго, Калифорния (США)	0,031	1,10	1,90	0,357	0,61
Бакстервиль, Миссисипи (США)	0,053 0,051	1,30- 1,00	1,90 -2,25	0,357 0,357	0,57-0,56
Атабаска (Канада)	0,031	1,00	2,80	0,357	0,59
Бокен (Венесуэла)	0,035	0,60	2,00	0,357	0,58
Бахачеро (Венесуэла)	0,041	1,30	1,88	0,357	0,59
Лагунильяс (Венесуэла)	0,041	0,97	1,70	0,357	0,57
Вафра (Ливия)	0,037	1,10	1,80	0,357	0,56
Сицилия (Италия)	0,026	1,20	1,90	0,360	0,59
Покровское (СССР)	0,046	1,23	2,09	0,360	0,467

Расчет ряда структурных параметров идентифицированных кристаллоподобных систем (табл. 37) позволил впервые сделать следующие выводы:

- 1) структура асфальтенов характеризуется хорошо организованными полициклическими системами — двухмерными дискообразными слоями, имеющими диаметр (L_a) от 0,05 до 1,5 нм;
- 2) полиядерные пластины ассоциируются в кристалло- подобные образования (пачки) толщиной (L_c) 1,6—2,0 нм, состоящие из 5—6 слоев;
- 3) расстояние ($d_{(002)}$) между слоями от 0,355 до 0,370 нм;
- 4) расстояние между звеньями в насыщенных структурах от 0,555 до 0,6 нм.

С помощью рентгеноструктурного анализа была получена информация о зависимости структурных параметров от молекулярной массы асфальтенов (табл. 38).

ТАБЛИЦА 38. Структурные параметры фракций асфальтенов

Молекулярная масса	Структурные параметры, нм				Молекулярная масса	Структурные параметры, нм			
	L_a	$c/2$	L_c	N_c		L_a	$c/2$	L_c	N_c
3694	6,0	3,81	10,7	2,8	6427	13,9	3,65	12,5	3,4
2704	6,3	3,79	10,2	2,7	6530	14,5	3,65	13,8	3,8
3185	7,3	3,79	11,0	2,9	7603	14,7	3,64	13,8	3,8
4338	9,1	3,74	11,6	3,1	8158	14,8	3,64	14,0	3,9

Оказалось, что L_a возрастает с молекулярной массой до предельного значения [322]. Имеется определенная зависимость и для других величин. Однако эти зависимости не могут быть однозначно объяснены.

Применение дифракционного матричного метода дало новые результаты. Например, асфальтены (осажденные пентаном из битума Атабаски), которые растворимы в декане, дают гистограмму, полностью отличающуюся от таковой, полученной из веществ нерастворимых в декане (рис. 10).

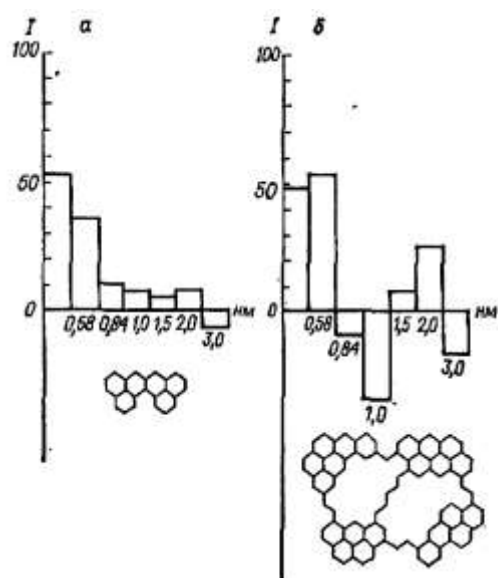


Рис. 10. Гистограммы (и соответствующие гистологические диаграммические единицы), найденные малоугловым рентгеноструктурным анализом растворимой (а) и нерастворимой (б) в декане фракции асфальтенов Атабаски

В этой фракции предполагается существование двух различных молекулярных типов асфальтенов. Возможно, что вещество, растворимое в декане, состоит из конденсированных ароматических единиц, имеющих шесть колец. Вещество, не

растворимое в декане, содержит более сложные ароматические системы, являющиеся совокупностью простых систем, содержащихся в веществах с низкой молекулярной массой. Гетероциклические соединения расположены по преимуществу по периферии. Имеется, большая вероятность того, что асфальтены с большой молекулярной массой имеют «дырку» в структуре.

Размещение гетероатомов в представленной модели (см. рис. 13) может быть произвольным без какого-либо изменения структуры. Однако «структурная приемлемость» еще не является доказательством структуры. Сопоставление дифракционных исследований образцов углеродных полимеров, полученных при 450—750 °С, углерода совмещенного с полиэтиленом [317], конденсированных ароматических систем известной структуры, где максимальный диаметр пластин 1,4 нм [317], а также смеси конденсированных ароматических систем с порфиринами может служить доказательством того, что структура асфальтенов сострит из конденсированных ароматических пластин, имеющих тенденцию к упорядочению и складыванию в пачки [317].

Однако эта аналогия спорна и требует весьма осторожной интерпретации, так как ненаполненный полиэтилен имеет дифракционную картину аналогичную асфальтенам.

Результаты расчетов рентгенографии позволили установить ряд рентгеноструктурных характеристик асфальтенов — толщину слоя, расстояние между слоями в пачках и между конденсированными циклоалкано-ареновыми звеньями, количество углерода, организованного в ароматические пачки. Кривые радиального распределения атомной плотности асфальтенов дают возможность более точно определить количество углерода, организованного в ароматические пачки.

Рентгеноструктурный анализ возможен только для полидисперсных порошков асфальтенов, поэтому с целью получения дополнительной информации о структуре проводят электронографические исследования.

Электронография. Метод аналогичный рентгенографии и основан на дифракции электронов [323, 324]. В отличие от последнего, в электронографии исследованию подвергаются очень тонкие или поверхностные слои вещества 10^{-6} — 10^{-7} см), так как происходит значительное поглощение электронов веществом. Например, при съемках на отражение, глубина проникновения электронов в вещество составляет 3,0—5,0 нм. К характерным особенностям электронографии относится также возможность исследования мелкодисперсных объектов, что обуславливается малостью длины волны электронного излучения. Экспериментальные методики рентгенографии и электронографии значительно различаются, а методы обработки данных почти одинаковы.

При электронографическом исследовании следует учитывать, что большая светосила острого первичного пучка высокой интенсивности может привести к изменению в веществе: увеличению количества аморфной фазы, нарушению кристаллической структуры, образованию свободных радикалов и их рекомбинации, что приводит к изменению первоначальной структуры.

Получить информацию о размерах, форме и взаимном расположении частиц в веществе размером в десятки нанометров возможно применением малоуглового рассеивания рентгеновских лучей (в диапазоне углов от нескольких минут до одного-двух градусов при использовании излучения с длиной волны 0,1—0,2 нм). Исследования, проведенные в микродифракционном режиме, позволили получить микроэлектронограммы практически с индивидуальных кристаллитов асфальтенов [325]. Это дает возможность более корректно определить размеры организованной кристаллоподобной структуры.

Расчет электронограмм с точностью до 1 % позволяет выявить межплоскостные расстояния от базисных плоскостей (табл. 39), а по уравнению Шеррера [326] можно определить примерные размеры областей когерентного рассеивания асфальтенов.

ТАБЛИЦА 39. Значения межплоскостных расстояний для асфальтенов арланской нефти (в нм)

Индексы базисных плоскостей (001)			
002		004	008
0,454		0,230	
0,371		0,184	
0,354		0,178	
0,344		0,171	
0,822		0,118	
	0,300		0,160
	0,261		0,134
	0,244		0,124
	0,211		0,105
	0,206		0,100

Широкий диапазон в значениях идентифицированных межплоскостных расстояний указывает на многочисленность и сложность возможных модификаций слоистой структуры асфальтенов. Найдено, что для асфальтенов многих месторождений эта величина равна 3—5 нм. Изучение малоуглового рассеивания (полоса близ $2\theta = 2^\circ 25'$) показало величину надмолекулярного образования, равную 4,8 нм [327, 328].

Электронно-микроскопический анализ.

Этот метод дает представление о строении кристаллических областей в асфальтенах и дает наглядную картину об их надмолекулярной организации. Исследования выполняются в просвечивающих и сканирующих (растровых) электронных микроскопах [329, 330]. Просвечивающие электронные микроскопы позволяют одновременно получать как электронно - микроскопический снимок, так и электронограмму в области больших и малых углов. Разрешающая способность их составляет 15—2 нм, а для сканирующих микроскопов 3—5 нм. Пучок электронов вызывает значительный разогрев и даже плавление образцов, поэтому просвечивающая электронная микроскопия применяется для объектов, имеющих незначительную толщину, — несколько десятков нанометров. Для этого образцы специальным образом готовят: получают либо тонкие пленки, либо с помощью ультрамикротомов готовят срезы толщиной 10—20 нм.

Из косвенных методов для исследования структуры асфальтенов получил распространение метод реплик. Для исследования используют мелкодисперсные порошки асфальтенов [325] или растворы в бензоле [319]. В первом случае асфальтены помещают на угольную (аморфную) подложку на медной сетке. С целью определения «фоновых» микропримесей проводят контрольные съемки пустой под ложки. Во втором случае бензольные 0,1 % растворы асфальтенов диспергируют на поверхность полированного стекла с частотой излучателя 35 кГц. Далее стекло с пленкой асфальтенов помещают в вакуумный пост и растворитель откачивают в течение 20 мин. Для контроля сходимости результатов с поверхности пленки асфальтенов получают реплику двумя способами. Одноступенчатая реплика образовывается напылением угольной пленки, а двухступенчатая — чистого алюминия толщиной не менее 0,2 мм. Затем асфальтеновую пленку растворяют в бензоле и отдельную угольную реплику оттеняют платиной. Во втором случае на обратную сторону отдельной алюминиевой фольги напыляют платиноугольную реплику толщиной 20—30 нм, а алюминиевую фольгу затем растворяют в азотной кислоте [331].

Электронно-микроскопические исследования дали возможность получить наглядную картину рельефа асфальтеновой молекулы, подтвердить пластинчатую структуру, сравнить с эталоном (графитом), определить размеры слоев.

Электронно-микроскопические исследования [299] показали наличие пластинчатой структуры в форме резко выраженных анизодиаметрических частиц с шероховатостью рельефа. Для обнаруженной пластинчатой структуры характерны хорошо сформированные слои, имеющие толщину, соизмеримую с толщиной графитовых слоев (≈ 10 нм) [299]. Отдельные монослои пластинчатой структуры, обладающие постоянной толщиной, имеют средний поперечный размер до 1—3 мкм. У хорошо сформированных пластинчатых слоев наблюдаются ярко выраженные винтовые деформации, характерные для слоистых структур с большими размерами формирующихся пластин. Наличие деформации указывает на значительную величину модуля упругости формирующих пластин. На периферийных участках некоторых частиц обнаружены области, в которых отдельные тонкие слои сильно дезориентированы. Сформированные под действием внутренних напряжений эти слои не смогли впоследствии организовать пластинчатую микрочастицу.

При 200—250 °С наблюдается расслаивание надмолекулярной структуры, что обуславливает появление высокопластичного состояния у асфальтенов. Это приводит к внутриблочной дезориентации слоев, выражающейся в перемещении дифракционных рефлексов в область некогерентного рассеивания при тепловом воздействии электронного пучка.

Экзотермический эффект, характерный для спиртобензольной фракции смол при 225—295 °С, связан с уплотнением продуктов термических превращений и образованием надмолекулярных структур. Этот эффект совпадает с температурным интервалом квазиобратимого перехода при термических превращениях асфальтенов.

При повышении температуры до 300 °С начинается выделение низкомолекулярной смолистой фракции, молекулы которой не удаляются при исчерпывающей экстракции гептаном: эта фракция составляет 10—15 %.

Термический анализ.

Одним из методов физико-химического анализа высококипящих и особенно высокомолекулярных соединений нефти является термический анализ, служащий инструментом для исследования процессов, происходящих в веществе при непрерывном нагревании или охлаждении. В зависимости от измеряемой характеристики и аппаратного оформления термическим анализом можно получить, информацию различного характера. Термографией измеряется температура образца, термогравиметрией — его масса, дилатометрией — размер, калориметрией — количество выделившегося тепла [331].

Наиболее совершенным комплексным методом термического анализа, объединяющем термогравиметрию, деривативную термогравиметрию и дифференциально-термический анализ является дериватография [332], которая выполняется на одном приборе. Наибольшее распространение в СССР получил дериваторграф типа МОМ системы Паулик, Паулик и Эрден. Другие приборы отличаются от него незначительными конструктивными вариантами, предусматривающими различные печи, устройства для помещения образцов, регистрирующие устройства и др. [332]. С помощью дериватографа можно одновременно определять совокупность и последовательность физических и химических превращений — изменение массы образца во времени, скорость изменения массы, изменение энтальпии при одновременной регистрации температуры образца.

Вначале дериватографией пользовались в основном в минералогии, с 60-х годов метод начали применять в физике и химии полимерных веществ [333—335]. В настоящее время этим методом пользуются весьма широко в различных областях [336], получая весьма ценную и экспрессную информацию о многих физических (плавление, кристаллизация, особенность структуры, степень кристалличности и др.) и химических превращениях веществ (деструкция, деградация, структурирование окисление и др.).

Возможности дериватографического метода используются для исследования нефтяных составляющих. Например, хорошая информация получается при исследовании стабильности веществ нефти. При этом охарактеризовывается температура начала разложения и температуры, при которых убыль массы составляет 5, 10, 25, 50 %. Для твердых алканов, определяются температурные интервалы переходов в кристаллическое состояние, рассчитываются тепловые эффекты, которыми сопровождаются такие переходы, используя для этого методы определения температурной зависимости теплоемкости и тепловых эффектов (динамическая калориметрия).

Ценную информацию о термических превращениях дает дериватография применительно к анализу смол и асфальтенов. В совокупности с газовым объемным анализом, хромато-масс-спектрометрией и данными электронодифракционных исследований изучены многие структурные характеристики асфальтенов.

Например, термогравиметрические исследования образца асфальтенов арланской нефти показал, что процесс термических превращений может быть охарактеризован рядом последовательных эндотермических стадий, сопровождающихся незначительными тепловыми эффектами ($\approx 4,2$ кДж/моль). В температурном интервале

первого эндотермического пика не наблюдается активной термодеструкции асфальтенов. Это же подтвердили одновременно проводимые волюмометрические исследования [337]. При повторном термическом анализе образцов, которые постепенно охлаждались после их динамического нагрева до 270 °С на термограммах вновь проявляется указанный эффект, а изотермическая выдержка образцов при 240 °С в течение 150 мин не приводит к значительному изменению массы ($\approx 2\%$). Полученные данные показывают, что обнаруженный тепловой эффект обусловлен обратимым фазовым переходом.

При температурах выше 220 °С с увеличением энтальпии асфальтенового вещества, сопровождающейся эндотермическим эффектом вследствие обратимости процесса, возрастает и энтропийный фактор. Это вызывает подвижность у низкомолекулярных частиц, что определяет возникновение расклинивающего эффекта в межслоевом пространстве, приводящего к смещению в блоках. Таким образом, при температурах выше 220 °С асфальтены, расслаиваясь, приобретают высоковязкое пластичное состояние. Следствием описанного процесса является интенсивное газовыделение низко- молекулярных веществ, вызванное их выделением из межслоевого пространства, сопровождающееся разрывом небольшого числа слабых химических связей.

Интенсивная термодеструкция наблюдается только после 290—300 °С. При этом преобладает выделение летучих продуктов.

Преимуществом термического анализа является и то, что для непрерывного изучения кинетики в широком интервале температур требуется сравнительно немного данных. Полученные кинетические параметры дают ценную информацию о термических превращениях вещества.

По данным дериватографии можно провести расчет кинетических параметров деструкции. Для этой цели предложено несколько методов и соответствующих математических зависимостей, исходящих из уравнения Аррениуса. Наибольшее распространение получил метод Фримена — Кэррола [338], согласно которому скорость разложения вещества описывается известным уравнением

$$-dx/d\tau = kx^v$$

где x — количество вещества А; k — константа скорости реакции; v — порядок реакции, относящийся к веществу А.

Константа скорости описывается уравнением:

$$k = Ze^{-E/RT}$$

Решая оба уравнения относительно k , получаем:

$$Ze^{-E/RT} = \frac{-(dx/d\tau)}{x^v}$$

где Z — безразмерный множитель; E — энергия активации; R — газовая постоянная; T — температура.

Логарифмическая форма этого уравнения следующая:

$$E dT/RT^2 = d \ln (-dx/d\tau) - v d \ln x$$

Применительно к термическому анализу уравнение следующее:

$$E \Delta (1/T)/2,3R = v \Delta \lg w_r - \Delta \lg (dw/d\tau)$$

$$w_r = w_c - w$$

где w_c — масса, потерянная к концу термического разложения; w — потеря массы в момент времени τ .

Для определения энергии активации экспериментальные точки, найденные из дериватограмм, откладывают в координатах Фримена — Кэррола [339]: на оси ординат $v \Delta \lg w_r - \Delta \lg (dw/d\tau)$, на оси абсцисс $E \Delta (1/T)/2,3R$.

В этих координатах получаются прямолинейные зависимости, из которых выбирается одна с наилучшим коэффициентом корреляции. При работе на ЭВМ [340] наилучшую прямолинейную зависимость выбирает машина.

Метод расчета и его модификации неоднократно применялись не только для смол и асфальтенов, но и для их производных [339—341].

Например, расчетом кинетических параметров установлена двухстадийность процесса термодеструкции асфальтенов. На первой стадии (300—400 °С) наблюдается диффузионный характер процесса газовыделения с $E_{\text{акт.}} = 75$ кДж/моль. При температуре выше 400 °С наряду с этим процессом преобладающим становится термодеструкция самой матрицы асфальтенов с $E_{\text{акт.}} = 227$ кДж/моль [337].

Определение структурных параметров.

Для тонкого исследования смолисто-асфальтеновых веществ на молекулярном уровне проводят исследование структурных параметров, составляющих молекулы смол и асфальтенов, используя для этого весь арсенал вышеописанных методов.

Распределение водорода и углерода.

Наиболее объективную информацию о распределении атомов водорода по структурным группам дают данные ПМР-спектроскопии.

ТАБЛИЦА 40. Распределение водорода в асфальтенах и смолах по данным ПМР-спектроскопии (в %) [299]

Месторождение	Алифатические структуры			Ароматические структуры (включая гетероатомы)
	метильные группы *	метиленовые и метиловые группы *	группы в α -положении к ароматическому кольцу	
Усть-балыкское (Зап. Сибирь)	—	93,6	—	6,4
Малобалыкское (Зап. Сибирь)	—	95,0	—	5
Мамонтовское (Зап. Сибирь)	—	94,0	—	6
Советское (Зап. Сибирь)	—	86,2	—	13,8
Битум ромашкинской нефти	17	54	21	8
Битум алдеевской нефти	16	60	17	7,5
Асфальтеновые концентраты арланской нефти	25	49,2	18,2	7,6
Калифорния (США)	23	60	17	—
Бакстервиль (Миссисипи, США)	20	62 (16) **	22	6,6
Бокен (Венесуэла)	27	46	20	8
Лагунильяс (Венесуэла)	19	49 (18)	27	5,5
Мара (Венесуэла)	22	66 (17)	16	8,3
Бурган (Кувейт)	17	49 (17)	23	11,4
Раудхатейн (Кувейт)	—	63 (17)	23	8,6
Вафра Al (Нейтральная зона)	19	64 (16)	21	6,7
Рагуза (Сицилия, Италия)	22	65 (17)	18	6,4
Смола из остатков туйма-зинской нефти (Зап. Сибирь)	21	56	8	6

* Исключая группы, находящиеся в α -положении к ароматическому ядру.

** В скобках указано значение для нафтеновых структур.

Табл. 40 показывает, что асфальтены, выделенные из различных нефтей и продуктов их первичной переработки, имеют сходное распределение атомов водорода, находящихся в алифатических и ароматических структурах. Это позволяет сделать вывод о том, что асфальтены различного происхождения имеют относительно сформированную структуру, состоящую из фрагментов сходного строения. Этот вывод подтверждается данными по распределению атомов водорода для фракций асфальтенов (табл. 41).

ТАБЛИЦА 41. Распределение водорода во фракциях асфальтенов (Атабаска, Канада) [299]

Молекулярная масса фракции	Элементный состав, % (по массе)					H/C _{ат}	Распределение водорода, %			
							алифатические структуры			ароматические структуры
							метильные группы *	метиленовые и метиновые группы *	группы в α-положении к ароматическому кольцу	
2995	82,15	8,40	6,67	1,6	1,15	1,23	14,3	52,9 (14,7) **	23,9	8,9
2705	81,45	8,50	6,72	2,2	1,15	1,25	20,6	47,3 (14,5)	24,6	7,5
3185	82,40	8,30	6,53	1,5	1,30	1,21	12,7	57,7 (26,8)	21,5	8,1
4340	78,10	7,35	7,92	5,6	1,01	1,13	23,3	41,9 (15,1)	27,3	7,5
6430	78,20	7,85	8,19	5,2	0,57	1,20	23,5	54,3 (16,4)	14,6	7,6
6530	80,20	8,10	6,23	4,6	0,99	1,21	22,6	55,5 (17,6)	14,1	7,8
7605	77,50	7,55	7,86	6,0	1,13	1,16	23,0	54,4 (15,2)	14,8	7,8
8160	78,05	7,35	8,14	5,45	1,01	1,13	22,8	52,3 (14,3)	17,1	7,8

* Исключая группы, находящиеся в α -положении к ароматическому кольцу.

** В скобках указано значение для циклоалкановых структур.

Действительно, несмотря на значительные различия в молекулярных массах фракций и уменьшение отношения водорода к углероду, существенных изменений в распределении атомов водорода по фракциям не наблюдается. При этом сами изменения, исключая группы в α -положении к ароматическому кольцу, невелики (табл. 42).

ТАБЛИЦА 42. Распределение углерода во фракциях, выделенных из асфальтенов (Атабаска, Канада) (в %) [299]

№ фракции	Алифатические структуры				Ароматические структуры		
	метильные группы *	метиленовые и метиновые группы *	группы в α -положении к ароматическому кольцу	всего	периферийные положения	конденсированные положения	всего
1	5,8	32,6 (9,1) **	14,7	53,1	25,7	21,2	46,9
2	8,6	39,7 (9,1)	15,4	53,7	24,8	21,5	46,3
3	5,1	34,8 (16,1)	13,0	52,9	22,8	24,3	47,1
4	8,8	23,7 (8,6)	15,4	47,9	23,9	28,2	52,1
5	9,4	32,7 (9,9)	8,8	50,9	17,9	31,2	49,1
6	9,1	33,7 (10,7)	8,5	51,3	18,0	30,7	48,7
7	8,9	31,8 (8,9)	8,6	49,3	17,7	33,0	50,7
8	8,6	29,6 (8,1)	9,7	47,9	18,5	33,6	52,1

* Исключая группы, находящиеся в α -положении к ароматическому кольцу.

** В скобках указаны значения для циклоалкановых структур.

В отличие от прямого экспериментального установления распределения атомов водорода в смолах и асфальтенах, распределение углерода можно рассчитать по данным ПМР-спектроскопии (табл. 43). В основе расчетов лежит методика, предложенная в работах [342, 343].

Данные ПМР-спектров могут быть использованы для получения информации по распределению углерода только при условии, если известно атомное отношение водорода к углероду в неароматических структурах. Поэтому при определении доли углерода в неароматических структурах вводится допущение [344]: предполагается, что углерод в α -положении входит в метиленовые группы (дефицит в случае α -ответвлений полностью компенсируется избытком α -метильных групп). В остальных насыщенных структурах третичные и четвертичные атомы углерода отсутствуют. В связи с этим содержание углерода в насыщенных структурах сильно занижено (минимально возможное), а в ароматических завышено (максимально возможное).

ТАБЛИЦА 43. Распределение углерода в асфальтенах по данным ПМР (в %) [299]

Месторождение	Алифатические структуры				Ароматические структуры		
	метильные группы	метиленовые и метиновые группы	группы в α -положении к ароматическому ядру	всего	периферийные положения	конденсированные положения	всего
Бакстервилль (Миссисипи, США)	7,02	27,4	11,6	46,0	18,5	35,5	54,0
Лагунильяс (Венесуэла)	7,1	27,5	15,2	49,8 (14,4) *	21,3	29,5	50,8
Мара (Венесуэла)	8,7	32,7	8,9	50,3 (17,4)	18,8	30,9	49,7
Бурган (Кувейт)	6,6	28,5	13,4	48,5 (17,5)	26,6	24,9	51,5
Рагуза (Сицилия, Италия)	9,4	26,7	12,2	48,3 (16,8)	27,9	23,8	51,7
Венесуэла	10,5	26,2	11,6	48,3	20,9	30,8	51,7
Калифорния (США)	8,6	33,7	12,4	54,7	12,4	32,9	45,3
Битум (Поволжье)							
ромашкинской нефти	6,4	30,7	11,9	49,0	21,0	30,0	51,0
алдеевской нефти	6,7	37,5	10,6	54,8	20,8	25,2	46,0

* В скобках указано содержание углерода в циклоалкановых структурах.

Согласно методике рассчитывают долю углерода [342, 343]

в метильных группах: $C_{CH_3}^* = \frac{H_{CH_3}^*}{3} (H/C)_{ат}$

в метиленовых и метиновых группах: $C_{CH_2+CH}^* = H_{CH_2+CH}^* \frac{1}{Y} (H/C)_{ат}$

в насыщенных группах, находящихся в α -положении к ароматическому ядру: $C_{\alpha}^* = H_{\alpha}^* \frac{1}{X} (H/C)_{ат}$

в насыщенных структурах: $C_{\Sigma}^* = (C_{CH_3}^* + C_{CH_2+CH}^* + C_{\alpha}^*)$

в ароматических структурах: $C_{Ar}^* = 1 - C_{\Sigma}^*$

в периферийных положениях ароматических структур:

$$C_{Ar_{п}}^* = \left(H_{\alpha}^* \frac{1}{X} + H_{Ar}^* \right) (H/C)_{ат}$$

в конденсированных положениях ароматических структур:

$$C_{Ar_{к}}^* = C_{Ar}^* - C_{Ar_{п}}^*$$

Степень ароматичности рассчитывается по уравнению:

$$f_{Ar} = \frac{(C/H)_{ат} - (H_{\alpha}^*/X) - (H_{\beta, \gamma}^*/Y)}{(C/H)_{ат}}$$

где f_{Ar} — степень ароматичности; $H_{\alpha}^* = H_{\alpha}/H$; $H_{\beta, \gamma}^* = H_{\beta, \gamma}/H$ — интегральные интенсивности полос поглощения бензильного и насыщенного водорода; X и Y — атомные соотношения C/H для α -углерода и насыщенных групп. Значения X и Y условно приняты равными двум.

Поэтому значения, представленные в табл. 42 и 43, соответствуют структурно-групповым параметрам асфальтенов, имеющих предельно возможную степень ароматичности. Прямое нахождение распределения углерода по структурным элементам дает более низкое значение ароматического углерода (табл. 44), чем при расчете ПМР-спектров.

ТАБЛИЦА 44. Распределение углерода во фракциях нативных асфальтенов (Советское месторождение, Западная Сибирь) по данным ЯМР ^{13}C (в %) [299]

Экстрагент	Алифатические структуры				Ароматические структуры		C_{A2K}/C_{A2n}
	метильные группы	метиленовые группы	метиновые группы	четвертичный углерод	периферийные (незамещенные) положения	конденсированные положения	
Из раствора							
гептана	15,5 (5,5) *	40,9 (3,6)	6,1	6	10,6	20,6	1,94
нонана	15,0 (9,1)	39,1 (3,1)	5,9	15,0	8,1	13,2	1,63
диоксана	15,5 (6,9)	28,1 (1,8)	4,7	—	15,5	42,0	2,70
бензола	12,1 (2,4)	36,5	4,6	—	13,6	36,4	2,67
Из осадка							
гептана	11,2 (5,8)	28,8	3,8	—	—	—	—
диоксана	13,0 (5,8)	24,2	6,8	—	—	—	—
бензола	14,4 (5,8)	27,2	6,4	—	—	—	—
Исходные асфальтены	10,6 (2,6)	31,2	5,1	9,6	12,2	30,3	2,50

* В скобках указаны значения для групп, находящихся в α -положении к ароматическому кольцу.

Для определения содержания углерода в ароматических и насыщенных фрагментах используется также ИК-спектроскопия [299, 345, 346].

ТАБЛИЦА 45. Содержание углерода в структурных фрагментах смол и асфальтенов по данным ИК-спектроскопии (в %) (299)

Месторождение	Ароматические структуры	Алифатические структуры		
		металльные группы	метиленовые группы	метановые группы
Асфальтены				
СССР, Правдинское	58	15	27	—
Усть-балыкское	56	15	29	—
Ромашкинское	55	18	27	—
Арланское	55	17	28	—
Покровское	55	18	27	—
Радасвское	62	15	33	—
Тарханское	56	14	30	—
Арланское	31,4	10,9	22,2	35,5 (по разности)
США, Техасские нефти	68	9	30	3
	39	7	25	29
	46-51	9	26	5
Канада, Атабаска	46-51	7,6	27,8 - 30,8	—
Смолы				

СССР, Арланское	20-40	10-13	40-70	
Радаевское	34-52	12-21	35-45	—
Канада, Атабаска	28-44	10-12	—	—

По данным ИК-спектроскопии (табл. 45) в метильных группах содержится больше атомов углерода, чем по данным ПМР, а содержание в метиновых группах ниже, как и в случае ЯМР ^{13}C . Это расхождение объясняется тем, что при анализе ИК-спектров устанавливается содержание всех метильных и метиленовых групп, включая α -алкильные группы. Сопоставление данных ИК-спектроскопии и ПМР позволяет определить количество групп, находящихся в α -положении к ареновому кольцу. Данные по распределению углерода в асфальтенах и смолах подтверждают положение о том, что они содержат одинаковые структурные группы.

По методике [344] содержание метиленовых и метильных групп определялось по отношению плотностей в области колебаний 2926 и 2957 см^{-1} :

$$[\text{CH}_2]/[\text{CH}_3] = \lg (J/J)_{2926} / \lg (J/J)_{2957}$$

Содержание углерода (в %) в ареновых структурах определяется по полосе поглощения 1600 см^{-1} , в алкановых — по 2850 см^{-1} , циклоалкановых — по разности: $C_{\text{Ar}} = 710,19K_{160} - 11,55$; $C_{\text{A}} = 62,93K_{2850} - 31,54$; $C_{\text{H}} = 100 - (C_{\text{Ar}} + C_{\text{A}})$;

Структура ароматических фрагментов.

Оценка средней ароматичности смол и особенно асфальтенов являлась основной во многих исследованиях, так как многие свойства (ассоциация, возможность правильного определения, молекулярной массы, парамагнитные свойства и др.) зависят от нее.

Обнаружено, что большинство асфальтенов содержит периконденсированные циклические структуры, однако имеются и исключения. Так, асфальтены, выделенные из асфальтов Сант-Яго, показали отрицательное значение F/C_{Ar} , что говорит о ката-конденсированных ароматических системах.

Степень ароматичности может быть ориентировочно оценена исходя из результатов элементного анализа [348] по эмпирической формуле $\text{C}_n\text{H}_{2n-z}\text{S}_x\text{O}_y\text{N}_u$. Значение z составляет от 61 до 151, при допущении, что каждое ароматическое кольцо дает вклад в величину z равный 6. Суммарное число бензольных циклов в этих молекулах не может превышать 10—25 на каждом монослое, эта величина 2—5 сконденсированных ареновых колец (многие исследования подтвердили эти значения) [349]. Определяют ароматичность [350, 351] по кривой радиального распределения атомов углерода. Предложен метод анализа спектров ЯМР ^{13}C , на основании которого можно получать достоверные значения фактора ароматичности, количество ароматических и нафтеновых циклов и их изменение по фракциям [352]. На основе данных ЯМР ^{13}C [353] было найдено, что ароматические ядра в асфальтенах западносибирских нефтей построены по типу фенов, и в меньшей степени — аценов.

По вопросу о степени конденсации ароматических фрагментов в литературе имеются противоречивые данные. Ряд исследователей указывает на то, что эта величина невелика. Так, впервые Фридель [354] на основании электронных спектров приходит к

выводу, что в молекулах асфальтенов содержится небольшое число многоядерных конденсированных ароматических систем.

Другие авторы подтвердили [345, 353], что конденсированные ароматические соединения содержат 1—4 цикла (преимущественно 3—4 конденсированных бензольных кольца).

Дополнительным доказательством невысокой степени конденсации ароматических фрагментов могут служить данные по искровой и пиролизической масс-спектрометрии смол и асфальтенов [344]. Сравнивая плохую растворимость пицена с легкой растворимостью асфальтенов в тех же органических растворителях (в бензоле, сероуглероде), Хиллмен и Барнет [355] сделали заключение, что ароматические структуры асфальтенов должны иметь меньшую степень конденсации, чем пицен. Однако имеются и другие данные по этому вопросу.

При масс-спектрометрическом анализе удалось идентифицировать ароматические фрагменты, содержащие от 4 до 6 конденсированных колец [356]. Другие исследователи указывают на наличие в асфальтенах 12-кольчатых ароматических фрагментов [303]. При этом необходимо помнить, что эти данные вытекают из огромного разнообразия нефтей, различной степени их превращенности, методов выделения, анализа и интерпретации данных.

Анализ ИК-спектров поглощения показал наличие сильнозамеченных ароматических фрагментов в асфальтенах [344, 357].

Структура циклоалкановых фрагментов.

При изучении химического строения смолисто-асфальтеновых веществ особенно сложно установить структурные параметры циклоалканов. Чтобы подтвердить наличие этих структур, исследователи использовали различные методы доказательства и методологию исследования. В работе [354] на основании данных ЯМР сделано заключение о том, что в асфальтенах имеются структуры типа тетралина. Масс-спектрометрическим анализом показано наличие 5-кольчатых конденсированных фрагментов [299].

Для обнаружения циклоалкановых фрагментов используется также ИК-спектроскопия. Однако отнесение полосы 890 см^{-1} к колебаниям циклоалкановых колец недостаточно надежно [344], так как в этой области лежат полосы поглощения и полициклических ареновых систем. Но поскольку у более ароматизированных асфальтенов эта полоса отсутствует, то таким образом косвенно подтверждается правильность отнесения ее к циклоалканам. Другие авторы [358] относят к циклоалкановым кольцам полосы поглощения 970 и 1460 см^{-1} .

О наличии значительного числа циклоалкановых фрагментов в общей полициклической структуре свидетельствует анализ масляных дистиллятных фракций, мальтенов, которые при катагенетических преобразованиях конденсируются между собой и частично переходят в ареновые циклы. Дополнительную информацию можно получить при анализе продуктов пиролиза [359]. При исследовании конденсированных продуктов пиролиза смолисто-асфальтеновых веществ установлено, что при 350 и 500

°С основные структурные группы составляют алкилциклогексаны и циклопентаны, при 500—800°С — замещенные циклоалкены вместе с алкилбензолами и нафталинами, при 800 °С — дигидронафталины и полиядерные углеводороды.

Информацию о структуре циклоалкановых фрагментов и изменение по фракциям числа их циклов в структурной единице можно получить на интерферометрах с Фурье-преобразованием для ИК-диапазона. В этом случае чувствительность спектроскопии увеличена на два порядка [334].

Содержание углерода в циклоалкановых фрагментах C_H (в %) определяется по формуле Вильямсона:

$$C_H = 0,543 N_{CH_3} (N_{CH_2} + 0,100)$$

где N_{CH_3} - метильные группы, исключая группы в α -положении к ареновому кольцу, %;
 N_{CH_2} - метиленовые группы, исключая группы в α -положении к ареновому кольцу, %.

Структура алифатических фрагментов.

Из приведенных данных по распределению углерода в метильных группах можно заключить, что на гипотетическую молекулу асфальтенов, состоящую из 1000 атомов углерода, приходится не более 7—12 алкильных заместителей (табл. 46).

ТАБЛИЦА 46. Данные об алифатических заместителях смол и асфальтенов, выделенных из атакасского асфальта [303]

Слой залегания	Средняя длина цепи	Степень разветвленности цепи	Слой залегания	Средняя длина цепи	Степень разветвленности цепи
Асфальтены			Смолы		
Верхний меловой	5,0	7,9	Верхний меловой	5,7	6,7
Нижний меловой	4,4	4,7	Нижний меловой	8,4	9,2
Угленосный	4,5	6,5	Угленосный	4,0	8,6
Верхний девонский	4,7	6,1	Верхний девонский	4,3	5,6
Нижний девонский	4,1	5,3	Нижний девонский	4,1	6,5

Эта величина оказывается несколько выше, чем содержание углерода в метильных группах (6—9 %), полученное на основании ИК-спектроскопии. Такое расхождение объясняется тем, что при определении числа метильных групп по ПМР-спектрам исключаются метильные группы, находящиеся в α -положении к ароматическим кольцам.

Слабое ИК-поглощение в области 720—740 cm^{-1} [360, 361] показывает, что в асфальтенах присутствуют короткие алкильные заместители с числом метиленовых групп менее четырех. Строение алкильных заместителей устанавливают, исходя из масс-спектрометрического и газохроматографического анализа [344, 362].

Термический анализ асфальтенов, выделенных из трех западно-сибирских нефтей, показал, что газообразные продукты в основном состоят из алканов [363], причем больше всего образуется метана, затем этана и пропана.

Полученные при пиролизе асфальтенов алкильные радикалы с $C_{16}-C_{32}$ [359, 362], по-видимому, следует рассматривать как продукты разложения циклоалкановых фрагментов асфальтенов. Уместно вспомнить представления Добрянского [364] о том, что смолы и асфальтены являются промежуточными продуктами превращения исходных веществ флоры и фауны в углеводороды нефти.

Последними работами [365] эта мысль была подтверждена экспериментально — при пиролизе асфальтенов получают жидкие продукты, аналогичные сырой нефти. Из них выделены алканы, алкилциклогексаны, алкилзамещенные декалины, пергидрофенантрены, ароматические и тиофеновые аналоги этих соединений, а также циклические и алициклические карбоновые кислоты. Обнаружены также ациклические изопреноиды, стероиды и другие соединения, указывающие на генетическую связь пиролизного масла с природным битумом. Авторами высказана интересная мысль о том, что карбоновые кислоты обеспечивают защиту нефти от биоразрушения и природной диагенетической активности.

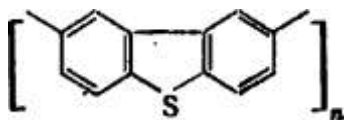
Структура фрагментов, содержащих гетеро атомы и микроэлементы.

Наибольшее количество гетероатомных компонентов нефти сконцентрировано в ее смолисто-асфальтеновой части [366], чем в значительной степени определяются многие ее свойства, такие, как ассоциация, надмолекулярная структура, поверхностная активность и связанный с ней процесс извлечения нефти из пласта [367], связывание дезэмульгаторов, что имеет существенное значение в процессах обезвоживания и обессоливания нефти [368]. Значительную информацию о строении серусодержащих фрагментов дают процессы каталитического гидрогенолиза [322, 369, 370]. Так, при гидрировании смол, содержащих 6—8 % серы и кислорода, были выделены гидрогенизаты, практически не содержащие гетероатомов. При пиролизе асфальтенов выделяется сероводород, остаточные продукты имеют более низкую молекулярную массу.

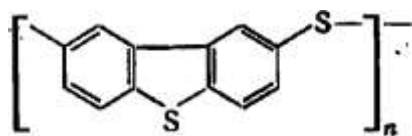
Исходя из данных по ступенчатому гидрированию на никеле Ренея, было найдено, что в асфальтенах атабасского битума в основном присутствует тиофеновая сера [322]. Известно, что соединения типа:



обессериваются легко. Для тиофеновой серы обессеривание протекает с трудом:

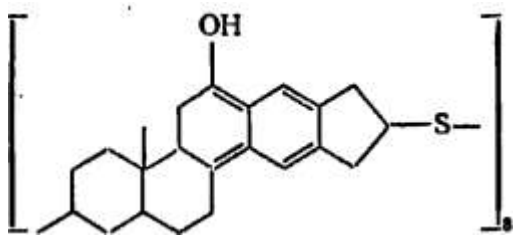


А соединения типа



легко теряют серу, не находящуюся в кольце.

Исходя из этих исследований сделан [322] вывод о том, что для асфальтенов атабасского битума наиболее характерны межмолекулярные С—С-связи (типа дифенилметана или дифенилэтана) и опровергнута концепция, согласно которой асфальтены можно рассматривать как сульфополимеры, т. е. полимеры, содержащие межмолекулярные С—S—С-связи, например:



Масс-спектрометрические исследования асфальтенов других месторождений показали, что значительная часть серы входит и в циклические структуры [371]. Однако потенциометрическим титрованием иодатом калия была определена сульфидная сера (например, асфальтены арланской нефти содержат 0,165 % сульфидной серы) [360].

Азотсодержащие соединения смолисто-асфальтеновых веществ изучены в гораздо меньшей степени, чем серусодержащие. По ИК-спектрам найдены структуры типа карбазола, пирола и индола.

На рис. 11 представлены [372] типы гипотетических структур, содержащие азот и серу.

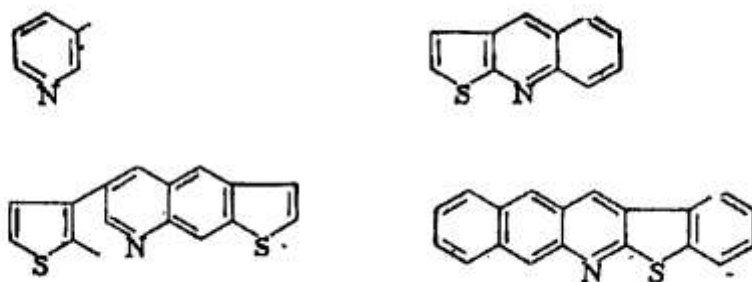


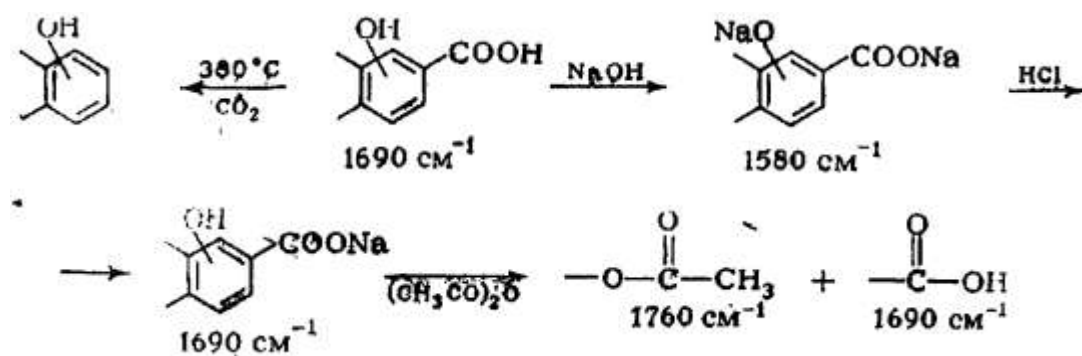
рис. 11. Азот- и серусодержащие фрагменты асфальтеновых молекул.

Ранее было указано, что выделение и разделение смолисто-асфальтеновых соединений с помощью тетрахлорида титана может быть осуществлено за счет основного азота. При фракционировании смол наиболее богатые азотом фракции извлекаются бензолом (табл. 47).

ТАБЛИЦА 47. Содержание кислородсодержащих функциональных групп в фракциях смол мангышлакской нефти [374]

Элюент	Молекулярная масса (криоскопия в бензоле)	Среднее число молекул смолы на 1 атом			Функциональное число, мг КОН/г				Число функциональных групп на молекулу смолы, %		
		O	N	S	кислотное	омыляемое	эфирное	карбонильное	COOH	COOR	C=O
Четыреххлористый углерод	744	1	3	9	1,36	6,52	5,16	11,44	0,018	0,069	0,152
Бензол	743	2	1	20	1,88	3,98	2,10	6,70	0,025	0,028	0,089
Ацетон	471	3	2	10	2,80	9,80	7,00	19,80	0,024	0,058	0,266
Спиртобензольная смесь	620	1	3	10	2,10	8,90	6,80	28,70	0,023	0,075	0,317
Неразделенная смола	675	2	2	12	1,60	7,00	5,40	18,30	0,019	0,065	0,220

Идентификация кислородсодержащих функциональных групп проводится функциональным анализом и по ИК-спектрам. Ниже приведена схема определения функциональных групп в процессе химической и термической обработки [373]:



Дополнительную информацию о кислородсодержащих группах дает пиролиз [359]. Так, при пиролизе (800 °С) асфальтенов атабасского месторождения были получены резорцинолы, т. е. ареновые кольца могут содержать несколько функциональных групп. По-видимому, содержание кислородных циклических структур ограничивается ароматическими и гетероциклическими соединениями (хинонами и флуоренами). Однако при термическом воздействии теряется до 80 % кислорода, так, что содержание циклических кислородных структур невелико [322].

ИК-спектроскопией установлено, что ОН-группы связаны между собой водородной связью [375], что в значительной степени обуславливает ассоциацию асфальтенов даже в очень разбавленных растворах. В результате метилирования, силилирования и ацетилирования молекулярная масса уменьшается от 5920 до 3720, 3680 и 4200 соответственно, что свидетельствует о частичном меж- молекулярном характере водородной связи в асфальтенах.

В смолисто-асфальтеновых веществах концентрируются почти все металлы, находящиеся в нефти. При фракционировании асфальтенов и смол металлы распределяются неодинаково. Так, при фракционировании асфальтенов ванадий в большей степени переходит в неполярную часть (1,13—2,16 по сравнению с 0,58—0,6 в полярной). При хроматографировании смол было найдено, что железо, никель, сурьма и бром преимущественно концентрируются в менее полярных, а натрий, хром, ртуть, серебро, кобальт, марганец и хлор — в более полярных фракциях [376]. Эти данные могут характеризовать комплексобразующую способность различных фракций по отношению к разным элементам.

По-видимому, ванадий и никель в большей степени входят в состав порфириновых комплексов. Идентифицировано несколько типов порфиринов разных гомологических рядов [377, 378]. Например, в асфальтенах ромашкинской [377] и самотлорской нефти [378] масс-спектрометрическим анализом определены несколько ванадил-(I) и никель-порфиринов (II) этио- и дезокси- филлоэритротипов (в %) [378] :

	I	II
Этио-	$10,6 \cdot 10^{-3}$	$1,66 \cdot 10^{-3}$
Филло-	$4,07 \cdot 10^{-3}$	—
ДФЭП-	$6,57 \cdot 10^{-3}$	$7,68 \cdot 10^{-3}$
Родо-	$4,79 \cdot 10^{-3}$	—

Показано, что для оценки возраста нефти может быть использовано соотношение дезоксофиллоэритроэтиопорфирина (ДФЭП) к этиопорфиру.

Соединения ванадия и никеля могут быть и непорфириновыми [379].

Нейтронно-активационным анализом устанавливается общее содержание ванадия, а в порфириновых комплексах — спектрофотометрически.

Интегральный структурный анализ.

В 1950—1960 гг. для выяснения структурной организации остаточных нефтяных фракций стали применять структурно-групповой анализ. Он основан на выводе эмпирических зависимостей между физическими свойствами анализируемых фракций и их структурно-групповым составом. Так, для определения статистического распределения атомов углерода в циклоалкановых, алкановых и ареновых структурах стали применять $n - d - M$ -метод, разработанный Ван-Несом и Ван-Вестеном для масляных фракций. Однако для определения группового состава смолисто-асфальтеновых веществ он мало пригоден из-за сравнительно значительного содержания гетероатомов, экспериментальной сложности определения коэффициентов преломления. Поэтому для смол и асфальтенов был применен метод Ван-Кревелена [298]. Согласно ему определяется число колец на углеродный атом:

$$C/R = \frac{9,2}{9,9 + 3,1H/C + 3,75O/C + 1,5N/C + 14S/C - M_c/d}$$

где R — число колец; C, H, O, N, S — число атомов элементов, найденное из элементного анализа; M_c — молекулярная масса (1 200/С %); d — плотность.

$9,2 = V_R$ — значение объема сжатия для усредненного кольца в молекулах асфальтенов, при допущении, что последняя обнаруживает развитую гексагональную симметрию (однако асфальтены редко имеют развитую гексагональную симметрию).

Ван-Кревеленом для анализа углей использовалась эмпирическая зависимость [298]:

$$V_R = 9,1 - 3,65H/C$$

Ван-Кревелен применительно к углям разработал графические методики определения степени ароматичности, а Корбетт [379], используя эмпирическое соотношение $f_{Ar} = 0(M_c/d; H/C)$ предложил модифицированный денсиметрический анализ мальтенов.

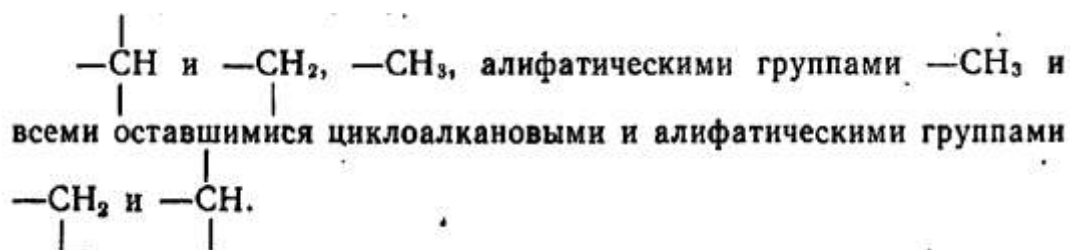
Для денсиметрического анализа смолисто-асфальтеновых веществ по Ван-Кревелену, по-видимому, нужно сделать предположение о том, что значения R/C и f_{Ar} определяются не для всей молекулы, а для ее полициклической части, исключая алифатические заместители или функциональные группы, введенные при химических превращениях [380]. Исходя из этого денсиметрическим анализом можно пользоваться для получения предварительной информации о структуре исследуемого объекта, так как метод весьма прост, достаточно распространен. Однако поскольку расчет производится только исходя из значений плотности, элементного состава и молекулярной, массы, то полученные при этом значения параметров весьма условны.

В настоящее время сделаны значительные успехи в применении методов ЯМР и ИК-спектроскопии к анализу смолисто-асфальтеновых веществ, появились также

расчетные схемы на ЭВМ, позволившие правильно интерпретировать экспериментальные данные.

Работы Иена и Эрдмана были основополагающими, они внесли большой вклад в исследование конденсированной структуры смолисто-асфальтеновых веществ нефти. В дальнейшем эти работы были широко использованы другими исследователями [381, 382], а также самими авторами для характеристики не только нефтяных асфальтенов, но и асфальтенов угольного происхождения [383] и выделенных из сланцевых смол [384].

В настоящее время разработан ряд методов структурного анализа, которые используют помимо молекулярной массы, плотности и элементного анализа, данные, полученные ЯМР и ИК-спектроскопией. Так, Хирш и Альтгельт [385] предложили метод расчета большого числа средних структурных параметров нефтяных остатков, названный интегральным структурным анализом. Для проведения расчета по этому методу требуются следующие исходные экспериментальные данные: среднечисловая молекулярная масса, плотность продукта при 20 °С, элементный состав, информация о распределении гетероатомов S, N и O по функциональным группам, получаемая из инфракрасных спектров. Кроме того, с помощью спектров ЯМР определяется распределение атомов, водорода между ареновыми кольцами, бензильными группами



Предложенный метод дает более точную и подробную информацию по сравнению с другими известными методами, особенно о количестве и структуре циклоалкановых атомов. По этому методу «средняя» молекула представляется в виде молекулы углеводорода. Используя гомоморфный метод, гетероатомы заменяют соответствующими углеводородными группами. В связи с недостаточным количеством аналитических данных, число независимых уравнений, описывающих молекулярные модели, оказывается на четыре меньше, чем переменных величин. Поэтому эти переменные заменяются «плавающими параметрами», выбранными таким образом, чтобы они изменялись в узких пределах и чтобы неточности в их значениях незначительно влияли на рассчитанные структурные параметры. Введенные ими параметры: компактность конденсированной кольцевой системы, степень замещения ароматических колец, сопряжение ареновых и циклоалкановых колец, вероятность замещения периферийных циклоалкановых и ареновых атомов углерода. При этом предполагается линейное расположение кольцевых систем и отсутствие четвертичных атомов углерода.

Расчеты с помощью ЭВМ проводятся для ряда значений каждого из «плавающих параметров», их значения считаются запрещенными, если любой рассчитанный результат получается отрицательным. Интегральный структурный анализ, введенный Хиршем и Альтгельтом, позволяет рассчитывать около 40 средних структурных параметров для сложных органических смесей типа тяжелых нефтяных остатков. Этот метод использует эмпирические зависимости между структурными элементами и

плотностью, что является его недостатком. Однако методическая разработка оказалась плодотворной и ряд авторов использовали ее, дополняя и вводя новые исходные данные [386, 387]. Например, в работе [387] вводятся новые экспериментальные данные — отношение содержания общего водорода к углероду в металлических и метиленовых группах, определенных ИК-спектроскопией, а также содержание углерода в циклических структурах, найденное расчетным путем по эмпирической формуле Вильямсона на основе данных ПМР. В другой работе [386] вводят отношение содержания метиленовых и метильных групп и содержание углерода в ареновых структурах. Введение новой информации увеличивает точность метода и позволяет рассчитывать большее число средних структурных параметров.

Во всех перечисленных случаях гетероатомы заменяются соответствующими углеводородными группами и предполагается отсутствие четвертичных атомов углерода.

ЛИТЕРАТУРА

ЛИТЕРАТУРА

1. Нефти СССР. Справочник. М.: Химия. Т. 1, 1971; т. 2, 1972; т. 3, 1973; т. 4, 1974; Доп. том. Физико-химическая характеристика нефтей СССР. М.: Химия, 1975. 88 с. 2. Дриацкая З. В. и др. — Хим. и технол. топлив и масел, 1981, № 10, с. 30. 3. Вигдергауз М. С. — В кн.: Успехи газовой хроматографии. Вып. 6. Казань, 1981, с. 3. 4. Cirillo V. J. — J. Chromatogr., 1973, v. 81, № 2, p. 197. 5. Ettre L. S. — Ibid., 1975, v. 112, p. 1. 6. Vigdergauz M. S. — Chromatographia, 1978, v. 11, № 11, p. 627. 7. Camin D. L. — In: Chromatography in Petroleum Analysis. New York; Basel: Marcel Dekker, 1979, p. 1. 8. Киселев А. В., Яшин Я. И. Адсорбционная газовая и жидкостная хроматография. М.: Химия, 1979. 287 с. 9. Яшин Я. И. Физико-химические основы хроматографического разделения. М.: Химия, 1976. 216 с. 10. Гольберт К. А., Вигдергауз М. С. Курс газовой хроматографии. М.: Химия, 1974. 375 с.

11. Вяхирев Д. А., Шушунова А. Ф. Руководство по газовой хроматографии. М.: Высшая школа, 1975. 302 с. 12. Качественный газохроматографический анализ/М. С. Вигдергауз, Л. В. Семенченко, В. А. Езрец, Ю. Н. Богословский. М.: Наука, 1978. 244 с. 13. Андерсон А. А., Шиманская М. В. — Усп. хим., 1979, т. 48, № 7, с. 1336. 14. Коган Л. А. Количественная газовая хроматография. М.: Химия, 1975. 181 с. 15. Новак Я. Количественный анализ методом газовой хроматографии. М.: Мир, 1978. 180 с. 16. Руденко Б. А. Капиллярная хроматография. М.: Наука, 1978. 221 с. 17. Дженнингс В. Газовая хроматография на стеклянных капиллярных колонках. М.: Мир, 1980. 232 с. 18. Шляхов А. Ф. — В кн.: Хроматография. Т. 2. М.: ВИНТИ, 1978, с. 71. 19. Приборы для хроматографии/К. И. Сакодынский, В. В. Бражников, А. Н. Буров и др. М.: Машиностроение, 1973. 367 с. 20. Ворона Э. Н., Лошак В. И., Юдович В. Б. Основные параметры и метрологические характеристики отечественных хроматографов. М.: ВНИИКИ, 1975. 64 с.

21. Гуревич А. Л., Коломыцев Л. А., Русинов Л. А. Автоматизация обработки хроматографической информации. М.: Энергия, 1973. 112 с. 22. Кюлик Э. А., Кальюранд М. Р., Козель М. Н. Применение ЭВМ в газовой хроматографии. М.: Наука, 1978. 128 с. 23. Силис Я. Я., Кофман А. М., Розенблит А. Б. Первичная обработка хроматограмм и спектров на ЭВМ. Принципы. Алгоритмы. Программы. Рига: Зинатне, 1980. 127 с. 24. Березкин В. Г., Пахомов В. П., Сакодинский К. И. Твердые носители в газовой хроматографии. М.: Химия, 1975. 200 с. 25. Анваер Б. И. — В кн.: Хроматография. Т. 1. М.: ВИНТИ, 1974, с. 107. 26. Коцев Н. Справочник по газовой хроматографии. М.: Мир, 1976. 200 с. 27. Лурье А. А. Хроматографические материалы: Справочник. М.: Химия, 1978. 440 с. 28. Богословский Ю. Н., Анваер Б. И., Вигдергауз М. С. Хроматографические постоянные в газовой хроматографии. Углеводороды и кислородсодержащие соединения: Справочник. М.: Изд-во стандартов, 1978. 191 с. 29. Вигдергауз М. С. Газовая хроматография как метод исследования нефти. М.: Наука, 1973. 256 с. 30. Токарева Р. В., Вигдергауз М. С. — В кн.: Успехи газовой хроматографии. Вып. 4. Казань, 1975, с. 241.

31. Вигдергауз М. С., Токарева Р. В. — Там же. Вып. 6. Казань, 1981, с. 12. 32. Desty D. H., Goldup A. — In: Chromatography. A Laboratory Handbook of Chromatographic and Electrophoretic Methods. 3rd ed./Ed. by E. Heftmann. New York e. a.: Van Nostrend Reinhold Company, 1975, p. 915. 33. Chromatography in Petroleum Analysis/Ed. K. H. Altgelt, T. H. Gouw. New York; Basel: Marcel Dekker, 1979. 500 p. 34. Газовая хроматография в нефтехимии/В. Г. Березкин, В. С. Гавричев, Л. Н. Коломиец и др. М.: Наука, 1975. 271 с. 35. Березкин В. Г. Перспективы применения газовой хроматографии в нефтехимии. М., 1973. 19 с. 36. Киселев А. В., Яшин Я. И. — Нефтехимия, 1964, т. 4, № 3, с. 494. 37. Брук А. И. и др. — Там же, 1967, т. 7, № 1, с. 145. 38. Scott C. G. — J. Inst. Petrol., 1959, v. 45, p. 118. 39. Ambrose D., Ambrose B. — In: Gas Chromatography. London: George News Ltd, 1961, p. 197. 40. Вигдергауз М. С., Гольберт К. А., Горшун О. Л. — Хим. и технол. топлив и масел, 1961, № 7, с. 62.

41. Киселев А. В., Черненко Ю. Л., Яшин Я. И. — Нефтехимия, 1965, т. 5, № 1, с. 141. 42. Цицишвили Г. В. и др. — Там же, 1962, т. 2, № 2, с. 248, 1967, т. 7, № 2, с. 305. 43. Алымова Т. Е. и др. — В кн.: Труды ВНИИ НП. Вып. XXXII. Физико-химические методы исследования нефтепродуктов. М.: ЦНИИТЭ Нефтехим, 1979, с. 3. 44. Schneider W., Bruddebeck H., Halasz J. — Analyt. Chem., 1964, v. 36, p. 1533. 45. Kaiser R. — Chromatographia, 1970, v. 3, p. 38. 46. Hollis O. L. — Analyt. Chem., 1966, v. 38, p. 309. 47. Гвоздович Т. Н. — Нефтехимия, 1968, т. 8, № 1, с. 123. 48. Halász I., Heine E. — Nature, 1962, v. 194, № 4832, p. 971. 49. Святошенко А. Т., Березкин В. Г. — Нефтехимия, 1964, т. 4, № 6, с. 938. 50. Bethea R. M., Smutz M. — Analyt. Chem., 1956, v. 28, № 3, p. 299.

51. In: Annual Book of ASTM Standards. Part 24. Philadelphia, 1974, p. 8. 52. Кудряцева Н. А., Тарасов А. И., Шипанова А. И. — Хим. и технол. топлив и масел, 1963, № 10, с. 59. 53. Кудряцева Н. А., Тарасов А. И. — Там же, 1964, № 5, с. 32. 54. Кузьмина А. В. и др. — В кн.: Труды ВНИИ НП. Вып. XVIII. Методы анализа и исследование нефтей и нефтепродуктов. М., 1976, с. 70. 55. Жданов С. П., Киселев А. В., Яшин Я. И. — Нефтехимия, 1963, т. 3, № 3, с. 417. 56. Brunnock J. V., Luke L. A. — J. Chromatogr., 1969, v. 39, p. 502. 57. Бойкова А. С., Щербакова К. Д. — Нефтехимия, 1967, т. 7, № 3, с. 451. 58. Payrau G. — Chromatographia, 1977, v. 10, № 1, p. 17. 59. Di Corcia A., Samperi R. — J. Chromatogr., 1975, v. 107, p. 99; 1976, v. 117, p. 199; 1976, v. 122, p. 459. 60. Березкин В. Г. и др. — ЖАХ, 1976, т. 31, № 9, с. 1753.

61. Eggertsen F. T., Groennings S. — Analyt. Chem., 1958, v. 30, p. 20. 62. Covejanovich G. J. — J. Chem. Eng. Data, 1959, v. 4, № 2, p. 170. 63. Martin R. L., Winters J. C. — Analyt. Chem., 1959, v. 31, p. 1954. 64. Лулова Н. И. и др. — Хим. и технол. топлив и масел, 1963, № 12, с. 21; — в кн.: Газовая хроматография. Вып. 4. М.: НИИТЭХим, 1966, с. 88. 65. Вигдергауз М. С. и др. — Нефтехимия, 1962, т. 2, № 1, с. 3. 66. Вигалок Р. В., Цыбулевский А. М., Вигдергауз М. С. — Нефтепереработка и нефтехимия, 1972, № 3, с. 17. 67. Glue-

chauf E. — Trans. Faraday Soc., 1955, v. 51, p. 34. 68. McWilliam J. G., Dewar R. A. — Analyt. Chem., 1957, v. 29, p. 925. 69. Desty D. H., Goldup A., Swanton W. T. — In: Gas Chromatography/Eds. Brenner N., Callen J. E., Weiss M. D. et al. N. Y.: Acad. Press, 1962, p. 105. 70. Sojak L. et al. — J. Chromatogr., 1974, v. 91, p. 615.

71. Харрис В., Хэбгуд Г. Газовая хроматография с программированием температуры. М.: Мир, 1968. 340 с. 72. Sanders W. N., Maynard I. B. — Analyt. Chem., 1968, v. 40, p. 527. 73. Леонтьева С. А. и др. — В кн.: Труды ВНИИ НП. Вып. XVIII. Методы анализа и исследование нефтей и нефтепродуктов. М., 1976, с. 53. 74. Ryba M. — J. Chromatogr., 1976, v. 123, p. 327. 75. Зимица К. И. и др. — В кн.: Аналитические методы, техника и аппаратура для исследования нефти и ее производных. VIII Мировой нефтяной конгресс. М., 1971, с. 3. 76. Вигдергауз М. С., Андреев Л. В. — Нефтехимия, 1964, т. 4, № 3, с. 507. 77. Всеволожская Е. В., Морозова О. Е., Петров Ал. А. — Там же, № 1, с. 142. 78. Вигдергауз М. С., Чаброва О. Г. — Там же, № 6, с. 932; 1965, т. 5, № 1, с. 160. 79. Набибач В. М., Варгальок Т. Н., Кириленко А. В. — Хим. и технол. топлив и масел, 1978, № 5, с. 26. 80. Andrews M. A., Schroeder D. C., Schroeder J. P. — J. Chromatogr., 1972, v. 71, № 2, p. 233.

81. Егизаров Ю. Г. и др. — Хим. и технол. топлив и масел, 1980, № 9, с. 43. 82. Оленина З. К., Петров Ал. А. — Нефтехимия, 1967, т. 7, № 3, с. 323. 83. Оленина З. К., Петров Ал. А. — Там же, 1969, т. 9, № 1, с. 129. 84. Соколова И. М. и др. — Там же, 1981, т. 21, № 1, с. 20. 85. Солодков В. К. и др. — Там же, 1967, т. 7, № 4, с. 511, 515. 86. Егизаров Ю. Г. и др. — Хим. и технол. топлив и масел, 1976, № 8, с. 9; 1978, № 6, с. 3. 87. Stuckey C. L. — J. Chromatogr. Sci., 1969, v. 7, p. 177. 88. Sojak L., Rijks J. A. — J. Chromatogr., 1976, v. 119, p. 505. 89. Mitra G. D., Mohan G., Sinha A. — Ibid., 1974, v. 91, p. 633. 90. Мусаев И. А. и др. — Нефтехимия, 1964, т. 4, № 5, с. 793. 91. Nogare S. D., Safranski L. W. — Analyt. Chem., 1958, v. 30, p. 894. 92. Ludwig J. F. — Ibid., 1965, v. 37, p. 1732. 93. Солодков В. К. и др. — Нефтехимия, 1975, т. 15, № 1, с. 3. 94. Забродина М. Н. и др. — Там же, 1978, т. 18, № 2, с. 280. 95. Красавченко М. И. и др. — Там же, 1971, т. 11, № 6, с. 803. 96. Макушина В. М. и др. — Там же, 1978, т. 18, № 6, с. 847. 97. Санин П. И. и др. — Там же, 1974, т. 14, № 3, с. 333. 98. Севастьянова Г. В. и др. — Там же, 1967, т. 7, № 5, с. 695. 99. Вигдергауз М. С., Вигальок Р. В. — Там же, 1971, т. 11, № 1, с. 141. 100. Janini G. M., Sato R. I., Muschik G. M. — Analyt. Chem., 1980, v. 52, p. 2417.

101. Шляхов А. Ф., Новикова Н. В., Корешкова Р. И. — Зав. лаб. 1979, т. 45, с. 103. 102. Остроухов С. Б. и др. — Нефтехимия, 1982, т. 22, № 6, с. 723. 103. Остроухов С. Б. и др. — Там же, 1983, т. 23, № 1, с. 20. 104. Воробьева Н. С., Земскова З. К., Петров Ал. А. — Там же, 1982, т. 22, № 5, с. 587. 105. Moldowan J. M., Seifert W. K. — J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1980, № 19, p. 912. 106. Каграманова Г. Р. и др. — Нефтехимия, 1976, т. 16, № 1, с. 18. 107. Дидзе А. В. и др. — Там же, 1979, т. 19, № 3, с. 336. 108. Воробьева Н. С., Земскова З. К., Петров Ал. А. — Там же, 1978, т. 18, № 6, с. 855. 109. Мусаев И. А. и др. — Там же, 1980, т. 20, № 1, с. 14. 110. Зубенко В. Г. и др. — Там же, № 4, с. 490.

111. Шляхов А. Ф. — В кн.: Итоги науки и техники. Хроматография. Т. 1. М.: ВИНТИ, 1974, с. 80. 112. Schwartz R. D. et al. — J. Chromatogr., 1975, v. 112, p. 111. 113. Руденко Б. А. — В кн.: Итоги науки и техники. Хроматография. Т. 3. М.: ВИНТИ, 1980, с. 78. 114. Sie S. T., Rijnders G. W. — Anal. chim. acta, 1968 v. 38, p. 31. 115. Гончаров И. В., Кулаченко В. И. — Нефтехимия, 1978, т. 18, № 5, с. 816; 1979, т. 19, № 2, с. 255. 116. Grimmer G., Böhne H. — Erdöl u. Kohle, 1978, Bd. 31, № 6, S. 272. 117. Coleman H. J. — Intern. J. Sulfur Chem., 1971, v. B6, p. 41. 118. Schulz H., Munir M. — Erdöl u. Kohle, 1972, Bd. 25, № 1, S. 14. 119. Сакодынский К. И., Волков С. А. Препаративная газовая хроматография. М.: Химия, 1972. 208 с. 120. Лунский М. Х., Сакодынский К. И., Шляхов А. Ф. — В кн.: Итоги науки и техники. Хроматография. Т. 3. М.: ВИНТИ, 1980, с. 51.

121. Волков С. А., Сакодинский К. И., Дармоно — Нефтехимия, 1969, т. 9, № 4, с. 638. 122. Забокрицкий М. П., Руденко Б. А., Чижков В. П. — В кн.: Аналитическое и препаративное применение хроматографии. М.: НИИТЭХИМ, 1980, с. 62. 123. Волков С. А. и др. — Нефтехимия, 1968, т. 8, № 3, с. 468; 1969, т. 9, № 3, с. 476; 1970, т. 10, № 1, с. 135. 124. Березкин В. Г. Химические методы в газовой хроматографии. М.: Химия, 1980. 256 с. 125. Conacher H. B. S. — J. Chromatogr. Sci., 1976, v. 14, p. 405. 126. Harris W. E. — Ibid., 1975, v. 13, p. 514. 127. Наметкин Н. С. и др. — Нефтехимия, 1979, т. 19, № 1, с. 127. 128. Martin R. L. — Analyt. Chem., 1960, v. 32, p. 336. 129. Nigam R. N. — J. Chromatogr., 1976, v. 119, p. 820. 130. Brenner N., Coates V. J. — Nature, 1958, v. 181, p. 1401.

131. Marwart J. R., Dellow J. B., Freitas E. R. — Analyt. Chem., 1968, v. 40, p. 1633. 132. Schriwer M. — Chem. Ind. Technol., 1977, v. 49, № 11, p. 905. 133. Кугучева Е. Е., Алексеева А. В. — В кн.: Газовая хроматография. М.: НИИТЭХИМ, 1970, вып. 12, с. 64. 134. Toader M., Voicu F., Sandulescu S. — Rev. Chim. (RSR), 1970, v. 21, p. 568. 135. Fanter D. L., Walker J. Q., Wolf C. J. — Analyt. Chem., 1968, v. 40, p. 2168. 136. Poxon D. W., Wright G. R. — J. Chromatogr., 1971, v. 61, p. 142. 137. Чернова Г. Г., Шишенина Е. П., Марьясин Н. Л. — Хим. и технол. топлив и масел, 1973, № 11, с. 59. 138. Березкин В. Г., Алишоев В. Р. — В кн.: Итоги науки и техники. Хроматография. Т. 3. М.: ВИНТИ, 1980, с. 3. 139. Газовая хроматография: Труды III Международного симпозиума по газовой хроматографии в Эдинбурге. М.: Мир, 1964. 557 с. 140. Эйзен О., Иванов А. — Изв. АН Эст. ССР. Химия, геология, 1970, т. 19, с. 297.

141. Куклинский А. Я., Пушкина Р. А. — Нефтехимия, 1980, т. 20, № 1, с. 34. 142. Эйзен О., Иванов А. — Изв. АН Эст. ССР. Химия, геология, 1972, т. 21, с. 83. 143. Thompson C. J., Coleman H. J., Ward C. C. — Analyt. Chem., 1962, v. 34, p. 151. 144. Franc J. — Microchim. Acta, 1965, № 1, p. 4. 145. Рыбак Б. М. Анализ нефтей и нефтепродуктов. М.: Гостоптехиздат, 1962. 888 с. 146. Руководство по анализу нефтей. Л.: Недра, 1966. 300 с. 147. Иоффе Б. В., Баталин О. Е. — Нефтехимия, 1961, т. 1, № 2, с. 156. 148. Петров Ал. А. и др. — Там же, 1963, т. 3, № 6, с. 922. 149. Иоффе Б. В., Герштейн Л. М., Баталин О. Е. — Там же, 1971, т. 11, с. 274. 150. Иоффе Б. В., Баталин О. Е. — Там же, 1964, т. 4, № 3, с. 481.

151. Brunnok J. V., Luke J. A. — Analyt. Chem., 1968, v. 40, № 14, p. 2158. 152. Алексеева А. В., Шатилова Л. А., Мишутина С. С. — Нефтепереработка и нефтехимия, 1973, № 9, с. 37. 153. Жоров Ю. М., Пакченков Г. М. Хроматография с люминесцирующими индикаторами — новый метод группового анализа углеводородных смесей. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1969. 34 с. 154. Пакченков Г. М. и др. — Нефтехимия, 1964, т. 4, № 1, с. 128. 155. Ковачева К., Димов Н., Панкова М. — Хим. и технол. топлив и масел, 1979, № 2, с. 57. 156. Sautoni J. C., Garber H. R., Davis B. E. — J. Chromatogr. Sci., 1975, v. 13, p. 367. 157. Павлова С. Н., Дриацкая З. В., Гофман П. С. — В кн.: Методы исследования нефтей и нефтепродуктов. Труды ВНИИ НП. М.: Гостоптехиздат, 1955. 158. Жуховицкий А. А. и др. В кн.: Теория и применение неподвижной фазы в газо-жидкостной хроматографии. Киев, 1971, с. 47. 159. Davis T. C., Petersen J. C., Haines W. E. — Analyt. Chem., 1966, v. 38, p. 241. 160. Schwartz R. D., Brasseaux D. I. — Ibid., 1957, v. 29, № 7, p. 1022.

161. Nelson K., Grimes M. D., Heinrich B. I. — Ibid., p. 1026. 162. Larson L. P., Becker H. C. — Ibid., 1960, v. 32, № 9, p. 1215. 163. Павлова С. Н., Дриацкая З. В., Мхчян М. А. — Хим. и технол. топлив и масел, 1962, № 3, с. 58. 164. Квитковский-Л. И., Грушецкая Е. В. — Там же, с. 61. 165. Вознесенская Е. В. — В кн.: Методы исследования нефтей и нефтепродуктов: Труды ВНИИ НП. М.: Гостоптехиздат, 1955, с. 168. 166. Тахистов В. В. Практическая масс-спектрометрия органических соединений. Л.: Изд-во ЛГУ, 1977. 268 с. 167. Терентьев П. Б. Масс-спектрометрия в органической химии. М.: Высшая школа, 1979. 224 с. 168. Хвостенко В. И. Масс-спектрометрия отрицательных ионов. М.: Наука, 1981. 308 с. 169. Хмельницкий Р. А., Лукашенко И. М., Бродский Е. С. Пиролитическая масс-спектрометрия высокомолекулярных соединений. М.: Химия, 1980. 268 с. 170. Mass Spectrometry of Organic Ions/Ed. by F. W. McLafferty, New York: Acad. Press, 1963. 730 p.

171. Бродский Е. С. Масс-спектрометрия в нефтепереработке и нефтехимии. М.: ИНТЭХим, 1980. 59 с. 172. Schrouk L. R., Grigsby R. D., Scheppele S. E. — *Analyt. Chem.*, 1982, v. 54, № 4, p. 748. 173. Жильцов Н. И. и др. — *Хим. и техн. топлив и масел*, 1982, № 4, с. 29; *Нефтехимия*, 1981, т. 21, № 6, с. 812. 174. Исламова Н. А., Мазитова Ф. Н., Бродский Е. С. — *Нефтехимия*, 1982, т. 22, № 3, с. 407. 175. Hultlärer K. J., Kirmann H. — *Erdöl u. Kohle*, 1982, Bd. 35, № 1, S. 17. 176. *Нефтехимия*, 1980, т. 20, № 4, с. 612; № 6, с. 908. 177. Tunnicliff D. D., Wadsworth P. A. — *Analyt. Chem.*, v. 45, № 1, 1973, p. 12. 178. Oelert H. H., Hemmer E. A. — *Erdöl u. Kohle*, 1972, Bd. 25, № 8, S. 437. 179. Полякова А. А., Нехамкина Л. Г. Современные методы экспрессного анализа продуктов переработки нефти и нефтехимического синтеза: Тематический обзор. Сер. Автоматизация и контрольно-измерительные приборы, М.: 1974. 70 с. 180. Антипенко В. Р., Серебрянникова О. В., Титов В. И. — *Нефтехимия*, 1979, т. 19, № 3, с. 323.

181. Раппопорт В. Л., Разумов Н. В., Туров Ю. П. — Там же, 1981, т. 20, № 5, с. 756. 182. Байкова А. Я. и др. — Там же, 1979, т. 19, № 2, с. 285. 183. Severin D., Benninghoff U. — *Erdöl u. Kohle*, 1980, Bd. 33, № 11, p. 532. 184. Гончаров И. В., Жильцов Н. И., Лазарев А. С. — *Нефтехимия*, 1981, т. 21, № 5, с. 749. 185. Severin D., Deymann H., Glinzer O. — *Analyt. Chem.*, 1982, v. 54, № 4, p. 824. 186. Aczel T. — *Erdöl u. Kohle*, 1973, Bd. 26, № 1, S. 27. 187. Peters A. W., Bendoraitis I. G. — *Analyt. Chem.*, 1976, v. 48, № 7, p. 968. 188. *Нефтехимия*, 1979, т. 19, № 5, с. 744; № 6, с. 880; 1977, т. 17, № 4, с. 616. 189. Gallegos E. J. — *Analyt. Chem.*, 1976, v. 48, № 9, p. 1348. 190. Shuchan B., Safe S. H., Boyd R. V. — *Ibid.*, 1979, v. 51, № 1, p. 156.

191. Didyk B. et al. — *Chem. Geol.*, 1975, v. 15, p. 193. 192. Beckey H. D. *Field Ionization Mass Spectrometry*. Oxford: Pergamon Press, 1971. 344 p. 193. Severin D., Oelert H. H., Bergmann G. — *Erdöl u. Kohle*, 1972, Bd. 25, № 9, S. 514. 194. Kuras M., Ryska M., Mostecký I. — *Analyt. Chem.*, 1976, v. 48, № 1, p. 196. 195. Hippe K. G., Beckey H. D. — *Erdöl u. Kohle*, 1971, Bd. 24, № 10, S. 620. 196. Mead W. L. — *Analyt. Chem.*, 1968, v. 40, № 4, p. 743. 197. Зорин Б. Я. — Автореф. канд. дисс. Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1982. 19 с. 198. Yoshida T., Masawa Y., Shimada T. — *Analyt. Chem.*, 1982, v. 54, № 6, p. 967. 199. Severin D. — *Erdöl u. Kohle*, 1977, Bd. 30, № 2, p. 87. 200. Sieck L. W. — *Analyt. Chem.*, 1979, v. 51, № 1, p. 132.

201. Albers G. — *Erdöl u. Kohle*, 1980, Bd. 33, № 10, S. 484. 202. Knof H., Large R., Albers G. — *Ibid.*, 1976, Bd. 29, № 2, S. 77. 203. Sieck L. W., Jennings K. P., Bruke P. D. — *Analyt. Chem.*, 1979, v. 51, № 13, p. 2232. 204. Burke P. et al. — *Ibid.*, 1982, v. 54, № 8, p. 1304. 205. Buchanan M. V. — *Ibid.*, № 3, p. 570. 206. Hunt D. F., Shabanowitz J. — *Ibid.*, p. 574. 207. Grade H., Cooks R. O. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1978, v. 100, № 18, p. 5615. 208. Stimpson B. P., Evans C. A. — *Biomed. Mass Spectrom.*, 1978, v. 5, № 1, p. 52. 209. Grigsby R. D. et al. — *Analyt. Chem.*, 1982, v. 54, № 7, p. 1108. 210. Хамад Х. Д. — Автореф. канд. дисс. Л.: ЛГУ, 1981. 21 с.

211. Каюкова Г. П. и др. — *Нефтехимия*, 1981, т. 21, № 5, с. 643; № 6, с. 803. 212. Grimmer G., Böhnke H. — *Erdöl u. Kohle*, 1978, № 6, p. 272. 213. Jackson A. H. — *Phil. Trans. Roy. Soc. (Lond.)*, 1979, A293, № 1400, p. 21. 214. Schiller J. E., Knudsen C. L. — *Analyt. Chem.*, 1976, v. 48, № 2, p. 453. 215. Hertz H. S. et al. — *Ibid.*, 1980, v. 52, № 11, p. 1650. 216. Bruner F., Ciccioli P., Zellis S. — *Ibid.*, 1973, v. 45, № 6, p. 1002. 217. Fales H. M., Comstock W., Janes T. H. — *Ibid.*, 1980, v. 52, № 6, p. 980. 218. Severin D. — *Erdöl u. Kohle*, 1982, Bd. 35, № 2, S. 86. 219. Schmitter J.-M. et al. — *Analyt. Chem.*, 1982, v. 54, № 4, p. 769. 220. Smith R. D. et al. — *Ibid.*, № 11, p. 1883.

221. Junglas H. et al. — *J. Org. Mass. Spectrom.*, 1982, v. 17, № 10, p. 499. 222. Методическое руководство по люминесцентно-блужинно-логическим и спектральным методам исследования органического вещества пород и нефтей. М.: Недра, 1979. 205 с. 223. Ку克林ский А. Я., Пушкина Р. А. — *Нефтехимия*, 1980, т. 20, № 3, с. 346. 224. Ку克林ский А. Я., Пушкина Р. А. — Там же, 1974, т. 14,

№ 6, с. 811. 225. *Hinton Jr., E. R., Mamantov O., Wehry E. L.* — *Analyt. Letters*, 1979, v. 12 (A13), p. 1347. 226. *Лебедев А. К., Городкова Л. В., Камьянов В. Ф.* — *Нефтехимия*, 1980, т. 20, № 6, с. 918. 227. *v. Eijk G. A., van der Maas J. H.* — *J. Anal. Chem.*, 1978, Bd. 291, S. 27. 228. *Ранг С. А., Эйзен О. Г., Мююриссен А. М.* — Инфракрасные и масс-спектры ненасыщенных углеводородов. Таллин: Валгус, 1977. 616 с. 229. *Kaidas C., Berthold P. H.* — *Erdöl u. Kohle*, 1980, Bd. 33, № 4, S. 170. 230. *Gottlieb K.* — *Ibid.*, № 7, p. 329.

231. *Growford R. W. et al.* — *Analyt. Chem.*, 1982, v. 54, № 4, p. 817. 232. *Яшина К. И., Сирюк А. Г.* — В кн.: Прикладная спектроскопия. Т. 2. М.: Наука, 1969, с. 157. 233. *Кучерявая Н. Н. и др.* — *Хим. и технол. топлив и масел*, 1976, № 6, с. 16. 234. *Шемятенков А. Г., Глотова Н. А., Горшков В. С.* — *Хим. и технол. топлив и масел*, 1981, № 7, с. 35. 235. *Яшина Н. С., Богдашкина В. И., Петросян В. С.* — *Нефтехимия*, 1979, т. 19, № 1, с. 7. 236. *Мельникова Л. А., Ляпина Н. К.* — Там же, 1980, т. 20, № 6, с. 914. 237. *Mühl J. et al.* — *Analyt. Chem.*, 1982, v. 54, № 11, p. 1871. 238. *Посадов И. А. и др.* — *ЖПХ*, 1977, т. 50, № 3, с. 594. 239. *Warzecha L.* — *Nafta*, 1980, v. 36, № 3, p. 92. 240. *Hair J. F. et al.* — *Analyt. Chem.*, 1980, v. 52, p. 1135.

241. *Knight S. A.* — *Erdöl u. Kohle*, 1972, Bd. 25, № 9, S. 522. 242. *Gerhards R.* — *Ibid.*, 1980, Bd. 33, № 2, S. 93. 243. *Steinmetzer H. C.* — *Ibid.*, № 4, S. 174. 244. *Yoshida T., Mackawa Y.* — *Analyt. Chem.*, 1980, v. 52, p. 817. 245. *Feuerhelm H. T.* — *Erdöl u. Kohle*, 1982, Bd. 35, № 2, S. 87. 246. *Елисеев В. С., Нуманов И. У., Ибрагимов М. У.* — *Нефтехимия*, 1982, т. 22, № 1, с. 123. 247. *Masohan A., Bhalla Y. K.* — *Erdöl u. Kohle*, 1981, Bd. 34, № 6, S. 253. 248. *Чертков Я. Б., Спиркин В. Г.* Сернистые и кислородные соединения нефтяных дистиллятов. М.: Химия, 1971. 307 с. 249. *Гусинская Е. В., Разумов Н. В., Стоцкий В. С.* — *Нефтехимия*, 1976, т. 16, с. 144. 250. *Нуманов И. У., Юсупова Н. А., Толмачева Г. Л.* — *ДАН ТаджССР*, 1976, т. 19, № 3, с. 31.

251. *Большаков Г. Ф., Глебовская Е. А., Каплан З. Г.* ИК-спектры и рентгенограммы гетероорганических соединений. Л.: Химия, 1967. 168 с. 252. *Большаков Г. Ф., Ватаго В. С., Агрест Ф. Б.* Ультрафиолетовые спектры гетероорганических соединений. М.: Химия, 1969. 499 с. 253. *Гурьянова Е. Н., Спиркин В. Г., Чертков Я. Б.* — *Нефтехимия*, 1969, № 4, с. 599. 254. *Гурьянова Е. Н., Гольдштейн И. П., Харламова Е. Н.* Химия сераорганических соединений, содержащихся в нефтях и нефтепродуктах. Т. 6. М., 1964. 261 с. 255. *Гусинская С. Л., Бейко О. А.* — *Нефтехимия*, 1972, т. 12, с. 266—267. 256. *Гальперин Г. Д., Гурьина Г. П., Лукьяница В. Г.* — В кн.: Методы анализа органических соединений нефти, их смесей и производных. М.: Наука, 1965, с. 124. 257. Инструментальные методы анализа функциональных групп органических соединений. /Под ред. Сиги С. М.: Мир, 1974. 464 с. 258. *Губен-Вейль.* Методы органической химии. Т. 2. М.: Химия, 1967. 1032 с. 259. *Чертков Я. Б.* Неуглеводородные соединения в нефтепродуктах. М.: Химия, 1964. 228 с. 260. *Meurs N., Dohmen E.* — *Analyt. Chim. Acta*, 1959, v. 21, № 5, p. 443.

261. *Jenkins G. J.* — *J. Inst. Petrol.*, 1965, v. 51, p. 313—322. 262. *Бауэр К.* Анализ органических соединений. М.: Издательство, 1953. 488 с. 263. *Menz D., Conrad G.* — *Erdöl u. Kohle*, 1982, Bd. 35, № 1, S. 33. 264. *Kägler S. H.* — *Ibid.*, 1977, Bd. 28, № 5, S. 232. 265. *Greenfield S., Smyth P. B.* — *Analyt. Chim. Acta*, 1977, v. 59, № 3, p. 341. 266. *Hopp H.-U.* — *Erdöl u. Kohle*, 1974, Bd. 27, № 8, p. 43. 267. *Huber L.* — *Ibid.*, 1977, Bd. 30, № 6, S. 276. 268. *Lang I. et al.* — *Analyt. Chim. Acta*, 1977, v. 88, № 2, p. 313. 269. *Hall A., Godinho M. C.* — *Analyt. Chim. Acta*, 1980, v. 113, № 2, p. 369. 270. *Иванов В. Т.* — Труды метрологических институтов СССР, 1978, вып. 221 (281), с. 53.

271. *Shaw P. G., McKown D., Manahan S. E.* — *Analyt. Chim. Acta*, 1980, v. 123, № 1, p. 65. 272. *Tout R. E., Chatt A.* — *Ibid.*, 1980, v. 118, p. 341. 273. *Голубинова Л. В. и др.* — *Нефтехимия*, 1980, т. 20, № 4, с. 625. 274. *St.-Pierre J., Zikovsky L.* — *Canad. J. Chem.*, 1982, v. 60, № 17, p. 2278. 275. *Newman K. G.* — *Toxicol. a. Environment. Chem., Rev.*, 1980, v. 3, № 2, p. 111. 276. *Zolotov Yu. A.*

et al. — *Analyt. Chim. Acta*, 1980, v. 115, № 1, p. 1. 277. *Merryfield R. N., Loyd R. C.* — *Analyt. Chem.*, 1979, v. 51, № 12, p. 1965. 278. *McLaren J. W. et al.* — *Ibid.*, 1981, v. 53, № 12, p. 1802. 279. *Iwasaki K., Tanaka K.* — *Analyt. Chim. Acta*, 1982, v. 136, p. 293. 280. *Dilli S., Patsalides E.* — *Ibid.*, 1981, v. 128, № 1, p. 109.

281. *Dilli S., Patsalides E.* — *Ibid.*, p. 101. 282. *Saint-Just J.* — *Analyt. Chem.*, 1978, v. 50, № 12, p. 1647. 283. *Sebor G., Lang I., Vavrecka P. et al.* — *Analyt. Chim. Acta*, 1975, v. 78, № 1, p. 99. 284. *Sebor G., Lang I.* — *Ibid.*, 1977, v. 89, № 1, p. 221. 285. *Раннопорт Л. Г., Юркевич Р. М.* — *Хим. и технол. топлив и масел*, 1975, № 3, с. 57. 286. *Fukasawa T., Yamane T.* — *Analyt. Chim. Acta*, 1980, v. 113, № 1, p. 123. 287. *Бакирова С. Ф., Котова А. В., Беньковский В. Г.* — *Нефтехимия*, 1981, т. 21, № 1, с. 143. 288. *Brutzel M. P., Chakrabarti C. L.* — *Analyt. Chim. Acta*, 1972, v. 61, № 1, p. 25. 289. *Robins W. K.* — *Ibid.*, 1973, v. 65, № 2, p. 285. 290. *Hohmann E., Gottlieb K., Müller U.* — *Ibid.*, 1973, v. 26, № 11, p. 647.

291. *Wilson J. N., Marczewski C. Z.* — *Analyt. Chem.*, 1973, v. 45, № 12, p. 2409. 292. *Poxbaum H., Leyden D. E.* — *Analyt. Chim. Acta*, 1978, v. 99, № 2, p. 263. 293. *Trost A.* — *Erdöl u. Kohle*, 1974, Bd. 27, № 8, S. 431. 294. *Ван-Нес К., Ван-Вестен Х.* Состав масляных фракций нефти и их анализ. М., 1954. 242 с. 295. *Vlugter J. C., Waterman H. I., Van Westen H. A.* — *J. Inst. Petrol. Technol.*, 1935, v. 21, p. 661. 296. *Hazelwood R. N.* — *Analyt. Chem.*, 1954, v. 26, p. 1073. 297. *Marlin C. C., Sankin A.* — *Ibid.*, 1953, v. 25, № 2, p. 206. 298. *Ван-Кревелен Д. В., Швер Х.* Наука об угле. М.: Госгортехиздат, 1960. 304 с. 299. *Поконова Ю. В.* Химия высокомолекулярных соединений нефти. Л.: Изд-во ЛГУ, 1980. 172 с. 300. *Свинтицких Л. Е., Магарил Р. З.* Труды Тюменск. инд. ин-та (Нефтепереработка и нефтехимия), 1974, вып. 36, с. 85.

301. *Свинтицких Л. Е., Магарил Р. З.* Томск, 1974, вып. 36, с. 92. 302. *Эйгенсон А. С. и др.* — *Хим. и технол. топлив и масел*, 1974, № 1, с. 1. 303. *Koots J. A., Spreight J. G.* — *Fuel*, 1975, v. 54, № 5, p. 179. 304. *Winniford R. S.* — *Erdöls u. Erdgases (Budapest)*, 1968, S. 967. 305. *Бектуров Е. А., Кемелева З. Х., Мусабеев К. Б.* — *Изв. АН КазССР. Сер. Хим.*, 1965, вып. 3, с. 37. 306. *Магарил Р. З., Рамазаева Л. Ф.* — *Изв. вузов. Сер. нефть и газ*, 1971, № 3, с. 58, 80. 307. *Altgelt K. H.* — *J. Appl. Polymer Sci.*, 1965, v. 6, № 10, p. 3389. 308. *Altgelt K. H.* — *Straussen u. Tiefbau*, 1975, Bd. 29, H. 10, S. 26. 309. *Мархасин И. Л.* — В кн.: Физико-химия и разработка нефтяного пласта. Вып. 6. М., 1960, с. 19. 310. *Боккий Г. Б., Порай-Кошиц М. А.* Рентгеноструктурный анализ. М.: Изд-во МГУ, 1964. 489 с.

311. *Хейкер Д. М.* Рентгеновская дифракция монокристаллов. Л.: Машиностроение, 1973. 312. *Пинскер З. Г.* Динамическое рассеяние рентгеновских лучей в идеальных кристаллах. М.: Наука, 1974. 313. *Уманский М. М.* Аппаратура рентгеноструктурных исследований, М.: Физматгиз, 1960. 348 с. 314. *Шмелев В. И.* Рентгеновские аппараты. М.: Энергия, 1973. 248 с. 315. *Миркин Л. И.* Рентгеноструктурный анализ: Справочное руководство. М.: Наука, 1976. 326 с. 316. *Laboul I. W., Pfeiffer J. Ph.* The Properties of Asphaltic Bitumen, New York, 1950. 215 p. 317. *Yen P. F., Erdman I. G., Pollack S. S.* — *Analyt. Chem.*, 1961, v. 33, № 11, p. 1587. 318. *Посадов И. А., Поконова Ю. В., Проскуряков В. А.* — *ЖПХ*, 1974, т. 47, № 11, с. 2533. 319. *Биктимирова Т. Г. и др.* — В кн.: Проблемы переработки тяжелых нефтей. Алма-Ата: Наука, 1980, с. 60. 320. *Филимонова Т. А., Кряжев Ю. Г., Камьянов В. Ф.* — *Нефтехимия*, 1979, т. 19, № 5, с. 696.

321. *Yen T. F., Erdman I. G., Pollack S. S.* — *Analyt. Chem.*, 1961, v. 33, № 11, p. 1587. 322. *Снейт Дж., Поконова Ю. В.* — *Нефтехимия*, 1982, № 1, с. 3. 323. *Вайнштейн Б. К.* Структурная электронография. М., 1956. 314 с. 324. *Пинес Б. Я.* Лекции по структурному анализу. Харьков. 1957. 325. *Посадов И. А. и др.* — *ЖПХ*, 1974, т. 47, № 12, с. 2702. 326. *Шиммель Г.* Методика электронной микроскопии. М.: Мир, 1972, с. 55. 327. *Pollack S. S., Yen T. F.* — *Analyt. Chem.*, 1970, v. 42, p. 623. 328. *Камьянов В. Ф. и др.* — *Нефтехимия*, 1978, т. 18, с. 138.

829. Лукьянович В. М. Электронная микроскопия в физико-химических исследованиях. М., 1960. 274 с. 330. Хейденрайх Р. Основы просвечивающей электронной микроскопии, М.: Мир, 1966. 471 с.

331. Берг Л. Г. Введение в термографию: М.: Наука, 1969. 395 с. 332. Аналитическая химия полимеров/Под ред. Г. Клайна. Т. 2. М.: Мир, 1965. 471 с. 333. Новое в методах исследования полимеров. М.: Мир, 1968. 375 с. 334. Новые инструментальные методы исследования структуры полимеров/Под ред. Дж. Кёнига: Пер. с англ. М.: Мир, 1982. 261 с. 335. Коршак В. В. Химическое строение и температурные характеристики полимеров. М.: Наука, 1970. 419 с. 336. Уэндландт У. Термические методы анализа. М.: Мир, 1978. 526 с. 337. Подов И. А. и др. — ЖПХ, 1975, т. 48, № 9, с. 2055. 338. Freeman E., Carrol B. J. Phys. Chem., 1958, v. 62, № 4; J. Polymer Sci. 1960, v. 54, № 159. 339. Александрова Г. А. и др. — ЖПХ, 1976, т. 49, с. 326. 340. Поконова Ю. В., Шкин В. А., Проскуряков В. А. — Там же, 1978, т. 51, № 3, с. 586.

341. Поконова Ю. В., Мелешко В. Н. Методические указания к лабораторным работам по химии и технологии ионообменных материалов из продуктов переработки горючих ископаемых. Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1983. 35 с. 342. Brown J., Ladner W. R. — Fuel, 1960, v. 39, № 1, p. 87. 343. Takegami Yoshinobu et al. J. Fuel Soc. Japan, 1979, v. 58, № 6, p. 25; РЖХим, 1979, 24П297. 344. Подов И. А., Поконова Ю. В. Структура нефтяных асфальтенов. Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1977. 75 с. 345. Посадов И. А. и др. — ЖПХ, 1977, т. 50, № 3, с. 54. 346. Шахс И. А., Файзуллина Е. М. Инфракрасные спектры ископаемого органического вещества. Л.: Недра, 1974. 128 с. 347. Ien T. F., Dikhl Y. P. — J. Petroleum, 1968, v. 54, № 530, p. 50. 348. Филимонова Т. А., Кряжев Ю., Камьянов В. Ф. — Нефтехимия, 1979, т. 19, № 5. 349. Биктимирова Т. Г. и др. В кн.: Проблемы переработки тяжелых нефтей. Алма-Ата: Наука, 1980, с. 350. Klug H. P., Alexander L. E. X-Ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials. New York, 1954. 613 p.

351. Махонин Г. М., Петров А. А. — Хим. и технол. топлив и масел, 1973, № 12, с. 21. 352. Deregpe J. M., Moreaux C., Castex H. — Fuel, 1978, v. 57, № 1, p. 435. 353. Филимонова Т. А., Райда В. С., Кряжев Ю. Г. — Нефтехимия, 1979, т. 19, № 2, с. 310. 354. Friedel R. A. — J. Chem. Phys., 1959, v. 31, № 1, p. 2. 355. Hillman E. S., Barnett B. — Am. Soc. Testing Mater., 1937, v. 37, № 2, p. 8. 356. Clerc R. J., O'Neal M. J. — Analyt. Chem., 1961, v. 33, № 3, p. 380. 357. Egan I. G. — In: Hydrocarbon analysis. Philadelphia, 1965, p. 259. 358. Смольянова Н. М., Кригер Л. Д., Игумнова Л. А. — Изв. Томск. политехн. ин-та, 1978, т. 300, с. 16. 359. Ritchie R. et al. — Fuel, 1979, v. 58, № 7, p. 523. 360. Ракская А. А. — Хим. и технол. топлив и масел, 1973, № 2, с. 15.

361. Антипенко В. Р., Титов В. И. — Нефтехимия, 1974, т. 14, № 4, с. 362. Ritchie R. et al. — Chem. a. Ind., 1979, № 1, p. 25. 363. Магарил Р. З., Савицких Л. Е. — Хим. и технол. топлив и масел, 1973, № 8, с. 16. 364. Добровский А. Ф. Химия нефти. Л.: Гостоптехиздат, 1961. 224 с. 365. Rubinstein Strausz O. P., Montgomery D. S. 179th ACS Nat. Meet Houston Tex. 1980 p. D. Washington; РЖХим, 1982, 2П164. 366. Haines W. E., Latham D. R. — Anal. Chem., 1977, v. 49, № 5, p. 256. 367. Петров А. А., Блатова С. А. — Хим. и технол. топлив и масел, 1974, № 10, с. 30. 368. Позднышев Г. Н. и др. — Нефть, 1980, № 12, с. 48. 369. Christ M. A., Shan C. N., Sherman Z. G. — Oil a. Gas, 1979, v. 77, № 22, p. 95. 370. Сергиенко С. Р. и др. — Изв. АН ТуркССР. С физ.-техн., хим. и геол. н., 1980, № 2, с. 69.

371. Hayes M. H., Stacey M., Standley J. — Fuel, 1972, v. 51, № 1, p. 372. Nickels S. W., Jeffries-Harris M. J. — J. Inst. Petroleum, 1968, v. 54, p. 4. 373. Савицких Л. Е. и др. — Хим. и технол. топлив и масел, 1980, № 5, с. 374. Наурузов М. Х. и др. — Нефтехимия, 1977, т. 17, № 6, с. 915. 375. Кулев В. — Там же, 1979, т. 19, № 3, с. 714. 376. Горбунова Л. В. и др. — Там же, 1980, т. 20, № 4, с. 626. 377. Sebor G., Kubelka V., Weissner O. — Coll. Czech Chem. Commun., 1979, v. 44, № 2, p. 551. 378. Подобиева Т. П. и др. — Хим.

технол. топлив и масел, 1980, № 5, с. 46. 379. Corbett L. W. — *Analyt. Chem.*, 1964, v. 36, № 10, p. 1967. 380. Поконова Ю. В. и др. — В кн.: Краткие сообщения научно-технической конференции ЛТИ. Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1973, с. 7.

381. Bestougeff M. A. — *Bull. Soc. Chim. France*, 1967, № 12, p. 4773. 382. Ali L. H. — *Fuel*, 1971, v. 50, № 3, p. 298. 383. Schwager J., Jen T. F. — *Ibid.*, 1979, v. 58, № 3, p. 219. 384. Jen T. F. et al. *Oil Sand and Oil Shale Chem. Proc. Symp. 2nd An., Montreal*, 1977; New York; Weinheim, 1978, p. 309; РЖХим, 1980, 12П148. 385. Hirsch E., Allgei K. H. — *Analyt. Chem.*, 1970, v. 42, № 12, p. 1330. 386. Розенталь Д. А. и др. Методы определения и расчета структурных параметров фракций тяжелых нефтяных остатков. Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1981. 81 с. 387. Haley G. A. — *Analyt. Chem.*, 1971, v. 43, p. 371.

Глава 4 СОСТАВ НЕФТЯНЫХ КОМПОНЕНТОВ

АЛКАНЫ

Алканы составляют значительную часть углеводородов нефтей всех месторождений и природных горючих газов.

Содержание алканов меняется в нефтях различных месторождений. Ниже представлено массовое содержание алканов в нефтяном дистилляте, перегоняющемся до 500 °С, нефтей разных месторождений (в %):

Балахнинская	4,3
Грозненская	23,7
Озексуарская	50,0
Ромашкинская, пенсильванская (США), Южного Борнео (Индонезия)	Более 50

Важнейший источник низкомолекулярных алканов — природные и попутные нефтяные горючие газы [1, 2].

По данным 1975 г. разведанные мировые запасы природного газа, подготовленные к эксплуатации, превышают $50 \cdot 10^{12} \text{ м}^3$, а прогнозные составляют более $200 \cdot 10^{12} \text{ м}^3$. Ежегодно в мире добывают свыше $1,5 \cdot 10^{12} \text{ м}^3$ природного газа. Разведанные и пригодные к эксплуатации запасы природного газа в СССР превышают $15 \cdot 10^{12} \text{ м}^3$ [3, 4].

В газовых месторождениях содержится природный газ под высоким давлением, достигающим 25—30 МПа, благодаря чему в нем растворены жидкие при нормальных условиях углеводороды с большой молекулярной массой. Содержание конденсата в газе зависит от его состава, пластового давления и температуры. Чем выше температура, тем растворимость жидких углеводородов в газе больше, их содержание в газе отдельных месторождений сильно различается. В основном, конденсата в газе содержится в пределах $40\text{—}600 \text{ см}^3/\text{м}^3$ [5]. В газоконденсатных месторождениях с большей глубиной, чем 1500 м, горючий газ и углеводороды находятся в однофазном состоянии — тяжелые компоненты полностью растворены в массе легких газообразных компонентов.

По мере падения давления из газа выделяется конденсат. В первую очередь, конденсируются более тяжелые углеводороды, а затем легкие. Давление, при котором начинается выделение конденсата из газа, называется давлением начала конденсации. Конденсат может выделяться как на поверхности из добытого газа, так и в пласте при снижении давления. В последнем случае он впитывается породой пласта, из-за чего значительная его часть может оставаться в пласте безвозвратно. Из скважины газ с парами более тяжелых углеводородов поступает в конденсатную установку в которой при соответствующих давлении и температуре выделяются жидкие продукты. Полученный «сухой» газ сжимается компрессорами до давления, на 12—20 % превышающего давление в скважинах, и под этим давлением нагнетается через специальные скважины в пласт, что интенсифицирует отбор нефти. Избыток такого газа используют как топливо и химическое сырье.

Газовый конденсат представляет смесь бензиновых и керосино-газойлевых фракций [7]. Он может быть существенной добавкой к моторным топливам, получаемым непосредственно из нефти [6] (табл.48).

ТАБЛИЦА 48. Химический состав природного газа различных месторождений

Месторождение	Редкие газы (He, Ar и др.	Объемное содержание, %				
		CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ и выше	CO ₂
<i>Чисто газовые</i>						
Уренгойское, Медвежье	1,5	97,9	0,2	0,1		0,3
Дашавское	0,6	98,9	0,3	—	—	0,2
Саратовское	3,0	94,7	1,8	0,2	0,1	0,2
Ставропольское	1,0	98,3	0,3	0,1	—	0,3
<i>Газоконденсатные</i>						-
Вуктыльское	4,3	79,8	8,7	3,9	8,2	0,1
Газлинское	1,9	94,4	2,6	0,3	0,6	0,2
Шебелинское	0,8	93,3	3,5	0,9	1,4	0,1
Оренбургское	7,2	87,6	3,5	1,2	0,5	

В газах газоконденсатных месторождений, в отличие от газов, чисто газовых месторождений, содержатся различные углеводороды с четырьмя и более атомами в молекуле (табл. 49).

ТАБЛИЦА 49. Характеристика газовых конденсатов различных месторождений

Месторождение	Выход стабильного конденсата, см ³ /м ³ газа	Объемный фракционный состав, %					Групповой углеводородный массовый состав фракции н. к. — 200 °С, %		
		н. к.	100 °С	150 °С	200 °С	к. к.	алканы	цикло-алканы	арены
Майкопское	55	36	20	55	67	291	26	40	34
Оренбургское	70	33	58	83	89	248	—	—	—
Коробковское	140	31	65	92	—	173	—	—	—
Вуктыльское	500	31	30	57	73	360	60	25	15
Пушгинское	12	54	30	70	87	272	61	37	2
Шебелинское	12	44	27	63	80	289	54	32	14
Карадагское	180	53	20	53	72	347	52	37	11
Газлинское	20	54	36	83	92	200	45	29	26
Котур-терпинское	150	36	35	62	81	360	58	35	7

Из данных таблицы следует, что конденсаты на 70—90 % состоят из бензиновых фракции (30—200 °С) и на 10—30% из дизельных фракций (200—360 °С).

Однако таким высоким концом кипения характеризуются далеко не все конденсаты. Многие из них полностью перегоняются при температуре значительно ниже 360 °С.

Из нефти и горючих газов выделены все алканы нормального строения, от метана до тритриаконтана (C₃₃H₆₈) включительно. Их объемное содержание в нефти возрастало от 1,8 для C₆ до 2,3 % для C₇, а затем постепенно снижалось до 0,09 % для C₃₃ [9]. Формирование алканов в недрах рассматривается в аспекте общего генезиса нефти.

Однако известны работы, в которых исследуется вопрос образования алканов самостоятельно. Примером является работа [8], в которой рассматривается возможный путь образования алканов изопреноидной структуры (изодраны).

Изопреноиды имеют строение, характерное для насыщенной цепи полиизопрена, например, 2,6-диметилалканы $C_9 — C_{13}$, или 2,6,10-триметилалканы $C_{14} — C_{18}$, или 2,6,10,14-тетраметилалканы, среди которых наиболее интересные для понимания вопросов генезиса алканов в нефти пристан (C_{19}) и фитан (C_{20}). К числу изопреноидов отчасти могут быть отнесены и 2-метилалканы $C_4 — C_8$.

В нефтях изопреноидов содержится 2—3%, около 1/3 приходится на пристан и фитан. Основная их масса сосредоточена во фракции 150—350 °C с изопреноидами $C_{11} — C_{20}$. В такой фракции больше всего пристана и фитана, а меньше всего 2,6-диметилдекана и 2,6,10-триметилдодекана.

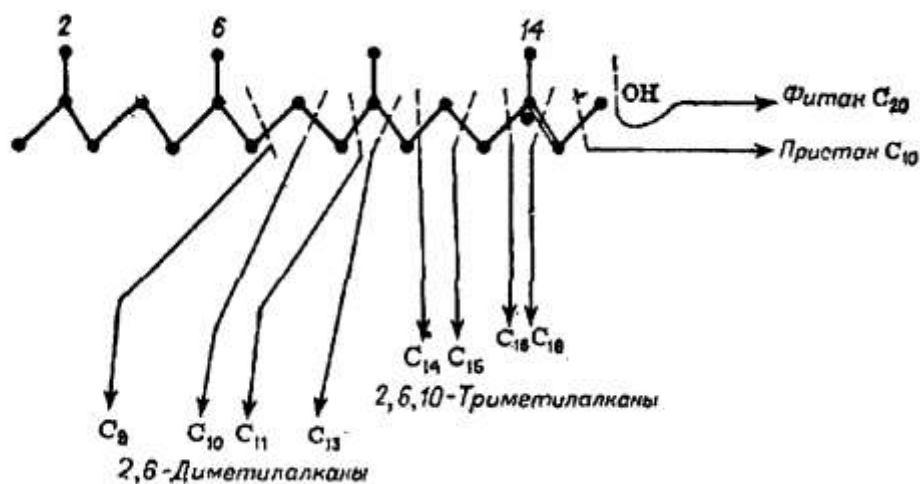


Рис. 12. Предполагаемая схема термокаталитической деструкции фитола.

На рис. 12 приведена предполагаемая схема термокаталитической деструкции фитола $C_{20}H_{39}OH$ с образованием алканов изопреноидных структур (фитол, как известно, входит в состав хлорофилла). Закономерное количественное распределение образовавшихся изопреноидов указывает на фитол, как на один из основных источников формирования алканов изопреноидного типа, а следовательно на органический характер их происхождения в составе нефти.

Физические свойства

Атомы углерода в молекулах алканов соединены между собой простыми связями в незамкнутые линейные или зигзагообразные разветвленные цепи, лежащие в одной плоскости. Длина связей атомов $C—C$ составляет 0,154 нм, $C—H$ — 0,109 нм, угол между связями $C—C—C$ в газообразном состоянии — $109^\circ 28'$. В кристаллическом углеводороде угол на 2° , а в некоторых случаях, больше превышает это значение.

Атомы водорода в группах CH_2 расположены попарно в плоскостях, перпендикулярных плоскости зигзагообразной цепи, образованной атомами углерода. Молекула алкана нормального строения представляет собой тетраэдр, в центре которого находится атом углерода, а валентные связи направлены к его вершинам (рис. 1).

В нефти могут присутствовать все возможные изомеры алканов, хотя многие из них в чрезвычайно малых количествах (следы). Больше всего содержится 2-метилизимеров всех типов, за ними следуют 3-метил- и 4-метилизомеры. В любой данной группе изомеров основная часть состоит из изомеров с одним разветвлением. Например, в «средней» нефти США содержание каждого типа изомеров разветвленных алканов C_9 содержится с одним разветвлением 0,1 %, с двумя 0,01 %, с тремя 0,001 %, с четырьмя — следы [9]. Наиболее полно выделены и изучены изоалканы бензиновых фракций.

Различие в свойствах алканов нормального и изомерного строения можно проиллюстрировать на примере температуры кипения. Первые кипят при более высокой температуре, чем изомерные аналоги по молекулярной массе.

	Т _{кип.} °С		Т _{кип.} °С
Гексан	69	Диизопропилметан	58
Метилдиэтилметан	64	Триметилэтилметан	49
Этилизобутилметан	62		

Для образования различных конформаций алканов требуется энергия активации 12,6 кДж/моль, в то время как для изомерии иного типа требуется гораздо большая энергия активации. В случае этана может быть лишь одна устойчивая конформация. Разность энергии между нею и заслоненной формой 11,8 кДж/моль.

Алканы отличаются от углеводородов иного строения относительно большим содержанием водорода в молекуле.

Энергия разрыва связей в молекулах алканов зависит от их природы (в кДж/моль) :

CH_3-H - 428,4; CH_3CH_2-H - 389,9; CH_3-CH_3 - 333,7

Несмотря на то, что энергия диссоциации связей $C-C$ меньше энергии диссоциации связи $C-H$, распад низших алканов (этан, пропан, бутан) происходит по связи $C-H$, что объясняется отсутствием стерического фактора. Начиная с пентана распад происходит преимущественно по связям $C-C$. Большая молекулярная масса и степень разветвления молекулы обуславливает повышение ее реакционной способности. Скорость распада высокомолекулярного алкана по отношению к низкомолекулярному алкану может отличаться на порядок.

Высокие температуры и низкие давления способствуют расщеплению алканов ближе к концам молекулы, с повышенным газообразованием. При умеренных температурах (500 °С) и высоких давлениях место разрыва связи $C-C$ перемещается к середине молекулы, что приводит к увеличению выхода жидких продуктов. Поэтому для получения большего выхода реакционноспособных низкомолекулярных алканов процесс ведут в газовой фазе при высоких температурах и низких давлениях (пиролиз).

Алканы находятся в нефти в молекулярном и ассоциированном состоянии. Энергия межмолекулярного взаимодействия составляет от десятых долей до нескольких килоджоулей на 1 моль, что намного меньше энергии разрыва связей. Алканы, независимо от строения цепи, неполярны. Объясняется это тем, что моменты всех

связей С—Н взаимно компенсируются, независимо от симметричности углеводородного радикала. Взаимодействие двух неполярных молекул алканов происходит под действием дисперсионных сил, возникающих при взаимном обмене электронами (энергией) между молекулами.

Неполярная молекула может иметь отличающийся от нуля мгновенный дипольный момент, среднее значение которого во времени равно нулю [10]. Дисперсионная энергия 4,2 кДж/моль (энергия водородной связи 8,4—63 кДж/моль).

Низко- и высокомолекулярные алканы вступают в межмолекулярные взаимодействия, но в отличие от последних при обычных температурах ассоциатов не дают, так как прочность связей в ассоциатах из низкомолекулярных соединений мала. Для их разрушения достаточно незначительной растворяющей силы среды. Поэтому для бензиновых фракций (н.к. — 200 °С) образование ассоциатов наблюдается при низких температурах — (70 :- 100°С).

В сопоставимых условиях алканы имеют самую низкую плотность, сравнительно с плотностью углеводородов иного строения и гетероатомных соединений нефти с таким же числом углеродных атомов в молекуле. Плотность алканов изменяется с молекулярной массой и зависит не только от числа углеродных атомов, но и от их расположения в молекуле (табл. 50).

ТАБЛИЦА 50. Плотность пятидесятиградусных фракций алканов (C₁₁H₂₄)

Пределы перегонки, °С	Молекулярная масса	d_4^{20}	Пределы перегонки, °С	Молекулярная масса	d_4^{20}
100—150	114,4	741,2	200—250	174,8	776
150—200	164,4	757,3	250—300	226,2	803

Изменение плотности изоалканов C₁₁H₂₄ в зависимости от строения показано ниже:

2,3,7-Триметиллоктан	744,4	2,3-Диметилнонан,	748
2,2,3,3-Тетраметилгептан	768,9	2,6-Диметилнонан	737
2,2,4-Триметиллоктан	737,9	3,3-Диметилнонан	746
4-Метилдекан	742,2	5-Этилнонан	748

Теплофизические свойства.

Важнейшей характеристикой алканов является их энергоемкость (теплота сгорания). Обладая максимально возможным для углеводородов содержанием водорода в молекуле, алканы характеризуются самой большой массовой теплотой сгорания. Так, массовая теплота сгорания метана 50207, гексана 45276, эйкозана 44386 кДж/кг. Из-за низкой плотности объемная теплота сгорания алканов меньше, чем у углеводородов иного строения с таким же числом углеродных атомов в молекуле; с ростом числа атомов массовая теплота сгорания алканов падает.

Ниже показаны пределы отклонения теплоты сгорания 50-градусных фракций алканов моторных топлив в расчете на 1 кг (I), на 1 л (II) (в кДж) [11] перегонки:

	I	II
100—150 °C	45234—44058	33390—32466
150—200 °C	45024—44142	34314—32046
200—250 °C	44856—44016	35070—33894
250—300 °C	43974—43260	34734—34608
300—350 °C	43764—43470	35364—34650

При одинаковой температуре и нормальном давлении алканы имеют более высокую теплоемкость, чем углеводороды иного строения. Так, при 80—90°C теплоемкость декана на 21 % больше, чем циклоалкана, 1,1'-бициклогексана и на 32% больше, чем у аренифенила, содержащих то же число углеродных атомов (табл. 5 рис. 13).

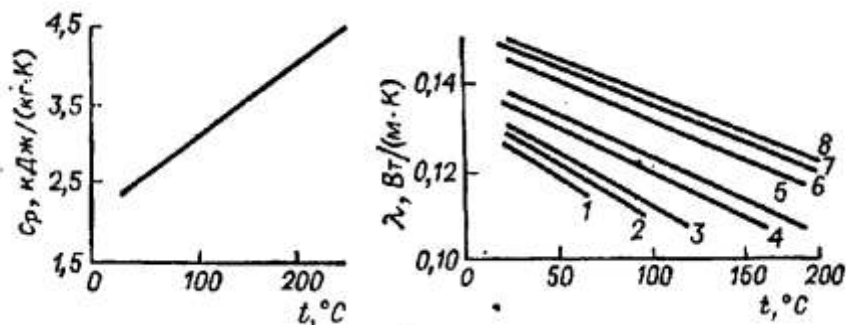


Рис. 13. Температурная зависимость удельной теплоемкости при постоянном давлении жидких алканов.

Рис. 14. Температурная зависимость коэффициента теплопроводности алканов:
1 — гексан; 2 — гептан; 3 — октан; 4 — декан; 5 — ундекан; 6 — тетрадекан; 7 — гексадекан; 8 — гептадекан.

Из всех углеводородов формальные алканы характеризуются наибольшей теплопроводностью (рис. 14). При близкой молекулярной массе теплота испарения алканов будет меньше теплоты испарения углеводородов иного строения в аналогичных условия. Однако разница эта мала и составляет 40—60 кДж/кг:

Пределы перегонки, °C	Пределы замера, °C	Теплота испарения, кДж/кг
117-160	50-150	281,4
170-200	100-200	268,8
Выше 200	140-200	244,9

ТАБЛИЦА 51. Удельная теплоемкость C_p жидких алканов при 0 °C [в кДж/(кг·K)] [11]

Алканы	0 °C	25 °C	0—50 °C	Алканы	0 °C	25 °C	0—50 °C
<i>Нормального строения</i>				<i>Изостроения</i>			
Нонан	—	—	2,1143	2,3,4-Триметилпен-тан	2,1756	2,2932	—
Декан	—	—	2,1088	2,2,4-Триметилпен-тан	1,9908	2,1000	—
Ундекан	—	—	2,1055	2-Метилнонан	2,1168	2,2008	—
Додекан	—	—	2,0987	3-Метилнонан	2,0874	2,1756	—
Тридекан	—	—	2,0941	4-Метилнонан	2,1252	2,2386	—
Тетрадекан	—	—	2,0887	5-Метилнонан	2,1126	2,2176	—
Пентадекан	—	—	2,0857				
Гексадекан	—	—	2,0819				

Для углеводородов, кипящих в области близких температур, критические температуры алканов самые низкие. В самом гомологическом ряду критические температуры алканов изостроения ниже, чем критические температуры нормальных алканов. Эти

различия могут достигать 5—10°C. Критические параметры для смесей углеводородов не могут быть удовлетворительно подсчитаны по формулам, предназначенным для индивидуальных соединений. В этом случае получаются псевдокритические значения, не всегда соответствующие экспериментальным. Так, для нормальных алканов псевдокритический объем составляет 0,0043 молекулярной массы.

$$V_{кр} \approx 0,0043m$$

В сопоставимых условиях алканы имеют меньшие значения поверхностного натяжения по сравнению с углеводородами иного строения и составляют 18—28 мН/м.

Весьма важная эксплуатационная и технологическая характеристика углеводородов — вязкость. При постоянной температуре вязкость растет с молекулярной массой, разветвленностью и компактностью расположения изомерных структур алканов.

Ниже представлена кинематическая вязкость алканов при (в мм²/с):

Алканы нормального строения			Алканы изостроения	
			3-Метилгептан	0,708
Пентан		0,366	3,4-Диметилгексан	0,686
Гептан		0,601	2,3,3-Триметилпентан	0,933
Октан		0,768	2,2,3-Триметилпентан	0,849
Нонан		0,988	2-Метил-3-этилпентан	0,678
Декан		1,261	6-Метилнонан	1,170
Додекан		1,987	2,3-Диметилоктан	0,984
Тетрадекан		3,040	2,3,4,4-Тетраметилгексан	1,060
			2,2,4,5-Тетраметилгексан	1,22
			2,3,3,4-Тетраметилгексан	1,063

Из всех углеводородов алканы отличаются наиболее низкой вязкостью в сопоставимых условиях. При понижении температуры в нормальных алканах начинается структурообразование (кристаллизация).

Для изоалканов эта температура намного ниже.

Фазовые превращения.

С изменением температуры алканы подвергаются фазовым превращениям. Это плавление, кристаллизация, переход из одной кристаллической модификации в другую, растворение одной фазы в другой, насыщение или пересыщение одной фазы другой. Они определяются характером сил межмолекулярного взаимодействия. Для длинноцепочечных и слабо разветвленных алканов это аддитивные дисперсионные силы, направленные перпендикулярно, оси цепи нормального строения, что обуславливает возможность сближения молекул.

При одном и том же содержании углеродных атомов в молекуле наиболее высокой температурой плавления обладают нормальные алканы, где дисперсионному взаимодействию подвергаются все углеродные атомы соседних молекул. С разветвлением структуры молекул такая возможность, вследствие их иной ориентации понижается, что объясняет более низкую температуру кристаллизации. В твердом состоянии молекула алкана расположена упорядочено, образуя кристаллы различной структуры, преимущественно большие агрегаты достаточно гибких кристаллов.

Процесс кристаллизации складывается из двух стадий: стадия образования центра кристаллизации (или зародышей) и стадия роста этих центров. Вторая стадия кристаллизации — многоступенчатый процесс, который по различным причинам (например, вследствие возникновения механических напряжений) может останавливаться на любой промежуточной стадии. Монокристаллы образуются только в особых условиях. Обе стадии кристаллизации сильно зависят от температуры. Понижение температуры благоприятствует образованию зародышей кристаллизации, но в то же время уменьшает молекулярную подвижность, а вместе с ней и скорость роста кристаллов. Поэтому температурная зависимость скорости кристаллизации проходит через максимум.

Большинство алканов имеет несколько аллотропических модификаций, кристаллизуясь в гексагональных триклинной, моноклинной и орторомбической формах. Некоторые изоалканы, преимущественно с симметричным и компактным расположением боковых цепей в молекуле, при охлаждении застывают в стекловидную массу. Все нормальные алканы с нечетным числом атомов (нечетные) углерода, начиная с C_9 , и с четным (четные), начиная с C_{36} , относящиеся к полиморфным соединениям, могут кристаллизоваться во всех четырех формах [12].

При температуре большей, чем температура полиморфного перехода, все нечетные нормальные алканы образуют кристаллы гексагональной формы, а ниже этой температуры — ромбической. Для четных нормальных алканов, начиная с C_{24} , в высокотемпературной области характерна гексагональная кристаллическая структура, которая при понижении температуры переходит в триклинную (для C_{18} – C_{26}) и моноклинную (для C_{25} – C_{36}).

Как всякий фазовый переход, преобразование кристаллической структуры сопровождается тепловым эффектом. Например, переход кристаллов из гексагональной структуры в ромбическую сопровождается тепловым эффектом в 25—29 кДж/моль, что значительно меньше теплового эффекта плавления нормальных алканов. При температуре перехода кристаллов нормальных алканов из одной модификации в другую резко изменяются их теплофизические, оптические, физико-механические и некоторые другие свойства, что имеет большое значение для практики их применения.

Нефтяной парафин, представляющий собой сложную смесь высокомолекулярных нормальных алканов, в твердом состоянии может существовать в двух аллотропических формах: гексагональной и орторомбической [13].

Для низкомолекулярных алканов температура перехода одной кристаллической структуры в другую на десятки градусов ниже температуры плавления, в то время как для высокомолекулярных алканов этот температурный интервал составляет всего 3—16 °C, а для некоторых вообще не обнаруживается. При кристаллизации из неполярных растворителей, в том числе из нефтяных фракций, образуются кристаллы орторомбической формы. Характерна ступенчатая слоистость кристаллов, т. е. каждый новый слой кристаллизуется на предыдущем, образуя пирамиду из параллельных ромбических плоскостей [14]. Из всех углеводородов наибольшие размеры кристаллов и число ромбических плоскостей имеют нормальные алканы. При кристаллизации из растворов с полярным растворителем только алканы образуют кристаллы правильной ромбической формы.

На примере пентаконтана (т. пл. 93 °С) на рис. 6 показаны стадии роста кристаллов в неполярном растворителе.

Скорость выделения твердой фазы из раствора на образовавшихся центрах кристаллизации в значительной мере зависит от вязкости среды, средней длины диффузионного пути молекул к центрам кристаллизации, среднего радиуса молекул твердых углеводородов и разности между концентрацией раствора и растворимостью выделившейся твердой фазы при температуре кристаллизации.

Температура кристаллизации алканов сильно различается в зависимости от их химического строения даже в пределах одного гомологического ряда при одинаковой молекулярной массе:

	Т кип. °С	Т кип. °С
Додекан	216,3	-9,6
2-Метилундекан	210,5	-46,0
3-Метилундекан	211,0	-58,0
4-Метилундекан	207,1	-69,0
5-Метилундекан	206,7	-75,0

Изоалканы кристаллизуются при более низкой температуре, чем их аналоги нормального строения. Разница между температурой образования первых кристаллов и плавления (исчезновения последних кристаллов в жидкости) составляет 2—20 °С [11].

Такой распространенный показатель, как температура помутнения, для алканов может служить температурой начала выделения твердой фазы или пересыщения раствора углеводородами, начинающими кристаллизоваться при данной температуре. Таким образом, температура помутнения будет одновременно и температурой начала образования двухфазной системы алканов (табл. 52) и их изомеров, но с одинаковой разветвленностью.

ТАБЛИЦА 52. Температуры кипения и кристаллизации алканов [15]

Нормальный алкан	$T_{\text{кип}}^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{кр}}^{\circ}\text{C}$	Изоалкан	$T_{\text{кип}}^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{кр}}^{\circ}\text{C}$
Декан	174,1	-29,7	2,5-Диметилоктан	157,1	-84
Ундекан	195,8	-25,7	2,5-Диметилнонан	178,2	-74
Додекан	216,3	-9,6	2,5-Диметилдекан	198,1	-60
Тридекан	235,5	-6,0	2,5-Диметилундекан	216,5	-47
Тетрадекан	253,6	5,5	2,5-Диметилдодекан	233,6	-38
Пентадекан	270,6	9,8	2,5-Диметилтридекан	250,4	-27
Гексадекан	287,1	16,8	2,5-Диметилтетрадекан	265,5	-22

Из данных таблицы видно, что при одинаковой молекулярной массе изоалканы отличаются более низкими температурами кипения и особенно кристаллизации.

Алканы практически нерастворимы в воде и сами ее не растворяют. Так, в воде при 20 °С растворяется 2,065 % (по объему) бутана. В 100 г воды при 25°С растворяется 0,005 г гептана, а в 100 г гептана в таких же условиях растворяется 0,0151 г воды. Алканы растворяют хлор, бром, йод, некоторые соли, например фторид бора (Ш), хлорид кобальта (II), хлорид никеля (II), некоторые, модификации серы, фосфора, хорошо

растворимы в углеводородах и их галогенпроизводных, а также в простых и сложных эфирах. Хуже растворимы в этаноле, пиридине, алифатических аминах мало растворимы в метаноле, ацетоне, фурфуроле, феноле, анилине, нитробензоле и др. Практически нерастворимы в глицерине и этиленгликоле.

Как правило, растворимость алканов падает с увеличением числа полярных групп в растворителе и возрастает с увеличением длины его углеродной цепи.

Физико-химические свойства

Газообразные алканы способны образовывать с водой, особенно под давлением, молекулярные соединения, для которых температура разложения при давлении 0,1 МПа и критическая температура соответственно равны: с метаном — 29 и 21,5 °С, с этаном — 15,8 и 14,5 °С, с пропаном 0 и 8,5 °С. Такого типа гидраты часто вымерзают на внутренних стенках газопроводов.

Гидраты — соединения включения (клатраты) представляют собой снежоподобные вещества, общей формулы $M \cdot nH_2O$, где значение n изменяется от 5,75 до 17 в зависимости от состава газа и условий образования [16].

Осушка газа должна быть проведена до такой степени, чтобы в газопроводе не конденсировались пары воды и не образовывались кристаллогидраты. Поэтому точка росы осушенного газа месторождений в южных районах и средней полосы должна быть на 2—3 °С ниже минимально возможной температуры газа в магистральном газопроводе при соответствующем давлении [5].

Жидкие алканы, особенно нормального строения, могут в сравнительно мягких условиях окисляться кислородом воздуха. Поэтому растворимость воздуха в углеводородах — практически важная величина. Она зависит от давления и температуры системы: жидкие углеводороды — воздух (кислород). Для жидких углеводородов особых различий в растворимости воздуха не наблюдается. Для алканов (молекулярная масса 153—294), а также для аренов (молекулярная масса 129—257), перегоняющихся в пределах 175—320 °С, растворимость воздуха при атмосферном давлении составляет (в моль/моль углерода) [17]:

при
-17,8 °С - 0,0024
10,0 °С - 0,0020
37,8 °С - 0,00165

С повышением температуры концентрация насыщения жидких углеводородов воздухом (кислородом) падает.

Показатель преломления алканов находится в строгой линейной зависимости от плотности: чем выше плотность, тем он выше:

Радикал в алкане	Алкан	n_D^{20}
2-Метил-	C_6-C_{21}	1,3714—1,4435
3-Метил-	C_6-C_{22}	1,3765—1,4458
4-Метил-	C_8-C_{23}	1,3979—1,4468
5-Метил-	$C_{10}-C_{24}$	1,4122—1,4480
2,3-Диметил-	C_6-C_{21}	1,3749—1,4455
2,4-Диметил-	C_7-C_{24}	1,3814—1,4470
2,4,6-Триметил-	$C_{11}-C_{24}$	1,4150—1,4465

Показатель преломления углеводородов позволяет судить об их строении, а также о составе их смесей, поскольку для химического соединения при определенной температуре он постоянен, а для смесей - аддитивен.

Алканы — хорошие диэлектрики. Диэлектрическая проницаемость твердого парафина равна 2,2 (20 °С), а удельное электрическое сопротивление 10^{15} - 10^{18} Ом-см. Вследствие этого техническую смесь высокомолекулярных алканов (парафин) широко применяют в радиотехнической и электротехнической промышленности в качестве изолятора. ;

Алканы неустойчивы к воздействию радиации. При радиоллизе алканов происходит разрыв связей на 80%. Продукты радиационно-термического крекинга и термического крекинга при более высокой температуре оказались довольно близкими по составу, хотя в первом процессе получалось относительно больше олефинов (при 327 °С). По механизму реакции радиационного крекинга алканов близки к реакциям под влиянием теплового удара.

По агрегатному состоянию алканы делятся на газообразные (C_1 - C_4), жидкие (C_5 - C_{15}) и твердые (начиная с C_{16}), кристаллизующиеся при 20 °С.

Источники газообразных углеводородов — в первую очередь природные и нефтяные попутные газы, а также некоторые синтетические газы, полученные при переработке горючих ископаемых (например, термическая и термокаталитическая переработка нефти и нефтепродуктов, термическое разложение — газификация — твердого и жидкого топлив, а также коксование твердого топлива - коксовый газ).

В отличие от природных, синтетические газы наряду с алканами содержат также и ненасыщенные углеводороды, значительные количества водорода и др.

Природные газы содержат в основном метан и менее 20 % в сумме этана, пропана и бутана, примеси легкокипящих жидких углеводородов — пентана, гексана и др. Кроме того, присутствуют малые количества оксида углерода (IV), азота, сероводорода и благородных газов.

Многие горючие природные газы, залегающие на глубине не более 1,5 км, состоят почти из одного метана. С увеличением глубины отбора содержание гомологов метана обычно растет. Образование горючих природных газов — в основном, результат катагенетического преобразования органических веществ осадочных горных пород. Залежи горючих газов формируются в природных ловушках на путях его миграции. Миграция происходит при статической или динамической нагрузке пород, выжимающих газ, а также свободной диффузии газа из областей высокого давления в зоны меньшего давления. Подземными природными резервуарами для 85 % общего числа газовых и газоконденсатных залежей являются песчаные, песчано-алевритные и

алевритные породы, нередко переслоенные глинами. В остальных 15% случаев коллекторами газа служат карбонатные породы. Все газовые и газонефтяные месторождения приурочены к тому или иному газонефтеносному осадочному (осадочно-породному) бассейну, представляющему собой автономные области крупного и длительного погружения в современной структуре земной коры. Все больше открывается газовых месторождений в зоне шельфа и в мелководных бассейнах, например Северное море. Наиболее крупные газовые месторождения СССР — Уренгойское и Заполярное — приурочены к меловым отложениям Западно-Сибирского бассейна.

Теплота сгорания природных горючих газов 32,7 МДж/м³ и выше.

Учитывая большие объемы производства и применения метана приведем его характеристику более подробно:

	Нормальные алканы	Изоалканы
Дистиллят туймазинской нефти		
300—400 °С	50	0
400-500 °С	10,3	10,3
Деасфальтированный концентрат нефти	6,2	
туймазинской		0
ромашкинской	5,7	2,5
сураханской отборной	9,9	8,5
* Фастовский В. Г. Метан. М.: Гостоптехиздат, 1947. 163 с.		
Метан газообразный		
Температура, К		
плавления		90,6
кипения		111,8
критическая		190,63
Критическое давление, МПа		4,72
Критический объем, см ³ /г		61,728
Теплоемкость, кДж/(кг * К)		
C _p		2,2235
C _v		1,6964
C _p /C _v		1,31
Плотность, кг/м ³		716,8
Вязкость, МПа* с		0,0111
Удельная теплопроводность при 101,3 кПа и Вт/(м*к)	0°С	0,2382
Пределы взрываемости метановоздушных смесей при 0,1 МПа (объемное содержание метана в смеси), %		5,35
нижний предел		
верхний предел		14,85
Температура сжижения,		—82
Метан сжиженный		
Плотность, кг/м ³		416,0
Теплота, кДж/кг		
сгорания низшая		49560
испарения		507,36
плавления		61,03
Удельная теплоемкость, кДж/(кг * К)		3,5444
Температура при 0,1 МПа, °С		—

кипения		-161,5
застывания		-182,0
Теплопроводность при —169,9°С, кВт/(м·К) Охлаждающая способность по тепловому потоку, кДж/кг		204*10 ⁻⁶ 2562

Жидкие алканы являются компонентом моторных топлив: бензинов, газотурбинных (авиационных, наземных и морских) и дизельных.

Их свойства рассматриваются в соответствующих работах [18—20]. Твердые алканы выделяются из нефтяного сырья при производстве смазочных масел, так как они выкристаллизовываются из масла, лишая его подвижности, обуславливая застывание при высоких температурах [21].

О содержании твердых алканов (парафинов) в различном сырье можно судить по следующим данным:

	Нормальные алканы	Изоалканы
Дистиллят туймазинской нефти		
300—400 °С	50	0
400—500 °С	10,3	10,3
Деасфальтированный концентрат нефти		
туймазинской	6,2	0
ромашкинской	8,7	2,5
сураханской отборной	9,9	8,5

* Фастовский В. Г. Метан. М.: Гостоптехиздат, 1947. 153 с.

В масляных нефтях Волго-Уральского района массовое содержание парафина 2—10 %, например в туймазинской нефти его 5,6%, а в масляных фракциях (300—500 °С) — 12—12,5%, при выходе фракции 32,3 % на нефть. В масляных фракциях нефтей Западной и Восточной Сибири парафина 1—5% [38],

Парафин выделяют селективными растворителями, фильтрованием при пониженных температурах, карбамидной депарафинизацией [22], адсорбционным методом на цеолитах [23, 24].

В 1975 г. на цеолитах получено около 1,5 млн. т парафина, в том числе в США около 460, в Японии — 286 тыс. т [25].

Твердые алканы делят на две группы веществ — собственно парафин и церезин, различающиеся по кристаллической структуре, химическим и физическим свойствам.

При одинаковой температуре плавления церезин отличается от парафина большей молекулярной массой, плотностью и вязкостью. Церезин энергично реагирует с дымящей серной кислотой, с соляной кислотой, в то время как парафин реагирует с ними слабо. При перегонке нефти церезин концентрируется в остатке, а парафин перегоняется с дистиллятом. Ранее делали вывод о том, что церезин представляет собой изоалканы. Однако более высокая температура кипения у церезина, чем у изоалканов соответствующей молекулярной массы, не согласуется с таким выводом. Применение хроматографии и комплексообразования с карбамидом позволило провести систематическое исследование твердых углеводородов и получить о них новое представление как о многокомпонентной смеси. Церезин, концентрирующийся в

остатке после перегонки мазута, представляет собой смесь циклоалканов и в меньших количествах твердых аренов и алканов. Их соотношение зависит от характера нефти, из которой выделен церезин. Изоалканов в церезине сравнительно мало.

Высокой чистоты твердые изоалканы могут быть получены синтетически путем — восстановлением оксида углерода (II) водородом (процесс Фишера —Тропша), а также термической переработкой бурого угля (полукоксование).

Алканы содержатся также и в озокерите, минерале из группы нефтяных битумов. Генетически он связан с месторождениями парафинистых нефтей. Массовое содержание его в песках и известняках 4—16%. Его извлекают из руды экстракцией тяжелым бензином. Представляет собой смесь твердых алканов. После обработки озокерита 95—98 % серной кислотой при 220 °С с последующей нейтрализацией известью и очисткой отбеливающей землей получают аналог церезина. Промышленные месторождения озокерита в СССР находятся в районе Борислава (УССР), Челекеа (ТССР), Ферганы (УзССР).

Независимо от происхождения очищенный парафин представляет собой смесь нормальных алканов, возможно, с небольшой примесью малоразветвленных структур, общего состава $C_{19}H_{40}$ — $C_{35}H_{72}$, перегоняющихся до 500 °С, с молекулярной массой 300—500 и т. пл. 50—70 °С. Для парафина характерна пластинчатая или ленточная структура кристаллов. Плотность очищенного парафина 0,881—0,905. Температура начала и конца его плавления может различаться на 10—12 °С.

Из нефтей СССР наибольшее содержание парафина (до 14%) в нефтях Западной Украины (Бориславское, Долинское месторождения), а также в нефтях Грозненского (до 9%) и приволжских месторождений (до 7 %, туймазинская и мухановская нефти).

Парафин, получаемый при производстве смазочных масел (обезмасливание гача или со второй ступени депарафинизации рафинатов фенольной очистки), очищается. Эффективен метод непрерывной очистки в растворе бензина на движущемся слое адсорбента. Выход очищенного парафина на сырье 97—98%. Очищенный парафин не имеет запаха и содержит менее 0,05 % серы и менее 0,02% аренов [26]. Значительно глубже очищается парафин в процессе гидрогенизации на алюмокобальтмолибденовом, алюмоникельмолибденовом или алюмомолибденовом катализаторе (температура 200—350 °С, давление 4 МПа, объемная скорость подачи сырья 0,5 ч⁻¹ расход водорода 800 л/л сырья). В таком процессе получают парафин высокой чистоты.

В отличие от парафина, церезин обладает мелкокристаллической структурой, т. пл. 65—88 °С, молекулярная масса 500—700. Он обладает высокой реакционной способностью. Очищенный церезин — хороший диэлектрик.

Химические превращения

Пиролиз.

При температуре около 600°С алканы природного газа расщепляются с разрывом связей и образованием алкенов и алканов, но с меньшим числом углеродных атомов в молекуле, чем в исходных [27]. Эти реакции используют для производства этилена,

пропилена, бутиленов, бутадиена, изопрена — основного сырья для получения спиртов, пластических масс, синтетического каучука [28]. Реакции проводятся при высокой температуре (пиролиз) или при более низкой температуре, но над катализатором (дегидрирование).

Изомеризация низкомолекулярных алканов [29] (катализаторы хлорид алюминия или платина на оксиде алюминия) получают изобутан и изопентан — высокооктановые компоненты современных бензинов.

Потенциальный промышленный интерес представляет реакция дегидроциклизации алканов $C_6—C_7$ с получением аренов (катализаторы Cr_2O_3 , MoO_3 , оксид хрома (III), оксид молибдена (IV) на оксиде алюминия, платина на угле) и циклопентанов (катализатор платина на угле) [30]:



Основной продукт термического пиролиза этана — этилен. Из пропана и бутана образуется пропилен и бутилен. Суммарный массовый выход алкенов из этана 75—77, из пропана 40—50, а из бутана около 50 %.

Каталитическую дегидрогенизацию используют, главным образом, для получения пропилена, бутилена, изобутилена, бутадиена, изопрена из пропана, бутана, изобутана и изопентана [31].

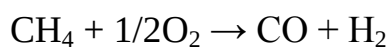
Метан занимает особое место в качестве химического сырья. Электрокрекингом, термическим крекингом или при неполном сгорании в атмосфере кислорода (окислительный крекинг) из метана получают ацетилен:



При неполном окислении выход ацетилена составляет 30 % от метана. После извлечения ацетилена газ содержит 26 % оксида углерода (II) и 55% водорода, являясь ценным источником водорода и водяного газа. При электрокрекинге (электродуга высокого напряжения с температурой 6000 °C) выход ацетилена увеличивается до 50 % от метана. При этом образуется также этилен и сажа [1].

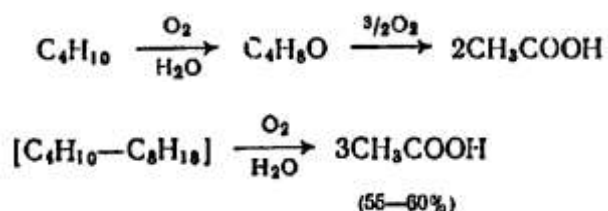
Окисление.

Неполным окислением метана кислородом воздуха получают газовую смесь, состоящую из оксида углерода (II) и водорода в таком соотношении, в каком необходимо для синтеза газа, из которого по Фишеру—Тропшу получают алканы и алкены нормального строения, а также кислородные соединения, главным образом спирты.



Прямым окислением газообразных, жидких и твердых алканов в промышленных условиях получают [32] метанол, изопропиловый спирт, метилэтилкетон, уксусную кислоту, уксусный ангидрид, формальдегид, этанол, этиленгликоль, дихлорэтан, жирные кислоты, жирные спирты, гидропероксиды, алкилпероксиды и др. [33].

Из бутана получают уксусную кислоту и метилэтилкетон (МЭК):



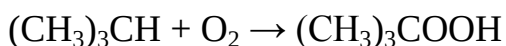
Температура реакции 150—250 °С, давление 5,5 МПа, катализаторы — ацетаты, пропионаты, бутираты, нафтенаты хрома, марганца, кобальта, никеля. Выход уксусной кислоты 93 % а МЭК - 45% [34].

Из нормальных алканов уксусную кислоту получают при 140-180 °С, давлении 4,5—5,2 МПа (катализаторы — нафтенаты кобальта, никеля.

Получение жирных кислот из высокомолекулярных нормальных алканов осуществляют при 105—120°С на катализаторах — солях марганца. Выход высших жирных кислот 50—60 %, низших жир- ных кислот 20—25 % [36].



Гидропероксиды получают в отсутствие металлов или сильных кислот, каталитически их разлагающих. Алкилгидропероксиды применяют как инициаторы окисления и в некоторых процессах сополимеризации. Например, трет-бутилгидропероксид, применяющийся для окисления пропилена до его оксида, получают окислением изобутана, согласно уравнению:



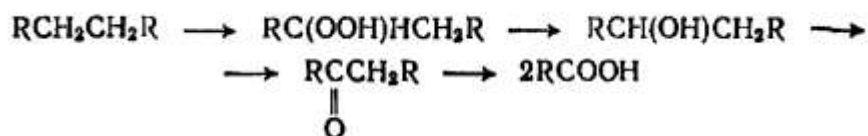
Примером использования гидропероксидов в качестве промежуточных продуктов является гидропероксид изопропилбензола. Его перегруппировка в жидкой фазе приводит к получению фенола и ацетона [37].

При жидкофазном автокаталитическом окислении нормальных алканов получают спирты, кетоны, кислоты. При помощи катализаторов удается увеличивать направленность реакции и, следовательно, повышать выход того или иного продукта окисления (табл. 53).

ТАБЛИЦА 53. Влияние катализаторов на состав продуктов окисления декана при 130 °С [38]

Катализатор	Степень превращения, моль/л	Селективность, %		
		спирты	кетон	кислоты
$\text{Mn}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2 + \text{KC}_{17}\text{H}_{35}\text{COO}$	0,16	19	38	44
$\text{Co}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2 + \text{Mn}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2$	1,77	11	50	38
$\text{Co}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2$	2,52	12	55	33
$\text{Cr}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2$	2,04	10	64	26
$\text{Fe}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_3$	0,75	13	67	20

Последовательность автоокисления нормальных алканов может быть представлена общей схемой:



			Катализаторы
Спирты + O ₂	→	Кетоны	Co, Cr > Mn, Fe
Кетоны + O ₂	→	Кислоты	Mn > Co > Cr

Таким образом скорость и глубину окисления нормальных алканов можно изменять, подбирая катализатор. Чем длиннее углеродная цепь молекулы, тем относительно больше она будет укорачиваться при окислении. Ниже дана относительная скорость окисления нормальных алканов:

Пропан	0,1	Гексан	7,5
Бутан	0,5	Гептан	200,0
Пентан	1,0	Декан	1380,0

Сырьем для получения синтетических жирных кислот и спиртов являются очищенные нормальные алканы с числом углеродных атомов в молекуле выше 10. Циклоалканы и арены, а также фенолы, серу- и азотсодержащие соединения в сырье не только загрязняют оксидат, но и препятствуют должному развитию процесса окисления, подавляя распад образующихся гидропероксидов.

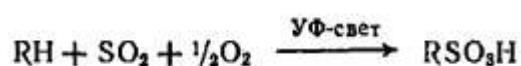
Для получения высших жирных кислот оптимальным сырьем служат нормальные алканы с т. пл. 28—66 °С и молекулярной массой 250—420, что соответствует 18—30 углеродным атомам в молекуле [39]. При окислении такого сырья получают не только высшие, но и небольшое количество низших жирных кислот, начиная с муравьиной.

Высшие синтетические жирные спирты получают прямым окислением нормальных алканов в жидкой фазе при 160—165 °С в присутствии катализаторов борной, уксусной кислот (4—5 % по массе), а также их ангидридов. Селективность процесса значительно улучшается подбором оптимальной концентрации кислорода в зоне реакции. Это достигалось двумя путями: окислением в вакууме (остаточное давление в зоне реакции 40—60 кПа) [40] или при нормальном давлении кислородом воздуха, разбавленным инертным газом (азотом, отработанным воздухом после окисления) до объемного содержания кислорода в смеси 3—4 %.

Однократное окисление алканов, перегоняющихся в пределах 200—360 °С, дает 30—35 % кислородных соединений, которые более, чем на 70 % состоят из вторичных спиртов. Первоначальная углеродная цепь в молекуле сохраняется без изменения [41].

Сульфоокисление.

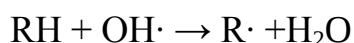
При совместном действии оксида серы (IV) (70%) и кислорода (30%) под влиянием УФ-облучения нормальные алканы сульфировались в сульфокислоты [42], которые сульфированием алканов серной кислотой или олеумом не образуются из-за устойчивости углеводородов такого строения.



Сульфокислоты не способны к дальнейшим химическим превращениям, поскольку их нельзя нагреть до высокой температуры без разложения. Соли щелочных металлов сульфокислот термически более устойчивы и могут кратковременно нагреваться без разложения при 200—300 °С [43].

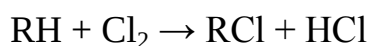
Сульфоокислению подвергаются только нормальные алканы, содержащие более 10 углеродных атомов в молекуле. Алкены и арены не только не вступают в эту реакцию, но даже тормозят ее или полностью подавляют.

Пероксиды инициируют и поддерживают реакцию, поскольку процесс развивается автокаталитически:



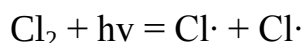
Хлорирование.

Хлорирование — наиболее изученная реакция для алканов. Реакция экзотермична, протекает по схеме [44]:



Алкилхлориды отличаются высокой реакционной способностью, их удается использовать для различных синтезов. Хлорирование газообразных и жидких алканов хорошо освоено в промышленности. Процесс может быть осуществлен тремя способами: фото-химическим, каталитическим и термическим.

В фотохимическом способе под действием поглощенной световой энергии происходит диссоциация молекулы хлора:



Энергия, сообщаемая поглощающей свет молекуле хлора, чрезвычайно велика. Вычислено, что действие УФ-лучей на хлор оказывает такое же влияние, как нагрев до 1500 °С. Хлор поглощает лучи в ближнем УФ-свете и в фиолетовой области видимого спектра с длиной волн 250—450 нм. Фотохимический процесс используют для хлорирования жидких углеводородов. Газообразные углеводороды целесообразнее хлорировать каталитическим или термическим путем. Фотохимическому хлорированию подвергаются и высшие алканы. К веществам, обрывающим цепную реакцию, относятся кислород и оксид азота.

Каталитическое хлорирование применяют для газообразных и жидких алканов. Для хлорирования в жидкой фазе, используют хлориды иода, фосфора, серы, сурьмы, железа, олова [45]. Примесь алкенов играет роль гомогенных катализаторов. Хорошие результаты получают при хлорировании нефтяных фракций (175—275 °С) с низким содержанием аренов. Например, гомогенное каталитическое хлорирование керосиновой фракции проводилось в присутствии иода (массовое содержание 0,04%) при 60 °С в течение 6—7 ч. Гомогенное каталитическое хлорирование происходит в

присутствии веществ, способных образовывать свободные радикалы, например тетраэтилсвинца.

Гетерогенный катализ применяют главным образом при газофазном хлорировании в присутствии катализаторов — переносчиков хлора, например активного угля, кизельгура, пемзы, глинозема, силикагеля, пропитанных солями металлов, в частности солями меди [46].

Термическое хлорирование протекает в отсутствие света и катализатора. Наибольшее значение имеет метод для низкомолекулярных алканов. Энергия активации при термическом хлорировании достигает 84 кДж/моль, в то время как при каталитическом 50,4 кДж/моль. Температура хлорирования превышает 300 °С. Аппаратурное оформление термического хлорирования различное. Образуются сложные смеси продуктов хлорирования (табл. 54).

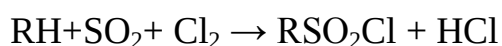
ТАБЛИЦА 54. Продукты термического хлорирования метана [47]

Температура реакции, °С	Мольное отношение $\text{Cl}_2:\text{CH}_4$	Мольный выход, %			
		CH_3Cl_2	CH_3Cl_3	CHCl_3	CCl_4
440	1:2	62	30	7	1
440	1,1:1	37	41	19	3
440	1,68:1	19	43	33	4
440	1,98:1	11	35	45	9
440	2,28:1	5	29	52	14
440	3,02: 1	3	15	53	29
440 .	3,31:1	—	6	43	51
460	3,88:1	—	—	4	96

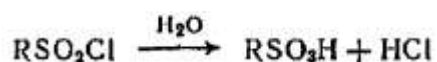
Хлорирование газовой смеси, состоящей из паров пентана и хлора, происходит за 2,5 с при 260 °С.

Сульфохлорирование.

Процесс протекает при действии оксида серы (IV) и хлора на алканы при ультрафиолетовом облучении [48].



Эта реакция специфична для алканов; арены практически в эту реакцию не вступают. Продолжительное кипячение с водой переводит сульфохлориды в сульфокислоты и хлороводород:



Реакция сульфохлорирования проходит при температуре около 20 °С со съемом теплоты реакции и теплоты, выделяющейся в результате облучения светом ртутных паров. Объемное отношение $\text{Cl}_2 : \text{SO}_2$ составляет около 1 : 1,3.

Сульфохлорирование возможно и без участия световой энергии в присутствии соединений, образующих радикалы: диазометана, тетраэтилсвинца, трифенилметана,

изо- и гидразобиснитрилов. Для этой же цели возможно использование и органических пероксидов, например ацетилциклогексилсульфонилпероксида. Легче всего и почти без побочных реакций из углеводородов сульфохлорируются нормальные алканы. Низкомолекулярные сульфохлорированные алканы могут быть выделены из смеси дистилляцией. Высокомолекулярные алифатические сульфохлориды (C_{10} и выше) не перегоняются даже в вакууме, так как, при нагревании выше $100^{\circ}C$ переходят в алкилхлориды с отщеплением оксида серы (IV).

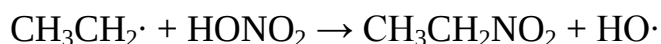
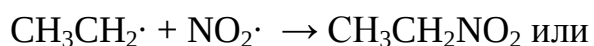
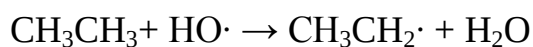
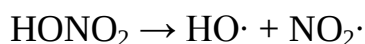
Фторирование.

Прямое фторирование алканов протекает очень бурно с воспламенением. Ввести фтор в молекулу алканов удастся в инертной среде (азота) над фторидом кобальта (III) при $200\text{—}300^{\circ}C$ [49]. Над медной стружкой, обработанной фторидом серебра, получают при $150\text{—}300^{\circ}C$ из октана перфтороктан. Перфторалканы образуются также под действием фторида водорода на высокохлорированные углеводороды в присутствии фторида сурьмы. Высокофторированные алканы превращаются в перфториды над фторидом кобальта (III).

Фторированные алканы исключительно устойчивы против действия азотной и серной кислот, олеума, нитрующей смеси и подобных активных химических агентов. Они совершенно не горючи и стабильны по крайней мере до $500^{\circ}C$.

Нитрование.

Обычно используют азотную кислоту [50]. Под давлением можно нитровать углеводороды, кипящие ниже $180^{\circ}C$, если в качестве нитрующего агента применять четырехокись азота (N_2O_4), которая смешивается с алканами в любых соотношениях. При прямом нитровании образуются смеси различных изомерных нитро-соединений. Первичные и вторичные нитроалканы дают растворимые в воде соли, тогда как третичные со щелочами не реагируют. Газофазное нитрование низкомолекулярных углеводородов протекает по цепному механизму согласно уравнениям [51]:



В промышленных условиях алканы нитруют в газовой фазе азотной кислотой. При нитровании, например, пропана ($450^{\circ}C$) образуются все четыре возможных нитроалкана. Чтобы исключить возможность взрыва, молярное соотношение между углеводородом и азотной кислотой должно быть не меньше 5:1, лучше 10:1 [52].

При нитровании алканов в газовой фазе полинитросоединений не образуется, они могут образовываться в жидкой фазе. Нитрование всегда сопровождается и окислением органической молекулы до кислот, альдегидов, кетонов, спиртов. Среди продуктов реакции, кроме нитроалканов, обнаружены нитриты, нитроалканы, оксиды азота. Относительная скорость замещения водородных атомов нитрогруппой растет от

первичных атомов к вторичным, от вторичных к третичным. С увеличением температуры относительная скорость реакции сближается. Скорость замещения водорода третичных атомов углерода при низких температурах намного выше скорости замещения водорода первичных и вторичных атомов углерода. Катализаторы больше ускоряют окисление углеводорода, чем его нитрование. Воздух и кислород интенсифицируют процесс нитрования. Реакция нитрования углеводородов экзотермична.

Нитросоединения, получаемые нитрованием газообразных алканов при высоких температурах, могут быть разделены на изомеры ректификацией. Эта возможность исключается для высокомолекулярных нитропроизводных, так как точки кипения их стереоизомеров практически не отличаются.

Фосфонирование.

Основано на одновременном действии хлорида фосфора (III) и кислорода, приводящем к образованию хлорангидридов алкилфосфиновых кислот [53]:



Скорость такой реакции уже достаточно велика при -80°C . С низкомолекулярными алканами реакция протекает легко. Хлор- ангидриды алкилфосфиновых кислот высокомолекулярных алканов термически устойчивы; их можно перегонять в вакууме.

Биологический синтез протеинов.

В этих целях используются в основном алканы средней молекулярной массы. Тем не менее белково-витаминный концентрат (БВК) может быть получен только из жидких, но и газообразных нормальных алканов, а также из продуктов их окисления. Последние лучше растворяются в воде и поэтому легче усваиваются микроорганизмами, что обеспечивает большую экономичность процесса. Микроорганизмы представляют собой аэробные формы бактерий, избирательно использующие алканы в присутствии кислорода воздуха и питательной водной среды, содержащей неорганический или органический азот, соли фосфора, магния, калия, микроэлементы — железо, цинк, медь, марганец и другие, содержащиеся обычно в пресной и морской воде. Температура биосинтеза $25-40^\circ\text{C}$.

Из парафинистых газойлевых фракций получают 10 % БВК, представляющего собой клеточное вещество микроорганизмов, содержащее до 45—50 % белка, близкого по составу к животным белкам. Наряду с белками в полученном продукте присутствуют водорастворимые витамины, главным образом группы В. С образованием белка газойлевая фракция депарафинируется. Например, после такой биологической депарафинизации газойля (фракция $270-367^\circ\text{C}$) температура его застывания понижалась с 5 до -34°C . Полученный таким образом белок (протеины) дозированно вводится в рацион животных, что эффективно увеличивает выход мясомолочной продукции, потребляемой человеком.

Длительные и обстоятельные испытания протеинов, полученных на основе алканов, показали полную возможность их использования в качестве компонента корма для животных.

В СССР рекомендуют получать белковую биомассу микробиологической депарафинизацией дистилятных фракций 240—360 °С парафинистых и высокопарафинистых нефтей [54]. По предварительным данным, себестоимость кормовых дрожжей из нефтяных дистилятов (с учетом необходимых затрат на очистку) составит ориентировочно 195—220 руб. на 1 т. В настоящее время БВК производят главным образом на основе чистых жидких нормальных алканов C_{11} — C_{18} > перегоняющихся в пределах 220—320 °С.

Подобраны эффективные штаммы микроорганизмов и условия для их быстрого воспроизводства. Некоторые дрожжевые микроорганизмы усваивают нормальные алканы C_{10} — C_{30} не только в чистом виде, но и в присутствии углеводородов иного строения, как это происходит в дистиляте дизельного топлива.

Общая реакция превращения нормальных алканов в белок сильно экзотермична. На 1 кг дрожжей выделяется около 31500 кДж. При благоприятных условиях на 1 т израсходованных алканов получают около 1 т биомассы. Однако этот уровень достигается за счет участия в процессе кислорода, азота и минеральных веществ. Конечный продукт ферментации содержит остаточных углеводов менее 0,5 % (по массе) и не нуждается в дальнейшей обработке, если исходным сырьем были очищенные нормальные алканы.

Кормовые дрожжи, полученные из нормальных алканов дизельного дистилята, очищаются дополнительно низкокипящими углеводородами для отделения примеси нефтепродуктов. При этом отделяются также и липиды. Очищенные таким образом дрожжи пригодны в качестве компонента питательной смеси для животных. При регенерации экстрагирующей фазы побочные продукты отделяются и используются липиды микроорганизмов (табл. 55).

ТАБЛИЦА 55. Характеристика массового состава протеинсодержащих кормовых добавок различного происхождения (в %) [55]

Добавка	Вода	Протеин	Липиды	Зола	Углеводы
Дрожжи	5—8	45-55	1-6	6-10	32-40
Бактерии	—	62-73	10-15	6-12	10
Соевая мука	—	37-53	15-23	4-6	—
Рыбная мука	10	60-80	1-10	—	—
Дрожжи из нормальных алканов					
очищенных	4,2	63	8	6	—
дизельного дистилята	5,0	68	0,5	8	—

В табл. 56 сопоставляется состав аминокислот протеинов, полученных на основе нормальных алканов и из других источников.

ТАБЛИЦА 56. Содержание аминокислот в протеинсодержащих добавках (в г/16 г азота)

Аминокислоты	Дрожжи	Бактерии	Рыбная мука	Соевая мука	Дрожжи из нормальных алканов	
					дизельного дистилята	очищенных
Лейцин	7,6	6,6	7,8	7,7	7,8	7,4
Изолейцин	5,5	3,6	4,6	5,4	5,3	6,1
Фенилаланин	3,9	2,9	4,0	5,1	4,8	4,3
Тирозин	-	-	2,9	2,7	4,0	3,6

Триптофан	1,6	0,9	1,2	1,5	1,3	1,4
Треонин	6,4	4,0	4,2	4,0	5,4	4,9
Валин	6,0	4,5	5,2	5,0	5,8	5,8
Аргинин	—		5,0	7,7	5,0	5,1
Гистидин	-	-	2,3	2,4	2,1	2,1
Лизин	6,8	6,5	7,0-8,0	6,5	7,8	7,4
Цистин	1,0	0,6	1,0	1,4	0,9	1,1
Метионин	0,8	2,0	2,6	1,4	1,6	1,8

Из данных таблицы видно, что по составу аминокислот протеинсодержащие вещества, полученные из нормальных алканов, не уступают протеинсодержащим веществам, полученным из других традиционных источников. Обращает на себя внимание образование таких незаменимых аминокислот, как лизин и метионин, получаемых в настоящее время в промышленных условиях в качестве кормовой добавки. Жизнедеятельность микроорганизмов, включая их воспроизводство, возможно в среде строго определенного состава, при регламентируемых условиях, поддержание которых и составляет основную задачу в производстве протеина. В такой среде поддерживается концентрация макро- и микроэлементов, включая воду, минеральные соли, нормальные алканы, аммиак и кислород воздуха. Все производственные потоки, прежде чем вводятся в закрытый ферментатор, проходят через стерилизующую аппаратуру.

Оптимальные условия накопления биомассы ограничиваются прежде всего определенной температурой, значением pH среды, количеством и скоростью поступления питательных веществ, кислорода воздуха и др. Нормальные алканы используются микроорганизмами в качестве питания. Они вместе с аммиаком и минеральными солями превращаются в продукты обмена, представляющие биомассу, состоящую в основном из протеинов. В промышленном процессе производства белка важной ступенью является выделение продуктов ферментации и заключительная обработка полученных клеток микроорганизмов. Чистота углеводородного сырья оказывает существенное влияние на экономику процесса.

Ранее в качестве питательной среды использовали газообразные алканы, прежде всего метан. Бактерии, ассимилирующие метан, сначала окисляют его в метанол. Такой процесс ферментации складывается из следующих операций. Бактерии суспендируют в питательный раствор, через который пропускают воздушно-метановую смесь. В растворе в качестве минеральных солей, необходимых для размножения дрожжевых клеток, находятся аммониевые соли.

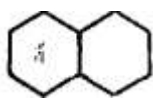
Твердая масса бактерий выделяется из содержимого в ферментаторе центрифугированием. Полученную центрифугированием массу промывают и просушивают. Выход дрожжей высокий. Из 100 ч. (по массе) метана получают 75 ч. готового клеточного материала. Применение газообразных алканов создает и некоторые проблемы — повышенная потребность в кислороде: 1 г дрожжей нуждается в 5,3 г кислорода и т. п., смесь метана и кислорода небезопасна (взрывчатая смесь), микроорганизмы трудно отделяются центрифугированием от жидкой фазы.

Дальнейшее усовершенствование процесса привело к использованию жидких нормальных алканов. Различие в общем идентичных схем промышленного получения протеинов из газообразных и жидких алканов состоит в промежуточных операциях для

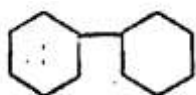
достижения лучшего контакта при ферментации, получения, выделения и очистки твердой массы продуктов ферментации. При помощи поступающей в ферментатор струи аммиака преследуют двойную цель: увеличивают интенсивность роста микроорганизмов, нуждающихся в азоте, и с его помощью поддерживают необходимый уровень pH водного раствора. Оптимальный рост клеток происходит при 30 °С. Процесс же в целом экзотермичен, поэтому ферментацию ведут при охлаждении.

ЦИКЛОАЛКАНЫ

Циклоалканы составляют большую часть нефти, при переработке значительная их часть переходит в дистиллятные продукты. В нефтях встречаются моно- и полициклические циклоалканы. Первые представлены в основном циклопентанами и циклогексанами, вторые включают конденсированные соединения типа декалина $C_{10}H_{18}$:



сочлененные соединения типа бициклогексана:



соединения с мостиковыми связями типа норборнана:



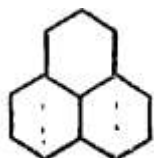
спирановые соединения типа диспиро[5,1,5,1]тетрадекана:



трициклические углеводороды типа адамантана (трицикло[3,3,1,1^{3,7}]-декана):



пергидроароматические углеводороды типа трицикло[7,3,1,0^{5,13}]-тридекана:



Циклоалканы более сложного строения не обнаружены в нефтях. Циклоалканам присущи следующие особенности: геометрическая изомерия молекул; способность к структурным превращениям в процессах нефтепереработки; положительное влияние на

качество топливных и масляных дистиллятов; связь строения с генезисом и метаморфизмом нефти.

Строение циклоалканов изучено недостаточно, особенно в средне- и высококипящих фракциях нефтей, так как отсутствуют эффективные методы их выделения и разделения.

Исследования строения и идентификация индивидуальных циклоалканов нефтей и их фракций сопряжены с большими трудностями из-за крайне незначительных различий свойств изоалканов и гомологов циклоалканов, не разделяющихся при ректификации и хроматографии. Требуется осуществлять многократные превращения циклоалканов с помощью реакций изомеризации, дегидрирования, деструкции в углеводороды других классов, поддающихся анализу известными методами.

Циклоалканы нефтяных фракций являются основным источником для получения ароматических углеводородов (риформинг), капролактама, адипиновой кислоты и других продуктов.

Физические свойства

Циклоалканы низкокипящих фракций и газоконденсатов.

Установлены основные закономерности их распределения в нефтях и фракциях. В табл. 57 приведен групповой состав углеводородов легких фракций нефтей и газоконденсата ряда крупных месторождений СССР [56].

ТАБЛИЦА 57. Групповой состав фракции н. к. — 125 °С (в %)

Месторождение	Массовый выход. %	Циклоалканы	
		пятичленные	шестичленные
Грозненское	6,8	22,0	20,0
Западно-Сибирское, Сургутское	5,7	14,5	14,0
Сахалинское			
Первомайское	13,9	31,0	31,0
Эхабинское	7,0	53,0	27,0
Бакинское			
Нефтяные Камни	2,4	25,5	26,5
Кара-Даг (газоконденсат)	40,0	16,0	27,0

Из табл. 57 видно, что больше всего циклоалканов содержит фракция газоконденсата (172 кг/т сырья с учетом выхода фракции). С повышением температур конца кипения фракций в них появляются би- и трициклоалканы (табл. 58).

ТАБЛИЦА 58. Соотношение структурных групп циклоалканов фракции 125—230 °С бакинской нефти

Структуры	Алкилцикланы			
	C ₉	C ₁₀	C ₁₁	C ₁₂
Бициклоалканы: трициклоалканы	100:0	95:5	84:16	85:15
Декалины : другие бициклоалканы	—	67:43	43:57	49:51

Ниже представлен массовый состав углеводородов стандартного прямогонного бензина ромашкинской нефти, % [57]:

Циклоалканы	27,97
метилциклопентан	1,87
диметилциклопентаны	1,85
триметилциклопентаны	1,50
циклогексан	0,63
метилциклогексан	4,34
диметилциклогексаны	2,34
циклоалканы C ₉	5,60
C ₁₀	4,14
C ₁₂	2,30
Алканы C ₅ —C ₁₂	58,64
Арены	13,39

Бензины циклоалканового типа содержат 50—70 %, алканового типа — 20—30% циклоалканов. В настоящее время проводятся интенсивные исследования состава циклоалканов нефтей различных месторождений и их фракций.

Интересен углеводородный состав газоконденсатов и бензинов, содержащих значительные количества циклоалканов (табл. 59).

ТАБЛИЦА 59. Групповой состав газоконденсатов и прямогонного бензина месторождений Туркменской ССР [58]

Месторождения	Циклоалканы, %			
	C ₅	C ₆	C ₅ : C ₆	алканы : циклоалканы
Газоконденсаты				
Зсагли-Дарваза				
фракция 60—170 °С	14,00	37,00	0,38	0,83
58—150 °С	16,00	30,00	0,53	1,17
Кызыл-Кум				
фракция н. к. —200 °С	10,80	15,20	0,71	—
(образец I)				
(образец II)	12,80	10,00	1,28	3,25
Бензины				
Барса-Гельмес	24,10	23,00	1,05	0,91
Котур-Тепе	7,80	19,70	0,90	1,52
Жетыбай	15,60	13,70	1,14	2,25
Узень	13,30	16,50	0,81	2,26

Между конденсатами и бензинами, приведенными в таблице, существует генетическая связь — они имеют похожий углеводородный состав. Однако в газоконденсатах преобладают моно-, ди- и тризамещенные шестичленные циклоалканы, а в бензинах пяти- и шестичленные циклоалканы присутствуют в примерно равных концентрациях. Среди пятичленных циклоалканов преобладают метилциклопентаны.

В бензиновых фракциях парафинистых нефтей Западной Сибири содержание циклоалканов составляет 19—36%, в бензиновых фракциях нефтей Ханты-Мансийского района (Триозерное, Мартымынское, Каменное месторождения) содержится 35—36 % циклоалканов, среднеобского района (Правдинское, Усть-балыкское, Западно-сургутское, Мегионское, Соснинское месторождения) — 19—28% [59]. Характерно преобладание в бензинах нефтей Западной Сибири шестичленных циклоалканов над пятичленными. В усть-балыкской нефти содержится 0,60—0,70 %

шестичленных циклоалканов, среди которых 0,04—0,23 % составляют циклогексан и 0,17—0,48 % метил циклогексан. Бензиновые фракции нефтей Западной Сибири имеют низкое октановое число 25—46, содержат значительное количество шестичленных циклоалканов и могут использоваться как сырье для каталитического риформинга.

С повышением температур начала и конца кипения нефтяных фракций резко усложняются состав и строение циклоалканов. Для выделения би- и трициклоалканов проводят ректификацию, деароматизацию и депарафинизацию узких фракций нефти. Смесь изоалканов и циклоалканов разделяют термической диффузией [60]. Гидрокрекингом на платиновом катализаторе при 380—450 °С удалялись неадамантановые соединения, составляющие 80—90 % суммы трициклоалканов. С помощью газожидкостной хроматографии идентифицированы следующие производные адамантана: 1-метил-, 2-метил-, 1,3-диметил-(цис), 1,4-диметил(транс), 1,2-диметил-, 1-этил-, 2-этил-, 1,3,5-триметил-, 1,3,6-триметил-, 1,3,4-триметил-(цис), 1,3,4-триметил-(транс) и 1-метил-3-этиладамантаны.

Циклоалканы средних фракций.

Средняя молекулярная масса циклоалканов увеличивается при переходе к более высококипящим фракциям нефти примерно в равной степени как за счет возрастания числа циклов, так и удлинения алифатических радикалов, 50-70 % углерода в высококипящих фракциях циклоалканов приходится на долю алифатических цепей. Для циклоалканов высококипящих фракций характерны длинные алифатические цепи, число атомов углерода которых уменьшается с увеличением цикличности молекул при приблизительно эквивалентной молекулярной массе. При исследовании рядов циклогексана и декалина широкой фракции 180—350 °С арланской нефти циклоалкано-изоалкановая часть хроматографических фракций подвергалась аналитическому дегидрированию на железо-платиновом катализаторе [61].

Продукты дегидрирования разделяли хроматографически на оксиде алюминия. Дегидрогенизаты содержали: фракция 180—200 °С — 2,5 % образовавшихся вторичных ароматических углеводородов, из них 2,2 % моно- и 0,3 % бициклосоединений; фракция 200—300 °С - 11,9% вторичных углеводородов, из них 10,2% моно- и 1,7% бициклосоединений; фракция 300—350 °С - 45,3 % вторичных углеводородов, из них 40,5 % моно- и 4,8 % бициклических аренов.

Таким образом, в исследованных фракциях и в исходной широкой фракции 180—350 °С соотношение моно- и бициклоалканов составляло (6-:-8):1. С помощью газожидкостной хроматографии количественно идентифицированы декалин, 1- и 2-метилдекалины, 2-этилдекалин, 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,5-, 1,6-, 2,3-, 2,6- и 2,7-диметилдекалины. Качественно установлено присутствие гексаметиленовых углеводородов: моно-, ди- и тризамещенных производных циклогексана, однозамещенных и дизамещенных производных бициклогексила с радикалами в 2,2'-, 2,3'-, 2,4' 2,3-, 2,4-, 2,5-положениях, 2,6,2',6'-тетраметилдициклогексила, производных гидринданов. Общая характеристика арланской нефти приведена в табл. 60 и 61.

ТАБЛИЦА 60. Состав и физические свойства фракций арланской нефти

Пределы перегонки, °С	Плотность при 20 °С, кг/м³	Молекулярная масса	Углеводородный состав, %				
			нормальные алканы	изоалканы	циклопентаны	циклогексаны	другие типы углеводородов
180—200	792	148	18,5	46,4	11,5	1,5	19,8
200—300	834	186	19,9	30,0	14,3	6,0	18,7
300—350	880	259	18,3	14,7	14,7	15,2	28,8

ТАБЛИЦА 61. Содержание декалина и его производных в арланской нефти и фракции 200—300 °С (в %)

Соединение	Нефть	Фракция 200—300 °С	Соединение	Нефть	Фракция 200—300 °С
Декалин	0,002	0,016	2,6- и 2,7-Диметил-	0,007	0,052
2-Метил-	0,004	0,032	1,3- и 1,6-Диметил-	0,002	0,018
1-Метил-	0,005	0,038	1,4-, 1,5- и 2,3-Диметил-	0,005	0,040
2-Этил-	0,006	0,045	1,2-Диметил-	0,0009	0,067

По данным масс-спектрометрии [59] узкие фракции и фракция 200—350 °С усть-балыкской нефти (Западная Сибирь) содержали циклоалканы би-, три- и тетрациклического строения (табл. 62).

ТАБЛИЦА 62. Циклоалканы из усть-балыкской нефти

Фракции, пределы перегонки, °С	Циклоалканы с числом циклов				Фракции, пределы перегонки, °С	Циклоалканы с числом циклов			
	1	2	3	4		1	2	3	4
20—150					300—350				
I	16,0	10,9	1,9	0	I	12,2	10,1	4,8	2,5
II	15,5	11,8	2,2	0	II	10,7	8,5	4,3	4,7
250—300					200—350				
I	12,0	9,5	4,6	0,9	I	13,2	10,1	3,9	1,2
II	13,0	6,7	4,6	0,9	II	12,5	9,0	3,7	2,0

Среди циклоалканов средних фракций усть-балыкской нефти преобладают моноциклические соединения, в несколько меньшем количестве содержатся бициклоалканы. Содержание трициклоалканов в 2—3 раза меньше, чем моно- и бициклических структур. В высококипящих фракциях обнаружено 0,9 — 7 % гетрациклоалканов. Пентациклические циклоалканы в исследованных фракциях не обнаружены. Таким образом, средние фракции усть-балыкской нефти в наибольших количествах содержат моно- и би- циклоалканы.

С помощью адсорбционной хроматографии и масс-спектрометрии изучен структурно-групповой состав углеводородов фракции 360—410 °С оренбургской нефти [62] (табл. 63).

ТАБЛИЦА 63. Содержание циклоалканов во фракции 360—410 °С оренбургской нефти

Углеводороды	Хроматографические фракции	Сумма

	алкано- циклоалкановая	циклоалкано- ареновая (промежуточная)	углеводородов в дистилляте
Циклоалканы в том числе с числом циклов	44,92	2,67	47,59
1	17,75	0,28	18,03
2	9,68	0,27	9,95
3	6,48	0,43	6,91
4	5,97	0,70	6,67
5	6,04	0,99	6,03

Как видно из таблицы, среди углеводородов исследованной фракции в наибольших количествах содержатся моноциклические структуры, составляющие до 1/3 от общего содержания циклоалканов во фракции. Таким образом, и в легких, и в средних, и в тяжелых фракциях нефти моноциклоалканы содержатся в значительных количествах наряду с закономерным возрастанием в высококипящих фракциях многокольчатых структур.

Циклоалканы тяжелых фракций.

Большой интерес для нефтей химических производств представляет изучение строения углеводородов тяжелых фракций нефтей, например вакуумных газойлей.

Фракции 450—520 °С вакуумных газойлей ряда нефтей содержали высокомолекулярные полициклоалканы [63]. Для них выделения и анализа из фракций удаляли арены и нормальные алканы. Полученные циклоалкано-изоалкановые фракции подвергали вакуумной перегонке при остаточном давлении 1,33 Па, затем обрабатывали тиокарбамидом, 15—23 % углеводородов образовывали комплексы.

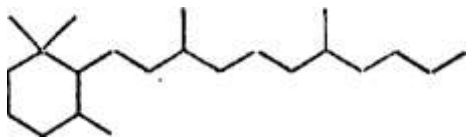
Хроматографией получали концентраты стеранов и тритерпанов, которые анализировали на хроматографе. Эталом служила смесь синтетических индивидуальных стеранов — холестана, кампестана и стигмастана, а также концентрат тритерпанов, гопанов C_{29} — C_{32} . Стераны и тритерпаны концентратов идентифицировали с помощью хромато-масс-спектрометрии. В концентрате углеводородов мангышлакской нефти, образующих аддукт с тиокарбамидом, идентифицировано 6 стеранов C_{27} — C_{28} , Два тилстерана C_{29} — C_{30} , холестан C_{27} , эргостан (кампестан) C_{28} , изо-эргостан C_{28} , изостигмастан C_{29} , 4-метилэргостан C_{29} и 4-метилстигматрате углеводородов мангышлакской нефти, образующих аддукт с тиокарбамидом, обнаружен стеран стигмастан C_{29} , 9 тритерпанов C_{27} — C_{32} . Аналогичным методом в арланской нефти идентифицированы 6 стеранов C_{27} — C_{28} и 10 тритерпанов.

В самотлорской нефти стераны отсутствовали, но было идентифицировано 12 тритерпанов. Ниже приведено массовое содержание циклоалканов фракций 450—520°С разных месторождений (в %):

Месторождение	Стераны	Тритерпаны
Мангышлакское	0,007	0,03
Арланское	0,001	0,001
Самотлорское	0	0,01

Всего идентифицировано 14 стеранов и 34 тритерпана.

В мангышлакской нефти методом хромато-масс-спектрометрии идентифицированы моноциклоалканы C_{10} — C_{22} , принадлежащие к гомологическому ряду транс-1,1,3-метил-2-алкилциклогексана [64]. Алкильные заместители в углеводородах, начиная с C_{14} , имели изопреноидный тип строения:



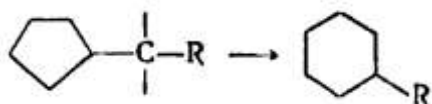
Углеводороды подобного строения содержались во фракции 180—400°C, выход которой на нефть составил 40%. По данным масс-спектрометрических исследований во фракции циклоалкано-изоалканов содержалось (в %): 31,4 изоалканов, 26,4 моноциклоалканов, 23,7 би-, 11,9 три-, 6,6 тетрациклоалканов.

Таким образом, в низкокипящих фракциях нефтей содержатся преимущественно алкилпроизводные цикlopентана и циклогексана, в высококипящих фракциях — полициклоалканы и моноциклоалканы изопреноидного строения.

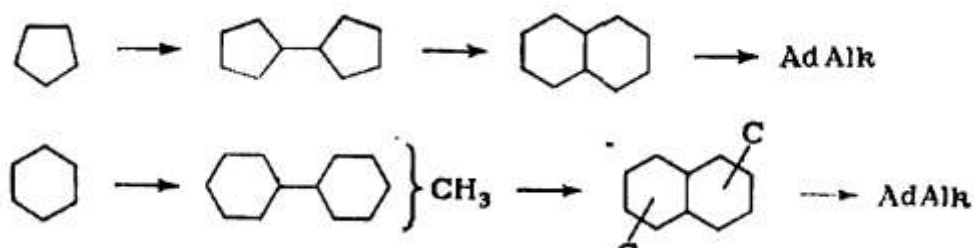
Химические превращения

Изомеризация.

Пятичленные циклоалканы в составе нефтяных фракций могут превращаться в циклогексаны [56]. Расширение цикла происходит за счет включения в него α -углеродных атомов боковой цепи по схеме:



В зависимости от условий реакции изомеризации возможно протекание процессов образования 1,1'-бициклопентила или 1,1'-бициклогексила, декалинов и в конечном счете алкилированных производных адамантана (Ad), имеющих устойчивую с минимально напряженными связями молекулу:



Реакции протекают в несколько стадий, катализаторы — галогениды алюминия. При 40—60 °C циклогексан образует смесь ди-метилдекалинов, при 140—160 °C — алкиладамантаны [65].

При нагревании циклогептана с хлоридом алюминия в течение 20 ч происходит его изомеризация с образованием смеси 97 % метилциклогексана и 3%

диметилциклопентана. При 200 °С в присутствии никелевого катализатора циклооктан изомеризуется в метилциклогептан и диметилциклогексан.

Реакция изомеризации алкилциклопентанов, содержащихся в нефтяных фракциях, может использоваться для получения ценного нефтехимического сырья — циклогексанов (табл. 64).

ТАБЛИЦА 64. Состав продуктов при изомеризации циклопентанов

Фракционный состав, °С	Газоконденсат *			Бензиновая фракция		
	цикло-С ₅ в исходной фракции	цикло-С ₆ в изомеризате	степень превращения, %	цикло-С ₅ в исходной фракции	цикло-С ₆ в изомеризате	степень превращения, %
95—122	16,6	15,7	94	81,0	78,6	97
122—150	19,0	15,7	83	73	59,9	82
150—200	20,0	16,1	80	70	47,6	68
95—122 **	53,4	52,8	97	—	—	—

* Освобожден от циклогексанов.

** Освобождена от аренов.

Процесс протекает селективно с высоким выходом фракции С₇—С₉. Изомеризация этилциклопентана осуществляется при 60 °С в течение 7 на катализаторе со степенью превращения 93—96 % [58].

Процесс изомеризации циклопентанов непосредственно в бензиновых фракциях газоконденсатов и нефтей, содержащих более 20—50% циклоалканов, в том числе 1/2-: -1/3 циклопентанов, особенно интересен в сочетании с последующим дегидрированием изомеризатов циклогексанов и селективной экстракцией аренов. По-видимому, вместо дегидрирования возможно выделение циклогексанов из изомеризата комплексообразованием с тиокарбамидом [66].

Дегидрирование.

В зависимости от строения циклоалканов при дегидрировании могут быть получены моно-, би- и полициклические арены. Например, образование алкилбензола из циклогексанов происходит при нагревании в присутствии катализатора — платинированного угля, содержащего 18 % платины или 2 % железа и 20 % платины [67].

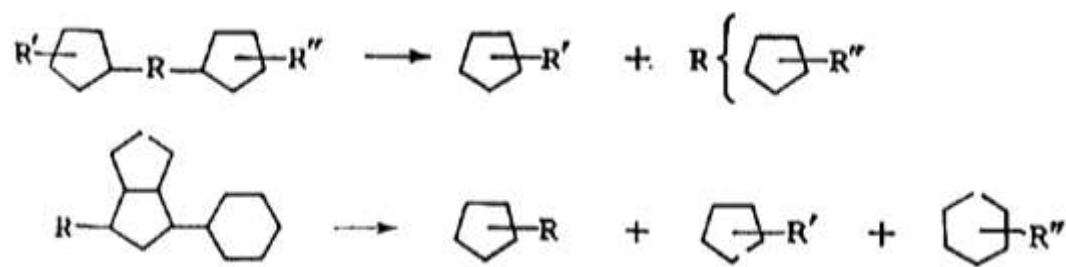
Реакция дегидрирования широко используется для изучения индивидуального и группового состава циклоалканов различных фракций нефти, а также лежит в основе промышленного процесса облагораживания прямогонных бензинов каталитического риформинга [68]. При риформинге одновременно протекают процессы дегидрогенизации гексанов, дегидроциклизации нормальных алканов и изомеризации пятичленных циклоалканов в шестичленные. Риформинг проводится при 480—500°С, давлении 3,6—4,0 МПа. Применяется бифункциональный катализатор АП-64, содержащий 0,60—0,65 % платины (дегидрирующий катализатор) на оксиде алюминия (изомеризирующий катализатор). Более эффективен полиметаллический платино-рениевый катализатор типа КР-102, КР-104А, позволяющий осуществлять

риформинг при меньшем давлении 1,4—2,0 МПа. В процессе риформинга сырье претерпевает следующие изменения:

	АП-64	КР-104А
Сырье (бензин)		
Пределы перегонки, °С	80-173	102-176
Массовое содержание углеводородов, %	29,0	30,6
циклоалканов		
аренов	8,7	8,3
алканов	62,2	60,8
алкенов	0,1	0,1
Катализат		
Массовое содержание углеводородов, %	61,6	65,6
аренов		
алканов	34,4	30,6

Термическая деструкция и гидрогенолиз.

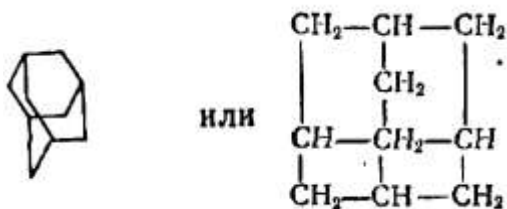
Пиролиз проводят при 500—550 °С, как это имеет место при изучении структуры углеводородов нефтяных фракций в лабораторных условиях. При этом циклоалканы деструктируют. Газохроматографическим методом идентифицируют продукты разложения циклоалканов [67]:



Термическая деструкция циклоалканов происходит при промышленном пиролизе нефтяных фракций в трубчатых печах [57]. При 840—860 °С, времени превращения 0,4—0,5 с получают в числе других многочисленных продуктов (этилена, пропилена, бутадиена) бензол и из него последующей переработкой — циклогексан для производства капролактама. Сырье с высоким содержанием алканов, например бензин-рафинат 60—140 °С, позволяющее получать арены, алкены и затем циклоалканы, имеет следующий состав (в %):

Нормальные алканы	39,4
Изоалканы	49,7
Циклоалканы	4,0
в том числе	
метилциклопентан	2,7
циклогексан	1,3

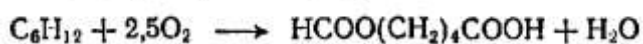
Весьма высокой термической устойчивостью обладает адамантан или трицикло[3.3.1.1^{3,7}]декан — трициклический циклоалкан, впервые обнаруженный в нефтях в 1933 г. [67] и имеющий следующую упрощенную структуру:



Адамантан обладает устойчивой структурой с минимально на-пряженными связями. Его термическая деструкция начинается при 660 °С и завершается на 94 % при 675 °С образованием алкенов и аренов [67]. В присутствии алюмосиликатного или алюмохромо-вого катализатора адамантан превращается в продукты разложе-ния при 550—570 °С. В среде водорода в контакте с катализато-рами на кизельгуре происходит гидрогенолиз адамантана: на ни-келевом катализаторе при 300—500 °С, на иридиевом или плати-новом при 500—550 °С образуются газообразные вещества, бензол, нафталин и др.

Окисление.

Большое практическое значение имеет реакция оки-сления циклогексана, в результате которой образуются циклогексанон, циклогексанол, гидропероксид циклогексила, адипиновая кислота и побочные вещества (вода, кислоты, эфиры) [69]:



В газовой фазе некаталитическое окисление циклогексана кислородом воздуха происходит при нагревании смеси до 340 °С. Жидкофазное окисление происходит при 130—160 °С, давлении 1—10 МПа при взаимодействии с кислородсодержащими соединениями или молекулярным кислородом по схемам [69—71]:

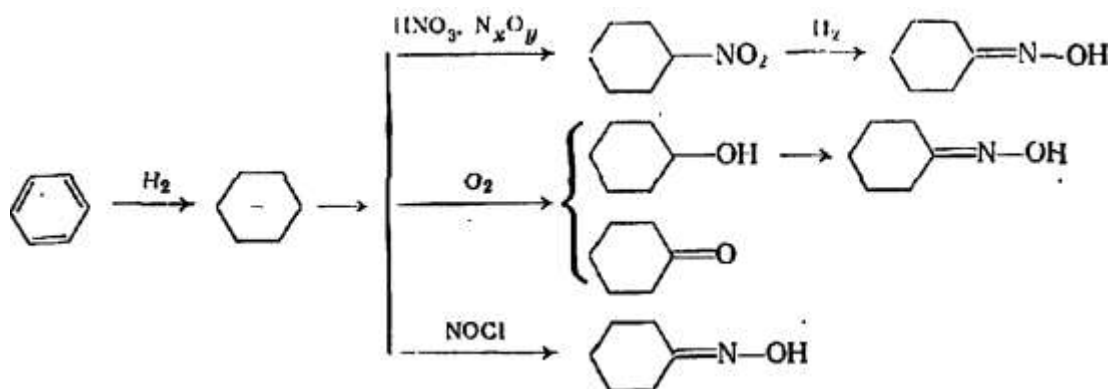
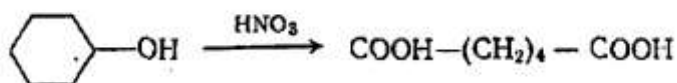


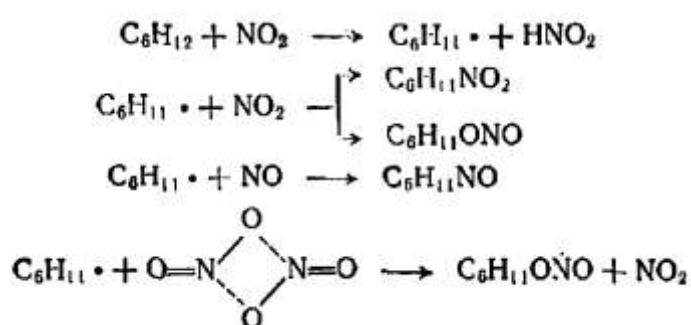
Схема получения капролактама включает гидрирование бензола в циклогексан при 320—360 °Сt давлении 30 МПа, катализатор — сульфиды никеля и вольфрама. Циклогексан окисляют в циклогексаноксим и последний изомеризуют в ε-капролактама — сырье для производства капрона. Исходным продуктом вместо бензола может служить циклогексан.

По непрерывной схеме проводится обработка циклогексана 35 % азотной кислотой при 120—125 °С, давлении 0,4—0,5 МПа, мольном отношении кислоты к циклогексану не более 1,33:1. Побочный продукт нитрования — адипиновая кислота:



Нитроциклогексан восстанавливают в циклогексаноксим водородом в среде жидкого аммиака в присутствии медного катализатора при 80—130 °С, давлении 17—20 МПа с выходом оксима 85-90 %.

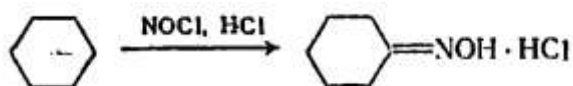
Перспективно окисление циклогексана диоксидом азота, протекающее при относительно низкой температуре (70 °С) в течение 6 ч с образованием смеси 80 % адипиновой кислоты, 10 % нитроциклогексана и примесей других продуктов [69, 70]:



Возможно использование для окисления циклогексана оксида хрома (VI).

Жидкофазное окисление циклогексана кислородом воздуха происходит при 120—130 °С, давлении 1,5—2 МПа в присутствии катализаторов нафтената кобальта или стеарата марганца. Суммарный выход циклогексанола и циклогексаном достигает 65—75%, одновременно образуется 0,5 т адипиновой кислоты на 1 т капролактама.

Весьма эффективен способ получения капролактама, основанный на фотохимическом нитровании циклогексана раствором хлороксида азота (III) при облучении видимым светом с длиной волны 450—550 нм и насыщении раствора газообразным хлороводородом [69, 70]:



Хлоргидрат циклогексаноксима изомеризуют с получением капролактама.

Большой практический интерес представляет процесс жидкофазного окисления моноциклоалканов в присутствии борной кислоты, связывающей образующиеся спирты в борнокислые эфиры, устойчивые к дальнейшему окислению [71]. Этерифицирующие добавки — борную кислоту или борный ангидрид добавляют в реактор для окисления (5 % от массы окисляемого углеводорода). Окисление проводилось в реакторе барботажного типа азото-водород-ной смесью, содержащей 3,5—7,0 % кислорода при удельном расходе газовой смеси 500—1500 л/(кг·ч), 145—185 °С в течение 3—4 ч.

Окисление гомологов циклогексана происходит при 165°C газовой смесью, содержащей 3,5 % кислорода при удельном расходе смеси 1000 л/(кг·ч). Алкилциклопентаны более химически инертны по сравнению с алкилциклогексанами, поэтому их окисление происходит в более жестких условиях газовой смесью, содержащей 7 % кислорода в течение 3—4 ч. С удлинением боковой цепи степень окисления алкилциклопентанов возрастает: гексилциклопентан окисляется на 36,2%, нонилциклопентан — на 42,0%. Окисление пропилциклопентана в присутствии борного ангидрида происходило при 180 °С окисляющей смесью с 2,4% кислорода при удельном расходе смеси 2500 л/(кг·ч), давлении 1,15 МПа в течение 0,5—2,0 ч. Функция борного ангидрида в процессе окисления аналогична борной кислоте.

Характеристика спиртов, полученных окислением углеводородов, представлена ниже [71]:

Углеводород	$T_{\text{кип}}$ (при давлении в КПа), °С	n_D^{20}	Гидроксильное число, мг КОН/г
Пропилциклопентан	74—76 (1,06)	1,4552	431
Гексилциклопентан	121—124 (0,53)	1,4618	254
Нонилциклопентан	99—102 (0,53)	1,4586	328

При окислении алкилциклопентанов образовывались в основном вторичные спирты, в небольшом количестве — первичные и до 1,6 % третичные. Из пропилциклопентана получено 16% 1-циклопентил- 1-пропанола и 1-пропил-2-циклопентанола (цис-изомер), 20,4 % пропил-2-циклопентанола (транс-изомер), 15,1% 1-циклопентил-

пропанола, 47,2% 1-пропил-3-циклопентанола. С удлинением боковой цепи возрастала доля циклоалкеновых спиртов с гидроксильной группой в боковой цепи. Без использования борной кислоты в продуктах окисления возрастала доля третичных спиртов. Образующиеся спирты имели то же число атомов углерода в молекуле, что и исходный углеводород.

Окислением циклоалканов средней фракции балаханской нефти получены нефтяные кислоты, по качеству не уступавшие товарным продуктам — мылонафту, асидолу и асидолу-мылонафту, получаемым выщелачиванием кислот из нефтей и нефтепродуктов [72]. Исходным сырьем являлась фракция концентрата циклоалканов 250—350°C с содержанием 23 % циклогексанов и 77 % циклопентанов с боковыми цепями $C_6—C_{15}$. Окисление проводилось на пилотной установке при 140 °С с постепенным снижением нагрева до 110 °С со скоростью 5 °С/ч в присутствии 2 % нафтенатов марганца и калия в расчете на массу сырья, с удельным расходом воздуха 0,9 м³/(кг·ч) в течение 4,5 ч. Нафтенат калия ингибировал окисление циклоалканов в гидроксикислоты. Выход нафтеновых кислот 16 %, гидроксикислот — 2 %.

Алкилирование.

Молекула циклогексана симметрична, в ней отсутствуют третичные углеродные атомы, поэтому она не взаимодействует с алкенами. Метилциклогексан в присутствии комплекса хлоридов алюминия и железа (III) (20:1) взаимодействует с алкенами (пропеном, метилпропеном, 1-ноненом, 1-додеценом и метилоктеном) [73]. При 20°C происходит только полимеризация алкенов, при 50 °С одновременно протекают реакции алкилирования и полимеризации, при 80—100 °С - преимущественно

происходило алкилирование метилциклогексана. При алкилировании метилциклогексана высшими первичными неразветвленными алкенами C_9H_{18} и $C_{12}H_{24}$ образовывались метилнонил- и метилдодецил- замещенные циклогексана с преимущественно неразветвленными радикалами. С наибольшим выходом получались 1,3-дизамещенные циклогексана. Ниже даны показатели преломления продуктов алкилирования циклогексана:

Метилионилциклогексан	1,4472
Метилдодецилциклогексан	1,4518
Метилизододецилциклогексан	1,4672

Интересен процесс алкилирования адамантана с получением моно-, ди- и полизамещенных циклоалканов. Адамантан взаимодействует с алканами нормального и изостроения в присутствии галогенидов алюминия при $40—160^{\circ}C$ с замещением по третичному углеродному атому адамантанового ядра [74]. В этих условиях при массовом соотношении между адамантаном, галогенидом алюминия и алканом 1:1:2,5 выход продуктов алкилирования достигал 80—100 %. При алкилировании адамантана 2,2,4-триметилпентаном при $50^{\circ}C$ в течение 15 мин образовывались изомерные 1-бутиладамантаны и небольшое число изомеров дибутиладамантана. Механизм реакции включал взаимодействие адамантана с фрагментами, образующимися при расщеплении молекул алкана. Одновременно наблюдалась изомеризация, деструкция алкильных радикалов.

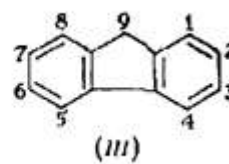
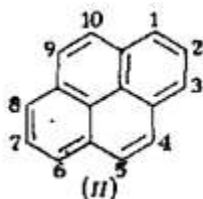
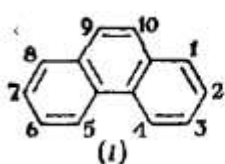
Возможно радиационно-химическое получение виниладамантана при газофазном взаимодействии адамантана с ацетиленом под действием γ -излучения ^{60}Co при $270—360^{\circ}C$ или при жидкофазном взаимодействии реагентов при комнатной температуре в растворителе [75].

Таким образом, содержащиеся в нефтях циклоалканы обладают сложным составом и строением, способны к многочисленным превращениям. Подробно исследованы реакции циклогексана, алкилциклогексанов и адамантана для получения их производных.

АРЕНЫ

Состав аренов нефтей различных месторождений

В нефтях содержится большое количество аренов, относящихся к различным гомологическим рядам. Так, из нефти Понка было выделено, идентифицировано и определено содержание более 100 аренов различных классов (табл. 65, 66, 67, 68), в том числе десять три- и тетрациклических — фенантрен (I), пирен (II) и их метилпроизводные, а также смесь гомологов флуорена (III) и два изомера циклопентанофенантрена [76—80]. Таким образом, на долю аренов приходится около половины от общего числа соединений, выделенных из нефти Понка.

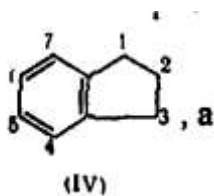


Арены низкокипящих фракций.

В бензиновых фракциях присутствуют все теоретически возможные арены C_6 – C_9 в соотношении $C_6 : C_7 : C_8 : C_9 = 1 : 3 : 7 : 8$ [76]. Больше всего обнаружено термодинамически наиболее устойчивых изомеров, в частности, 1,3-диалкил- и 1,2,4-триалкилбензолов. Отмечается также, что изомеры с большим числом заместителей присутствуют в нефти в большем количестве: например содержание 1,2,4-триметилбензола (псевдокумола) в 3 раза выше, чем 1-метил-3-этилбензола [77]. В бензиновой фракции преобладают ди- и триметилбензолы, так, для аренов C_8 соотношение этилбензола к сумме ксилолов равно 1:5, для алкилбензолов C_9 отношение суммарных содержаний моноалкил-, диалкил- и триметилбензолов составляет 1:3:5 [76].

В работе [76] анализировали семь американских нефтей различного типа, с резко различающимся соотношением пяти основных классов углеводородов — нормальных алканов, разветвленных алканов, циклоалканов, циклоалкано-аренов и аренов. Однако соотношение количественного содержания индивидуальных углеводородов в пределах каждого из пяти классов в различных нефтях остается приблизительно одинаковым. Так, относительное содержание алкилбензолов C_6 — C_8 в семи исследованных бензинах колеблется в следующих пределах: бензол — 4—13% (среднее 7%), толуол 20-38 % (среднее 31 %), ΣC_8 50—70% (среднее 62%) [80]. Соотношение содержания трет-бутилбензола и псевдокумола для всех нефтей составляет $\approx 1:50$. Это положение должно выполняться и для более высококипящих углеводородов: например следует ожидать, что относительное содержание нафталина, 1- и 2-метилнафталина, найденное для нефти Понка, будет приблизительно отвечать отношениям 1:2:4 и для других нефтей [80].

В бензиновой фракции найден в небольшом количестве простейший гибридный углеводород — индан (IV) [18]



во фракции 180—200°C - 1- и 2-метилинданы [82]. Из последней фракции была выделена и большая часть алкилбензолов C_{10} . В нефти Понка найдены все теоретически возможные изомеры алкилбензолов C_{10} , причем некоторые из них находятся в бензиновой фракции (до 180°C), а 1,2,3,4-тетраметилбензол имеет температуру кипения выше 200 °C. Как и для углеводородов C_9 , отмечается высокое содержание бензольных углеводородов C_{10} с метильными заместителями — тетраметил- и диметилэтильных производных.

ТАБЛИЦА 65. Состав бензольных аренов, выделенных из нефти Понка [78]

Углеводород	$T_{кип}^{\circ C}$	Объемная доля (на нефть), %	Углеводород	$T_{кип}^{\circ C}$	Объемная доля (на нефть), %
Бензол	80,10	0,15	1-Метил-4-пропилбензол	183,30	0,027
Толуол	110,62	0,51	1,2-Диэтилбензол	183,42	0,005
Этилбензол	136,19	0,19	1,3-Диметил-5-этилбензол	183,58	0,063
п-Ксилол	138,35	0,10	1,4-Диэтилбензол	183,78	0,007
м-Ксилол	139,10	0,51	1-Метил-2-пропилбензол	184,80	0,046
о-Ксилол	144,41	0,27	1,4-Диметил-2-этилбензол	186,83	0,041
Изопропилбензол	152,39	0,07	1,3-Диметил-4-этилбензол	188,20	0,050
Пропилбензол	159,22	0,09	1,2-Диметил-4-этилбензол	189,48	0,057
1-Метил-3-этилбензол	161,30	0,17	1,3-Диметил-2-этилбензол	190,01	0,014
1-Метил-4-этилбензол	161,99	0,06	1,2-Диметил-3-этилбензол	193,91	0,036
1,3,5-Триметилбензол	164,72	0,12	1,2,4,5-Тетраметилбензол	196,80	0,052
1-Метил-2-этилбензол	165,15	0,09	1,2,3,5-Тетраметилбензол	198,00	0,12
трет-Бутилбензол	169,12	0,01	1-Метил-3-бутилбензол	204,1	0,06
1,2,4-Триметилбензол	169,35	0,51	1,2,3,4-Тетраметилбензол	205,04	0,2
Изобутилбензол	172,76	0,008	1,3-Диметил-4-пропилбензол	206,6	0,03
втор-Бутилбензол	173,30	0,017	1,2-Диметил-4-пропилбензол	208,5	0,03
1-Метил-3-изопропилбензол	175,14	0,08	Триметилэтилбензол	212,3	0,04
1,2,3-Триметилбензол	176,08	0,19			
1-Метил-4-изопропилбензол	177,10	0,04			
1-Метил-2-изопропилбензол	178,15	0,009			
1,3-Диэтилбензол	181,10	0,033			
1-Метил-3-пропилбензол	181,80	0,060			
Бутилбензол	183,27	0,026			

ТАБЛИЦА 66. Состав бициклоаренов, выделенных из нефти Понка [78, 79]

Углеводород	$T_{кип}^{\circ C}$	Объемная доля (на нефть), %	Углеводород	$T_{кип}^{\circ C}$	Объемная доля (на нефть), %
Нафталин	217,96	0,06	Триметилбифенил	267	0,001
2-Метилнафталин	241,05	0,2	Тетраметилбифенил	267	
1-Метилнафталин	244,64	0,1	1,2-Диметилнафталин	268	0,009
Бифенил	255,0	0,008	1,4-Диметилнафталин	268	0,011
2-Метилбифенил	255,3	0,002	2,3-Диметилнафталин	269	0,027
2-Этилнафталин	257,9	0,018	Неидентифицированный	269	0,002
1-Этилнафталин	258,7		4-Метилбифенил	270	0,005
2,6-Диметилнафталин	262	0,072	2-Метил-6-этилнафталин	270	0,014
2,7-Диметилнафталин	263	0,055	1-Метил-Х-этилнафталин	270	0,008
1,7-Диметилнафталин	263	0,078	1-Пропилнафталин	272	0,005
1,6-Диметилнафталин	263	0,105	2-Пропилнафталин	273	0,005
1,3-Диметилнафталин	265	0,0004	3-Метилбифенил	273	0,009
1,5-Диметилнафталин	265	0,014			
2,5-Диметилбифенил	267	0,001			

Продолжение

Углеводород	$T_{кип}^{\circ}C$	Объемная доля (на нефть), %	Углеводород	$T_{кип}^{\circ}C$	Объемная доля (на нефть), %
1,3,6-Триметилнафталин	280	0,029	3,3'-Диметилбифенил	288	0,003
1,3,7-Триметилнафталин	280	0,012	Изопропилбифенил	289	0,000
1,3,5-Триметилнафталин	283	0,012	3,4'-Диметилбифенил	291	0,006
1,4,6-Триметилнафталин	283	0,010	4,4'-Диметилбифенил	296	0,004
2,3,6-Триметилнафталин	285	0,044	3-Метил-3'-этилбифенил	298	0,001
1,6,7-Триметилнафталин	285	0,012	1,3,5,7-Тетраметилнафталин	299	0,006
1,2,6-Триметилнафталин	286	0,006	3,4'-Диметилбифенил	299	0,003
1,2,5-Триметилнафталин	286	0,007	1,3,6,7-Тетраметилнафталин	301	0,010
2-Метил-6-изопропилнафталин	286	0,003	3,3',5-Триметилбифенил	301	0,002
2-Метил-6-пропилнафталин	286	0,003	3,4',5-Триметилбифенил	302	0,005
1-Этил-3,7-диметилнафталин	286	0,002	2,3,6,7-Тетраметилнафталин	302	0,001
3-Этилбифенил	287	0,001			

ТАБЛИЦА 67. Состав циклоалкано-ареновых углеводородов выделенных из нефти Понка [78]

Углеводород	$T_{кип}^{\circ}C$	Объемная доля, %
Индан	177,8	0,003
1-Метилиндан	190,6	} 0,022
2-Метилиндан	191,4	
4-Метилиндан	205,5	0,03
1,2,3,4-Тетрагидронафталин	207,57	0,03
2-Метил-(1,2,3,4-тетрагидронафталин)	220,7	0,04
6-Метил-(1,2,3,4-тетрагидронафталин)	229,03	0,09
5-Метил-(1,2,3,4-тетрагидронафталин)	234,35	0,08
Метилацинафтен	275	0,031
Флуорен	299	0,0041

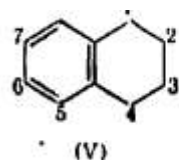
ТАБЛИЦА 68. Объемное содержание аренов в бензиновых фракциях американских нефтей, % (на фракцию 40—180 °C)

Углеводород	Месторождение						Кол. (Текс.)
	Понка (Окла- хома)	Восточ- ный Техас	Брэдфорд (Пенсиль- вания)	Гриндаль- Каукалли (Мичиган)	Виккерс (Техас)	Мидуэй (Кали- форния)	
Бензол	0,46	0,21	0,19	0,63	0,13	0,20	1,2
Толуол	1,53	1,73	1,52	1,77	0,26	1,28	7,3
Этилбензол	0,56	0,68	0,26	0,36	0,23	0,66	0,9
<i>n</i> -Ксилол	0,29	0,50	0,50	0,28	0,36	0,44	1,7
<i>m</i> -Ксилол	1,53	1,93	1,83	1,20	0,24	1,08	6,1

Углеводород	Месторождение						
	Понка (Окла- хома)	Восточ- ный Техас	Брэдфорд (Пенсиль- вания)	Гриндаль- Кэукалин (Мичиган)	Винклер (Техас)	Мидуэй (Кали- форния)	Конроу (Техас)
o-Ксилол	0,80	0,88	0,63	0,52	0,09	0,63	2,04
Изопропилбензол	0,22	0,12	0,11	0,13	0,22	0,19	0,33
Пропилбензол	0,29	0,28	0,18	0,15	0,13	0,21	0,46
1-Метил-3-этилбензол	0,51	0,57	0,52	0,37	0,08	0,25	1,47
1-Метил-4-этилбензол	0,19	0,26	0,19	0,13	0,34	0,17	0,49
1,3,5-Триметилбензол	0,35	0,32	0,68	0,22	0,40	0,31	1,34
1-Метил-2-этилбензол	0,29	0,24	0,10	0,18	0,04	0,17	0,32
1-мет-Бутилбензол	0,03	0,02	0,01	0,01	0,02	0,02	0,05
1,2,4-Триметилбензол	1,53	1,18	1,31	0,64	0,97	0,72	2,56

Арены средних фракций.

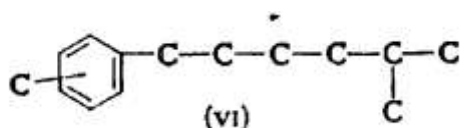
При исследовании средних фракций нефти на первый план выдвигается не идентификация индивидуальных соединений, а определение типов углеводородов и различных структурных групп, входящих в них. Например из керосиновой фракции 200—230 °С кроме алкилбензолов выделены нафталин, тетралин (V)



и их метильные производные [76].

(V)

Из газойлевой фракции 230—235 °С выделены моно- и бициклическая ареновая часть. Моноциклическая ареновая фракция разделялась на молекулярных ситах типа 10X. Анализ методами масс-спектрометрии, ЯМР и ИК-спектроскопии показал, что алкилбензолы, адсорбированные на молекулярных ситах, представляют в основном дизамещенные производные, имеющие одну метильную и одну длинную (6—8 атомов углерода) алкильную цепь [83]. Алкильный заместитель в 2/3 молекул в конце цепи имеет метильное ответвление:

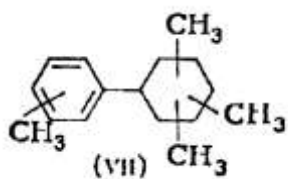


(vi)

Монозамещенные алкилбензолы C_{13} — C_{15} определены не были, хотя они могут присутствовать в малых количествах. Это согласуется с результатами, полученными при разделении относительно низкокипящих фракций: среди алкилбензолов C_9 монозамещенные составляют 12 %, а из алкилбензолов C_{10} — только 6 % [77].

В неадсорбированной на цеолите фракции присутствуют в основном тризамещенные алкилбензолы и циклоалканобензолы. Большинство молекул тризамещенных бензольных производных содержит один метильный заместитель и две алкильные группы средней длины. «Средняя» молекула циклоалканобензолов имеет ароматическое кольцо, конденсированное с циклоалкановым кольцом. В молекуле содержится в среднем одна метильная группа на ароматическое кольцо и метильный или более длинный алкильный заместитель в циклоалкановом кольце. В одной из узких фракций выделен циклоалканобензольный концентрат, молекулы которого включают

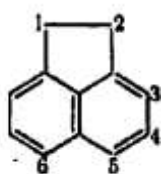
неконденсированные кольца с одной метильной группой в бензольном кольце и тремя метильными заместителями — в циклогексановом [83].



Из фракции 255—275°C выделены бициклоарены, в том числе 9 из 10 возможных изомеров диметилнафталина [83]. Не обнаружен лишь 1,8-диметил-нафталин. Четыре изомера — 1,6-, 1,7-, 2,6- и 2,7-диметилнафталина составляют около 80% от общего содержания алкилнафталинов C_{12} .

Из фракции 275—305°C методом комплексообразования с 2,4,7-тринитрофлуореноном выделены алкилнафталины C_{13} — C_{14} , для разделения которых использовалась различная стабильность молекулярных комплексов с 1,3,5-тринитробензолом [79]. Выделены и определена концентрация в нефти Понка 8 из 14 возможных триметилиафталинов, а также трех изомеров тетраметилнафталина. В сравнительно небольших количествах в газойлевой фракции присутствуют бифенил и алкилбифенилы. Выделены из газойлевой фракции и углеводороды гибридного характера — 5-метилтетралин, метильное производное аценафтена (VIII) и флуорен.

В состав тяжелой газойлевой и легкой масляной фракции, включающей углеводороды C_{18} — C_{25} , входит 12,2% моно-, 7,9% би- и 5,1 % трициклических аренов [84].

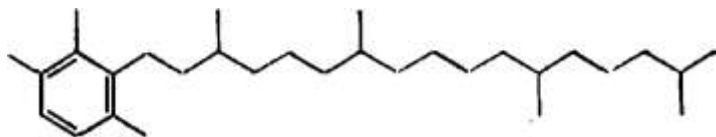


Масс-спектрометрическим методом установлено, что типичная молекула алкилбензола масляных фракций содержит один длинный алкильный заместитель и метильные группы [85]. Результаты исследования ареновой части фракции 305—405 °C с использованием ЯМР и масс-спектрометрии подтверждают этот вывод [86]. Около 75 % алкилбензолов имеют один длинный алкильный заместитель с линейной цепью, а также от 0 до 4 метильных или этильных групп. И только около 10 % алкилбензолов C_{24} — C_{26} содержат заместители с разветвленной цепью или несколько заместителей средней длины.

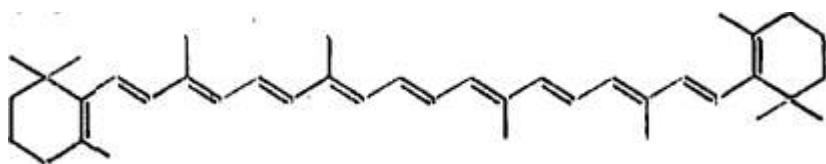
Во фракции 200—430 °C различных советских нефтей идентифицированы нормальные алкилбензолы C_{12} — C_{30} [87]. Найдены алкилбензолы, метилалкилбензолы, этилалкилбензолы с о-, м- и п-положением заместителей в кольце и все шесть изомеров тризамещенных алкилбензолов. Алкильные цепи всех изученных углеводородов имели нормальное строение. По их содержанию все нефти можно разбить на две группы: нефти с концентрацией нормальных алкилбензолов < 2,5 % на фракцию моноциклических аренов, содержащие в основном алкилбензолы с разветвленными цепями (месторождения Каражанбас, Осташковичи и др.), и нефти с концентрацией нормальных алкилбензолов > 2,5% на фракцию (Самотлор, старогрозненские и др.). Содержание моноциклоаренов на нефть в нефтях второй группы составляет более 5%, из них на долю моноалкилбензолов в среднем приходится 12%, метилалкилбензолов — 15 %, этилалкилбензолов — 4 %, диметилалкилбензолов — 6 %. В ряду моноалкилбензолов нечетные члены ряда преобладают над четными и максимум приходится на алкилбензол C_{21} . В ряду метилалкилбензолов, наоборот, преобладают четные члены ряда с максимумом на C_{16} и C_{18} .

При исследовании алкилбензолов, выделенных из фракции > 200 °C самотлорской нефти, найдены в основном моноалкилбензолы C_{10} — C_{32} с одной алкильной цепью нормального строения, а также молекулы, имеющие еще одну метильную или этильную

группу [88]. Три- и тетразамещенные алкилбензолы в самотлорской нефти в значительном количестве не были обнаружены. Напротив, в узбекской нефти месторождения Шакалык-Астанал найдены в алкилбензольном концентрате в основном (0,09 % на нефть) тетразамещенные производные — 1,2,4-триметил-3-алкилбензолы C_{10} - C_{30} с насыщенной изопреноидной цепью нерегулярного строения типа [88, 89]:



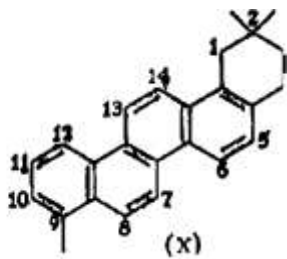
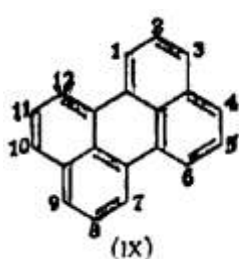
Эти углеводороды имеют непосредственную генетическую связь с природным β -каротином:



Из природных каротиноидов в результате, по-видимому, реакции диспропорционирования водорода образуются как насыщенные моноциклические углеводороды ряда 1,1,3-триметил-2-алкилциклогексана с изопреноидной цепью [90], так и сходные по строению арены. Арены с изопреноидной цепью обнаружены и в других советских нефтях (прикаспийских, восточносибирских), но в меньших количествах (0,01—0,04 % на нефть).

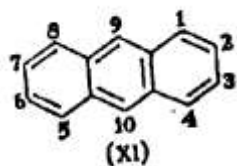
Из фракции 305—405 °С выделены [91] фенантрен, 1-, 2-, 3- и 9-метилфенантрены, 1,8-диметилфенантрен, 2,3- и 9,10-циклопентановфенантрены, а также один из изомеров тетраметилфенантрена, для которого не установлено положение метильных групп в молекуле. Из тетрациклических аренов выделены пирен, 4-метилпирен и неполностью идентифицированный диметилпирен. Присутствуют в этой фракции и флуорены, содержащие от 1 до 4 метильных групп в молекулах.

В серии работ [92—99], посвященных исследованию состава высококипящих нефтяных фракций, впервые идентифицирован ряд полициклических конденсированных аренов и гибридных углеводородов. Так, из масляной фракции одной из американских нефтей экстракцией сернистым ангидридом и последующей жидкостной хроматографией на оксиде алюминия были выделены перилен (IX) и производное хризена $C_{25}H_{24}$ [92], идентифицированное впоследствии как 1,2,3,4-тетрагидро-2,2,9-триметилпицен (X) [98]:



Из аренового концентрата фракции 267—278 °С тринидадской нефти пикратным методом выделен 2,3,6-триметилнафталин, содержание которого в исходной фракции

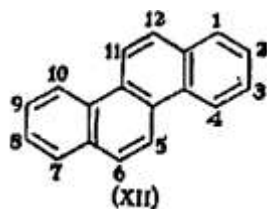
составило около 1 %, а также в небольших количествах 1,2,5- и 1,2,7-триметилнафталин [93]. Из кувейтской нефти был выделен и идентифицирован ряд гомологов антрацена (XI) [94].



Для их выделения фракция 350—390°C разделялась вакуумной ректификацией на 2,5-градусные фракции, из которых водным ацетоном экстрагировали арены. Углеводороды антраценового ряда выделяли из экстрактов в виде аддуктов с малеиновым ангидридом. Таким образом были получены и идентифицированы 2,6- и 2,7-диметил-, 2,3,6-триметил-, 1,3,5,7-, 1,3,6,7- и 2,3,6,7-тетраметилантрацен. Выход каждого из гомологов антрацена составлял 0,5—1,0% от соответствующих 2,5-градусных фракций.

Пикратным методом с последующим хроматографическим разделением на оксиде алюминия продуктов, образующих комплекс с пикриновой кислотой, выделены из масляной фракции кувейтской нефти 1,8-диметил- и 1,2,8триметилфенантрен, 1-метилпирен, 1,2-бензофлуорен и 8-метил-1,2бензофлуорен [95]. В качестве сырья при этом использовались 2,5-градусные фракции, полученные после удаления гомологов антрацена в виде комплексов с малеиновым ангидридом.

Из фракции 390—440 °C кувейтской нефти были выделены и идентифицированы 1,2-бензантрацен, 4'-метил-1,2-бензантрацен и хризен (XII) [96].



Из масляной фракции кувейтской нефти были также выделены и идентифицированы встречным синтезом 1,2,7,8-третраметилфлуорен, 1-метилхризен, 1,2- и 1,7-диметилхризены, 7-метил-бензантрацен. Из оклахомской нефти выделены кристаллическая смесь метильных производных 1,2-бензофлуорена, ряд индивидуальных три- и тетраметилантраценов [99].

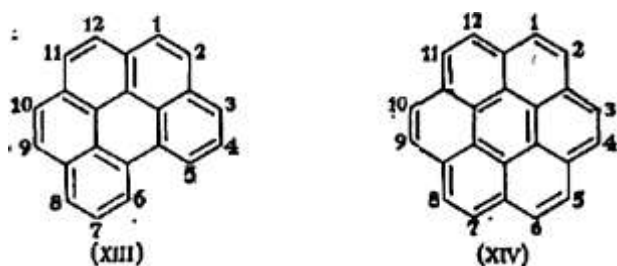
Индан, а так же 1-, 2-, 4- и 5-метилинданы были найдены с помощью метода инфракрасной спектроскопии в лигроиновой фракции одной из американских нефтей [100]. Индан обнаружен и советскими исследователями [101]. С помощью фотохимических реакций с малеиновым ангидридом в присутствии сенсibilизатора (бензофенона) из норийской нефти выделены и идентифицированы фенантрен, 1-метил-, 2-метил-, 3-метил-, 9-метил-, 9-этил-, 9-бутил-, диметил-, 2,5-диметил-, 2,7-диметил-, 4,5-диметилфенантрен [102]. Были найдены также триметилфенантрены, моно- и дициклоалканфенантрены [103].

Из фракции 540—560 °С выделены углеводороды C_{18} — C_{21} которые по данным УФ-спектроскопии имеют следующий состав: нафталинов 7,0%, бензофлуоренов 13,9%, хризенов 70,2, 1,2бензантраценов и 3,4-бензфенантренов 8,1 %, пиренов — 0,8 % [104]. Для изучения индивидуального состава использовался комплекс методов спектрофлуориметрии и тонкоструктурной люминесцентной спектроскопии. Предположительно установлено наличие в смеси ряда метилхризенов, этилхризенов, 4,6-метилхризенов, производных 2,3-бензфлуореина.

Ранее [105] с помощью люминесцентной спектроскопии в масляной фракции норийской нефти найдены производные 3,4-бензфенантрена и его гомологов.

Арены высококипящих фракций.

Если индивидуальный состав бензиновых и отчасти керосиновых фракций и, в частности, содержащихся в них аренов изучен достаточно подробно, то определение компонентов высококипящих фракций нефтей представляет сложнейшую задачу. Так, идентифицированы во фракции 400—500°С методом флуоресцентной спектрометрии углеводороды с 6 и 7 цик-лами — 1,12-бензоперилен (XIII) и коронен (XIV) [106];

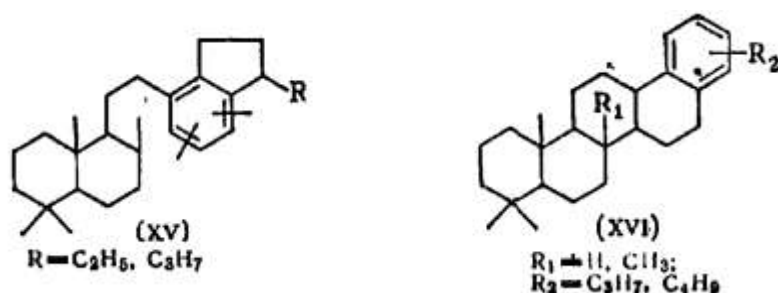


Соответствующие концентраты выделяли из фракции адсорбцией на анионите с последующим разделением адсорбированных смол гель-проникающей хроматографией.

Впервые идентифицированы тем же методом 7 полиаренов: 1.12, 2.3-дибензперилен, 1,12-о-фениленперилен, пирено[1,3:10'.2']пирен, 2.3,10.11-дибензперилен, 1,2,4,5,-дибензпирен, бенз[e]пирен, бенз [g] хризен, содержащих от 5 до 8 конденсированных колец. Эти углеводороды были найдены в следовых количествах в концентрате нефтяных кислот, который был выделен из масляной фракции 335—530°С адсорбцией на ионите. Масляная фракция выделялась из нефти молекулярной перегонкой, при этом дистиллят подвергался воздействию температуры 175°С в течение 1— 2 с. Концентрат нефтяных кислот разделяли гель-проникающей хроматографией на 50 фракций, причем фракции 35—50 содержали соединения, флуоресцирующие в УФ-свете. Для идентификации полиаренов использовались спектры флуоресценции модельных соединений [107].

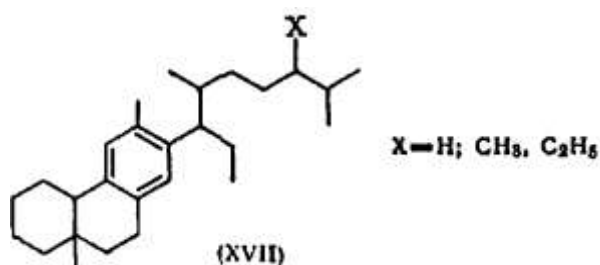
В последние годы возрос интерес к исследованию реликтовых высококипящих моноаренов. Ароматизация исходных биологических веществ на природных катализаторах незначительно изменяет строение углеродного скелета. Поэтому исследование строения моноаренов важно для понимания механизма образования углеводородов нефти.

Например, хроматографированием на силикагеле и оксиде алюминия выделены моноарены, принадлежащие к двум различным группам, имеющим три и четыре циклоалкановых кольца [108]:



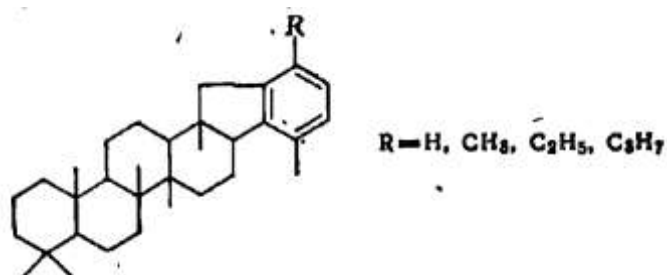
Предполагается, что эти моноарены образовались в нефти путем ароматизации гопанов.

Из нефтей различного типа выделены и идентифицированы также моноарены C₂₇—C₂₀ стероидной структуры (XVII) [109—111]:



Показано, что как моноарены, так и насыщенные стераны (холестан, эргостан, ситостан) генетически связаны, имеют один источник.

Во фракциях, перегоняющая выше 500 °С, идентифицирована гомологическая серия гексациклических углеводородов состава C₃₂—C₃₅, содержащих одно ароматическое кольцо [112]:



Эти углеводороды структурно и, по-видимому, генетически тесно связаны с углеводородами ряда гопана, концентрация их в нефтях, богатых гопанами, составляет до 0,0015 % на нефть.

Закономерности концентрационного распределения аренов.

Добрянский [113] подразделял все нефти по содержанию и характеру распределения аренов на три класса: 1) нефти, в которых арены представлены главным образом полициклическими структурами, концентрирующимися в высших фракциях; 2) нефти с максимальным содержанием аренов в средних фракциях 250—450 °С; 3) легкие

метановые нефти, в которых арены имеют преимущественно моно- и бициклическую структуру и концентрируются в легких фракциях (до 300°C). Накопление аренов в бензинах связывается с глубиной метаморфизма нефти. Высшие арены и гибридные углеводороды, содержащиеся в молодых циклоалкановых и циклоалканоареновых нефтях, постепенно разукрупняются за счет отщепления алкильных и полиметилеиновых группировок. При этом арены переходят в относительно низкокипящие фракции и выход последних на нефть увеличивается.

Ряд закономерностей в составе легких аренов нефтей отмечен в работе [114], где развиваются представления Добрянского. Установлено, что по мере нарастания суммарного содержания аренов C₆-C₁₀ увеличивается отношение фракций C₆-C₈ к C₉-C₁₀, главным образом за счет углеводородов C₈. Изменяется и соотношение между изомерными аренами. Средний состав аренов C₈ в нефтях отличается от равновесного повышенным содержанием этилбензолов и о-метилбензолов по сравнению с равновесными составами (табл. 69).

Углеводород	Средний состав в нефтях	Состав равновесных смесей				
		25 °C	127 °C	227 °C	327 °C	727 °C
Этилбензол	22,4	0,52	1,8	3,7	5,9	15,5
о-Ксилол	22,6	16,2	18,6	20,4	21,6	23,2
м-Ксилол	39,9	59,6	55,8	52,8	50,1	42,3
п-Ксилол	15,1	23,7	23,8	23,2	22,4	19,0

Это можно объяснить преобладанием среди природных веществ ароматического характера соединений с одной алкильной цепью, а также образованием в результате циклизации жирных кислот преимущественно гибридных структур, при деструкции которых получают о-диалкилбензолы. По мере концентрирования аренов в бензиновой фракции отмечается снижение соотношения этилбензола к сумме ксилолов. Особенно низким содержанием этилбензола по сравнению с ксилолами отличаются древние мезозойские нефти.

Степень метаморфизма зависит не только от возраста нефти, но и от глубины ее залегания и тектонического положения залежи. С ростом глубины, особенно при приближении к фундаменту и на участках с аномально высокими температурами, концентрация моноциклических аренов в нефтях и конденсатах возрастает. Так, в Ферганской впадине, в Бухаро-Хивинской области, на Северном Кавказе на глубине около 5000 м (150 °C) встречаются нефти с содержанием моноциклических аренов во фракции н.к. — 200 °C до 45—60 % [115]. При переходе к большим глубинам возрастает относительное содержание наиболее термодинамически устойчивых изомеров — м-ксилола, мезитилена по сравнению с другими аренами C₈ и C₉.

В первом приближении можно выделить три зоны с содержанием моноциклических аренов во фракции н.к. — 200 °C: 1) 1—10% (распространены преимущественно в области температур 40—80 °C); 2) 10—25% (80—100°C); 3) > 30—40% (при температуре выше 100°C). Эти зоны распространены не строго по вертикальному разрезу, а могут быть и очаговыми, например в районах аномально высоких температур.

Проведен анализ распределения аренов в 400 различных нефтях СССР [116]. Нефти подразделялись в зависимости от содержания твердых углеводородов на высокоциклические (менее 1 %), средней цикличности (1—7%) и высокопарафинистые (свыше 7%). Отмечается, что арены распределяются по группам примерно одинаково для нефтей различных типов, и средние их относительные содержания следующие: бензольных 67, нафталиновых 18, фенантроновых 8, хризеновых и бензфлуореновых 3, пиреновых 2 и антраценовых 1 %. Содержание углеводородов, имеющих более четырех конденсированных ароматических колец, весьма незначительно. Общим для нефтей всех типов является рост содержания аренов с повышением температуры кипения фракций, однако градиент роста зависит от типа нефти. В высокоциклических нефтях содержание аренов возрастает от 4,7 % во фракции н. к. — 200 °С до 47,7% во фракции 450—500 °С, в нефтях средней цикличности от 10,3 до 44,5 % и в высокопарафинистых нефтях от 12,0 до 27,4 %. В высокоциклических нефтях практически отсутствуют бензол и нафталин, в очень малых количествах содержится толуол, массовое содержание аренов C_8 и $C_9—C_{11}$ во фракции н. к. — 200 °С составляет в среднем 1,1 и 3,6 %. Массовое содержание бензола, толуола, аренов C_8 и $C_9—C_{11}$ в среднециклических нефтях — 0,8; 1,2; 2,3 и 6,2%, а в высокопарафинистых 1,0; 1,7; 3,0 и 6,3%. Арены высокоциклических нефтей отличаются самым высоким общим содержанием колец при наименьшей доле ароматических колец, и самым низким содержанием алкильных цепей, которые имеют наиболее разветвленный характер.

С увеличением температуры кипения возрастание молекулярной массы аренов происходит в наибольшей степени за счет алифатических цепей, затем в результате увеличения числа колец циклоалканов и в наименьшей степени связано с числом ареновых циклов в молекулах. В остаточных фракциях отмечается общее снижение содержания углеродных атомов в ареновых циклах.

В работе [117] приведено среднее массовое содержание различных классов углеводородов, в том числе ареновых, в малопарафинистых, среднепарафинистых и высокопарафинистых нефтях — 37,4, 30,6 и 20,8%.

ТАБЛИЦА 70. Состав аренов во фракциях русской нефти [117]

x в формуле C_nH_{2n-x}	Фракция, °С					
	200—250	250—300	300—350	350—400	400—450	450—470
Моноциклоарены						
6	15,6	20,2	20,7	18,7	14,6	13,7
8	25,7	20,6	18,7	13,7	8,5	7,4
10	24,0	23,2	13,5	9,4	6,3	5,1
12	—	—	—	—	3,7	3,0
14	—	—	8,7	17,2	1,7	1,4
16	—	—	—	—	0,04	0,8
18	—	—	—	—	—	0,18
Бициклоарены						
12	—	—	—	—	4,3	1,5
14	2,7	6,7	12,2	23,8	11,7	8,3
16	—	—	—	—	10,5	6,0
18	—	—	—	6,2	9,7	—
20	—	—	—	—	9,9	—

Большое число работ посвящено исследованию состава ареновых фракций различных советских нефтей. Так, исследован состав и строение фракций 200—470 °С (табл. 70) [118]. Алкилбензолы присутствуют в значительных количествах во всех фракциях, в том числе и во фракции 450—470 °С (13,7%). Присутствуют и гибридные

углеводороды; во фракции 200—300 °С преобладают арены с 1—2 циклоалкановыми кольцами, в более высококипящих фракциях появляются углеводороды с одним бензольным и 3—6 циклоалкановыми кольцами. Алкилнафталины составляют лишь небольшую часть нафталиновых углеводородов, в основном последние представлены молекулами, в которых нафталиновое ядро конденсировано с 1—4 циклоалкановыми кольцами.

Исследован структурно-групповой состав аренов фракций 340—510 °С и 510—590 °С нефти Норийского месторождения [119]. Состав анализировался УФ-спектроскопией для элюатов, полученных хроматографией на оксиде алюминия. В первых элюатах даже высококипящих фракций концентрируются бензольные углеводороды, нафталинов обнаружено 20—40% от суммы аренов. Фенантрены преобладают во фракциях 510—525 °С и 525 - 540 °С, их содержание в отдельных элюатах достигает 60—80%

С повышением температуры кипения — во фракциях 540—560 °С и 560—590 °С содержание фенантронов снижается и составляет в среднем 20—40 %. Содержание антраценов возрастает с температурой кипения, и для фракции 560—590 °С достигает 18,5%. В заметных количествах (до 7,8%) имеются бензфлуорены, а в последних элюатах концентрируются хризены, 1,2-бензантрацены, 3,4-бензфенантрены и пирены. Содержание бензпиренов и периленов в исследованных фракциях очень незначительно.

Исследован углеводородный состав гудронов малосернистых нефтей [120] (табл. 71).

ТАБЛИЦА 71. Углеводородный объемный состав гудронов, %

Тип углеводородов и соединений	Гудроны (> 500 °С) нефтей		
	мангышлакских	сахалинских	краснодар
Алканы	10,3	4,7	5,3
Циклоалканы	30,6	7,2	8,4
Арены	39,2	44,2	53,3
в том числе			
алкилбензолы	7,2	6,7	4,6
циклоалканобензолы	6,6	3,7	4,6
дициклоалканобензолы	7,4	5,6	3,6
нафталины	1,9	2,1	1,0
аценафтены	2,7	3,3	4,9
флуорены	3,1	4,2	5,8
фенантрены (антрацены)	2,4	2,6	6,2
циклоалканофенантрены	1,7	2,6	6,0
пирены	1,4	2,5	5,0
хризены	0,6	1,2	2,7
перилены	0,3	0,9	0,4
дибензантрацены	—	0,6	0,3
тиофеноарены	2,4	1,8	4,0
арены неустановленного строения	1,7	6,6	4,2
Смолисто-асфальтеновые вещества	19,9	43,9	33,0

Из приведенных данных следует, что в гудроне мангышлакских нефтей среди аренов преобладают соединения с одним и двумя ароматическими кольцами, а в гудронах сахалинских и краснодарских нефтей — полициклические арены. Исследован структурно-групповой состав аренов фракций 200 — 450 °С волгоградских нефтей (табл. 72) [121].

ТАБЛИЦА 72. Структурно-групповой состав аренов волгоградских нефтей

Обозначения: доля углеродных атомов в бензольных — $C_{аб}$, нафталиновых — $C_{ан}$, фенантреновых — $C_{аф}$, антраценовых — $C_{аа}$, пиреновых — $C_{ап}$, хризеновых — $C_{ах}$ ядрах.

Фракция, °С	Массовая доля, %					
	$C_{аб}$	$C_{ан}$	$C_{аф}$	$C_{аа}$	$C_{ап}$	$C_{ах}$
Жирновская нефть						
200—250	32,0	8,8	0,4	0,0	—	—
250—300	32,2	10,6	2,2	0,0	—	—
300—350	18,3	13,0	13,1	0,1	—	—
350—400	24,0	9,2	7,4	0,3	0,4	1,7
400—450	22,2	7,4	8,4	1,2	1,1	2,9
200—450	24,0	9,6	6,0	0,4	0,4	1,2
Кудиновская нефть						
200—250	24,7	23,8	0,0	0,0	—	—
250—300	22,3	19,4	1,8	0,0	—	—
300—350	16,5	15,3	12,9	0,0	—	—
350—400	7,0	13,9	12,3	0,3	0,5	8,4
400—450	13,7	10,0	8,6	1,0	1,0	8,8
200—450	16,4	16,5	7,1	0,2	0,3	1,4

С помощью методов масс-спектрометрии, УФ-, ИК- и ПМР- спектроскопии исследовался структурно-групповой состав аренов средних и высококипящих фракций усинской (Коми АССР) [122] западно-сургутской [123], татарских [124], арланской [125], белорусских и прибалтийских [126], мангышлакской и самотлорской [127], западно-туркменской нефтей [128].

Высоким содержанием циклоалканов и гибридных циклоалкан-аренов отличается нафаланская нефть, известная своими целебными свойствами [129]. Так, алкилбензолы фракции н. к.— 450 °С составляют 0,33% на нефть, а содержание инданов и тетралинов — 2,0 %, циклоалканобензолов — 3,0 %.

Физико-химические свойства

Арены имеют более высокую плотность и показатель преломления по сравнению с алканами и циклоалканами. Силовые поля молекул аренов, выражаемые в виде отношений теплот испарения к объему или к площади поверхности молекул значительна выше, чем у алканов. Поэтому арены лучше адсорбируются полярными адсорбентами и избирательно растворяются в полярных растворителях.

Температура плавления аренов зависит не только от молекулярной массы, но и от формы молекул. Чем более симметричны молекулы, тем компактнее они могут упаковываться в кристаллической решетке и тем выше температура кристаллизации. Так, наиболее симметричный из изомеров ксилола — п-ксилол — имеет наибольшую температуру кристаллизации, дурол плавится значительно выше, чем другие тетраметилбензолы. Конденсированные арены с линейно аннелированными бензольными кольцами типа антрацена имеют более высокие температуры плавления, чем угловые изомеры типа фенантрена. Температуры кипения изомерных аренов различаются незначительно. Наиболее высокую температуру кипения имеют, как правило, изомеры с расположенными рядом алкильными группами (о-ксилол, гемимеллитол, пренитол), имеющие наибольшие значения дипольных моментов.

Вязкость и плотность алкилбензолов возрастает с увеличением числа метильных групп, а индекс вязкости падает [130]. Вязкость углеводородов ряда циклогексана при наличии в молекуле длинных алкильных заместителей, а также 1—2 метильных групп выше, чем у бензольных производных. Однако для триметил-производных закономерность оказывается обратной — вязкость бензольных углеводородов выше, а индекс вязкости ниже, чем у циклогексановых углеводородов. Таким образом, полиметилбен-зола по вязкостным свойствам подобны конденсированным аренам.

Как известно, при гидрировании масляных фракций вязкость снижается, а индекс вязкости растет, что принималось как доказательство преобладания в масляных фракциях конденсированных аренов. Результаты работы [130] свидетельствовали о возможности высокого содержания в масляных фракциях не конденсированных, а бензольных углеводородов с одним длинным алкильным радикалом и несколькими метальными группами.

Был синтезирован ряд бензольных, бициклических аренов и их гидрированных аналогов C_{12} — C_{28} и исследованы их вязкостные свойства [131]. Установлено, что арены с метилированными бензольными кольцами, имеют аномально высокие вязкость, плотность, показатель преломления, что объясняется их повышенным молекулярным взаимодействием.

Арены обладают высокой детонационной стойкостью. Значения октановых чисел для них превышают 100, поэтому их детонационную стойкость определяют методом смешения, т. е. находят октановое число или сортность смешения (табл. 73).

ТАБЛИЦА 73. Детонационная стойкость аренов [132]

Углеводороды	Октановое число смешения по температурному методу)	Сортн ость смеше ния	Углеводороды	Октановое число смешения (по температурн ому методу)	Сортность смешения
Бензол	97	220	Изопропилбензол	100	280
Толуол	98	250	Пропилбензол	98	330
Этилбензол	102	250	1,3,5-Триметилбензол	105	360
о-Ксилол	85	-15	трет-Бутилбензол	94	365
м-Ксилол	105	265	втор-Бутилбензол	98	270
п-Ксилол	105	265			

Как следует из таблицы, увеличение молекулярной массы аренов незначительно влияет на их детонационную стойкость. Увеличение числа метильных групп в мета- и пара-положениях ведет к повышению детонационной стойкости, в орто-положении — к ее снижению. Учитывая высокие значения октановых чисел аренов, при компаундировании бензинов используют индивидуальные соединения (толуол, изопропилбензол, этилбензол) или нефтепродукты с высоким их содержанием, в частности катализаты риформинга.

Арены характеризуются иаихудшей воспламеняемостью, наименьшими значениями цетановых чисел. Например, цетановое число 1-метилнафталина 0, гексаметилбензола

26 [132]. Поэтому, газойлевые фракции и продукты вторичного происхождения с высоким содержанием аренов в быстроходных дизелях не применяют.

Арены способны образовывать достаточно стабильные комплексы с рядом полярных соединений.

Исследовалась ассоциация индивидуальных аренов — гомологов нафталина [91], бифенила, их смесей [133], а также смесей с сераорганическими соединениями [134]. Установлено образование π -комплексов между аренами и сераорганическими соединениями, содержащими π -электронную систему. Образование подобных ассоциатов затрудняет разделение аренов и сераорганических соединений.

Полициклические арены способны к образованию иглоподобных или пластинчатых, структурных элементов. Надмолекулярные структуры, образующиеся на первом этапе (мезофаза), отличаются от изотропной массы большей упорядоченностью, плотностью, характером растворимости в растворителях.

Для аренов характерна совокупность ряда физических свойств и структурных особенностей [135]: 1) характер связей С—С промежуточный между простыми и двойными; 2) равноценность всех С—С-связей в незамещенных моноциклических, системах; 3) плоское или почти плоское строение цикла; 4) поглощение света при сравнительно больших длинах волн; 5) легкая поляризуемость; 6) анизотропия диамагнитной восприимчивости.

Химические превращения

Химический критерий ароматичности определяется также совокупностью ряда свойств: 1) легкость образования ароматических колец в различных реакциях; 2) стабильность ароматических систем, в частности труднее протекают реакции присоединения по кратным связям; 3) легкость замещения водорода на различные группы в реакциях электрофильного замещения; 4) характерные свойства некоторых заместителей в аренах (кислые свойства ароматического гидроксила, ослабленная основность аминогруппы, малая реакционная способность галогена и др.).

История развития представлений об ароматичности рассмотрена в обзорах [136, 137].

Хюккель впервые применил метод молекулярных орбиталей и сформулировал правило ароматичности [138]: относительно стабильны моноциклические плоские sp^2 -гибридизованные соединения с числом делокализованных π -электронов $4n + 2$ (где n 0, 1, 2 и т. д.).

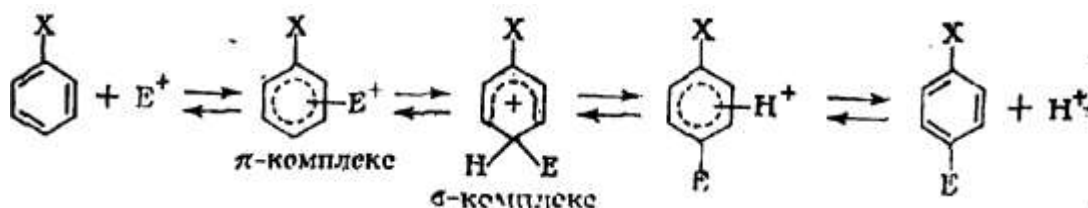
Предложены различные критерии ароматичности [139—141]: энергия делокализации или энергия резонанса; энергия резонанса, отнесенная к числу π -электронов [142]; энергия резонанса, рассчитанная методом молекулярных орбиталей в самосогласованном поле (ССП МО) [143]; длина углерод-углеродной связи [144]; делокализация электронов в виде анизотропии диамагнетизма (кольцевых токов в спектрах ПМР) [145].

В обзорной работе [146] отмечается, что ни один из предложенных индексов ароматичности не избегает противоречия с химическим понятием об ароматичности,

как склонности к реакциям замещения, а не присоединения. Эти противоречия связаны с определением индексов ароматичности из свойств основного состояния молекул. Поэтому предложено разделить понятия ароматичности, и стабильности молекул и определять ароматичность, основываясь на разности в энергиях исходных молекул и продуктов реакции.

Как отмечалось выше, для аренов наиболее характерны реакции электрофильного замещения.

Механизм электрофильного ароматического замещения может быть представлен следующим образом [147]:



Электрофильному замещению, предшествует кислотно-основная реакция, генерирующая атакующую электрофильную частицу E^+ (табл. 74).

ТАБЛИЦА 74. Электрофильные частицы, участвующие в реакциях ароматического замещения

Электрофил	Типичная схема образования
<i>Электрофилы, замещающие активированные и дезактивированные кольца</i>	
$O=N=O$	$2H_2SO_4 + HNO_3 \rightleftharpoons NO_2^+ + 2HSO_4^- + H_3O^+$
Br_2 или $Br_2 \cdot MX_n$	$Br_2 + MX_n \rightleftharpoons Br_2 \cdot MX_n$
$Br\dot{O}H_2$	$BrOH + H_3C^+ \rightleftharpoons Br^+OH_2 + H_2O$
Cl_2 или $Cl_2 \cdot MX_n$	$Cl_2 + MX_n \rightleftharpoons Cl_2 \cdot MX_n$
$Cl\dot{O}H_2$	$ClOH + H_3O^+ \rightleftharpoons Cl^+OH_2 + H_2O$
SO_3	$H_2S_2O_7 \rightleftharpoons H_2SO_4 + SO_3$
RSO_2^+	$RSO_2Cl + AlCl_3 \rightleftharpoons RSO_2^+ + AlCl_4^-$
<i>Электрофилы, замещающие активированные кольца</i>	
R_3C^+	$R_3CX + MX_n \rightleftharpoons R_3C^+ + (MX_{n+1})^-$ $R_3COH + H^+ \rightleftharpoons R_3C^+ + H_2O$ $R_2C=CR'_2 + H^+ \rightleftharpoons R_2C^+CH_2R'_2$
CH_2X-MX_n	$RCH_2X + MX_n \rightleftharpoons RCH_2X-MX_n$
$RC=O^+$	$RCX + MX_n \rightleftharpoons RC=O^+ + (MX_{n+1})^-$
$R\overset{O}{\underset{ }{C}}X-MX_n$	$R\overset{O}{\underset{ }{C}}X + MX_n \rightleftharpoons R\overset{O}{\underset{ }{C}}X-MX_n$
H^+	$HX \rightleftharpoons H^+ + X^-$
$R_2C=\dot{O}H$	$R_2C=O + H^+ \rightleftharpoons R_2C=\dot{O}H$
$R_2C=\dot{O}-MX_n$	$R_2C=O + MX_n \rightleftharpoons R_2C=\dot{O}-MX_n$
<i>Электрофилы, замещающие сильно активированные кольца</i>	
$CH=N\dot{N}H$	$CH=N + HX \rightleftharpoons HC=N\dot{N}H + X^-$
$N=O^+$	$HNO_2 + H^+ \rightarrow N=O^+ + H_2O$
$Ar\dot{N}=N$	$ArNH_2 + HNO_2 + H^+ \rightarrow Ar\dot{N}=N + 2H_2O$

К реакциям электрофильного замещения в ароматическом ядре относятся:

- 1) нитрование азотной кислотой или ее смесями с серной кислотой [148];
- 2) галогенирование молекулярными галогенами или в присутствии кислот Льюиса (AlCl_3 , FeCl_3 , и т. д.), а также гипогалокислотами в кислом растворе [149, 150];
- 3) сульфирование серной кислотой, серным ангидридом, хлор- или фторсульфоновой кислотой [151];
- 4) алкилирование [152, 153] и ацилирование [154] по Фриделю — Крафтсу. К реакциям этого типа относят хлорметилирование [155], формилирование оксидом углерода (II), ацилирование цианидами металлов или нитрилами, ацилирование амидами кислот по Вильсмейеру — Хааку [156], металлирование, в частности меркурирование солями ртути [157]. Такие слабо электрофильные реагенты, как ионы диазония реагируют с образованием азосоединений только при наличии в ароматическом кольце сильных электронодонорных заместителей, например амино- или гидроксигрупп [158].

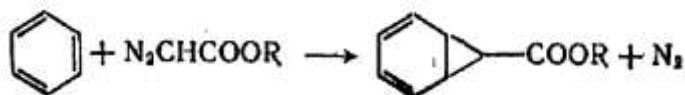
Образовавшийся электрофил E^+ взаимодействует с ароматическим соединением, причем на первой стадии, быстрой и обратимой, получается π -комплекс. На следующей стадии — образовании несколько более стабильного σ -комплекса — определяется место замещения по отношению к имеющимся в кольце заместителям. Превращение σ -комплекса в продукт или в исходные вещества зависит от относительной легкости отщепления электрофила и протона. Для большинства электрофилов скорость отщепления ниже, чем протона, при этом образование σ -комплекса практически необратимо.

При исследовании механизма реакции электрофильного замещения применялся изотопный метод [159]. Оказалось, что соединения, меченные дейтерием и тритием, замещаются с такой же скоростью, как и водородсодержащие аналоги, т. е. заметного изотопного кинетического эффекта для большинства реакций не наблюдается. Учитывая, что энергия разрыва связей углерод — дейтерий и углерод — третий выше, чем энергия связи C—H , можно заключить, что последняя стадия реакций электрофильного замещения — отрыв протона — не должна быть лимитирующей. Поскольку образование π -комплексов — быстрый процесс, то в качестве лимитирующей стадии остается изомеризация π -комплекса в σ -комплекс.

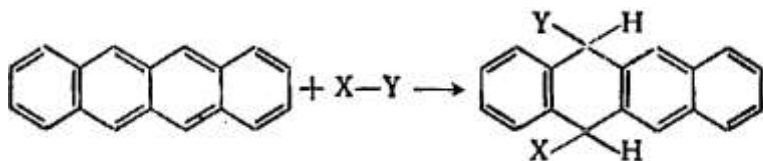
Однако для ряда реакций электрофильного замещения (например, сульфирования) обнаружен первичный изотопный эффект — отношение $K_H/K_D = 1,2 \text{--} 2$ [160].

Реакции нуклеофильного ароматического замещения характерны для активированных ароматических соединений. При этом нуклеофильные реагенты, такие, как Br^- , SR^- , или NR_3 замещают ранее содержавшиеся заместители типа Cl , NO_2 или N_2^+ .

Арены значительно менее склонны и к реакциям присоединения по сравнению с алкенами и циклоалкенами. Однако при достаточно жестких условиях даже бензол способен присоединять водород, хлор, бром, озон, превращаясь соответственно в циклогексан, гексахлор- или гексабромциклогексан, триозонид. Реакция присоединения диазоуксусного эфира к бензолу протекает с отщеплением азота и образованием эфира норкарadiensкарбоновой кислоты:



В отличие от бензола углерод-углеродные связи в молекулах нафталина и полициклических конденсированных аренов неравноценны, поэтому они легче вступают в реакции присоединения. Так, в молекуле нафталина связи 1—2, 3—4, 5—6 и 7—8 имеют более высокий порядок и меньшую длину, чем связи 2—3 и 6—7. В молекуле фенантрена наибольшая электронная плотность отмечается для связи 9—10 и т. д. Естественно, что реакции присоединения идут по связям с более высоким порядком и с большей скоростью, чем для бензола. Такие полициклические арены как антрацен, нафтацен легко вступают в реакции присоединения по центральным циклам:



Причина легкого протекания реакций присоединения в этих случаях состоит в том, что получающиеся соединения с разделенными-ароматическими циклами могут иметь примерно такую же или даже более высокую энергию стабилизации, чем исходные конденсированные углеводороды.

В связи с тем, что химические свойства аренов подробно рассмотрены во многих монографиях и учебных пособиях, в данной главе этот вопрос изложен кратко.

Важное значение для получения, очистки и использования нефтепродуктов имеют вопросы окисляемости углеводородов кислородом воздуха в жидкой фазе [161, 162]. Определенные закономерности окисления аренов отмечены в работах [160, 161],

Арены, лишённые боковых цепей, окисляются труднее, чем циклоалканы и алканы. С увеличением числа колец в молекуле арены становятся более реакционноспособными. Окисление этих углеводородов в основном протекает с образованием фенолов и продуктов уплотнения, и лишь в незначительной степени происходит расщепление колец.

Арены с короткими алифатическими боковыми цепями и полициклические углеводороды, циклы которых соединены промежуточной цепочкой углеродных атомов (дифенилметан и т. п.) менее стойки к окислительному воздействию кислорода. При их окислении образуются также в основном фенолы и продукты конденсации (смолы).

С увеличением числа боковых цепей и их длины способность соединений к окислению молекулярным кислородом возрастает, при этом содержание продуктов уплотнения падает и увеличивается содержание кислот.

Усложнение структуры молекулы арена, несимметричность ее строения, наличие третичного углеродного атома ведут к уменьшению стойкости ее против воздействия молекулярного кислорода.

Циклоалкано-арены активно реагируют с кислородом, например тетралин окисляется в тетралон, а затем из последнего образуются продукты окислительной полимеризации — смолы. При более жестких условиях окисления образуется значительное количество кислых продуктов, очевидно, вследствие распада полиметиленового цикла.

В присутствии аренов, особенно нафталинового ряда, скорости окисления циклоалканов снижается.

Автоокисление углеводородов в жидкой фазе это свободно-радикальный цепной процесс, и скорость реакции зависит от скорости отрыва атома водорода свободным радикалом, определяющейся энергией связи $R-H$, а также пространственными факторами.

Исследование свойств и синтез полициклических аренов в значительной степени были связаны с их канцерогенностью [163]. Нафталин и трициклические арены неканцерогенны. Однако известно, что введение метальных групп в наиболее реакционноспособные положения может приводить к образованию канцерогенных соединений, например 9,10-диметилантрацен проявляет слабые канцерогенные свойства [164]. Из тетрациклических углеводородов канцерогенны хризен, 1,2-бензантрацен, а также 3,4-бензфенантрен [165]. Еще более активен 9,10-диметил-1,2-бензантрацен. Наиболее сильные канцерогенные свойства проявляют углеводороды с пятью конденсированными кольцами—1,2-бенз-пирен, 1,2,5,6-дибензантрацен, 20-метилхолантрен, но и среди пентациклических встречаются неканцерогенные углеводороды, например перилен.

ГЕТЕРОАТОМНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ СРЕДНИХ ФРАКЦИЙ

По исследованиям неуглеводородных соединений нефтей имеются обзоры [165а, 166]. Учитывая перспективу использования соединений нефти главным образом в качестве химического сырья, нами рассматриваются вопросы ресурсов, промышленное извлечение, химические превращения и рациональное использование неуглеводородных соединений в народном хозяйстве. Селективное извлечение неуглеводородных соединений снизит затраты водорода на обессеривание при получении малосернистых керосинов, дизельных котельных топлив и масел.

Ресурсы серу- и азотсодержащих соединений в нефтях СССР чрезвычайно велики, но сильно различаются для нефтей различных регионов. Для 500 нефтей интервал изменения массового содержания серы 0,1—2,83%, азота — 0,02—0,24 % [167], В табл. 75 приведено среднее содержание серы и азота в нефтях СССР.

ТАБЛИЦА 75. Распределение азота, серы в нефтях СССР

Нефти	Число образцов нефтей	Среднее массовое содержание. %		S/N
		N	S	
Запад Европейской части				
Литовская ССР	3	0,03	0,05	1,7
Калининградская обл.	8	0,06	0,12	2,0
Белорусская ССР	21	0,10	0,62	5,2
Украинская ССР	17	0,11	0,45	4,1

Молдавская ССР	1	0,20	0,85	4,2
Север и Урал				
Коми АССР	8	0,18	0,77	4,3
Пермская обл.	34	0,20	1,88	9,4
Удмуртская АССР	7	0,24	2,83	11,8
Башкирская АССР	30	0,24	2,57	10,7
Татарская АССР	21	0,24	2,23	9,2
Среднее и Нижнее Поволжье				
Куйбышевская обл.	40	0,11	1,46	13,3
Оренбургская обл.	26	0,17	2,14	12,6
Саратовская обл.	6	0,06	0,45	7,5
Волгоградская обл.	16	0,06	0,40	6,7
Кавказ				
Краснодарский край	10	0,15	0,31	2,1
Ставропольский край	11	0,07	0,16	2,3
Чечено-Ингушская АССР	17	0,08	0,13	1,6
Дагестанская АССР	2	0,13	0,18	1,4
Азербайджанская ССР	33	0,19	0,26	1,3
Западная Сибирь				
Северная зона	5	0,11	0,46	4,1
Приуралье и Фроловская зона	6	0,07	0,37	3,9
Средняя зона	49	0,15	1,17	7,8
Средняя Азия и Казахстан				
Казахская ССР	60	0,09	0,40	4,4
Узбекская, Таджикская, Киргизская	13	0,09	0,33	3,7
ССР		0,15		
Туркменская ССР	20		0,18	1,2
Восточная Сибирь	13	0,02	0,26	13,0
Сахалинская обл.	23	0,23	0,32	1,4

Как видно из таблицы, максимальным содержанием серы и азота характеризуются нефти Урала, Сибири и Средней Азии, среднее значение отношения $S/N = 6,8$ и зависит от происхождения нефти. Общее содержание неуглеводородных соединений в нефтях и дистиллятах достигает 20—40 %. Запасы высокосернистых нефтей в мире велики, содержание в них сернистых соединений оценивается в 160—200 млн. т, в том числе 10—60 млн. т в нефтях Советского Союза [168].

Между содержанием в нефтях сернистых, азотистых соединений, а также между азотистыми соединениями основного и нейтрального характера существует количественная связь. Условно разделив нефти по содержанию серы на группы А, Б, В и Г и обобщив данные [167—169] по содержанию серы и азота, получим интервалы концентраций и соотношения между различными классами неуглеводородных соединений (табл. 76).

ТАБЛИЦА 76. Соотношения между классами неуглеводородных соединений нефти

Обозначения: общий — общ., основной — осн.

Группа	Нефти	Содержание, %					
		$S_{\text{общ}}$	асфальтены	силика-гелевые смолы	$N_{\text{общ}}$	$N_{\text{осн}}$	$N_{\text{осн}}/N_{\text{общ}}$
А	Высокосернистые (арланская, добровольская, уршакская, табынская, куакбашская угленосной свиты)	2,38—3,70	4,8—10,6	12,5—17,5	0,20—0,37	0,057—0,074	20,0—28,0
Б	Сернистые I (туймазинская, ромашкинская, абдрахмановская, березовская, новояловская, куакбашская девонского горизонта)	1,47—1,70	2,9—4,4	9,6—11,6	0,16—0,22	0,041—0,054	21,8—31,7
В	Сернистые II (долговская, курманаевская)	0,63—0,73	0,26—0,80	2,5—0,80	0,02—0,07	0,006—0,016	22,8—30,0 32,0
Г	Товарная нефть Западной Сибири	1,25	1,50	9,3	0,13	0,042	

Значения содержания общей серы, общего и основного азота связаны линейной зависимостью: при увеличении содержания серы от 1 до 3 % содержание основного азота возрастает от 0,025 до 0,075 %. С увеличением суммы смол и асфальтенов от 0 до 30 % содержание общего азота возрастает от 0,03 до 0,35 %. Для всех нефтей соотношение $N_{\text{осн}}/N_{\text{общ}}$ составляет 0,2—0,3.

По фракциям нефти азот распределен неравномерно (табл. 77), с утяжелением фракций относительное содержание азота возрастает, причем 89—95 % азота концентрируется в остатках с температурой кипения выше 450 °С.

ТАБЛИЦА 77. Распределение азота по фракциям нефтей групп А, Б, В и Г

Группа нефти	Общий азот во фракциях *, %				Основной азот во фракциях, %			
	1	2	3	4	1	2	3	4
А	0,55—0,75	1,36—4,27	2,46—5,88	89,1—95,1	0,74—1,18	2,61—4,27	3,86—5,88	89,11—92,4
Б	0,20—0,96	2,48—3,90	3,82—6,70	89,3—92,2	0,35—1,83	2,65—4,20	5,09—6,70	89,93—90,1
В	2,50—3,78	5,93—7,70	11,57—12,42	76,1—80,0	2,59—3,22	5,77—7,78	9,90—11,80	77,20—81,2
Г	1,83	4,53	6,24	87,4	2,26	5,27	8,79	83,68

* Фракции: 1 — н. к. — 350 °С; 2 — 350—400 °С; 3 — 400—450 °С; 4 — выше 450 °С.

Очевидно, что средние фракции сернистых и высокосернистых нефтей можно рассматривать как комплексное сырье для выделения сернистых, азотистых соединений и получения товарных топлив.

Серусодержащие соединения

Элементарная сера, сероводород и дисульфиды. Элементарная сера, сероводород и дисульфиды содержатся в нефтях и нефтепродуктах в малых концентрациях. Элементарная сера и сероводород в сырых нефтях обычно отсутствуют, они образуются в основном как вторичные продукты разложения сераорганических соединений при термическом воздействии в процессах перегонки, деструктивной переработки и гидроочистки нефтяных фракций, дисульфиды образуются при окислении меркаптанов (табл. 78).

ТАБЛИЦА 78. Содержание серы во фракции 200—250 °С нефтей разных месторождений [170]

Месторождения	Образец	Содержание, %		
		общей $S_{\text{общ}}$	элементарной $S_{\text{эл}}$	дисульфидной $S_{\text{дис}}$
Томская обл.				
Советское	1	0,16	0	0,0006
	2	0,22	0,0001	0,0034
	3	0,25	0,0001	0
Медведевское	1	0,16	0	0,0022
Сосницкое	1	0,17	0,0001	0,0033
	2	0,28	0	0
Тюменская обл.				
Правдинское	1	0,02	0,0001	0,004
Мегнонское	1	0,23	0,0004	—
	2	0,20	0,0001	0,002
Усть-балыкское	1	0,12	0,0013	—
	2	0,20	0,0002	0,002
	3	0,38	0,0013	—
Западно-сургутское	1	0,26	0	0
	2	0,43	0,0022	—
	3	0,33	0,0022	—
Иркутская обл.				
Марковское	1	0,75	0,0017	—

Сероводород выделяется при нагревании нефти до 180—260 °С, причем количество сероводорода возрастает при наличии элементарной серы в соответствии с реакциями [171]:



Как видно, имеют место взаимопревращения элементарной серы, меркаптанов и сероводорода в нефтяных фракциях при повышенной температуре. Это подтверждается данными об изменении состава в присутствии элементарной серы при нагревании углеводородной фракции 265—310 °С, предварительно очищенной концентрированной серной кислотой в течение 3 ч под азотом (табл. 79).

ТАБЛИЦА 79. Изменение состава фракции 265—310 °С при нагревании

Показатели	Без нагрева- ния	Температура, °С				
		30	60	100	200	250
Содержание серы, %						
элементарной	0,44	0,44	0,44	0,44	0,36	0,006
меркаптановой	0	0	0	0	0,007	0,024
Выделение сероводорода, %	0	0	0	0	0,012	0,274

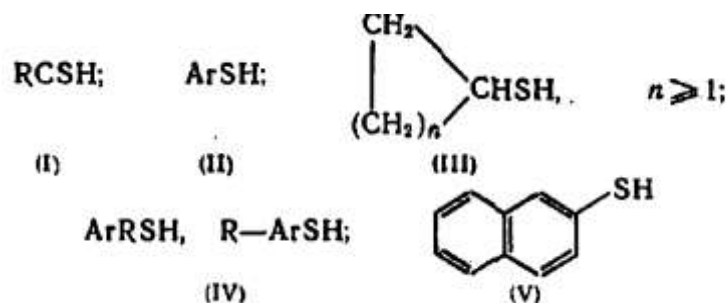
Из таблицы видно, что имеется температурный порог начала химических превращений в области около 200 °С. Образующиеся меркаптаны, элементарная сера, сероводород

вызывают коррозию деталей топливной аппаратуры, изготовленных из цветных металлов, при производстве и применении нефтепродуктов [172].

Вследствие низкой концентрации содержащиеся в нефтях и нефтепродуктах элементарная сера, сероводород и дисульфиды не могут иметь практического значения как источник химического сырья.

Меркаптаны.

В сырых нефтях и нефтепродуктах могут содержаться следующие типы меркаптанов: тиолы (I), тиофенолы (II), циклоалканотиолы (III), ареноалканолотиолы (IV), тионафтелы (V):



Меркаптаны содержатся практически во всех нефтях, как правило, в малых концентрациях, составляют 2—10 % от общего содержания серусодержащих соединений. Однако известны нефти и газоконденсаты, являющиеся естественными концентратами меркаптанов. Нефть Марковского месторождения (Иркутская область) содержит 0,96 % общей серы, о том числе 0,707 % меркаптановой серы, ишимбайская нефть содержит 0,3 % меркаптановой серы, фракция 40—200 °С газоконденсата оренбургского месторождения содержит 1,24 % общей серы, в том числе 0,97 % меркаптановой серы (табл. 80) [173, 174].

ТАБЛИЦА 80. Содержание серы (в %) в нефтяных фракциях разных месторождений и ресурсы меркаптанов (в т/млн. т дистиллята) [173, 174]

Месторождение	н. в. — 120 °С*			120 — 200 °С			200 — 250 °С			250 — 300 °С			*
	S _{общ}	S _{мерк}	ресурс	S _{общ}	S _{мерк}	ресурс	S _{общ}	S _{мерк}	ресурс	S _{общ}	S _{мерк}	ресурс	
Башкирская АССР													
Тереклинское	—	—	—	1,07	0,69	32 800	1,16	0,57	30 000	1,85	0,53	33 400	
Арслановское	—	—	—	—	—	—	1,03	0,37	19 800	1,43	0,49	31 000	
Введенское	—	—	—	1,37	0,49	23 600	1,01	0,24	12 900	1,95	0,23	14 400	
Сибирь, Марковское	0,59	0,43	15 600	1,10	0,54	20 400	0,75	0,54	28 600	0,72	0,50	31 500	

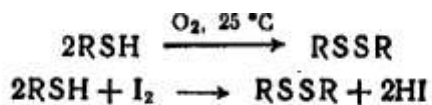
Содержание меркаптанов в среднестиллятных фракциях достигает более 30 тыс. т на млн. т дистиллята. Выход меркаптанов при извлечении из дистиллятов, как правило, возрастает при использовании в качестве сырья фракции с более высокой температурой перегонки. Растворимость в воде и реакционная способность высококипящих меркаптанов уменьшаются.

В товарных нефтепродуктах содержание меркаптановой серы ограничено значениями: 0,001—0,005 % (реактивные топлива отечественные Т-1, ТС-1, Т-8, РТ, зарубежные А, А-1), 0,01 % (дизельные топлива З, Л, ДЗ, ДЛ) [176, 176].

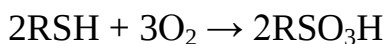
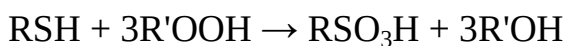
Меркаптаны — весьма реакционноспособные соединения, они могут подвергаться превращениям, которые необходимо учитывать в химии, технологии и химмотологии нефти и нефтепродуктов.

Взаимодействие с окислителями.

В мягких условиях происходит окисление меркаптанов с образованием дисульфидов. Естественным окислителем является кислород воздуха, в лабораторных условиях — иод



В жестких условиях при повышенных температурах в присутствии каталитически активных металлов, под действием сильных окислителей (KMnO_4 , H_2O_2) тиолы окисляются до сульфокислот и даже до серной кислоты. Глубина окисления зависит от строения углеводородной части молекулы, прочности связей C-S и S—H. В среде нефтепродуктов происходит взаимодействие меркаптанов с гидропероксидами и растворенным кислородом по схеме



Легко окисляясь, меркаптаны разрушают гидропероксиды, тормозят окисление углеводородов. Строение углеводородной части молекулы меркаптанов практически не влияет на скорость взаимодействия с гидропероксидами. Арилмеркаптаны, имея более подвижный протон сульфгидрильной группы по сравнению с тиолами, обладают большей склонностью к глубокому окислению с образованием коррозионноактивных кислот. Гидроочищенное дизельное топливо при добавлении 0,01 % меркаптановой серы в присутствии влаги вызывало интенсивную коррозию стали (в г/м^2)

Без добавок	1,6	Бензилмеркаптан	11,1
Децилмеркаптан	2,5	n-Тиокрезол	10,4
Циклогексилмеркаптан	13,1	α-Тионафтол	17,0

Взаимодействие со щелочью и солями металлов.

Эти реакции используются для выделения меркаптанов из легких и средних нефтяных фракций. Для демеркаптанизации бензинов применяется обработка их щелочным раствором с добавкой спиртов, сульфида натрия (процессы Солютайзер, Бендера), в качестве катализатора окисления применяется хлорид меди (I) или сульфопроизводные фталоцианина кобальта [178—180].

Из бензинов меркаптаны выделяются также обработкой 25% раствором аминоксидов натрия в безводном этилендиамина, из дизельных фракций нефти — двукратной экстракцией водно-спиртовым раствором щелочи [181].

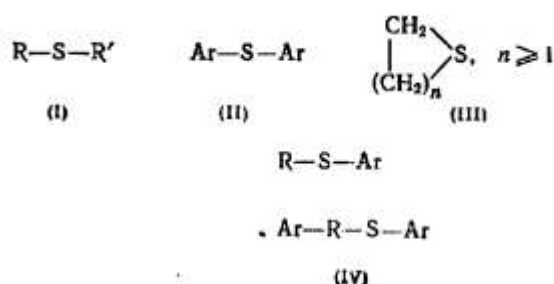
Снижение потерь при водно-щелочной экстракции меркаптанов достигается предварительной продувкой сырья азотом, обработкой 10% раствором карбоната натрия, (удаление нафтеновых кислот) и 10% раствором едкого натра (удаление фенолов). В этом случае экстракция 33 % щелочью с добавкой этанола и перегонка

меркаптанов с водяным паром при 110 °С позволяет снизить потери с 32 до 13 %, увеличить выход целевого продукта с 67 до 84 % [182].

Сульфиды.

Сульфиды нефти в настоящее время приобрели важное значение. Они извлекаются из дистиллятов и используются как целевой продукт, промежуточный продукт для получения сульфоксидов и аналитический реагент.

В нефтях и нефтепродуктах содержатся сульфиды следующих основных типов: алкановые — тиаалканы, тиаалкены, тиаалкины (I), ареновые — диарилсульфиды (II), циклоалкановые — тиациклоалканы (III). сульфиды смешанного строения — алкиларилсульфиды, арилтиаалканы (IV)



R, R' - предельные и непредельные алифатические углеводородные радикалы; Ar — бензольное кольцо.

Сульфиды содержатся практически во всех нефтях, даже малосернистых типа бакинских [183]. В средних фракциях наиболее высокосульфидных нефтей ресурсы сульфидов чрезвычайно велики. Из табл. 81 видно, что ресурсы сульфидов в среднестиллятных фракциях достигают 80—100 тыс. т на млн. т дистиллята. Значительные количества сульфидов содержатся во фракциях высокосернистых нефтей Средней Азии. Средняя молекулярная масса сульфидов принималась для простоты расчетов равной с углеводородами: 100 — фракции 100—150 °С, 154 — фракции 150—200 °С, 170 — фракции 200—250 °С, 202 — фракции 250—300 °С и 237 — фракции 300—350 °С. Для расчета ресурсов сульфидов использовались данные [184, 185].

Исследования сульфидов нефтей начались с выделения из кислого гудрона после сульфирования дистиллятов канадских, иранских нефтей сернисто-ареновых концентратов [178—181]. Разделением концентратов были получены и идентифицированы алкановые и циклоалкановые сульфиды. Дальнейшие исследования структуры, свойств и возможности выделения сульфидов из нефти проводились рядом исследователей [171, 174, 186—188].

Эти исследования, а также результаты опытно-промышленного выделения [174] показали, что в средних дистиллятах нефтей содержатся в основном алкилтиациклоалканы, алкилтиабициклоалканы, алкилтиатрициклоалканы и в меньшем количестве тиаалканы и алкилциклоалкилсульфиды. Сульфиды являются структурными аналогами простых эфиров.

Характерные химические превращения сульфидов определяются электронным строением гетероатома. Из шести валентных электронов $3p$ — неспаренные, которые в возбужденном состоянии занимают $3d$ -орбиталь, описываются гибридизованными $[3p3d]$ -функциями и приобретают свойства π -электронов. Химические реакции сульфидов, методы их синтеза см. [188].

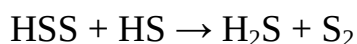
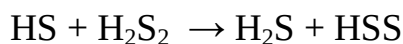
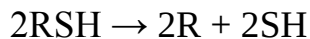
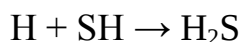
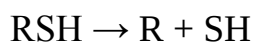
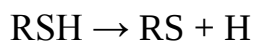
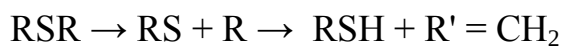
ТАБЛИЦА 81. Содержание серы (в %) и ресурсы сульфидов во фракциях нефтей разных месторождений (в т/млн. т дистиллята)

Месторождения	120–200 °C			200–250 °C			250–300 °C		
	$S_{\text{общ}}$	S_c	ресурс	$S_{\text{общ}}$	S_c	ресурс	$S_{\text{общ}}$	S_c	ресурс
Башкирская АССР									
Теллековское	0,48	0,40	19 200	1,09	0,81	38 500	2,30	1,19	75 000
Копей-кубовское	0,33	0,16	7 680	1,18	0,90	62 600	2,56	1,05	66 200
Алкинское	0,15	0,13	6 240	0,88	0,57	46 600	2,32	1,40	88 300
Южно-кумертауское	0,83	0,79	37 900	1,60	1,30	84 800	2,65	1,68	10 600
Абдуллинское	0,29	0,28	13 450	1,12	0,90	59 400	2,58	1,15	72 400
Северо-зирганское	1,05	0,78	37 450	1,50	1,14	79 500	2,63	1,35	85 000
Арланское	—	—	—	1,36	0,98	51 900	2,18	1,09	68 800
Чекмагушское	—	—	—	1,75	0,96	50 900	3,27	1,20	75 600
Араслановское	—	—	—	1,03	0,68	36 100	1,43	0,79	49 800
Куйбышевская обл.									
Восточно-черновское	0,65	0,33	15 800	0,93	0,69	35 200	1,41	0,82	51 600
Чубовское	0,23	0,18	8 630	1,12	0,74	39 200	2,14	1,10	69 300
Яблоневское	0,67	0,52	25 000	1,10	0,86	45 500	1,61	1,07	67 500
Сосновское	0,89	0,72	34 500	2,26	1,06	56 200	3,12	1,26	79 300
Долматовское	1,21	0,90	43 200	1,88	1,34	71 000	2,56	1,46	92 000
Радаевское	0,52	0,48	23 000	1,25	0,97	51 400	2,55	1,04	65 500
Пермская обл.									
Мазунинское	0,25	0,18	8 650	0,97	0,77	40 800	2,21	1,30	80 200
Красноярское	0,32	0,25	12 000	1,14	0,67	35 700	2,46	1,20	75 600
Осинское	0,59	0,53	25 400	1,56	1,12	59 400	2,59	1,40	88 300
Таныпское	0,24	0,23	11 000	0,88	0,61	32 300	2,10	0,90	56 700
Оренбургская обл.									
Нижне-заглядинское	0,31	0,24	11 500	0,67	0,49	26 000	1,85	0,70	44 100
Султангуловское	0,37	0,23	11 000	1,08	0,45	23 850	2,40	0,64	40 200
Байтуганское	0,67	0,31	14 880	1,17	0,84	44 500	2,34	0,93	58 600
Тархановское	0,56	0,25	12 000	0,88	0,60	31 800	2,03	0,80	50 400
Сибирь									
Соснинское	0,06	0,05	2 400	0,25	0,19	10 050	0,66	0,38	23 950
Усть-балыкское	0,07	0,06	2 880	0,38	0,33	17 500	0,95	0,43	27 500
Советское	0,03	0,02	960	0,16	0,12	6 350	0,62	0,25	15 750

Нефтяные сульфиды могут подвергаться химическим превращениям, которые необходимо учитывать в химии, технологии и химмотологии нефти и нефтепродуктов.

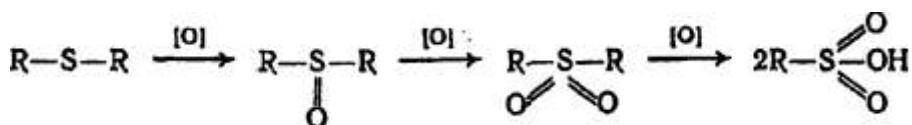
Термохимические превращения, окисление сульфидов в нефтях.

Подавляющая часть современных топлив производится из сернистого сырья. Сераорганические соединения обнаруживаются в осадках на днищах топливных емкостей и баков, на топливных фильтрах и внутренних поверхностях топливных агрегатов. С агрегатами топливной системы самолетов (теплообменники, фильтры, насосы) в течение 1 года вступает в контакт до 240 т сераорганических соединений (для кислородных соединений эта цифра меньше в 2—3 раза, для азотистых — приблизительно в 10 раз). Нефтяные сульфиды — термически устойчивые соединения при низких температурах. При повышенных температурах они образуют свободные RS -радикалы, которые, присоединяя протон углеводородов, образуют меркаптан, алкены, затем сероводород и элементарную серу [189] по схеме:

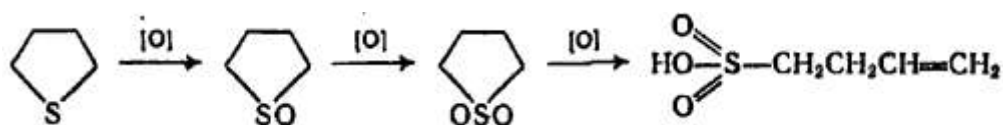


В инертной атмосфере гелия при 190 °С диоктилсульфид в декалине образовывал меркаптан, который превращался в сероводород и серу. Энергия разрыва связи С—S составляла 238 кДж/моль. В инертной среде арланская и туймазинская нефти выделяют меркаптаны при 100—120 °С и сероводород при 220 °С.

В присутствии кислорода при 150 °С в течение 0,5—10 ч алифатические сульфиды подвергаются окислению [189] с образованием продуктов глубокого окисления. На 1 стадии процесса протекают реакции:



Среди продуктов окисления бутил-втор-октилсульфида обнаруживаются сульфоксиды, сульфоны, сульфо кислоты, непредельные соединения, адегиды и кетоны. Тиофан (тетрагидротиофен) окисляется с разрывом кольца по связи С—S:

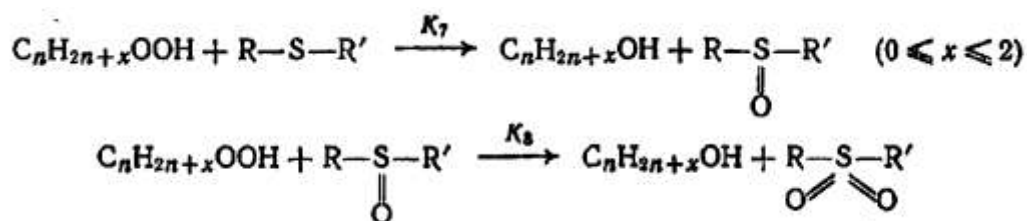


При окислении дибензилсульфида бензольное кольцо не затрагивается, происходит накопление высокомолекулярных продуктов, частично выпадающих в осадок. По этой причине предложено ограничивать предельное содержание сернистых соединений в топливах следующими значениями (в % на серу) [20]:

Меркаптаны	0,002—0,005
Тиофены	0,10—0,20
Сульфиды	
ароматические	0,05
алифатические	0,08—0,10
Дисульфиды	0,02—0,05

В присутствии нефтяных сульфидов механизм окисления углеводородов претерпевает изменение: сульфиды снижают скорость образования свободных радикалов по реакции

вырожденного разветвления цепей [190]. Сульфиды взаимодействуют с гидропероксидами без образования свободных радикалов:



В дистиллятах с нефтяными сульфидами образуются низкомолекулярные оксоединения, сульфоксиды и сульфоны. Теоретически индивидуальные сульфиды относятся к слабым ингибиторам окислений, однако ингибирующие свойства нефтяных сульфидов высоки. По-видимому, при протекании последовательно-параллельных реакций с участием нефтяных сульфидов следует учитывать высокие ингибирующие свойства образующихся сульфоксидов. Тогда известное уравнение для скорости накопления гидропероксидов примет вид:

$$\frac{d[ROOH]}{dt} = K_2[RH] \left\{ \frac{K_3[ROOH]}{K_6} \right\}^{1/2} - K_7[ROOH][RSR'] - K_8[ROOH][RSOR']$$

где K_1 , K_2 , K_6 , K_7 и K_8 — константы скорости отдельных стадий цепного процесса окисления.

Решение данного нелинейного, неоднородного дифференциального уравнения подтверждает высокие ингибирующие свойства нефтяных сульфидов.

Высокая склонность нефтяных сульфидов к окислению использована для получения сульфоксидов на укрупненной установке непрерывного действия [191]. В пенно-эмульсионном режиме осуществлялось окисление сульфидов перексидом водорода без выделения их из дистиллятов или после предварительной экстракции сернисто-ароматических концентратов.

Взаимодействие нефтяных сульфидов с галогенами, галогеналкилам, солями и комплексами тяжелых металлов.

Нефтяные сульфиды образуют стабильные комплексы донорно-акцепторного типа с галогенами, галогеналкилами (метилюдиодом и др.), с солями металлов — олова, серебра, ртути, алюминия, цинка, титана, галлия и другими кислотами Льюиса за счет передачи неподеленной пары электронов атома серы на свободную электронную орбиталь акцептора.

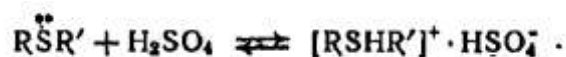
Важнейшие комплексообразователи — хлорид алюминия, тетрахлорид титана, хлорид ртути(II), ацетат серебра, карбонилы железа. Реакции комплексообразования не селективны, в той или иной степени они протекают и с другими типами гетероатомных соединений. Однако в сочетании с другими физико-химическими методами комплексообразование служит важным инструментом установления состава, строения сульфидов.

Образование оксониевых соединений.

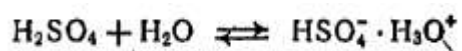
Образование сульфидами оксониевых соединений основано на взаимодействии гетероатома сульфидов — оснований Льюиса с протоном, типичной кислотой Льюиса:



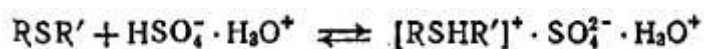
Реакция образования оксониевого соединения характеризуется низкой энергией активации, на полноту превращения оказывает слабое влияние стерический фактор. Выше рассмотрена сернокислотная экстракция сульфидов из высокосернистых нефтяных фракций растворами 86—91 %-ной серной кислоты, основанная на образовании сульфоксониевых соединений:



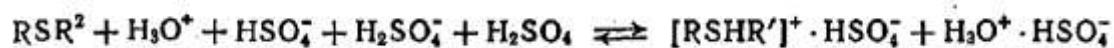
Однако следует учитывать, что при использовании 86%-ной серной кислоты в растворе находятся ионные пары, образующиеся при диссоциации — гидратации молекул кислоты:



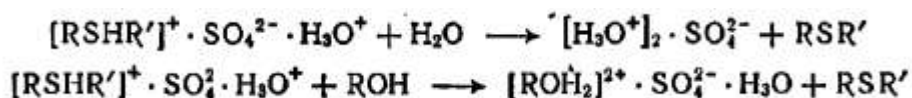
Гидросульфат гидроксония является кислотой Льюиса, образующей с сульфидами сульфоксониевые соединения без их сульфирования:



В более концентрированной серной кислоте, например 91 %, реакция протекает по схеме:



Оксониевые соединения легко разрушаются с выделением исходных сульфидов при добавлении 0,3—0,9 объемов воды или спиртов на 1 объем оксониевых соединений:



Тиофены.

Тиофен и его производные, содержащиеся в нефтях, длительное время относили к классу «неопределяемой» или «остаточной серы». Метод потенциометрический иодатометрии вследствие химической инертности гетероатома не позволяет выполнять прямого определения содержания в нефтях и нефтепродуктах этого класса соединений. В средних и, особенно, в высококипящих фракциях нефти (керосине, дизельном топливе, маслах) содержится до 50—80 % производных тиофена. В табл. 82 приведены ресурсы производных тиофена в наиболее высокотииофеновых средних фракциях нефтей [174, 184, 185].

ТАБЛИЦА 82. Содержание серы и ресурсы производных тиофена во фракция высокосернистых нефтей, разных месторождений

Месторождение	200—250 °С			250—300 °С		
	S _{общ.} %	S _{тф}		S _{общ.} %	S _{тф}	
		%	т/млн. т		%	т/млн. т
<i>Башкирская АССР</i>						
Чекмагушское	1,75	0,78	41 400	3,27	2,07	130 500
Татышлинское	1,23	0,44	23 400	2,46	1,36	85 700
Копей-кубовское	1,18	0,28	14 900	2,56	1,51	95 200
Абдуллинское	1,12	0,22	11 700	2,58	1,43	90 000
Северо-зиргановское	1,50	0,36	19 100	2,63	1,28	80 600
<i>Татарская АССР</i>						
Бондюжское	1,17	0,38	20 200	2,13	1,14	72 000
Шугуровское	1,98	1,00	53 000	2,94	1,87	118 000
<i>Куйбышевская обл.</i>						
Сосновское	1,61	0,88	46 800	3,18	2,18	137 000
Радзевское	1,25	0,50	26 600	2,55	1,50	94 800
<i>Пермская обл.</i>						
Осинское	1,56	0,60	31 900	2,59	1,19	75 000
<i>Оренбургская обл.</i>						
Султангуловское	1,08	0,63	33 500	2,40	1,76	111 000
Байтуганское	1,17	0,33	17 500	2,34	1,41	88 800

Имеются нефти, в средних дистиллятах которых содержатся производные тиофенов, но практически отсутствуют сульфиды и меркаптаны. Содержание серы во фракциях усинской нефти н. к. — 200°С - 0,20%, 200—360°С - 0,93% и 360—410°С - 1,20%; вся общая сера представлена тиофенами [192]. По данным масс-спектрометрии и спектрального анализа, 83 % серосодержащих соединений являются алкил- и циклоалкилпроизводными бензо- и дибензотиофена, во фракциях содержались и полиареновые серосодержащие соединения.

Относительная доля производных тиофенов возрастает с повышением температуры кипения нефтяного дистиллята. В вакуумном дистилляте 320—530 °С ромашкинской нефти содержалось до 40 % тиофенов, 15 % бензотиофенов, 10 % дибензотиофенов и до 30% сульфидов от общей суммы сернистых соединений [193]. Селективной очисткой фурфуролом удалялось 40%, гидроочисткой — 70 % сернистых соединений дистиллята, частично гидрогенолизу подвергались и производные тиофена.

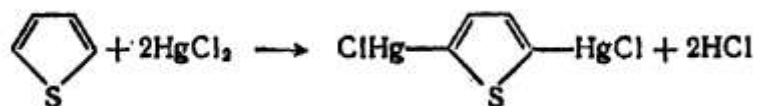
При изучении химических превращений тиофенов следует учитывать, что во многих случаях гетероатом серы и группа —СН=СН— бензольного кольца идентичны по химическому поведению. Гетероатом дополняет π -электронную систему до "ароматического" секстета, а также определяет направленность замещения в тиофеновом кольце: α -положения на несколько порядков активнее β - положений. Наиболее важны для тиофенов реакции электрофильного замещения и металлирования, дающие начало процессам получения многочисленных важных продуктов: алифатических кислот, гидроксикислот, высших спиртов, кетонов, ацеталей аминов, лактамов [194].

Природные тиофены в составе нефтяных фракций относятся наиболее химически стабильным неуглеводородным соединениям. В стандартных реактивных топливах ТС-1, РТ содержится 0,01-0,08% тиофеновых соединений, которые не ухудшают термическую стабильность топлив [20].

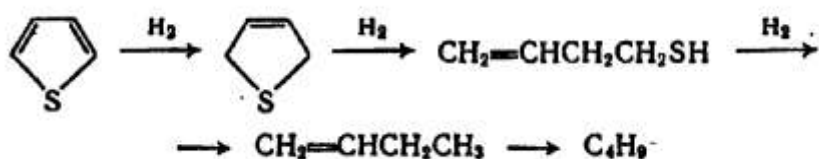
На алюмосиликатном катализаторе крекинг бензотиофенов идет при 450—475 °С, 2-децилтиофена — при 400 °С, 3-циклопентилбензотиофена — при 350 °С. Введение в

тиофеновое кольцо заместителей снижает термическую стабильность тем в большей степени, чем сложнее углеводородный радикал [195].

При обработке нефтяных фракций концентрированной серной кислотой происходит сульфирование тиофенового кольца аналогично бензольному кольцу, а при обработке хлоридом ртути (II) наблюдается меркурирование тиофенов:



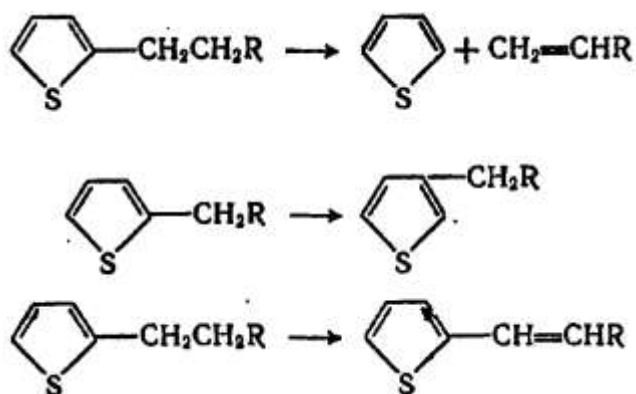
Гидроочистка керосиновых фракций приводит к полному гидрогенолизу сульфидов до углеводородов и частичному превращению тиофеновых соединений [196]:



Тиофены весьма устойчивы к действию окислителей. При хранении тиофено-ароматического концентрата 200—280 °С, выделенного из дизельного топлива Л, в течение 4 мес при 15—20 °С на рассеянном свете в стеклянной емкости, а также при нагревании его до 150 °С в контакте с медью практически не происходило окисления тиофенов. Инфракрасный спектр продуктов окисления показал образование лишь незначительного количества карбонильных соединений (тиенилкетонов) [196].

Окисление бензотиофена и 3-метилбензотиофенов до сульфонов протекает с избытком пероксида водорода в уксусной кислоте при 40 °С [197].

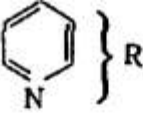
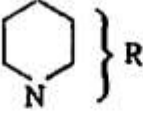
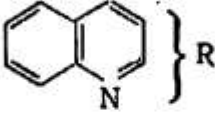
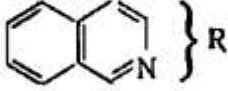
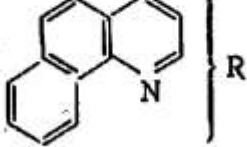
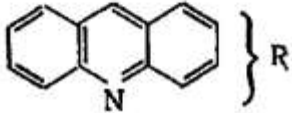
При использовании алкилтиофенов как химического сырья возможно их каталитическое дезалкилирование, изомеризация и дегидрирование по схемам [198]:



Азотсодержащие соединения

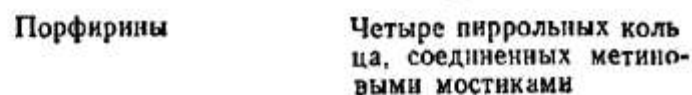
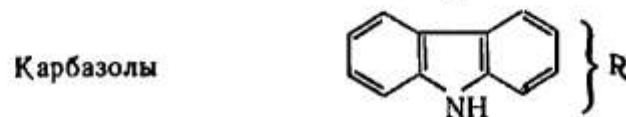
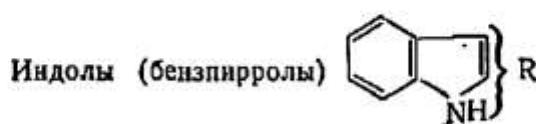
В нефтях СССР содержание азота изменяется в пределах от 0,02 до 0,56% [199]. Классификация обнаруженных и идентифицированных важнейших типов нефтяных азотсодержащих соединений поведена ниже:

I. Основания

Пиридины	
Пиперидины	
Хинолины	
Изохинолины	
Бензхинолины	
Акридины	
Ароматические амины	$R' \left\{ \text{C}_6\text{H}_4 - (\text{R})_x - \text{NH}_2 \right\}$



II. Нейтральные соединения



Кроме приведенных монофункциональных соединений, в нефтях в небольших количествах присутствуют полифункциональные азотсодержащие соединения типа индоло- и карбазолохинолинов, фенантролинов, гидроксibenзохинолинов, хинолонов, пиридонов, бензотиазолов и др. Порфирины присутствуют в нефтях только в виде комплексов с ванадием VO, никелем и железом. Их типичные структуры рассмотрены в обзоре [200]. Известно, что в значительных количествах азотсодержащие соединения содержатся в сернистых и высокосерных нефтях Поволжья, Средней Азии, Сибири. Большие ресурсы азотистых соединений содержат нефти УССР (табл. 83).

ТАБЛИЦА 83. Групповой состав азотсодержащих соединений наиболее высокоазотистых нефтей УССР [201]

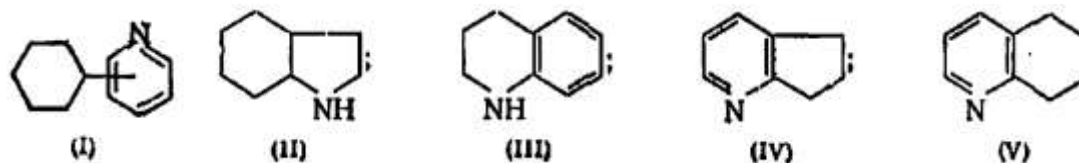
Месторождение	Содержание, %		Групповой состав, %			
	S	N _{общ}	N _{осн}	амины		
				первичные	вторичные	третичные
Прилукское	0,6105	0,1121	0,0399	0,0217	0,0087	0,0095
Гнединцевское	0,6884	0,1372	0,0263	0,0112	0,0057	0,0094
Богдановское	0,3270	0,2775	0,0923	0,0191	0,0192	0,0540

На долю основного азота приходилось 6,9—49,8 % от общего азота. Отношение $N_{осн.} : N_{общ.} = 0,2 \div 0,4$. Как правило, для сернистых нефтей характерно содержание только третичных аминов, однако в нефтях УССР велика доля первичных и вторичных аминов, составлявшая до 50 % от содержания основного азота.

Содержание азотсодержащих соединений в нефтяных фракциях обычно возрастает с увеличением температуры кипения фракций, при этом изменяется структура азотсодержащих соединений: в легких и средних преобладают пиридины, в более тяжелых — хинолины, бензхинолины и полициклические азотистые соединения.

Интересна структура азотсодержащих соединений продуктов гидрокрекинга гудрона высокосернистой арланской нефти [202]. Для анализа использовали газожидкостную хроматографию, ИК- и УФ-спектроскопию и масс-спектрометрию. Концентрат азотсодержащих соединений имел молекулярную массу 79—149, содержал 13,6 % азота в виде производных пиридина и анилина.

Азотсодержащие соединения, выделенные аналогичным методом из дизельного топлива, полученного гидрокрекингом гудрона арланской нефти, представлены производными хинолина, анилина, бициклическими соединениями типа циклогексилпиридина (I), индолина (II), 1,2,3,4-тетрагидрохинолина (III), 2,3-триметилен- (IV) и 2,3-тетраметиленпиридина (V):



Один из методов концентрирования азотсодержащих соединений — селективная фенольная экстракция. При фенольной очистке масляных фракций Западной Сибири азотсодержащие соединения сосредоточивались в экстракте (табл. 84) [203].

ТАБЛИЦА 84. Содержание азота в экстрактах фенольной очистки масел нефтей разных месторождений

Дистиллят	N _{общ}	N _{осн}	N _{нейтр}	N _{осн} /N _{общ}
Самотлорская нефть				
Маловязкий	0,12	0,05	0,07	0,41
Средневязкий	0,22	0,09 0,11	0,13	0,41
Вязкий	0,31		0,20	0,35

Усть-балыкская нефть				
Средневязкий	0,17	0,05	0,12	0,29
Вязкий	0,27	0,07	0,20	0,26
Туймазинская нефть				
Маловязкий	0,09	0,04	0,05	0,44
Средневязкий	0,16	0,05	0,10	0,33
Вязкий	0,26	0,07	0,18	0,28

Групповой состав азотсодержащих соединений дизельных топлив сильно зависит от технологии их получения. В продуктах вторичной переработки нефти содержится значительно больше азота, чем в прямогонных топливах. В продуктах первичной переработки и гидроочистки преобладали пиридиновые и хинолиновые основания (третичные амины), в концентратах из продуктов гидрокрекинга и коксования — анилины (первичные амины).

Химические превращения азотсодержащих соединений с разрушением структуры происходят в жестких условиях. В составе нефтяных топлив при отсутствии кислорода азотсодержащие соединения стабильны до 475—500 °С. В контакте с кислородом воздуха пиридины, хинолины, пирролы, наряду с малостабильными сернистыми соединениями постепенно окисляются с образованием в топливах смол и осадков. Содержание азота в смолистых отложениях на топливных фильтрах значительно выше, чем в фильтруемом топливе и достигает более 1,7 % [204].

При гидроочистке топлив азотсодержащие соединения восстанавливаются до углеводородов и аммиака. Реакция мягкого восстановления алюмогидридом лития используется для исследования нейтральных азотсодержащих соединений. В восстановленном продукте доля азотсодержащих соединений основного характера возрастает в 1,5—5 раз, нейтральные азотсодержащие соединения восстанавливаются главным образом до третичных аминов [205].

Характер донорно-акцепторных взаимодействий азотсодержащих соединений с комплексообразователями типа иода аналогичен серу- и кислородсодержащим соединениям [206]. По этой причине метод комплексообразования не позволяет селективно выделять или разделять различные классы неуглеводородных соединений нефтей, однако в ряде случаев позволяет проводить очистку нефти от вредных примесей азотсодержащих соединений перед переработкой.

Кислородсодержащие соединения

В составе нефтей и дистиллятов содержится до 20 % и более кислородсодержащих соединений кислого и нейтрального характера (нефтяные кислоты, фенолы, спирты, кетоны, эфиры, пероксиды и гидропероксиды).

В нефтепродуктах (бензине, керосино-газойлевых масляных фракциях) содержатся как кислородные соединения, перегоняющиеся в смеси с углеводородами при переработке нефти, так и образующиеся при хранении и применении нефтепродуктов в результате окисления химически нестабильных компонентов.

Содержание в нефтях смол, т. е. кислородных соединений в смеси с серу- и азотсодержащими продуктами, зависит от происхождения нефти и изменяется в широких пределах [207].

Содержание кислородсодержащих соединений в нефтепродуктах изменяется во времени в зависимости от внешних условий, химической стабильности углеводородов и уже имеющихся в них гетероатомных соединений.

Общее содержание кислородсодержащих соединений (с примесями серу- и азотсодержащих продуктов) характеризуется долей адсорбционных смол или остатком от выпаривания (фактические смолы). Из-за отрицательного влияния на термическую стабильность содержание фактических смол в топливах ограничено следующими значениями (не более): в бензинах 3—15, в реактивных топливах 4—6, в дизельных топливах 30—50 мг/100 мл.

Концентрация смол и некоторых классов кислородсодержащих соединений в нефтепродуктах возрастает при переходе к более высококипящим фракциям, достигая больших значений в окисленных маслах.

Имеется большое число публикаций по технологии получения, химическому составу, строению и применению нефтяных кислот [208—211]. Однако в настоящее время проблема рационального извлечения и полезного использования нефтяных кислот остается актуальной.

Нефтяные кислоты.

Это пока единственный класс нефтяных кислородных соединений, который нашел важное применение в народном хозяйстве. На базе нефтяных кислот получают сложные эфиры, оксиэтилированные производные кислот, нафтеновые спирты, ангидриды, хлорангидриды, амиды, нитрилы, имидазолины, амины, алканоламиды, четвертичные аммониевые соли [212]. Потребность в больших массах химического сырья вызывает развитие процессов получения синтетических нефтяных кислот окислением циклоалканов и асфальтенов [213].

Нефтяные кислоты (иногда неточно называемые нафтеновыми кислотами) представляют собой смесь органических кислот с различными молекулярными массами, содержащими в молекуле алифатические, циклоалкановые и ареновые радикалы.

Нефти различных месторождений сильно различаются по содержанию и составу нефтяных кислот (табл. 85).

ТАБЛИЦА 85. Характеристика нефтяных кислот нефтей разных месторождений [214]

Нефть	Кислотное число, мг КОН/г	Нефтяные кислоты		
		массовый выход, %	кислотное число, мг КОН/г	средняя молекулярная масса
Калинская	0,26-0,50	0,11-0,19	145-160	335-350
Сураханская	0,37—1,00	0,15-0,43	158-182	308-335

Карачухурская	0,14-0,66	0,11-0,25	146-151	370-384
Балаханская	2.03-2,88	1,20-1,67	188-195	283-300
Раманинская, II сорт	1,83	0,97	181	310
Бинагадинская	1,91	0,83	200	280
Бибидйбатская	0,77-1,64	0,50-0,83	160-195	288-350
Бухты Ильича	0,67	0,35	164	342
Локтанская масляная	1,99	1,00	185	303
Путинская масляная	2,07	0,96	190	295
Ясамальская	0,72	0,40	180	311
Нефтяных Камней	2,09	1,22	174	322
Умбакинская (кобыстан- ская)	1,06	0,54	196	287
Бузовнинская	1,00	0,46	195	288
Артемовская .	2,91	1,35	221	254
Нефтечалинская	2,82	1,19	220	225
Гюргянская	0,62	0,26	160	346
Кергезская	2,00	0,83	200	280

Нефти США (Техас, Мичиган и др.), Ирака, Перу, Эквадора содержат менее 0,10 %, Румынии (парафинистые), США (Винклер-Техас, Арканзас, Калифорния) — 0,11—0,50 %, США (Луизиана, Потомак), Колумбии - 0,51—1,0%, Румынии (асфальтовые), Венесуэлы — более 1,0% нефтяных кислот [212].

Большое внимание, уделяемое исследованиям нефтяных кислот, обусловливается двумя причинами: влиянием их на качество товарных нефтепродуктов и высокой ценностью как химического сырья.

Нефтяные кислоты как природного происхождения, так и образующиеся в топливах и маслах при окислении, могут вызывать коррозию цветных металлов и, в незначительной степени, коррозию стальных, чугунных, алюминиевых деталей топливно-масляных систем двигателей.

Наиболее высоким содержанием нефтяных кислот отличаются средние фракции артемовской и нефтечалинской нефтей (табл. 86).

В узких фракциях керосино-газойля артемовской нефти содержатся бициклические $C_nH_{2n-4}O_2$, полициклические $C_nH_{2n-6}O_2$, циклоалкановые, одно- и двухосновные кислоты.

По фракциям нефтяные кислоты распределены неравномерно (табл. 87).

Значительно ниже концентрация нефтяных кислот в парафинистых нефтях и нефтепродуктах Восточных месторождений страны— Сибири, Башкирской, Татарской АССР -(табл. 88).

ТАБЛИЦА 86. Характеристика нефтяных кислот в 25-градусных фракциях артемовской нефти

Пределы перегонки, °С	Кислотное число, мг КОН/г	Нефтяные кислоты		
		массовый выход, %	кислотное число, мг КОН/г	молекулярная масса
150—175	2,24	0,05	293,0	191
175—200	15,00	0,10	286,6	196
200—225	39,30	0,19	278,0	201
225—250	100,00	0,43	267,0	210
250—275	256,60	1,22	252,4	222
275—300	384,00	1,93	236,6	237
300—325	414,00	2,04	222,0	252
325—350	444,00	2,15	200,0	280

ТАБЛИЦА 87. Характеристика фракций доассорской нефти [215]

Фракция	Содержание нефтяных кислот, %	Молекулярная масса	Число атомов углерода в молекуле	Доля групп СООН в молекулярной массе, %
Керосин	0,18	218	12—14	20,6
Газойль	0,36	241	14—16	18,7
Вазелиновое масло	0,93	284	17—19	15,8
Грансформаторное масло	1,13	321	20—21	14,0
Веретенное масло	1,32	354	22—24	12,7
Машинное масло	0,40	466	до 30	9,7

ТАБЛИЦА 88. Кислотное число фракций нефтей разных месторождений (в мг КОН/100 мл) [216]

Обозначения. Нефть: I — арланская; II — ново-хазинская; III — чераульская; IV — тереклинская; V — аллахаевская.

Пределы перегонки, °С	I	II	III	IV	V
Фракции бензина					
62—85	0,4	—	—	0,02	0,8
85—120	1,1	—	1,8	0,05	2,8
н. к. — 150	0,7	0	—	—	1,6
н. к. — 180	1,6	1,0	—	1,4	—
н. к. — 200	1,8	—	—	—	4,0
Фракции дизельного топлива					
180—300	2,4	3,3	4,5	11,7	15,8
180—320	3,7	3,5	4,8	9,1	17,3
180—350	4,1	5,6	7,8	9,8	20,1
180—370	5,0	8,1	10,1	11,6	23,0
200—300	—	4,6	4,8	10,3	16,0
200—370	5,2	12,8	8,3	12,7	24,4
240—370	—	14,0	12,6	—	—

Нефтяные кислоты низкокипящих фракций нефти — это в основном монокарбоновые кислоты с углеводородными радикалами в основном циклоалканового, а также алифатического, аренового или смешанного строения. В средних фракциях нефти обычно содержатся одно- и двухосновные моно-, би- и полициклические нефтяные кислоты. Углеводородные радикалы кислот $C_6—C_{10}$, как правило, имеют циклопентановое строение, кислот C_{12} и более — как циклопентановое, так и циклогексановое строение, в них обнаруживаются моно- и бициклические структуры с

длинными боковыми алкановыми цепями. Кислоты C_{19} — C_{23} практически полностью имеют би- и полициклическое строение [217].

В нефтях Сибири и топливных дистиллятах этих нефтей содержатся нефтяные кислоты в значительно меньших концентрациях по сравнению с бакинскими нефтями (табл. 89, 90).

ТАБЛИЦА 89. Содержание кислот в нефтях Сибири

Нефть	Кислотное число, мг КОН/г	Массовое содержание нефтяных кислот, %
Шаимская	0,46	0,04
Мегионская	0,04—0,07	0,01—0,03

ТАБЛИЦА 90. Состав фенолов нефтей разных месторождений

Месторождение	Содержание фенолов, %	Массовое распределение фенолов, %						
		алкилфенолы	циклоалкилфенолы	двухциклоалкилфенолы	трициклоалкилфенолы, нафтолы	циклоалкилнафтолы, фенолы	двухциклоалкилнафтолы	трициклоалкилнафтолы
Русское	0,028	10,4	14,7	20,6	13,8	8,8	19,8	11,9
Салымское	0,003	9,2	25,8	15,3	6,4	14,2	21,3	7,8
Федоровское	0,049	13,7	17,6	7,2	9,8	16,2	23,6	11,9
Шаимское	0,026	15,9	21,2	17,8	10,8	12,9	12,3	9,1
Среднеотское	0,039	17,7	17,8	11,9	13,9	13,5	16,5	8,7

Нефти и фракции с таким содержанием нефтяных кислот не могут рассматриваться как сырьевой источник получения этих продуктов. Однако следует учитывать отрицательное влияние нефтяных кислот на эксплуатационные свойства нефтепродуктов, получаемых из нефтей Сибирских и других месторождений восточных районов страны.

Фенолы.

В отличие от нефтяных кислот концентрация фенолов в нефтях и нефтепродуктах невелика. Поэтому, несмотря на ценность фенола и его алкилпроизводных как сырья для промышленного органического синтеза, фенолы не извлекают из нефтей.

Как видно из табл. 90, по содержанию фенолов нефти различаются в 2—10 раз, значительно меньше различаются они по соотношениям алкил-, циклоалкилфенолов, алкил- и циклоалкилнафтолов.

В работе [218] сделана попытка найти связь между содержанием в нефти фенолов, других типов соединений, глубиной залегания и происхождением нефти (табл. 91).

ТАБЛИЦА 91. Содержание фенолов в нефтях западносибирских месторождений

Месторождение	Плотность нефти, кг/м ³	Содержание фенолов, мг/л	Месторождение	Плотность нефти, кг/м ³	Содержание фенолов, мг/л
Федоровское	918,9	41,4	Холмогорское	850,4	95,0
	897,8	143,0	Уренгойское	758,8	216,0
	903,0	40,2	Калиновское	797,0	92,0
	891,7	128,0	Урманское	864,5	276,0

С помощью газожидкостной хроматографии установлено присутствие во всех нефтях фенола и следующих производных фенола: σ -, p -, и m -крезолов, 2,6-диметил-, 6-метил-2-этил-, 2-этил-, 2,3- и 3,4-диметил-, 4-этил-, 3,5-диметил-, 2,5-диметил-, 2,4-диметил-, 2,3,6-триметил-, 2-изопропил- и 2,4,6-триметилфенолов.

Соотношение между фенолом и алкилфенолами колебалось в пределах от 1:(0,3÷0,4) до 1:(350÷564) и зависело от глубины залегания нефти, т. е. от температуры вмещающих пород и возраста нефти.

Учитывая высокую реакционную способность, полярность, окислительно-восстановительные свойства фенолов, исследовалось их содержание в нефтепродуктах. Из керосиновой фракции 140 — 240°C нефтей Западной Сибири, содержащей 0,05 % общей и 0,03 % сульфидной серы, извлекали гетероатомные соединения комплексообразованием с хлоридом титана (IV). Обработка фракций производилась при комнатной температуре комплексообразователем (0,6 % от массы сырья). Выход концентрата со средней молекулярной массой 172 составил 0,25%. Для отделения кислот и фенолов концентрат обрабатывали 10 % раствором щелочи. Выход фенольного концентрата составил 0,05% [364, с. 46].

Несмотря на то, что нефть и нефтепродукты содержат большие массы фенолов — ценного сырья для нефтехимии, экономически выгоднее пользоваться ненефтяными источниками для получения фенолов. Отрицательное влияние фенолов на эксплуатационные свойства нефтепродуктов должны учитываться, как при разработке процессов очистки, так и при применении товарных топлив.

Другие кислородсодержащие соединения.

К кислородным соединениям нейтрального характера следует отнести гидропероксиды, спирты, карбонильные соединения и сложные эфиры. Все эти соединения могут быть выделены из нефти или нефтепродукта в виде сложной смеси — адсорбционных смол. Содержание адсорбционных смол возрастает при переходе к более высококипящим прямогонным топливным фракциям. Гидроочисткой топлив достигается снижение их концентрации в 2—5 раз (табл. 92).

ТАБЛИЦА 92. Кислородсодержащие соединения топлив (в %) [219]

Топливо	Кетоны	Спирты	Кислоты	Сложные эфиры	Окисленные серусодержащие соединения
Т-1	33,5	47,0	1,7	5,9	11,0
ТС-1	16,7-18,5	44,0-56,0	1,6-1,9	6,7-7,3	32,3-35,2
Т-7	23,0-27,6	38,0-77,5	4,0-4,3	18,6-16,6	24,5-33,0
З	12,3	34,9	1,0	8,7	42,9
ДС	15,0	54,0	2,6	8,0	12,4

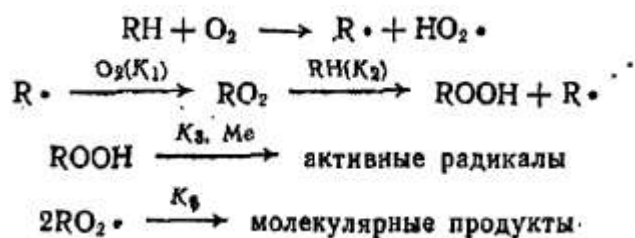
ДЛ	5,0		1,1	4,2	16,9
Л	1,6	16,3	0,8	4,0	66,0

Средний гомологический ряд углеводородной части молекул кислородсодержащих соединений отвечал формуле C_nH_{2n-z} , где $z = 0,9 \div 4,4$ ($3,4 \div 9,3$).

Состав и концентрация кислородсодержащих соединений в нефтепродуктах определяется кинетикой образования и распада первичных продуктов окисления углеводородов — гидропероксидов.

Гидропероксиды в углеводородных средах распадаются с образованием свободных радикалов (гомолитически) и молекулярных продуктов (гетеролитически) $(2 \div 25) \cdot 10^{-3}$ моль/л [220]. При повышенных температурах ($110—170^\circ\text{C}$) гидропероксиды интенсивно распадались в первые 20—30 мин до концентрации $1,3 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Средние константы скоростей брутто-распада гидропероксидов составили (в с^{-1}) для Т-6: $K_p = 1,86 \cdot 10^6 \exp(-76,0/RT)$, для РТ: $K_p = 2,01 \cdot 10^6 \exp(-74,0/RT)$ [220]. Энергия активации распада индивидуальных гидропероксидов 125—170 кДж/моль, что соответствовало энергии разрыва O—O -связи.

В присутствии металлов — свинца, меди, олова, алюминия, железа, ванадия и других, а также бронз характер распада гидропероксидов топлив Т-6, РТ при 125°C , давлении 98,1 кПа существенно заменялся [221]. Ряд металлов (V, Mo, Mg, W, Ni, Nb, Zn) являлись ингибиторами процесса окисления топлив, остальные — ускоряли распад гидропероксидов на радикалы по схеме:



В состав молекулярных продуктов превращения гидропероксидных радикалов входят спирты, карбонильные соединения, подвергающиеся дальнейшим превращениям. Разложение в среде углеводородов гидропероксида этилбензола при $65—116^\circ\text{C}$ в присутствии металлов переменной валентности ванадия (III), хрома (III), марганца (III), кобальта (II), никеля (II), железа (III), меди (II), молибдена (VI) приводило к образованию метилфенилкарбинола, ацетофенона, фенола [221].

Свойства гидропероксидов в значительной мере зависят от строения углеводородного радикала [222]. Гидропероксид $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$, образующийся окислением тетралина при 120°C , химически устойчив и перегонялся с продуктами окисления в вакууме при 170°C (т. пл. гидропероксида $+55^\circ\text{C}$) [174].

Значительное количество кислородных соединений содержится в высококипящих и остаточных фракциях нефти. Асфальтены содержат 1—9 % кислородсодержащих продуктов, в том числе до 60 % сложноэфирных, до 20 % — карбонильных и гидроксильных структур.

СМОЛИСТО-АСФАЛЬТЕНОВЫЕ ВЕЩЕСТВА

Физические свойства .

Смолисто-асфальтеновые вещества (САВ) представляют собой неуглеводородные высокомолекулярные соединения нефти, которые содержат до 88 % углерода, до 10 % - водорода и до 14 % гетероатомов [223, 224]. В САВ в количестве 1—2% сконцентрированы полностью все металлы, присутствующие в нефтях [225, 226]. Невзирая на значительное разнообразие месторождений нефти, условий их залегания при соблюдении одинакового метода их выделения, содержание углерода и водорода в асфальтенах колеблется в узких пределах: 82 ± 3 и $8,1 \pm 0,7\%$ [225]. Этим значениям соответствует отношение $H : C = 1,15 \pm 0,05$ (табл. 92а).

ТАБЛИЦА 92а. Элементный массовый состав асфальтенов различных месторождений (осаждение пентаном)

Страна	Состав %					Атомное отношение			
	C	H	N	O	S	H : C	N : C	O : C	S : C
Канада	79,0	8,0	1,0	3,9	8,1	1,21	0,011	0,037	0,038
	79,6	8,0	1,2	3,8	7,5	1,21	0,013	0,036	0,035
	88,6	8,2	1,6	1,4	0,3	1,11	0,015	0,012	0,001
	86,8	10,2	1,3	1,1	0,6	1,41	0,013	0,010	0,003
	85,1	11,1	0,7	2,5	0,6	1,56	0,007	0,022	0,003
	81,9	8,1	1,2	1,0	7,8	1,19	0,012	0,009	0,036
	82,2	8,2	1,6	0,4	7,6	1,19	0,017	0,004	0,035
	80,4	7,3	2,6	2,0	7,2	1,17	0,028	0,019	0,034
	82,7	7,3	2,8	1,0	6,8	1,12	0,029	0,009	0,026
	88,7	8,5	0,7	0,5	1,7	1,15	0,007	0,004	0,007
	82,8	7,5	2,1	1,6	6,0	1,09	0,022	0,016	0,026
	83,3	7,8	1,5	1,9	5,6	1,12	0,016	0,017	0,025
	82,3	7,7	2,3	1,3	6,4	1,13	0,024	0,012	0,029
	82,5	8,2	1,4	1,6	6,2	1,19	0,014	0,014	0,028
	82,9	8,2	1,6	0,5	6,8	1,19	0,015	0,005	0,031
	84,4	7,9	1,6	1,1	5,0	1,12	0,017	0,009	0,022
	84,8	6,9	1,8	0,9	5,5	0,98	0,018	0,008	0,024
	85,3	7,4	1,9	0,8	4,6	1,05	0,019	0,007	0,020
	87,1	9,5	1,0	1,7	0,8	1,30	0,010	0,015	0,003
	84,9	8,7	1,4	3,7	1,3	1,23	0,014	0,033	0,006
	85,7	7,8	1,4	1,3	5,8	1,09	0,014	0,011	0,025
	84,5	7,5	2,4	1,2	4,5	1,06	0,024	0,011	0,020
	87,9	7,6	2,2	1,8	0,5	1,04	0,022	0,015	0,002
	86,6	7,7	1,3	3,1	1,4	1,07	0,013	0,026	0,006
	86,4	9,0	1,7	2,1	0,8	1,25	0,016	0,018	0,003
Иран	83,7	7,8	1,7	1,0	5,8	1,19	0,017	0,009	0,026
	83,8	7,5	1,4	2,3	5,0	1,07	0,014	0,021	0,022
Ирак	80,6	7,7	0,8	0,3	9,7	1,15	0,009	0,003	0,046
	80,9	7,5	2,6	2,6	9,0	1,11	-	-	0,042
	78,3	7,9	0,7	4,5	8,6	1,21	0,008	0,043	0,041
	81,7	7,9	0,8	1,1	8,5	1,16	0,008	0,010	0,039
Кувейт	82,2	8,0	1,7	0,6	7,6	1,17	0,017	0,005	0,036
	81,8	8,1	0,9	1,7	7,5	1,18	0,009	0,016	0,034

	81,6	8,0	0,8	1,8	7,8	1,18	0,008	0,017	0,036
	82,1	8,1	0,6	1,3	8,0	1,18	0,006	0,012	0,037
	81,6	8,1	1,0	1,6	7,8	1,19	0,011	0,014	0,036
	82,1	8,0	1,7	0,6	7,6	1,17	0,017	0,005	0,036
	82,4	7,8	0,9	1,5	7,4	1,14	0,009	0,014	0,034
Мексика	81,4	8,0	0,6	1,7	8,8	1,18	0,006	0,016	0,038
Сицилия	81,7	8,8	1,5	1,8	6,3	1,29	0,016	0,017	0,029
	81,3	8,5	Следы	4,9	5,2	1,25		0,045	0,024
	78,0	8,8	Следы	3,0	10,2	1,35		0,033	0,049
	78,9	7,8	Следы	3,1	10,3	1,19	—	0,029	0,049
США	84,5	7,4	0,8	1,7	5,6	1,05	0,008	0,015	0,026
	88,2	8,1	1,7	1,3	0,6	1,10	0,017	0,011	0,003
	62,9	8,9	2,3		6,5	1,29	0,024	—	0,029
	88,6	7,4	0,8	2,7	0,5	1,00	0,008	0,023	0,002
	84,2	7,6	0,8	1,6	5,8	1,08	0,008	0,014	0,026
США	84,0	7,9	1,9	4,1	2,1	1,13	0,019	0,037	0,009
	83,2	8,3	2,3	4,8	1,4	1,20	0,024	0,043	0,006
	85,5	8,1	3,3	1,8	1,3	1,14	0,033	0,016	0,006
Венесуэла	84,2	7,9	2,0	1,6	4,5	1,13	0,020	0,014	0,020
	83,5	8,3	1,0	1,6	2,7	1,19	0,010	0,013	0,012
	84,7	8,0	0,9	1,0	5,5	1,13 -	0,009	0,009	0,024
	84,0	7,9	2,0	1,6	4,5	1,13	0,020	0,014	0,020
	81,1	7,8	0,2	4,2	6,7	1,15	0,002	0,039	0,031
	81,2	7,9	2,0	2,0	6,9	1,17	0,021	0,018	0,032

Постоянство атомного отношения Н : С — факт сам по себе удивительный, если учесть возможность большого числа перестановок фрагментов в молекулах, включающих гетероатомы. Это является наиболее веским доказательством того, что асфальтены имеют определенный состав и осаждаются в соответствии с ним, а не в зависимости от растворимости.

Качественный состав и суммарное содержание гетероатомов в смолах и асфальтенах колеблется в значительных пределах от 0,3 до 4,9, а атомное отношение О : С от 0,003 до 0,45.

- ✓ Содержание серы меняется от 0,3 до 10,3 % и соответственно S : С изменяется от 0,0001 до 0,049.
- ✓ Содержание азота в асфальтенах относительно постоянно и изменяется от 0,6 до 3,3 N:C, обычно составляет $0,015 \pm 0,008$.
- ✓ Содержание кислорода может существенно меняться при контакте с кислородом воздуха, а контакт с элементарной серой и серусодержащими минералами может привести к увеличению ее содержания. В связи с этим можно говорить лишь об общих тенденциях в изменении гетероатомов.

Как правило, у асфальтенов заметно уменьшается отношение Н : С, что указывает на их большую ароматичность. В асфальтенах значительно увеличивается количество гетероатомов, однако в содержании серы имеются исключения [227].

ТАБЛИЦА 93. Массовое содержание смол и асфальтенов в зависимости от содержания серы и плотности в нефтях Западной Сибири [242]

Месторождение	Содержание, %		
	серы	асфальтенов	смол
Малобалыкское	1,04	5,08	9,96
Западно-сургутское	1,60	2,45	12,10
Усть-балыкское	1,73	2,37	14,89
Мамонтовское	1,60	2,41	9,76
Очимкинское	2,22	1,26	4,12
Федоровское	0,92	0,82	9,74
Советско-соснинское	0,75	0,80	6,79
Самотлорское	0,76-0,83	0,76-1,50	6,86-9,42
Мегионское	0,89	0,69	8,49
Аганское	0,50	0,50	5,86
Северо-варьеганское	0,17	0,40	6,32
Трехозерное	0,24	0,60	5,14
Верхнесалатное	0,10	0,69	1,92
Вать-еганское	—	0,90	—

Как видно из таблицы 93, содержания асфальтенов в нефтях меньше, чем смол. Отношение смолы : асфальтены в различных нефтях колеблется от **9:1** до **7:3**. Суммарное содержание смолисто-асфальтеновых веществ в нефтях снижается с погружением залежи, причем тем более резко, чем древнее вмещающие отложения (табл. 94).

ТАБЛИЦА 94. Среднее содержание смолисто-асфальтеновых веществ в нефтях в зависимости от возраста и глубины залегания вмещающих отложений [224]

Возраст	Глубина залегания	Массовое содержание, %			Смолы : асфальтены
		смол	асфальтенов	всего	
Кайнозой	< 1000	10,1	0,96	11,1	12,0
	1000-2000	10,4	0,74	11,1	14,8
	2000-3000	8,9	1,17	10,1	7,6
	3000-4000	8,8	1,31	10,1	6,7
Мезозой	< 1000	12,7	1,96	14,7	6,5
	1000-2000	7,8	1,14	8,7	6,7
	2000-3000	10,0	1,67	11,7	6,0
	3000-4000	3,1	0,74	3,8	4,2
Палеозой* (терригенные и смешанные отложения)	< 1000	29,4	3,68	33,1	8,2
	1000-2000	10,5	3,08	13,6	3,4
	2000-2500	9,6	1,89	11,5	5,1
	2500-3000	8,1	1,32	9,4	6,1
	3000-3500	6,1	0,86	7,0	7,1
	3500-4000	4,8	0,63	6,4	7,6
	> 4000	4,2	0,47	4,7	8,9
Палеозой* (карбонатные отложения)	< 1000	16,7	6,94	23,6	2,4
	1000-1500	14,9	5,92	20,8	2,5
	1500-2000	10,7	2,63	13,3	4,1
	2000-2500	8,3	1,99	10,3	4,2
	2500-3000	8,2	1,20	9,4	6,8
Кембрий	1500-2000	4,5	0,73	5,2	6,2
	2000-2500	3,3	0,19	3,5	17,4

	>2500	0,4	следы	0,4	∞

*Без Кембрия.

Связь содержания САВ в нефти наиболее четко проявляется в палеозойских отложениях, содержащих на малых глубинах самые смолистые (возможно, вторично окисленные или осерненные) нефти, характеризующиеся максимальным содержанием асфальтенов. Это в большей степени относится к нефтям из карбонатных коллекторов. Катагенетические изменения приводят к тому, что на глубинах, превышающих 1000 м, среднее содержание асфальтенов уменьшается быстрее, чем содержание смол, и, в отличие от мезокайнозойских нефтей, отношение смолы : асфальтены заметно растет с погружением. В среднем наименьшее содержание САВ и наивысшие значения рассматриваемого отношения оказались характерными для самых древних (кембрийских) нефтей [224].

Показаны возможности определения и прогнозирования содержания САВ по основным физико-химическим характеристикам нефтей: плотности, молекулярной массе, коксуемости, вязкости, температуре застывания, содержанию серы, выходу фракций 200—300 °С. Однако нефти отличаются большим разнообразием химического состава и физических свойств, поэтому разработать единые математические зависимости, охватывающие различные характеристики нефтей, практически невозможно.

Существует устоявшееся мнение о том, что асфальтены являются продуктами конденсации смол [228, 229]. Найдено, что смоляные и частично масляные фракции могут взаимно алкилироваться по реакции Фриделя — Крафтса. Так, было осуществлено превращение смол в асфальтены с использованием различных каталитических систем, включая ионы металла, первоначально находящихся в смолах и асфальтенах [230], при небольшом нагревании (300—350 °С), но при условии, что содержание смол в смеси не ниже определенного критического (около 20—25 %). Поэтому смолы называют протоасфальтенами.

Смолы и асфальтены, выделенные из одной и той же нефти, содержат одинаковые структурные элементы, различие носит количественный характер. При переходе от смол к асфальтенам возрастает ароматичность, снижается доля циклоалканового и алифатического углерода, увеличивается доля метильных групп [231, 232].

При термическом разложении содержание метана у асфальтенов значительно превышает таковое для смол, что является мерой разветвленности и длины алифатических цепей. Например, в мальтенах асфальтов туймазинской нефти содержится 52—56 % метиленовых групп, в асфальтенах их 38—40 %. Ареновые структуры соответственно составляют 33—34 против 44—48 % [232].

Термический анализ смол и асфальтенов показал, что после 310—320 °С деструкция смол и асфальтенов протекает идентично [233, 234]. Однако значения тепловых эффектов и выход летучих веществ при пиролизе смол значительно выше, чем у асфальтенов, так как последние обладают большей ароматичностью. Масс-спектры смол и асфальтенов качественно почти не отличаются [234], хотя возрастание полного ионного тока для смол имеет более выраженный характер, а его начало смещено в область меньших температур.

Первичными продуктами термического разложения смол являются асфальтены [235] и дальнейшее образование кокса начинается только после достижения определенной концентрации. Качественный состав тяжелых продуктов пиролиза смол и асфальтенов идентичен. Асфальтены при пиролизе образуют большее количество оксида углерода (II), чем смолы, что связано с наличием более устойчивого гетероциклического кислорода [231].

Асфальтены, содержащиеся в тяжелых и сернистых нефтях, при разложении дают больше кокса (в среднем 34,4 %) и газообразных продуктов (22,5%) по сравнению с асфальтенами из более легких и малосернистых нефтей — 26,5% кокса и 18% газообразных продуктов [235].

Существенное отличие смол от асфальтенов заключается в их растворимости и молекулярно-массовом распределении. Смолы растворимы в углеводородах нефти, сами являются растворителями асфальтенов и той средой, которая обеспечивает переход полярной части нефти к неполярной [227].

Известно, что асфальтены, выделенные из одной нефти, не растворяются в масляных фракциях других нефтей до тех пор, пока не будет добавлено смоляных фракций в отношении, близком к существовавшему в той нефти, из которой первоначально они выделялись (не менее 75 % от природного) [227].

Смолы облегчают растворение асфальтенов в углеводородах. Например, пентан осаждает 17 % асфальтенов из атабасского асфальта, из них только 10% можно растворить в гептане. При добавлении смолы в количестве, равном природному, удастся растворить 33 % асфальтенов [227]. При отгонке из нефти и нефтепродуктов легкоперемешивающихся углеводородов повышается растворимость асфальтенов в смолисто-масляной дисперсионной среде, и возрастает стабильность таких коллоидных систем.

Смолы более полидисперсны, чем асфальтены [236].

Смолы и асфальтены представляют собой непрерывный ряд разнообразных трудноразделимых высокомолекулярных соединений гибридного строения. Поэтому вводятся термины, обосновывающие некоторый переходный размер молекулы, например «легкие» асфальтены [236], «тяжелые» и «легкие» смолы. Провести четкую границу между смолами и асфальтенами трудно, как и между олигомерными и полимерными соединениями, встречающимися в практике макромолекулярной химии синтетических полимеров. Однако последние полидисперсны только по массе, а смолисто-асфальтеновые вещества полидисперсны и по массе и по составу элементарного звена.

Вопрос о принадлежности высокомолекулярных гетероатомных соединений нефти к смолам или асфальтенам поднимался многими исследователями [228, 230, 237], которые использовали различные критерии. Например, Готлиб [237] пишет, что понятие асфальтены имеет столько же определений, сколько есть методов их выделения. Бестужев [238] указывает, что асфальтены не нашли своего места в общей классификации органических соединений. Однако предложение автора [238] о том, что асфальтены следует рассматривать как поликонденсированные молекулы, занимающие

промежуточное место между микро- и макромолекулами, нельзя признать удовлетворительным.

Впервые понятие «асфальтены» было введено Бусенгольтом в 1837 г. [239]. Асфальтенами он назвал вещества, сконцентрированные после перегонки асфальтового битума.

Общеизвестна схема деления смолисто-асфальтеновых веществ на четыре группы [228]:

- 1) карбоиды — вещества, нерастворимые в сероуглероде;
- 2) карбены — вещества, растворимые в сероуглероде, но не растворимые в четыреххлористом углероде;
- 3) асфальтены — вещества, растворимые в двух вышеназванных растворителях, но не растворяющиеся в низкокипящих алка- нах;
- 4) мальтены — вещества, растворимые в низкокипящих алканах.

Карбены и карбоиды практически отсутствуют в нефтях и битумах, в природных асфальтитах они содержатся.

Наиболее распространенным критерием принадлежности к асфальтенам является их нерастворимость в низкокипящих алканах [229, 240]. В качестве критерия использовалось отношение $C : H$ и молекулярная масса [228], что не является определяющим. По элементному составу также наблюдаются большие отклонения.

В настоящее время, когда значительно расширились наши знания о смолисто-асфальтеновых веществах, появилась необходимость в таких критериях, которые позволили бы дать удовлетворительно четкое определение смол и асфальтенов (с привлечением ранее существовавших критериев). Вначале необходимо выделить те основные признаки, которые характеризуют гетероатомные высокомолекулярные соединения нефти и которые принято относить к нативным смолам и асфальтенам [242];

Из приведенного сравнения видно, что отличительные признаки смол заключаются в растворимости в алканах (а также в углеводородах нефти), возможности деления на узкие фракции однотипных групп веществ (например, моноциклические, бициклические и др.), малая степень ароматичности, полидисперсность и отсутствие структуры.

Смолы представляют собой вещества, занимающие область между углеводородными маслами и асфальтенами. Именно благодаря полидисперсности, широкому интервалу молекулярных масс, отсутствию относительно сформированной молекулы, небольшому размеру и малой степени ароматичности, межмолекулярные взаимодействия у них не приобретают решающего значения. Поэтому их можно разделить на фракции однотипных веществ. Вследствие этого в книге [242] предложены критерии, позволяющие более четко определить понятие асфальтены и смолы. К смолам можно отнести растворимые в углеводородах нефти высокомолекулярные гетероатомные полидисперсные бесструктурные соединения

нефти, которые можно разделить на узкие фракции однотипных соединений. Начиная с определенного размера и степени ароматичности относительно сформированных полициклических молекул, решающим фактором становится межмолекулярное взаимодействие, приводящее к формированию структуры (в известной степени сравнимой с процессом кристаллизации у полимеров), степень упорядоченности которой зависит от их химической природы.

К асфальтенам относят нерастворимые в алканах, относительно сформированные гетероатомные соединения нефти, имеющие такие значения молекулярной массы и степень ароматичности, которые приводят к значительному межмолекулярному взаимодействию, способствующему образованию надмолекулярных структур, выявляемых рентгеноструктурным анализом.

	Смолы	Асфальтены
Растворимость в низкомолекулярных алканах	Имеется	Не имеется
Возможность разделения на узкие фракции однородных веществ	Имеется	Не имеется
Полидисперсность	Значительная	Незначительная
Отношение С : Н*	7-9	9—11
Степень ароматичности	0,2—0,4	0,45—0,58
Молекулярная масса	400—1800	1800-2500
Структурные характеристики	Бесструктурные вещества	Вещества с кристаллоподобной структурой
* Приведены усредненные значения.		

Строение смол и асфальтенов.

Около половины всех атомов водорода в асфальтенах находится в метиленовых и метиновых группах, содержание водорода в ароматических структурах в основном не превышает 8—10%. По данным многих авторов вероятное содержание ароматической части в асфальтенах 30—50% [2, 5, 38], чаще всего 40—50, редко 60%. Ароматичность смол составляет 20—40%. При близких молекулярных массах наиболее ароматичными оказались наименее полярные фракции.

Показано, что с увеличением возраста отложений и глубины катагенеза нефти повышается доля ароматического углерода и количество пери-конденсированных структур, но снижается количество углерода в конденсированных положениях ароматических блоков [242]. Таким образом рост ароматичности идет не за счет увеличения степени конденсированности ароматических систем, а за счет появления новых ароматических блоков. При переходе от смол к асфальтенам увеличивается ароматичность и доля метильного углерода, что указывает на возрастание числа алкильных заместителей при сокращении их длины.

В асфальтенах различных месторождений и в их фракциях ароматичность, длина алкановых цепей изменяется незначительно, что указывает на постоянство структурной единицы [232]:

Месторождение	Степень конденсации	Степень замещения
Бакстревиль (США)	0,34	0,62
Лагунильяс (Венесуэла)	0,43	0,71
Бурган (Кувейт)	0,52	0,51
Роудхатейн (Кувейт)	0,48	0,70
Мара (Венесуэла)	0,38	0,48
Вафра А I (нейтральная зона)	0,42	0,61
Вафра I 7 (нейтральная зона)	0,53	0,60
Рагуса (Сицилия, Италия)	0,40	0,70

Аналогичная картина наблюдается при переходе от смол к асфальтенам, а также при увеличении молекулярной массы фракций смол и асфальтенов [232, 245]:

Степень ароматичности (по ИКС)		
<i>Арланская нефть</i>		
Фракции смол	1	0,21
	2	0,29
	3	0,42
	4	0,40
<i>Радаевская нефть</i>		
Фракции смол	1	0,34
	2	0,37
	3	0,41
	4	0,45

При исследовании асфальтенов различных месторождений примерно одинакового возраста установлено, что число конденсированных ароматических колец у асфальтенов не изменяется [232]:

Месторождение	Степень ароматичности *	Число конденсированных ароматических колец
Правдинское	0,58	11,8
Усть-балыкское	0,56	11,8
Ромашкинское	0,55	10,8
Арланское	0,55	10,8
Покровское	0,56	10,4
Радаевское	0,52	9,9'
Тарханское	0,56	11,0

* Метод ИК-спектроскопии, авторы рассчитывали число конденсированных ароматических колец только по методу Ван-Кревелена.

Наиболее часто встречающееся число конденсированных ароматических фрагментов у смол составляет 1—4 [227]. С увеличением молекулярной массы и при переходе к асфальтенам повышается до 7,5 [232].

Ароматические фрагменты в молекулах смол и асфальтенов сильно замещены. Для асфальтенов степень замещения находится в пределах 0,5—0,8 для смол 0,4—0,6 [227, 236, 243, 244]. Эти данные позволяют заключить, что ароматические фрагменты включены в общую полициклическую структуру посредством метиленовых цепочек и конденсации с полициклоалкановыми системами.

Относительное содержание водорода в ареновых структурах невелико, что также свидетельствует об их высокой степени замещения. Количество углерода в

циклоалкановых кольцах, согласно Эрдману, составляет 14—19%, по Спейту 8,1—16,1% от общего числа насыщенных углеродных атомов, равного 16,9—30,9%. Однако Спейт указывает, что приведенные значения циклоалканового углерода могут быть заниженными примерно вдвое. Приводятся и более высокие значения циклоалканового углерода 20—34 %, рассчитанные по эмпирической формуле Вильямсона [233].

Найденные [244] значения отношения $H_{ц}:C_{ц} = 0,82—1,25$ свидетельствуют о том, что атомы углерода, входящие в циклоалкановые кольца, являются в основном третичными. Это позволяет предположить, что эти кольца образуют общую полициклическую пери-конденсированную систему, а не представляют собой изолированные фрагменты. Это подтверждается и работой [246], согласно которой около 6—26 % атомов углерода образуют циклоалкановые структуры, а отношение $H_{ц}:C_{ц}$ также имеет значение, близкое к единице.

Средняя длина алифатической цепи заместителей в смоляных молекулах или больше, чем в асфальтеновых, или имеет то же значение (табл. 95).

ТАБЛИЦА 95. Распределение углерода в алифатических заместителях асфальтенов и смол [232]

Месторождение	Содержание углерода, %	
	в алифатических заместителях	в метильных группах
Асфальтены		
Правдинское	30	15
Усть-балыкское	32	15
Ромашкинское	38	18
Арланское	35	17
Радаевское	38	15
Тарханское	33	14
Покровское		
фракция 1	55	10
фракция 2	38	15
фракция 3	38	16
фракция 4	37	18
Смолы		
Арланское		
фракция 1	71	14
фракция 2	57	24
фракция 3	43	40
фракция 4	43	39
Радаевское		
фракция 1	49	12
фракция 2	39	12
фракция 3	37	21

Одинаковое количество углерода, приходящееся на алкильные заместители, у асфальтенов различных месторождений еще раз подтверждает, что их структурная единица в большей степени сформирована по сравнению со смоляными молекулами.

Содержание гетероатомов в смолах и асфальтенах различной природы колеблется в широких пределах [242, 246, 248—251].

В асфальтенах (за небольшим исключением) содержание гетероатомов можно расположить в ряд $S > O > N$, в смолах — $O < S < N$ [242].

Между содержанием серы и азота имеется определенная корреляционная, зависимость [252]: чем выше содержание серы, тем больше азота.

Смолисто-асфальтеновые вещества с высоким содержанием серы обычно имеют отношение ванадия к никелю больше единицы, а с низким — меньше единицы [253].

Установлен ряд частных зависимостей между содержанием серы, азота и металлов в асфальтенах (асф), например:

- ✓ $\text{асф} = 0,0795 S_{\text{общ}} + 1,770$ ($r = 0,95$),
- ✓ $N_{\text{общ}} = 0,039_{\text{асф}} + 0,536$ (0,77);
- ✓ $\text{асф} = 34,190 N_{\text{нейтр}} - 6,20$ [226].

Большое разнообразие нефтей, условий их контакта с минералами дают основание предположить, что сера в САВ присутствует в виде сульфидов (алифатических, ареновых, циклоалкановых) тетрагидротиофеновых, тиациклогексановых, тиациклогептановых и тиофеновых колец.

Содержание серы в смолисто-асфальтеновых соединениях, выделенных из нефтей различных месторождений, колеблется от сотых долей до 9 %.

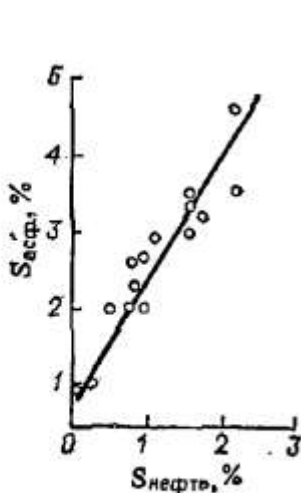


Рис. 15. Зависимость содержания серы в асфальтенах от содержания ее в нефтях.

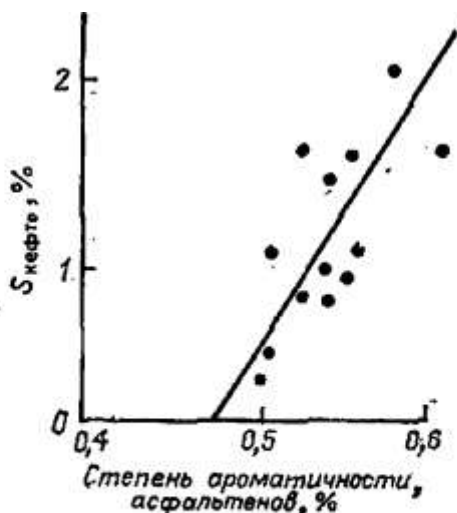


Рис. 16. Зависимость содержания серы в нефтях от степени ароматичности асфальтенов.

Между содержанием серы в асфальтенах и нефтях существует определенная зависимость (рис. 15), которая для 17 месторождений асфальтенов описывается уравнением (в %):

$$S_{\text{асф}} = 1,6 \cdot S_{\text{нефть}} \text{ (с точностью } \pm 0,34 \text{ \%)} [254].$$

Между содержанием серы в нефтях и степенью ароматичности асфальтенов существует вполне устойчивая корреляция (рис. 16).

В богатых ванадием нефтях больше содержится серусодержащих и смолисто-асфальтеновых соединений.

Содержание серы в смолах составляет 42—46 % от общего ее содержания в нефти, а в асфальтенах 15—20 % [252].

Известно, что наибольшее содержание азота, находящегося в нефти, концентрируется в смолах и асфальтенах. В нефтях советских месторождений содержание азота колеблется от 0,015 до 0,37% [255]. В смолах относительное содержание азота составляет 52—63 %, в асфальтенах — 37—42 % [251]. Число соединений азота значительно меньше, чем серы; полагают, что азота в нефтях содержится в 10 раз меньше, чем серы. Особенно велико содержание азота в сернистых и высокосернистых нефтях.

В смолах и асфальтенах азот в основном присутствует в виде ароматических (содержащих ядро пиридина или хинолина), гидроароматических (ядро пиперидина) и нейтральных (ядро индола, карбазола и пиррола) соединений, которые включены в общую полициклическую систему. При пиролизе смол и асфальтенов большая часть соединений азота переходит в кокс [242], т. е. входит в состав термически стойких циклических соединений.

Методом тонкослойной хроматографии установлено, что кислые компоненты асфальтенов содержат пиррольные фрагменты, а основные — пиридиновые и ариламиновые [256].

В смолисто-асфальтеновых соединениях кислород (1—5%) преимущественно входит в состав функциональных групп: карбоксильной, фенольной, спиртовой, сложноэфирной и карбонильной (табл. 96) [249, 257, 258, 259].

ТАБЛИЦА 96. Содержание кислородсодержащих функциональных групп в смолах и асфальтенах нефтей Западной Сибири

Вещество	Молекулярная масса	Содержание групп, %		
		карбонильных	карбоксильных	гидроксильных
Советская нефть				
Смолы	1055	0,028	0,162	0,340
Асфальтены	1970	0,032	0,194	0,068
Самотлорская нефть				
Смолы	1367	0,030	0,189	0,204
Асфальтены	2199	0,036	0,202	0,102

Как правило, кислорода в смолисто-асфальтеновых веществах содержится больше, чем серы, или их содержание одинаково, лишь в редких случаях содержание кислорода меньше. Например, смолы, выделенные из сернистых нефтей, содержат 16—40 % серы и 40—60 % кислородсодержащих соединений, а из малосернистых — соответственно менее 20 и около 80 % [260].

При фракционировании смол наиболее богатые кислородом фракции извлекаются спиртово-бензольной смесью и четыреххлористым углеродом.

При фракционировании асфальтенов полярными растворителями (диоксан, ацетон, этанол и их смеси) извлекаются фракции с наиболее высоким содержанием кислорода.

Их содержится 1—2 % [226], и для различных месторождений содержание может существенно различаться. Существуют определенные зависимости между содержанием гетероатомов и металлов в смолисто-асфальтеновых веществах [226]. Установлена связь между содержанием серы и ванадия, ванадия и азота нейтрального характера. С содержанием серы коррелируется железо, сурьма, хром.

Нелетучие соединения ванадия полностью концентрируются в смолисто - асфальтеновых веществах, а в масляных фракциях практически отсутствуют [261] (табл.97).

ТАБЛИЦА 97. Содержание ванадия (С в %) в нефти и смолисто-асфальтеновых веществах нефтей разных месторождений

Месторождение	С*10 ³		
	нефть	асфальтены	смолы
Верхнеколтогорское	6,01	52,1	39,9
Ледовое	1,69	72,9	22,8
Оленье	0,45	61,2	18,4
Озерное	3,45	54,2	31,0

Поэтому предложены методы по извлечению ванадия из асфальтенов. Больше 10 лет работает установка по извлечению оксида ванадия (V) из золы [262] и масштабы ее производства расширяются [263];

Никель также сконцентрирован в наиболее высокомолекулярной части нефти, но в небольших количествах присутствует в масляной части тяжелых нефтяных остатков. Так, в асфальтенах, выделенных из остатков ромашкинской нефти, содержится 58,5 и 54 %, а в смолах 38,7 и 32,2 % от всего ванадия и никеля соответственно.

В смолисто-асфальтеновых веществах найдены железо-, кобальт-, хром-, и марганец-порфирины [261], а также соединения золота и серебра в виде комплексов с тетраденатными лигандами [266].

Общий тип структурной единицы смол и асфальтенов.

Сложность и разнообразие химического строения САВ, а также отсутствие единой методологии не только анализа, но и интерпретации экспериментальных данных, усложнили возникновение единых взглядов на многие структурные характеристики.

Современный уровень знаний о САВ, применение интегрального структурного анализа дает возможность определить структурно-групповые параметры, дающие некоторое представление о структурной организации САВ, иногда имеющих отдаленное отношение к реально существующей картине. Можно с определенной долей вероятности установить количество структурных единиц, найти число всех атомов, их относительное расположение в молекуле, содержащейся в усредненном продукте, выделенном из нефти определенного месторождения. Все применяемые для анализа структуры методы основываются на предположениях, базирующихся на данных,

полученных при исследовании более летучих фракций нефти и они вряд ли применимы для САВ. Однако наглядность в представлении экспериментальных данных и необходимость упорядочения логических выводов приводила многих исследователей к мысли о построении гипотетических моделей молекул смол, а особенно асфальтенов [233, 242], которые по существу являются научной абстракцией.

Среди первых попыток представить структуру асфальтенов нужно назвать работы Хиллмена и Барнета [228], которые, основываясь на молекулярной массе, элементном анализе и структурно-групповых характеристиках, предложили модели молекул смол (рис. 17).

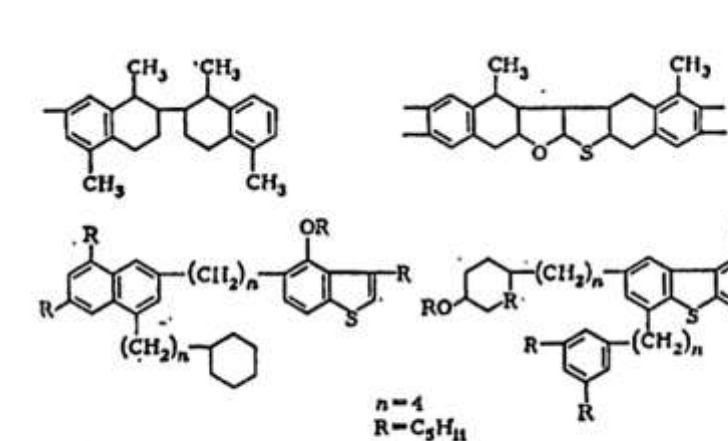


Рис. 17. Строение смол по Хиллмену и Барнету.

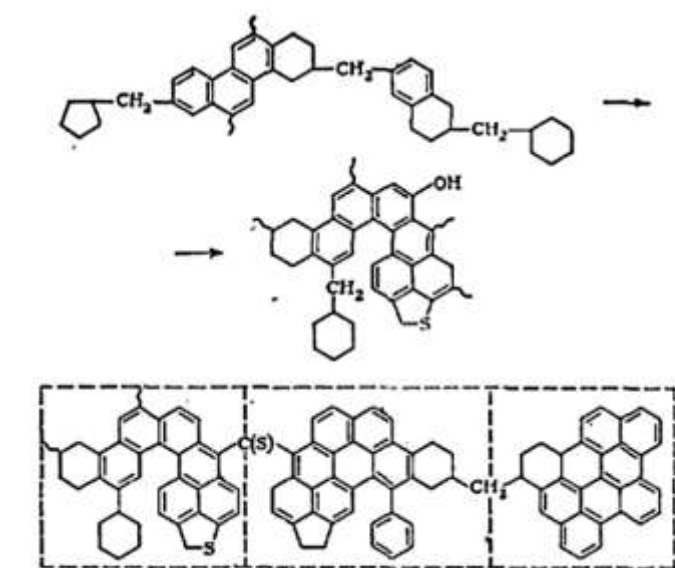


Рис. 18. Гипотетические модели асфальтеновых молекул по Сергееву.

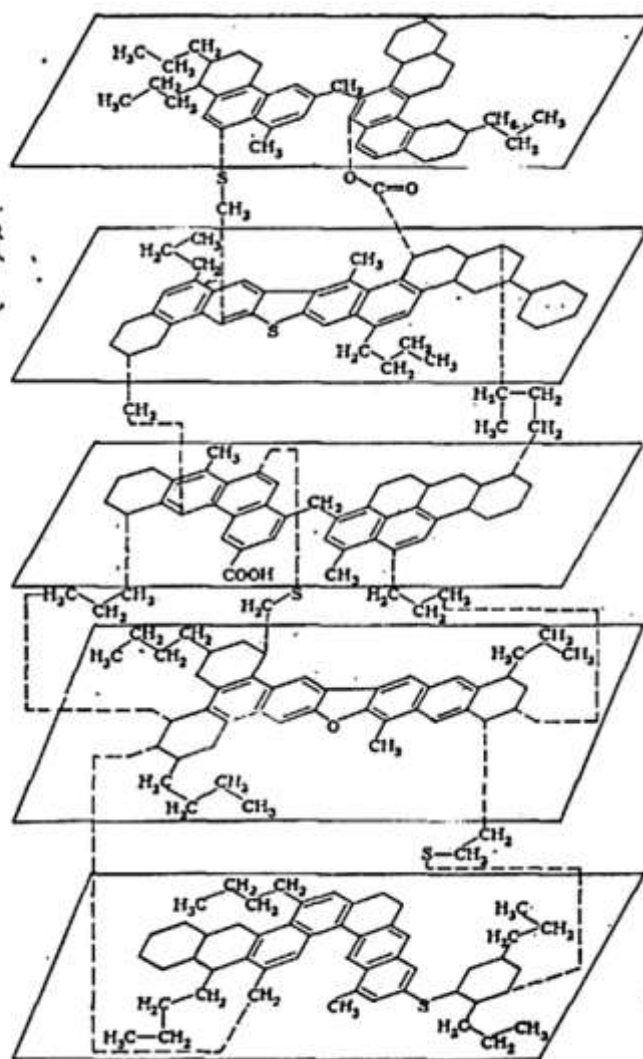


Рис. 19. Гипотетические модели асфальтеновых молекул по Захарову.

Венгерские исследователи [264] использовали эти модели для асфальтенов и расположили их слоями, образуя кристалло-подобные пачечные структуры (рис. 18). Поскольку эти структурные звенья связаны между собой метиленовыми цепочками, то отдельные кристаллические структуры асфальтенов целиком сформированы из одной молекулы асфальтенов. Недостатком этих структур является то, что средние размеры структурных элементов и их ката-конденсированный тип строения не соответствуют средним размерам ароматических пластин, рассчитанных по рентгеноструктурным данным (1,4—1,7 нм).

Широкое применение инструментальных физико-химических методов исследования позволило значительно углубить, и расширить представления о строении смолисто-асфальтеновых веществ. Однако, несмотря на это, вопрос о соотношении и взаимном расположении циклоалкановых, ареновых и гетероциклических колец остается открытым.

В книге [242] проанализированы многие гипотетические модели асфальтенов, которые можно разделить на несколько типов. Модели, построенные из преимущественно ареновых конденсированных циклов [228] (рис. 19). Эти модели объясняют поведение асфальтенов при термическом разложении, но противоречат данным ЯМР-спектроскопии, растворимости и др.

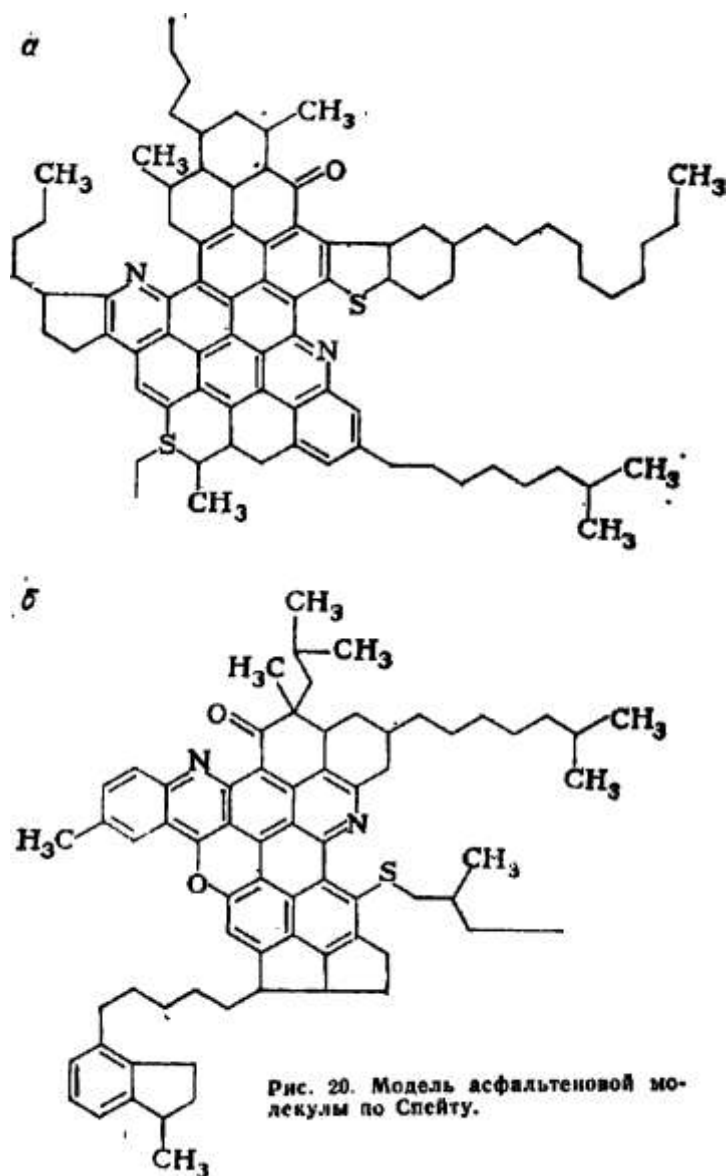


Рис. 20. Модель асфальтеновой молекулы по Спейту.

Распространенный тип моделей асфальтенов — наличие общей компактной поликонденсированной структуры (рис. 20) [227; 265].

Для такого типа структуры разработана методика построения [233] (при построении всех остальных вышеуказанных моделей авторы использовали или метод подбора структурных звеньев удовлетворяющих аналитическим данным, или применяли эмпирические способы без указания методов построения модели).

Модель на рис. 21 позволяет представить, как формируются ассоциаты в надмолекулярных образованиях асфальтенов и как размещаются ионы металлов в виде порфириноподобных комплексов.

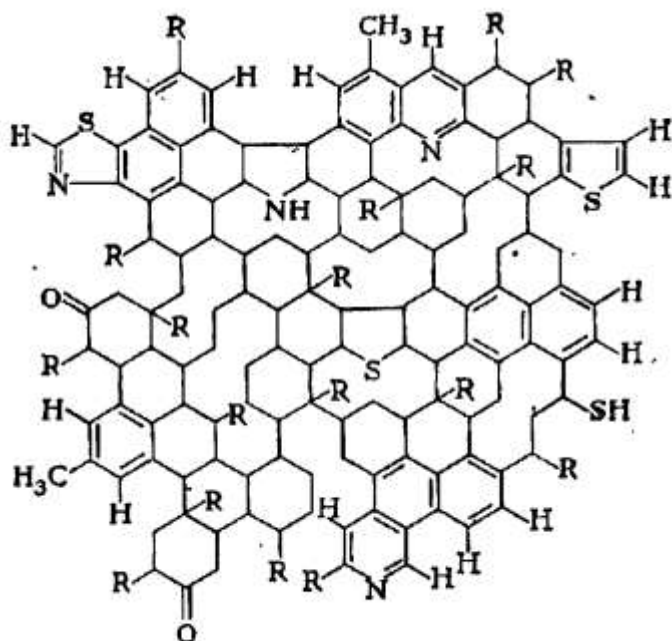


Рис. 21. Гипотетическая модель асфальтеновой молекулы.

Отличительные особенности этой модели: 1) конденсированные ароматические фрагменты расположены по периферии, что находится в согласии с данными масс-спектрометрического анализа; 2) возможность объяснения адсорбции асфальтенов по отношению к ароматизированным смолам, с которыми формируются надмолекулярные образования.

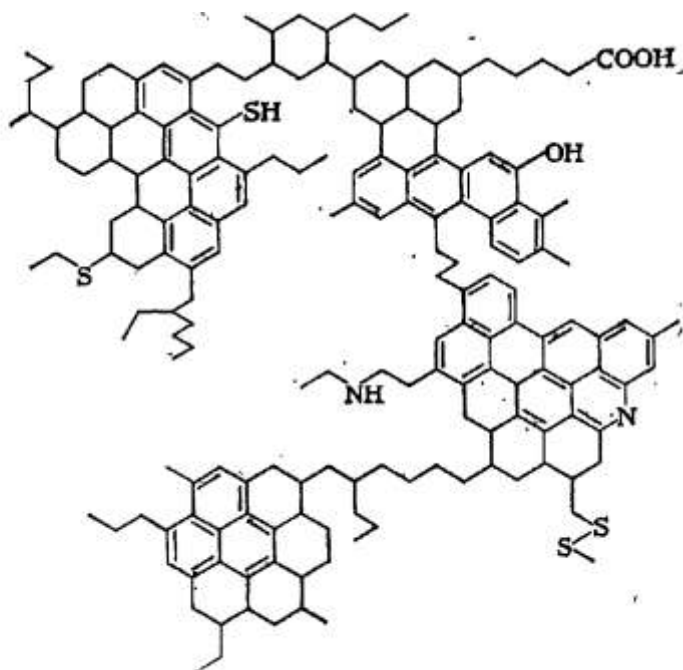


Рис. 22. Гипотетическая модель асфальтеновой молекулы по Альтгелту.

Третий тип моделей (рис. 22) представляет собой отдельные конденсированные циклоалкано-арено-гетероциклические фрагменты, соединенные между собой метиленовыми цепочками. В зависимости от природы и степени метаморфизма нефти, метиленовые цепочки, по-видимому, смогут замыкаться с образованием циклоалка-

новых колец различной величины. При этом будет получаться общая более или менее компактная поликонденсированная структура.

Приведенные модели показали огромное разнообразие представлений различных исследователей о «средней» молекуле асфальтенов. Однако исследователь [225], потративший на изучение САВ практически всю жизнь, пришел к выводу о том, что «интенсивные исследования так называемой усредненной структуры вряд ли заслуживают внимания». Вначале добросовестный исследователь предполагает наличие какой-то средней молекулярной структуры, а затем постоянно стремится доказать, что такая структура действительно существует. На самом деле это еще больше запутывает и так весьма сложную проблему.

Чтобы получить среднюю структурную формулу, необходимо сделать много предположений и допущений, поэтому более правильно описывать такие вещества, как асфальтены, несколькими структурными типами, а не одной молекулярной структурой. Представления о «средней» молекуле вряд ли имеют технологическую ценность.

Физико-химические свойства

Макромолекулярная структура асфальтенов.

Нефтяные остатки в зависимости от содержания асфальтенов и природы среды могут приобретать свойства дисперсных систем. При избыточном содержании асфальтенов и малой растворимости дисперсионной среды асфальтены и смолы будут составлять дисперсную фазу.

Ассоциация смол и асфальтенов и их выделение в отдельную фазу оказывает существенное влияние на процессы переработки нефти и качество получаемых нефтепродуктов, что в последние годы вызывает большой практический интерес исследователей [266—268]. Особую роль процессы структурирования смол и асфальтенов играют в производственных процессах деасфальтизации, производства битумов, коксования, сажеобразования, а также при химических превращениях.

Исходя из исследования поверхностей активности асфальтенов [267, 268] в интервале 20—150 °С была найдена, критическая концентрация мицеллообразования (ККМ) в групповых компонентах соответствующих нефтяных остатков. Показано, что истинные растворы получаются при массовом содержании асфальтенов 0,005—0,6 %. Более концентрированные растворы образуют гетерогенные дисперсные системы.

При дальнейшем концентрировании образуются первичные надмолекулярные образования и затем асфальтены выделяются в отдельную фазу. Частицы асфальтенов в коллоидных системах имеют размеры 2—30 нм и образуют коацерваты размером до 2 мк. Размеры асфальтеновых частиц проявляют тенденцию к уменьшению по мере старения нефти [269] (табл. 98).

Устойчивость этих коллоидных систем против расслоения определяется толщиной сольватной оболочки, образованной из адсорбированных молекул смол, представляющих собой структурно-механический барьер, препятствующий ассоциации.

ТАБЛИЦА 98. Размеры макрочастиц асфальтенов из различных нефтей (по электронномикроскопическим данным)

Месторождение	Возраст вмещающих отложений	Глубина залегания, м	Максимальные размеры, нм	Молекулярная масса
Кичик-Бель (Таджикистан)	Палеоцен	1200	15—16	1740
Кувейт	Верхний мел	1300	5—10	2325
Советское (Западная Сибирь)	Нижний мел	2150	5—6	1500
Бакстервилл (США)	Нижний мел	2700	2—3	2560

В работе [266] доказано, что при температурах ниже 100°C нефтяные остатки при центрифугировании даже с частотой вращения 1600 мин^{-1} в течение 600 мин не расслаиваются. Неструктурированные асфальтены образуют насыщенный раствор. Например, соотношение растворенных и диспергированных асфальтенов зависит от химической природы среды, определяется количественным соотношением и химическим строением углеводородов и смол, а также природой взаимодействия в асфальтенах.

Рентгеноструктурные и электроннографические исследования, проведенные многими авторами, позволили установить, что асфальтены имеют кристаллоподобную структуру с несовершенной гексагонально-плоскостной упаковкой атомов углерода [271, 272].

Широкий диапазон межплоскостных расстояний, полученных расчетом электронограмм, свидетельствует о множестве возможных модификаций слоевой надмолекулярной организации асфальтенов [233]. Значительные нарушения периодичности расположения углеродных атомов в кристаллоподобных структурах асфальтенов обусловлены тем, что атомы углерода, формирующие плоскости (002), находятся не только sp_2 , но и в sp_3 -гибридном состоянии.

ТАБЛИЦА 99. Рентгеноструктурные характеристики асфальтенов

Обозначения: C — содержание углерода в пачках, n — число слоев в пачках, f_K — степень конденсированности, d_{002} — расстояние между слоями в пачках, d_V — расстояния между конденсированными циклоалкано-ареновыми звеньями, L_C — расстояние между пачками.

Нефть	d_{002} , нм	d_V , нм	L_C , нм	C , %	n	f_K
Нурлатская	0,3658	0,4771	1,85	5	5	0,22
Ромашкинская (бобринковский горизонт)	0,3646	0,4840	1,85	5	4,6	0,21
Арланская	0,3634	0,4840	1,60	6	5,1	0,23
Западно-сибирская (товарная)	0,3683	0,4845	2,00	5	5,4	0,24

Результаты расчетов рентгенограмм показали, что асфальтены различных нефтей имеют сходные характеристики [270] (табл. 99). Количество слоев в пачках во всех исследованных асфальтенах в среднем равно пяти. Асфальтены имеют близкие значения степени компактности (табл. 100).

ТАБЛИЦА 100. Степень компактности асфальтенов нефтей разных месторождений (в. %)

Обозначения. C_a — содержание углерода в ареновых структурах; $C_{ак}$ — содержание углерода в конденсируемых положениях ареновых структур.

Месторождение	пери-конденсированные системы		ката-конденсированные системы	
	C_a	$C_{ак}$	C_a	$C_{ак}$
Норд-Белридж (США)	38,2	0,45	18,3	0,50
Вест-Брук (США)	44,6	0,43	19,6	0,49
Бокен (Венесуэла)	54,1	0,33	21,3	0,39
Атабаска (Канада)	38,2	0,31	18,3	0,37
Бакстервилл (США)	64,6	0,20	33,1	0,26
(Миссисипи)				
Бахачеро (Венесуэла)	64,6	0,055	21,1	0,11

Изучение малоуглового рассеяния молекулами рентгеновских лучей хорошо согласуется с результатами измерений методами электронной микроскопии, дифракции электронов [271] и ультрацентрифугирования.

На основании статистической обработки микрофотографий, полученных с использованием сверхвысокого разрешения (около 0,8 нм), было установлено, что размеры изолированных частиц колеблются в пределах от 1,4 до 7,5 нм [269].

Рентгеноструктурным и электронномикроскопическим методами был проведен сравнительный анализ асфальтенов различной природы, выделенных из остатков первичной и вторичной переработки нефти [270]. Было показано незначительное влияние мягкого термического воздействия на структуру нативных асфальтенов. Ранее это же было показано на примере других характеристик [242].

Эти данные говорят о том, что сольвентная деасфальтизация — наиболее удобный метод выделения асфальтенов без изменения их первоначальной природы.

Парамагнитные свойства.

Устойчивые свободные радикалы, которые концентрируются в САВ способствуют стабилизации надмолекулярных образований (рис. 23).

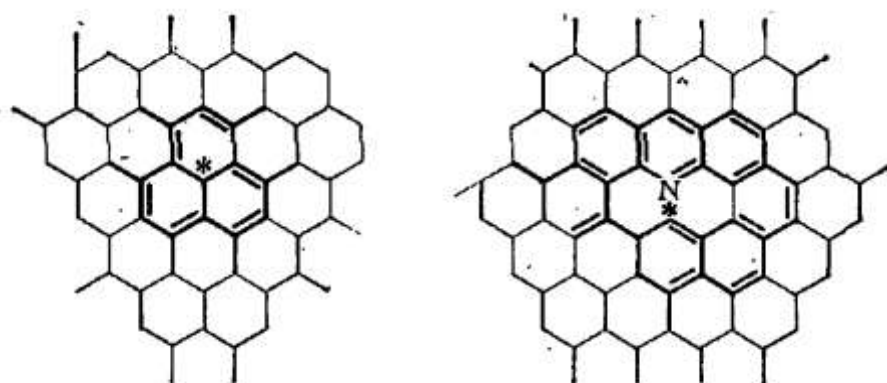


Рис. 23. Гипотетические фрагменты асфальтеновых молекул, содержащие свободные радикалы.

Наибольшее количество свободных радикалов находится в асфальтенах. Они делокализованы по конденсированным ареновым структурам, что и обуславливает явления парамагнетизма (табл. 101). Между степенью ароматичности и числом парамагнитных центров наблюдается прямолинейная зависимость [275].

ТАБЛИЦА 101. Магнитные характеристики смол и асфальтенов

Месторождение	Концентрация парамагнитных центров	Степень ароматичности	g-фактор
Вафра (Нейтральная зона)	$2,21 \cdot 10^{-18}$	0,37	2,0036
Мара (Венесуэла)	$1,68 \cdot 10^{-18}$	0,35	2,0030
Рагуса (Сицилия)	$2,12 \cdot 10^{-18}$	0,26	2,0027
Бакстервилл (США)	$4,39 \cdot 10^{-18}$	0,53	2,0030
Бурган (Кувейт)	$1,86 \cdot 10^{-18}$	0,38	—
Бакстервилл (США) *	$0,306 \cdot 10^{-18}$	0,22	—

* Смолы.

Концентрация парамагнитных центров у асфальтенов равна 10^{18} - 10^{19} г⁻¹ [233]. При средней молекулярной массе асфальтенов около 2000 это может составлять 1 свободный радикал на 50—100 молекул. В смолах содержится не более 2 % от общего числа свободных радикалов [229]. Концентрация парамагнитных частиц в значительной степени зависит от значения молекулярной массы асфальтенов, степени ароматичности, способа выделения, а также от содержания гетероатомных соединений, особенно кислородсодержащих, которые, по-видимому, могут иметь хиноидную структуру [276]. Было показано [277], что концентрация парамагнитных центров прямолинейно зависит от отношения С : Н. Наблюдаются частные закономерности между концентрацией парамагнитных центров и отношениями N:C, S:C и O:C.

Выявлена обратная зависимость между парамагнитностью и растворимостью асфальтенов [267]. По данным ЭПР для всех асфальтенов наблюдается большое время спин-решетчатой релаксации, что подтверждает вывод о значительной делокализации неспаренного электрона, имеющего малую константу спин-орбитального взаимодействия.

Хотя стабильность свободных радикалов в асфальтенах, безусловно, зависит от их ассоциации с делокализованными системами π -электронов, однако вряд ли правомерно считать, что такими структурами могут являться только конденсированные ароматические системы, так как при сильном замещении ароматических колец, например, при их включении в полициклические нафтенно- ароматические структуры, возможно также образование стабильных радикалов, не обнаруживающих СТС [242].

Исследование парамагнитных характеристик асфальтенов важно не только с теоретической точки зрения, но и с практической. Необходимо напомнить, что химия синтетических полимеров с системой сопряжения развилась в самостоятельную и весьма специфическую область полимерной науки [277], которая объединила интересы химиков и физиков, работающих в области исследования полупроводников.

В настоящее время накоплен большой экспериментальный материал, показывающий возможность применения полисопряженных полимеров в качестве ингибиторов в процессах термической, термоокислительной, фото- и радиационной деструкции

мономеров и полимеров. Известны каталитические и фотосенсибилизирующие свойства таких полимеров [277], их применение в качестве органических полупроводников [278], электронообменников [279] и др. Полисопряженные системы играют большую роль в формировании и эволюции белков и нуклеиновых кислот, а также являются основой структуры коферментов, витаминов, гормонов [280].

Исследованию свойств асфальтенов в качестве ингибиторов уже посвящен ряд работ. Ведутся работы по накоплению и систематизации данных, устанавливающие зависимости между природой ингибирующих центров в асфальтенах и генетико-эволюционными преобразованиями нефти в условиях недр. Эти работы важны для решения проблем эволюции органических веществ в природе. Полезными также будут работы по определению окислительно-восстановительных и каталитических свойств асфальтенов. Правда, практическое использование в качестве катализаторов осложнено их бесконечным разнообразием, благодаря чему не будут соблюдаться воспроизводимые условия. Однако эти данные также будут способствовать оценке метаморфности нефтей.

Природа межмолекулярных взаимодействий в асфальтенах.

Вопрос о природе межмолекулярных сил, способствующих образованию ассоциатов асфальтенов в растворах, а также формирующих их надмолекулярную структуру, являлся предметом внимания многих авторов и объяснялся с позиций преимущественно ароматического строения асфальтеновой пластины [228, 229, 281],

Асфальтены — вещества, имеющие различные фрагменты, отличающиеся друг от друга электронной неоднородностью. По-видимому, каждый участок характеризуется средними значениями потенциала ионизации и сродства к электрону. Поэтому в такой системе создаются благоприятные условия для образования комплексов с переносом заряда, в которых один участок или одна молекула является донором, другая — акцептором.

Увеличение участка полисопряжения приводит к уменьшению потенциала ионизации, в результате возникает возможность образования комплексов с электроноакцепторными веществами, например о галогенанилами, у которых имеются электронные вакансии.

Так возникают комплексы с переносом заряда [277], характеризующиеся частичным или полным переносом электрона от донора к акцептору [282]. Возникающее полярное состояние имеет ион-радикальную природу [277] и является парамагнитным.

Комплексы с электроноакцепторными веществами были получены из нефтяных смол [283] (табл. 102—104). Эти данные подтверждают электронный характер проводимости нефтяных смол.

ТАБЛИЦА 102. Физико-химические характеристики фракций нефтяных смол Советского месторождения

Фракция	Молекулярная масса	Массовое содержание, %			
		C	H	N	S

1	689	84,21	10,35	3,18	2,26
2	728	85,24	9,96	2,89	1,91
3	—	83,63	9,78	1,77	1,41*
4	—	84,06	10,08	3,89	2,00
5	647	82,84	10,24	—	—
* О 3,41%.					

ТАБЛИЦА 103. Электрофотографические свойства фракций нефтяных смол и их комплексов

Обозначения. $U_{\text{зар}}^{\text{макс}}$ — предельный потенциал зарядки; $d_{\text{пл}}$ — толщина пленки; $E_{\text{пр}}$ — электрическая плотность; H — электрофотоочувствительность; $\tau_{1/2}$ — время полуспада заряда в темноте; ХА — хлорантл.

Фракция (из табл. 102)	$U_{\text{зар}}^{\text{макс}}, \text{В}$	$d_{\text{пл}}, \text{мм}$	$E_{\text{пр}}, \text{В/мм}$	$H, \text{см}^2/\text{эрг}$	$\tau_{1/2}, \text{с}$
1	250	2,5	100	—	60
1 + ХА (10 : 1)	130	1,2	108	—	55
2	200	1,8	110	—	100
2 + ХА (10 : 1)	200	2,5	88	—	100
3	130	1,5	86	10^{-7}	100
3 + ХА (10 : 1)	110	1,0	110	10^{-7}	100
5	180	1,8	100	10^{-7}	55
5 + ХА (10 : 1)	180	2,0	90	10^{-4}	50

ТАБЛИЦА 104. Электрофизические свойства фракций нефтяных смол

Обозначения. ε — диэлектрическая проницаемость; $\text{tg } \delta$ — тангенс угла диэлектрических потерь; σ — удельная электропроводность.

Соединение	Акцептор	ε	$\text{tg } \delta$	$\sigma, \text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$
Нефтяные смолы	—	1,30	$3,7 \cdot 10^{-3}$	$3,6 \cdot 10^{-6}$
Фракция 5 (из табл. 103)	Тринитробензол	1,50	$8,2 \cdot 10^{-3}$	$8,0 \cdot 10^{-6}$
	Бромантл	1,67	$2,4 \cdot 10^{-3}$	$2,7 \cdot 10^{-6}$
	Хлорантл	1,25	$6,7 \cdot 10^{-3}$	$5,5 \cdot 10^{-6}$
	Фторантл	1,87	$5,5 \cdot 10^{-3}$	$6,7 \cdot 10^{-6}$

Электрофотоочувствительность позволила использовать их для фототермопластичной записи информации.

Электростатические взаимодействия в асфальтенах видны из такого факта: в ионном растворителе (смесь пиридин — уксусная кислота) перемещение частиц асфальтенов происходит и по направлению к катоду и к аноду, в неионном растворителе частицы асфальтенов перемещаются только к катоду. Однако их электропроводность даже в очень полярных растворителях в несколько сот раз ниже, чем нефти.

Рядом авторов [284] обнаружено явление переноса электрона в асфальтенах с участием ванадийпорфириновых комплексов. Последние также вносят существенный вклад в поверхностную активность асфальтенов и нефти [285] (табл. 105).

ТАБЛИЦА 105. Зависимость поверхностного натяжения нефтей различных месторождений от содержания порфиринов и асфальтенов

Месторождение	Содержание асфальтенов, %	Содержание порфиринов, мг/100 г	$\sigma \cdot 10^3$ нефти, Дж/м ²
Маначаровское	3,9	80,6	17,9
Самотлорское	2,8	4,5	40,5
Арланское	3,4	7,8	34,1
	2,1	63,0	21,6

Найдено, что поверхностное натяжение нефтей почти линейно зависит от содержания ванадийпорфириновых комплексов в асфальтенах. Авторы [285] показали, что удаление порфиринов приводит к снижению поверхностно активности асфальтенов от $8,6 \cdot 10^{-3}$ до $0,9 \cdot 10^{-3}$ Дж-м/кг.

Поверхностную активность асфальтенов можно измерить методом обращенной хроматографии, основанной на том, что асфальтены служат в качестве неподвижной фазы в газожидкостной колонке. Она охарактеризовывается путем измерения удерживаемых объемов ряда эталонных веществ. Так по коэффициенту взаимодействия [256] электроноакцепторная активность образца асфальтенов по отношению к основным реагентам:

Формаид	78	Бутанол	23
Пиридин	43	2-Метилтиофен	26
Бутилацетат	4	Тетрагидрофуран	21

Существенный вклад в межмолекулярное взаимодействие вносят функциональные группы, связанные водородными связями.

О влиянии водородной связи можно судить по таким данным: при метилировании, силилировании, ацетилировании молекулярная масса асфальтенов уменьшается от 5920 до 2950 или 3200 соответственно. Это говорит о наличии межмолекулярной водородной связи. В работе [249] дана оценка прочности такой связи. Показано, что средние молекулярные массы асфальтенов уменьшаются с добавлением веществ, обладающие химическим родством и имеющих относительно кислые ОН-группы. Другими исследователями показано, что только в 0,01 % растворах асфальтенов присутствует свободная гидроксигруппа [227], При концентрации более 1 % на ИК-спектрах появляются полосы только ассоциированной гидроксильной группы.

Рассмотренные выше взаимодействия представляют собой те составляющие, которые вносят свой вклад в стабилизацию надмолекулярных образований. Поэтому объяснить природу последних необходимо с учетом всех видов взаимодействий и их вклада в суммарную энергию [286].

Наиболее общий вид взаимодействия — дисперсионное, которое проявляется между неполярными фрагментами асфальтеновых молекул и относится к силам, действующим на расстоянии 0,3—0,4 нм.

К электростатическим взаимодействиям, обнаруженным в асфальтеновом ассоциате, относятся

- 1) ориентационное — между фрагментами, содержащими диполи (гетероатомы);
- 2) деформационное, — между полярными фрагментами и неполярными, но поляризующимися в поле диполя (наведенный диполь);
- 3) комплексы с переносом заряда, возникновение которых энергетически выгодно в том случае, если разность потенциала ионизации донора и сродства к электрону акцептора меньше энергии кулоновского взаимодействия.

Электростатические взаимодействия также относятся к близкодействующим силам, энергия которых обратно пропорциональна шестой степени расстояния между молекулами [287].

Все перечисленные виды взаимодействий могут проявляться только при наличии дальнедействующих сил, заставляющих сближаться асфальтеновые пластины. К их числу относятся

- 1) π -взаимодействие ареновых фрагментов асфальтенов и смоляных молекул, совместно формирующих блочную структуру;
- 2) радикальное взаимодействие между двумя неспаренными электронами, а также за счет радикала и системы π -электронов соседних молекул асфальтенов и, в меньшей степени, смол. Неспаренные электроны ассоциированы с делокализованными π -электронами конденсированной ароматической системы [288];
- 3) взаимодействие за счет водородных связей между гетероатомами и водородами соседних атомов.

Препятствуют сближению асфальтеновых молекул алкильные заместители, неплоская конфигурация циклоалкановых фрагментов, а также имеющиеся пустоты в структуре. Однако наличие ароматической плоской площадки одной молекулы будет способствовать адсорбции плоского ароматического фрагмента асфальтеновой или смоляной молекулы, при этом они будут располагаться параллельно с контактами по всей площадке. Гетероатомы также ориентируют молекулы смол соответствующим образом в результате электростатического взаимодействия. Возможно, что размер площадки при сорбции нескольких молекул может быть увеличен.

Таким образом, асфальтеновый ассоциат можно рассматривать как сэндвичевую структуру, состоящую из асфальтеновых и смоляных молекул, пронизанную непрерывной цепью межмолекулярных взаимодействий дальнего порядка по суммарной схеме:

π -электроны (радикалы) асфальтеновой пластины $\rightarrow$

$\rightarrow \pi$ -электроны (радикалы) смол $\rightarrow$ диполи смол $\rightarrow$

$\rightarrow$ диполи асфальтенов и т. д.

Эта цепь взаимодействий усиливается силами ближнего порядка. В локальных областях создаются благоприятные условия для возникновения комплексов с переносом заряда. Суммарная энергия всех взаимодействий должна привести к тому, что циклоалкановые структуры будут располагаться параллельно друг другу. Кроме того, молекулы смол, по всей вероятности, могут нивелировать изогнутость рельефа асфальтеновой пластины.

На основе исследования люминесценции растворов асфальтенов установлено, что асфальтеновые ассоциаты имеют плоское строение [289]. Об этом же свидетельствуют хорошо сформированные пластины со средним поперечным размером до $1\div 3$ мкм, обнаруженные методом электронной микроскопии. Плотная упаковка надмолекулярных структур асфальтенов проявляется в том, что растворы асфальтенов ведут себя аналогично компактным ассоциированным полимерам, причем они имеют меньший молекулярный объем, чем молекулы полимера с той же молекулярной массой [242].

Благодаря межмолекулярным взаимодействиям асфальтены проявляют свойства высокоэластичности. Зависимость деформации от температуры указывает на наличие фазовых переходов, характерных для полимерных систем [287]. В литературе описана установка для изучения термомеханических характеристик САВ [283], на которой получены экспериментальные кривые для нефтяных смол и их комплексов (табл. 106).

ТАБЛИЦА 106. Термомеханические характеристики комплексов нефтяных смол

Обозначения: T_n — температура начала деформации образцов; $T_{\text{макс}}$ — средняя температура участка термомеханической кривой, при которой наблюдается резкое изменение значения деформации

Комплекс нефтяных смол с акцептором	T_n , °C	$T_{\text{макс}}$, °C
Хлоранил	42	65
Броманил	46	66

Химические превращения

Ранее существовало мнение о высокой инертности САВ. Так, в книге [290] асфальтены представлены как вещества нейтрального характера. В работе [291] была установлена низкая скорость окисления асфальтенов (она сравнивается со скоростью окисления графита). Однако исследования, проведенные в течение последних 10—12 лет показали, что САВ представляют собой весьма реакционноспособные, своеобразные вещества, все возможности которых в настоящее время далеко не исчерпаны. САВ имеют несколько реакционноспособных центров, которые можно использовать для химических превращений [225]. Это

- ✓ — незамещенные и пространственно доступные положения ареновых, циклоалкановых и гетероциклических фрагментов;
- ✓ — алкильные заместители;
- ✓ — свободные радикалы.

При термическом воздействии на САВ может быть получен плотный структурированный, ароматизированный низкозольный коксовый остаток, дающий возможность получать разновидности нефтяного углерода.

По свободным реакционноспособным центрам проходят реакции замещения. В настоящее время изучены реакции хлорирования, сульфирования, сульфоокисления, хлорметилирования, конденсации. Как следует из строения ареновые и гетероциклические фрагменты САВ находятся в сильнозамещенном и конденсированном виде, что способствует проявлению исключительно высокой реакционной способности во многих реакциях, проходящих уже при 20 °С.

Сульфирование.

Это — практически первый способ химической модификации асфальтенов и смол с целью получения практически важных продуктов [292]. Было установлено, что при сульфировании САВ 4—10-кратным избытком 20% олеума при 100-110 °С в течение 1,5—4 ч можно получать сульфокатиониты в виде порошка или мелких гранул со статической обменной емкостью (СОЕ) 2,5— 3,5 мэкв/г [292, 293]. В зависимости от условий сульфирования сульфопродукты представляют собой или сильно кислотные катиониты [294] или полифункциональные катионообменные вещества, содержащие сульфо-, сульфоно-, карбокси- и фенольные группы. Параллельно реакции сульфирования идет деструктивное окисление боковых алкильных заместителей и циклоалкановых фрагментов с образованием карбокси- и фенольных групп. В растворителе (CCl₄) дополнительно происходит окислительное дегидрирование циклоалкановых колец до ареновых и окислительная конденсация сульфопродуктов.

САВ весьма реакционно-способны в реакциях сульфирования, которая может быть осуществлена даже при 20 °С. При 70—90 °С в первые 10 мин от начала реакции степень превращения достигает 40—50 %. Реакция проходит с низким значением энергии активации (39,9 кДж/моль) [294]. На второй стадии реакции сульфирование проходит в диффузионной области с энергией активации, составляющей 23,3 кДж/моль.

Сульфоокисление.

Основной вид взаимодействия САВ с оксидом серы (IV) — окисление [295]. Реакция осуществлялась при —80 °С в течение 8—72 ч в различных растворителях. Основные функциональные группы, возникающие на САВ — карбоксильные, соответствующие им ангидридные, карбонильные, альдегидные, фенольные и эфирные. Вклад процессов сульфирования в этих условиях невелик. Установлено только наличие сульфоксидных групп.

Установлено, что сульфоокисление сопровождается увеличением содержания смол и уменьшением соотношения между нейтральной и ареновыми фракциями. Неожиданным является факт, что содержание асфальтенов остается неизменным, хотя окисление другими агентами вызывает увеличение содержания асфальтенов в битумах.

Галогенирование.

Этот процесс может осуществляться молекулярными и связанными галогенами [296, 297].

Хлорирование молекулярным хлором проводится в растворе четыреххлористого углерода в течение 0,5—8 ч в токе хлора (скорость 60 мл/мин). Интенсивное присоединение хлора идет в первые полчаса, при этом вводится до 37 % хлора. Замещение водорода происходит в алкильных заместителях. При завершении хлорирования до 88 % за 4—8 ч идет замещение водорода в ареновых кольцах, что составляет около 14 % от общего количества. По данным, полученным при гидролизе хлорированных САВ было также подтверждено, что на 80—95 % хлорирование идет в алкильных заместителях, а в конденсированных структурах на 5—25% [298].

Хлорирование сопровождается потерей растворимости, дегидрохлорированием и уплотнением продукта. Эти реакции используются для получения искусственного асфальтита [292].

Целенаправленно хлорировать ароматическое кольцо (до 98 %) можно только в присутствии катализатора, например хлорида железа (III).

Хлориды металлов способствуют прохождению побочных реакций дегидрогенизации, внутри- и межмолекулярной конденсации, отрыву длинных алкильных заместителей, диспропорционированию. Атом хлора в ароматическом кольце обладает инертностью и при действии на него раствором едкого натра (20 ч, 100 °С) остается практически неизменным.

САВ чрезмерно активны в реакциях хлорирования и протекают с низкими энергетическими барьерами (17,1—95,3 кДж/моль). Хлорирование осуществлялось также в расплаве (при 90—160 °С) сухим хлором [297].

В зависимости от группового состава САВ и длительности реакции можно получать плавкие хлорированные продукты, частично растворимые в четыреххлористом углероде, неплавкие и твердые хрупкие продукты типа кокса.

Бромирование происходит в основном в алкильные заместители. Иодирование сопровождается дегидроиодированием и в конечном продукте иода остается весьма мало.

Хлорметилирование.

Это удобный метод получения реакционноспособных хлорсодержащих производных. Хлорметилирование, которое осуществлялось жидкофазным методом [300] было проведено с асфальтовыми концентратами (асфальтитами). Реакция протекает в мягких условиях, не осложнена побочными процессами, приводящими к полифункциональности вещества, позволяет сохранить САВ в малоизмененном виде, использовать все те ценные свойства, которые в нем заложены, легко регулируется. Оптимальные условия реакции: соотношение асфальтита к катализатору 1 : 0,48, 50-55°С, 1 — 1,5 ч, 10-кратный избыток хлорэфира (МХЭ) [301, 302].

В оптимальных условиях были получены хлорметильные производные, содержащие 16—30 % хлора. Количество последнего увеличивается с повышением отношения С/Н, уменьшением молекулярной массы, содержанием и длины боковых заместителей.

Хлорметилирование протекает в основном по ароматическим фрагментам, что было доказано ИК-спектроскопией [303, 306].

По активности в рассматриваемой реакции катализаторы Фриделя—Кафтса [303, 304] располагаются в следующий ряд:



Наиболее активные катализаторы (первые четыре) в пределах исследованных для реакции концентраций растворимы в хлорэфире [305].

В процессе хлорметилирования образуются частично растворимые продукты, количество которых зависит от природы катализатора, времени реакции, полярности растворителя, молекулярной массы и природы асфальтита. Наличие двух частей в хлорметилированных асфальтитах (ХМА) является следствием конкурирующей реакции конденсации хлорметильных производных [303, 306].

Подбирая условия реакции, можно провести хлорметилирование со значительно сниженной степенью конденсации. Например, при проведении реакции в присутствии хлорида олова (0,12 ч. по массе) в растворе четыреххлористого углерода хлорметилирование будет преобладать над конденсацией (отношение констант скоростей хлорметилирования и конденсации равно 6,3) [303].

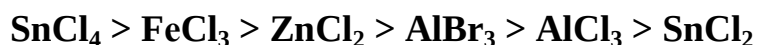
Хлорметилирование проходит весьма активно даже при 20°C.

При 40—50 °C в первые 5—10 мин вводится около 50 % хлора [303].

Энергия активации хлорметилирования — 11,1 кДж/моль для хлорида железа (III) и 27,2 кДж/моль — для хлорида цинка показывают, что реакции относятся к чрезвычайно быстрым с низким энергетическим барьером.

Хлорметилированные продукты (ХМП) можно использовать самостоятельно или в качестве промежуточных для дальнейших синтезов.

Например, фосфорилированием можно получать производные, содержащие фосфорнокислые группы [307, 308]. Реакция может быть осуществлена в оптимальных условиях при отношении ХМП к хлориду металла 1:2, и десятикратном избытке хлорида фосфора (III). На первой стадии реакции в течение 15 мин степень фосфорилирования составляет 70—85 %. По активности в этой реакции катализаторы Фриделя — Крафтса располагаются в следующий ряд:



который обратно пропорционален их растворимости в хлориде фосфора (III) (за исключением хлорида алюминия) [305].

Фосфорилирование протекает в диффузионной области с энергией активации — для хлорида олова (IV) SnCl_4 - 34,0 кДж/моль.

Аминированием ХМП первичными, вторичными и третичными аминами [309, 310] или аминокислотами [311] получают соответствующие производные, которые могут быть использованы в качестве анионитов различной основности или амфолитов.

Атомы хлора в хлорметилированном продукте могут быть замещены на эпоксигруппы взаимодействием с глицидолом. Такая реакция проведена при 80 °С в течение 2 ч в 30 % растворе щелочи [312]. Получены полифункциональные производные, содержащие хлоргидринные, эпоксидные, бензильные и остаточные хлорметильные группы. Эти продукты выступают в качестве сомомера для эпоксидных смол. Химические превращения хлорметилированных асфальтовых концентратов, известные к настоящему времени, приведены на схеме 5.

Поли- и сополиконденсация.

СAB за счет ароматических и гетероциклических фрагментов вступают в реакции конденсации и сополиконденсации в кислой среде с ароматическими соединениями и их производными [313—318]. Образовавшиеся сополиконденсаты представляют интерес в качестве новых источников сырья, на основе которых может быть получен целый ряд производных.

Ниже представлены усредненные структурные звенья полученных к настоящему времени сополиконденсатов и приведены их химические превращения (см. стр. 293). Например, из формолитов хлорметилированием с последующим аминированием [319—322] были получены макропористые [314] аниониты, фосфорилированием — фосфорнокислые катиониты.

При радиационно-химическом окислении (γ -облучение) формолитов в водно-спиртовой среде ($\text{pH}=13$) получен продукт, содержащий фенольные, карбоксильные и карбонильные группы [318]. При сульфировании олеумом фено- и формолитов получены сильнокислотные катиониты [318].

Фураноформолиты были использованы также как сырье для получения высококачественных углеродных адсорбентов [315, 316].

Окисление.

Различные авторы использовали окисление как для изучения структуры асфальтенов, так и для получения практически важных продуктов [296, 323—327]. Окисление осуществляли азотной кислотой, пероксидом натрия, дихроматом калия, гипохлоритом натрия, перманганатом калия, озоном, кислородно-воздушной смесью, воздухом. В двух последних методах реакции проводятся под давлением. Во всех перечисленных случаях происходит деструктивное окисление, глубина которого зависит от многих факторов реакции.

Неглубокое окисление, например, пероксидами натрия, водорода, дихроматом натрия проходит медленно, с небольшим выходом продуктов окисления и идет по двум направлениям: 1) окисление циклоалкановых фрагментов молекул до ареновых и

окисление активных метиленовых групп до кетонов, 2) частичное расщепление циклоалкановых и ареновых колец с образованием карбоксильных групп. Окисление воздухом под давлением в водно-карбонатном и водно-щелочных растворах [327, 328] — к большому числу параллельно-последовательных реакций окисления, деструкции, конденсации, уплотнения и ионного обмена.

Окислению в первую очередь подвергаются алкановые цепи и циклоалкановые кольца с образованием кислородсодержащих функциональных групп. Затем углубляется деструктивное окисление структурных звеньев в направлении раскрытия ареновых структур и образования кислородсодержащих соединений. Дальнейшее окисление кислородсодержащих соединений сопровождается частичным декарбоксилированием и отщеплением цепей с кислородсодержащими группами. Последние доокисляются до алифатических дикарбоновых кислот.

Озонолиз является еще одним путем исследования строения САВ и заключается в расщеплении макромолекул по определенным типам связей с последующим разделением и идентификацией получающихся низкомолекулярных продуктов [329]. Озонолиз асфальтенов протекает при 20 °С с получением растворимых и нерастворимых в воде продуктов. Растворимая часть (30—40 %) состоит из смеси карбоновых кислот (муравьиной, уксусной, пропионовой, щавелевой, капроновой и др.), которые образуются при окислении отщепившихся алкильных заместителей. Полидисперсность алифатических заместителей незначительна — $C_2—C_5$. Таким образом, были получены подтверждающие данные о величине алкильных заместителей, найденных на основе ИК-спектров и пиролитическими методами.

Процессы деструкции почти не имеют места при радиационно-химическом окислении САВ с получением продуктов, названных асфальтолами, содержащих преимущественно фенольные группы (1,17—1,74 мэкв/г). Их отличительная особенность — высокая радиационная стойкость. Фенольные группы сохраняются практически без изменения до доз $3 \cdot 10^7$ Гр [330].

Асфальтолы могут служить исходными продуктами для последующих синтезов. Их реакционная способность обусловлена и фенольными группами и незамещенными и пространственно доступными положениями циклической части молекулы. Так, сульфированием асфальтолов можно получить катионит с СОЕ до 5 мэкв/г.

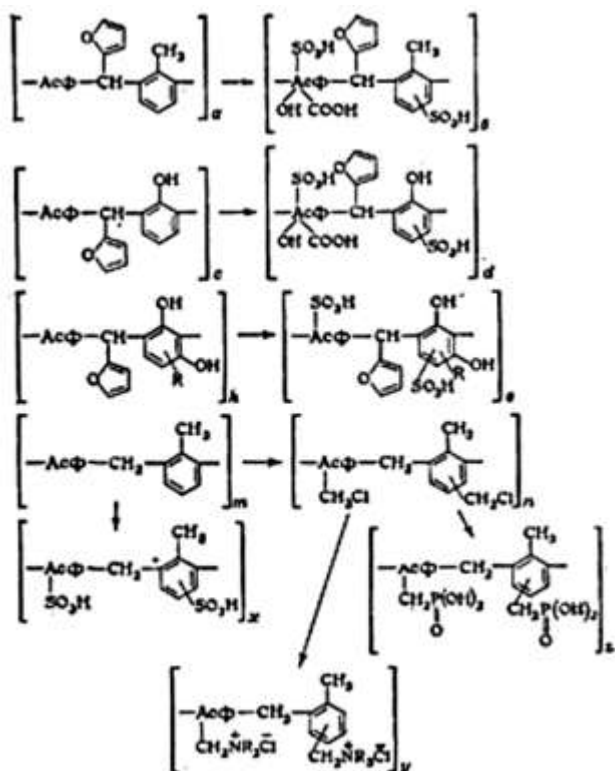
Отличительной особенностью всех полученных продуктов является их высокая радиационная стойкость, которая обусловлена строением.

Например, устойчивость анионитов из асфальтитов является следствием влияния матрицы, защитное действие которой обеспечивается

- 1) компактной системой высококонденсированных ароматических и алициклических колец, с помощью которой энергия возбуждения эффективно рассредоточивается в плоскости пластины,
- 2) слоисто-блочной надмолекулярной организацией, дающей возможность рассредоточить энергию в объеме всего надмолекулярного образования, что обеспечивает защиту по типу «губки» [242].

Серусодержащие соединения увеличивают эффект защитного действия [331].

Асфальтиты являются тем оптимальным вариантом материала, который сочетает в себе достаточное количество реакционных центров для введения ионогенных групп в мягких условиях (например, по сравнению с углями) и структуру, обеспечивающую защитное действие. Для поликонденсационных продуктов, полученных на основе САВ защитное действие обуславливается присутствием системы конденсированных колец, способных рассредотачивать энергию облучения в объеме надмолекулярного образования.



где AcPh — молекула смоляно-асфальтенового вещества

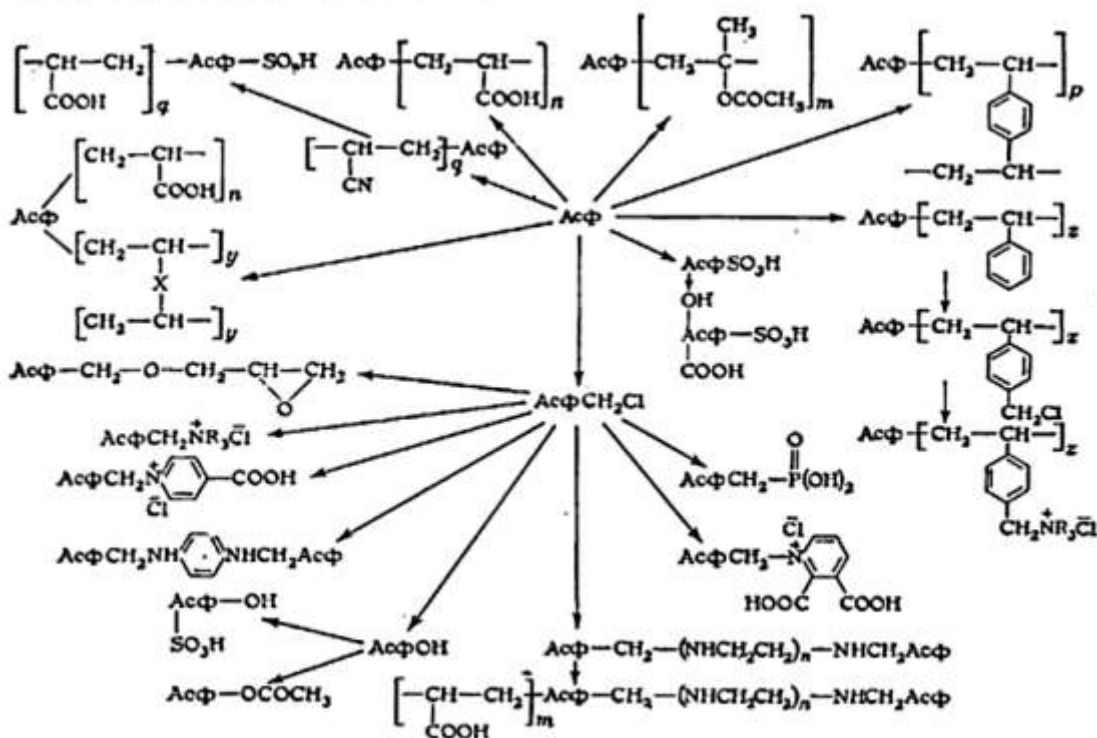


СХЕМА 5. Химические превращения хлорметилированных асфальтитов

САВ и продукты их сополиконденсации способны к радиационно-химическому окислению, в результате чего происходит образование функциональных групп, что обеспечивает защитное действие по типу жертвы. При этом энергия возбуждения тратится не на разрушение первоначальных ионогенных групп, а на появление новых.

При термической обработке смолисто-асфальтеновые вещества претерпевают деструктивную конденсацию с образованием коксового остатка (выход 40—46%), имеющего плотную структуру и состоящую преимущественно из конденсированных ароматических и гетероциклических колец, имеющих стабильные свободные радикалы и систему сопряжения.

Эти свойства в совокупности с низким содержанием минеральных компонентов дали основание их использовать в качестве составной части шихты для получения углеродных адсорбентов. Как было показано выше, асфальтены различной природы имеют относительно сформированную молекулу, содержат алкильные заместители C_1 - C_4 , которые при термическом деалкилировании формируют равнозначные микропоры.

Таким образом, используя САВ для получения адсорбентов, можно одновременно получать плотную структуру с высокой механической прочностью (87—93 %) и целенаправленно формировать пористую структуру с равнозначными порами, имеющую узкое распределение за счет алкильных заместителей [332—334]. Это создает возможность получения высококачественных адсорбентов. Было найдено, что природа САВ не оказывает существенного влияния на структуру адсорбентов, а имеет значение групповой состав.

Подбором группового состава САВ для полукоксования можно целенаправленно формировать пористую структуру и свойства адсорбентов. Увеличением количества САВ можно увеличить макропоры [332—334]. Возможность целенаправленно формировать весь диапазон пористой структуры адсорбентов имеет первостепенное значение во всей проблеме получения адсорбентов из природного сырья.

Для химических превращений могут быть использованы стабильные радикалы [242]. Найдено, что в процессе облучения асфальтиты подвергаются деалкилированию [335] с образованием активных радикалов, которые могут быть использованы в качестве инициаторов радикальной полимеризации.

Облучение, по-видимому, может активировать первоначальные стабильные радикалы. При наличии ненасыщенного мономера в системе происходит привитая сополимеризация на асфальтит. Так, нами были получены сополимеры с акрилонитрилом, акриловой кислотой, дивинилбензолом, метилметакрилатом, стиролом [242, 336, 337]

Методом ЭПР было найдено, что при дозе γ -излучения, равной $3 \cdot 10^5$ Гр, концентрация свободных радикалов возрастает более, чем в 2,5 раза [337].

В зависимости от дозы облучения, природы асфальтенового вещества, мономера и их соотношения выход привитого сополимера может составлять 80—90%. Выход сополимеров для всех изученных мономеров увеличивается при использовании

асфальтенового вещества из продуктов первичной переработки нефти. Это очевидно вытекает из его природы, так как асфальтеновое вещество содержит большее по сравнению с продуктами вторичной переработки нефти количество алкильных заместителей и меньшее количество парамагнитных центров. Этот метода нами был использован для получения амфолитов — привитой сополимеризацией акриловой кислоты на порошкообразных слабоосновных анионитах [338].

На основе сополимера асфальтита со стиролом хлорметилированием с последующим аминированием получен ряд анионитов [339].

Приведенные химические превращения показали, что САВ могут служить новым природным источником органического сырья, имеющим уникальный состав. Считают, что использование САВ в качестве химического сырья дает новый толчок развитию нефтехимии [340, 341].

В противоположность ранее существовавшим представлениям об инертности САВ обнаружена их чрезвычайно высокая реакционная способность, за которую ответственны пери-конденсированные сильнозамещенные циклоалкановые и ареновые кольца, обладающие плохо организованной кристаллоподобной структурой. Реакции с их участием проходят в мягких условиях (20—40 °C), за короткие промежутки времени (0,5—1 ч) с низкими значениями энергий активации.

До 70-х годов химические превращения САВ в основном имели подчиненное значение и служили дополнительной информацией при установлении структурных характеристик. В настоящее время можно говорить об их химических свойствах (см. схему 5).

Появление промышленного и полупромышленного источника концентратов САВ — процессов бензиновой деасфальтизации — позволило провести широкое исследование химических превращений высокомолекулярных соединений нефти, изучить свойства полученных продуктов и выявить их специфические особенности.

МИКРОЭЛЕМЕНТЫ

В настоящее время в нефтях различных месторождений обнаружено более 30 элементов — металлов и около 20 элементов — неметаллов [342, 343]:

Элемент	Содержание $C \cdot 10^6$, г/г	Элемент	Содержание $C \cdot 10^6$, г/г
V	40 - 298,5 (1,0-100,0) *	Pb	0,17 - 0,3 (0,1-1,0)
Ni	49,1 - 344,6 (0,1-1,0)	Sb	0,03 - 0,11 —
Fe	3,4 - 120,8 (0,1-1,0)	Ba	0,01 - 0,10 (0,01-1,0)
Zn	3,6 - 36,8 (0,1—10,0)	Mo	0,008 - 0,05 (0,001-0,001)
Al	- (1,0-10,0)	Cr	0,002 - 0,02 (0,01-1,0)
Hg	0,02 - 30,0 -	Ag	0,001 - 0,01 (0,001-0,01)
Cd	0,03 - 12,7 (0,01-1,0)	Na, Ca, Br	- (1,0-10,0)
Cu	0,13 - 6,33 (0,1-1,0)	Si, Sr	- (0,1-1,0)
Mn	0,6 - 2,6 (0,1-1,0)	Co, Ti	- (0,01-0,1)
Se	0,03 - 1,4 -	Ga, Sn	- (0,001-0,01)
As	0,06 - 1,1 (0,01-1,0)		

* В скобках указаны данные по книге [342].

Как видно из этих данных, преобладают элементы переменной валентности, способные образовать π -комплексы. Нефтяные компоненты, в основном полиядерные ареновые и гетероатомные соединения, могут действовать как экстрагенты, в которых донорно-акцепторная связь локализуется на π -системах, а также на атомах азота, серы и кислорода.

Вначале изучением микроэлементов, содержащихся в нефтях, занимались в основном геохимики с целью обоснования различных теорий происхождения нефти, а также выяснения возможности поступления их в нефть — или за счет извлечения из пород, или нахождения их в составе нефти в начальной стадии формирования нефтяных месторождений (табл. 107).

ТАБЛИЦА 107. Данные о происхождении и предполагаемых соединениях микроэлементов * в нефтях [342]

Элементы	Предполагаемое происхождение микроэлементов	Предполагаемые соединения микроэлементов	Выявленные зависимости
Металлы	Из организмов-нефтеобразователей В результате адсорбции микроэлементов	Ванадий и никель в виде порфириновых комплексов, в виде серусодержащих металлоорганических комплексов, псевдопорфириновых комплексов и др.	Отношение ванадия к никелю — корреляционный признак нефтей. Приуроченность V, Ni и некоторых других металлов к САВ
	В процессе миграции либо из пород или вод уже в залежи		Ассоциация ряда металлов с нефтяным остатком
Бор	Из организмов-нефтеобразователей	Комплексные соединения с карбоновыми кислотами, кислыми компонентами, фенолами	Приуроченность к омыляемым компонентам смол
Галогены	Из организмов-нефтеобразователей	Предполагается присутствие в нефти иод- и бромпроизводных (в меньшей мере) углеводородов	Преобладание содержания иода над содержанием брома. Наличие слабой связи брома с САВ

* Данные по микроэлементному составу нефтей вместе с их физической и химической характеристиками позволяют 1) коррелировать нефти по разрезу в площади; 2) дифференцировать нефти на различные типы; 3) констатировать признаки миграции; 4) решать вопросы связанные с генезисом нефти.

Изучение микроэлементного состава дает возможность получить дополнительную информацию о путях миграции нефтяного месторождения [342].

В настоящее время накопился обширный экспериментальный материал [342, 343], в основном описательного характера (табл. 108). Обычно сравнивается содержание того или иного компонента в нефти с его содержанием в осадочных породах [342, 343].

ТАБЛИЦА 108. Среднее содержание элементов в зоне нефтей (в %) [342]

Район исследования	Si	Al	Fe	Co	Mg	Na	Ti	Ba	Mn	Sc	V	Cr
Центральная часть Волго-Урала (палеозой)	2,2	5,8	3,5	9,7	0,9	0,04	0,003	0,019	0,019	0,10	16,2	0,034
Саратовско-Волгоградское Поволжье (палеозой)	—	0,97	0,56	1,05	0,92	2,44	0,026	0,066	0,025	0,17	2,75	0,018
Западная Сибирь (мезозой)	—	—	—	—	—	—	0,05	0,35	0,23	0,30	0,47	0,03
Бухаро-Хивинская область (мезозой)	0,91	0,25	1,70	3,0	0,38	> 1,0	0,032	0,20	0,022	0,032	0,95	0,002
Грозненская область (кайнозой)	—	—	> 3,0	> 3,0	0,86	~ 3,0	0,028	0,047	0,07	0,07	0,50	0,033
Дагестан (кайнозой)	—	2,80	2,66	2,60	3,20	1,60	0,11	0,07	0,13	0,05	0,60	0,007
Азербайджан-Апшерон (кайнозой)	—	—	—	—	—	—	—	—	0,015	—	0,086	—
Ферганская впадина (кайнозой)	—	—	3,0	> 3,0	2,0	~ 3,0	0,013	0,06	0,11	0,22	1,63	0,024

Район исследования	Ni	Zn	Cu	Ga	Co	Pb	Sn	As	Br	Mo	I	Ag
Центральная часть Волго-Урала (палеозой)	6,4	0,13	0,151	—	—	0,68	0,42	—	1,98	—	3,27	—
Саратовско-Волгоградское Поволжье (палеозой)	0,53	—	0,031	—	0,057	0,059	—	—	—	0,010	—	—
Западная Сибирь (мезозой)	0,42	—	0,14	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Бухаро-Хивинская область (мезозой)	1,17	> 1,0	0,078	—	0,033	0,15	0,005	0,057	—	0,015	—	0,0026
Грозненская область (кайнозой)	0,75	—	0,46	—	0,010	—	—	—	—	—	—	—
Дагестан (кайнозой)	1,36	—	1,01	—	0,010	0,04	0,00015	—	—	0,0003	—	0,003
Азербайджан-Апшерон (кайнозой)	0,16	—	0,062	—	0,021	—	—	—	—	—	—	—
Ферганская впадина (кайнозой)	4,53	1,10	0,12	—	0,021	1,55	0,14	—	—	0,0025	—	—

Наблюдается наличие общей тенденции к увеличению содержания в нефтях ванадия с увеличением содержания серы, смол и асфальтенов. Например, в высокосернистых нефтях восточных районов страны ванадия содержится в 200—500 раз больше, чем в малосернистых бакинских. Замечено, что содержание ванадия в САВ тем больше, чем выше содержание серы, а никеля — чем выше содержание азота. Однако огромное разнообразие типов нефтей, различный возраст месторождений и многие другие факторы делают невозможным установление единых и определенных закономерностей.

Основная часть всех микроэлементов сконцентрирована в наиболее высококипящих фракциях нефтей (табл. 109).

ТАБЛИЦА 109. Содержание С элементов в различных фракциях

Обозначения. В числителе — содержание на фракцию, в знаменателе — в пересчете на нефть

Элемент	С · 10 ⁵ , %				
	200—250 °C	250—300 °C	300—350 °C	350—420 °C	420 °C
Br	0,3/0,02	0,6/0,12	1,4/0,15	2,5/0,3	2,9/1,1
As	< 0,3*/—	0,16/0,03	~ 0,2/0,02	0,6/0,08	6,0/2,3
Na	< 0,3*/—	< 0,5 */—	< 0,3 */—	< 0,1 */—	11,0/4,2
Cu	Не обнаружен	~ 0,2/~ 0,04	~ 0,4/0,05	1,2/0,15	3,3/1,25
Mn	То же	Не обнаружен	< 0,01 */—	< 0,009/—	Не обнаружен
Ga	»	То же	< 0,2 */—	< 0,2 */—	3,7/1,4
Co	»	»	< 2,0 */—	< 8,0 */—	20,0/7,6
Zn	»	»	Не обнаружен	~ 14,0/2,0	210,0/80,0

* Элемент не обнаружен, указан верхний предел его возможного содержания.

Изучением металлов вначале в основном занимались геохимики [342], затем, после того как стало известно о вредном действии металлов на технологию переработки и эксплуатационные свойства топлив, ими начали заниматься химики и технологи (табл. 110).

ТАБЛИЦА 110. Зависимость содержания *C* микроэлементов в арланском деасфальтизате от степени удаления асфальтенов

Степень удаления асфальтенов, %	Коксуемость, %	Зольность, %	<i>C</i> · 10 ⁴ , %								
			Ni	V	Fe	Na	Ca	Mg	Cl	SO ₄	NaCl
70	14,2	481 · 10 ⁻⁴	140	200	11	43	67	13	38,6	52,8	64
82,5	13,8	484 · 10 ⁻⁴	30	190	5	30	50	7	38,6	46,2	64
85,0	13,1	495 · 10 ⁻⁴	95	185	10	39	33	6	30,5	37,5	50
93,0	12,9	550 · 10 ⁻⁴	88	156	5	11	40	9	26	46,0	42
95,0	12,8	490 · 10 ⁻⁴	87	140	5	38	45	6	16	51,0	27
99,0	10,15	390 · 10 ⁻⁴	49	92	6	10	39	6	12	—	23

Изучение распределения микроэлементов по нефтяным фракциям также выявило определенные зависимости, важные для технологических процессов [344] (табл. 111).

ТАБЛИЦА 111. Содержание *C* микроэлементов в температурных фракциях двух групп нефтей

<i>C</i>	Группа нефтей	<i>C</i> · 10 ⁵ , %		<i>C</i> > 450 / 200÷450 °C
		200 ÷ 450 °C	> 450 °C	
Cr	1*	57,6	187,4	3,3
Cr	2	42,9	76,8	1,8
Mn	1	16,4	17,9	1,1
Mn	2	12,4	15,1	1,2
Rb	1	13,8	12,2	0,9
Rb	2	6,5	5,9	0,9
Fe	1	189,1	553,6	3,0
Fe	2	59,9	194,0	3,2
Co	1	2,2	13,3	6,0
Co	2	0,9	6,4	7,1
I	1	19,4	31,0	1,6
I	2	17,6	19,1	1,1
Cl	1	810,3	613,3	0,7
Cl	2	586,6	483,6	0,8
Br	1	237,4	236,7	1,0
Br	2	196,4	429,9	2,2
Hg	1	3,0	4,0	1,3
Hg	2	3,3	13,8	4,2
Sb	1	0,5	0,3	0,6
Sb	2	1,0	0,8	0,8
Sc	1	0,15	0,2	1,3
Sc	2	0,6	1,2	2,0

* 1 —нефти имеют плотность 863-896 кг/м³, содержание асфальтенов 0,5-1%, смол 11,6-19%; 2 — соответственно: 828-868 кг/м³, 0,1-0,2%, 6,4-10,1%.

Например, железо, кобальт, хром, марганец, рубидий в повышенных концентрациях обнаружены во фракциях тяжелых нафтенных нефтей. Ртуть, сурьму, скандий, наоборот, обнаружены в более высоких концентрациях в сравнительно легких

метановых нефтях. Независимо от типа нефти выделены микроэлементы, для которых отмечена четкая приуроченность, с одной стороны, к легким фракциям, а с другой — к тяжелым (кобальт, хром, железо).

При сжигании котельного топлива, содержащего повышенное количество тяжелых металлов, в печах интенсивно разрушается огнеупорная кладка. Наиболее агрессивным компонентом является ванадий. Оксид ванадия (V) и ванадилванадат натрия, присутствующие в золе — наиболее легкоплавкие соединения. В совокупности с серусодержащими веществами они образуют плотные отложения, вызывающие коррозию металла [345]. Верхний допустимый предел содержания ванадия в котельном топливе, при котором высокотемпературная коррозия не наблюдается, 0,005 %, а в газотурбинном топливе 0,0003 %.

К настоящему времени накоплено значительное количество данных о содержании металлов в нефтях и нефтепродуктах [199, 261, 346] (табл. 108) и имеется много различных методов их определения и исследования [345—350].

Часть металлов в нефтях находится в форме солей органических кислот и хелатных комплексов, в которых атом металла размещен в центре порфиринового цикла или в пустотах конденсированных ароматических фрагментов [343]. Основная масса содержится в виде сложных полидентатных комплексов. Многие из таких комплексов могут вступать в ионный обмен с металлами, присутствующими в растворах или на поверхности пород, которые соприкасаются с нефтью.

Наибольшее количество металлов содержится в САВ [343].

Ванадий полностью концентрируется в САВ, а в масляных фракциях практически отсутствует. **Никель** также сконцентрирован в наиболее высокомолекулярной части нефти, но в небольших количествах присутствует в масляной части тяжелых нефтяных остатков. Так, в асфальтенах, выделенных из остатков ромашкинской нефти, содержится 58,5 и 54%, а в смолах 38,7 и 32,2% от всего ванадия и никеля соответственно. Ниже дано массовое содержание металлов, находящихся в асфальтеновых концентратах, полученных при бензиновой деасфальтизации арланской нефти (в %) [242]:

V	0,220	Mn	0,010
Ni	0,115	Ba	0,007
Fe	0,110	Ti	0,0045
Ca	0,054	Al	0,004
Mg	0,019	Cr	0,0027
Na + Zn	0,018	Cu	0,0021

Ниже более подробно рассмотрены формы существования микроэлементов в нефтях (материал расположен в порядке убывания их содержания в нефти).

Ванадий.

Содержится в нефтях 10^{-5} – 10^{-2} % и концентрируется в САВ [351] (рис. 24). Относительно связи ванадия с САВ имеется ряд гипотез. Одна из них объясняет это явление следующим образом [352]: наличие в нефти ванадия способствует

восстановлению сульфатов, содержащихся в пластовых водах, до сероводорода и свободной серы и тем самым окислению нефти за счет кислорода сульфатов. В результате этого происходит осмоление и осернение нефти.

Интенсивность процесса восстановления сульфатов, а также окисление нефти зависит от содержания ванадия, который относится к нефтематеринским веществам.

Наблюдается тенденция увеличения содержания ванадия при повышении молекулярной массы фракций асфальтенов. Обнаружена антибатность в изменении по фракциям карбоксильных групп и ванадия, что позволило предположить наличие связи между ними, приводящей к уменьшению подвижности атомов водорода [242]. При деасфальтизации в исходном нефтяном остатке содержание ванадия снижается на 97%. На количество извлеченного вместе с САВ ванадия существенное влияние оказывает природа растворителя. Ниже показана зависимость содержания извлеченного ванадия от природы растворителя (в %):

Пентан	76,8
Гексан	65,6
Гептан	60,7
Петролейный эфир (30—50 °С)	76,2
Бензин (60—70 °С)	62,0
Пентан + 10% метанола	80,4

Наиболее хорошо изученной формой существования ванадия являются ванадилпорфирины [353, 354]. Содержание последних прямо пропорционально содержанию в них серы.

Во всех нефтях ванадилпорфирины представлены непрерывным набором гомологов пяти рядов, причем до 80—90 % приходится на два основных ряда [355].

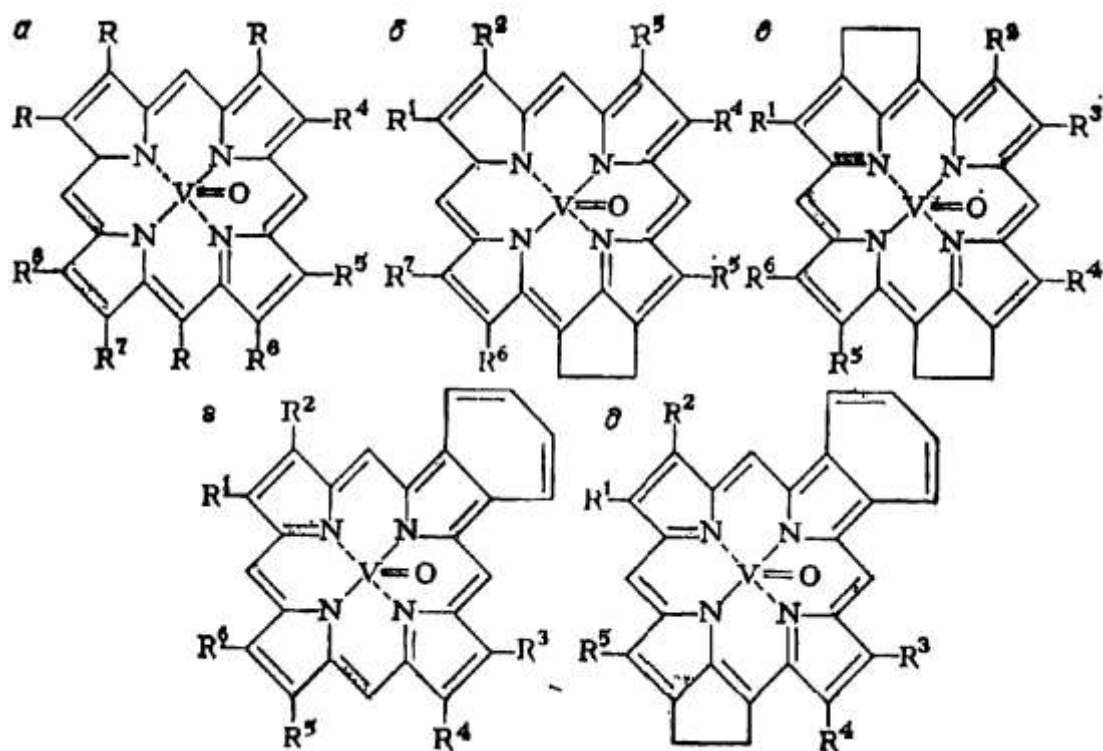


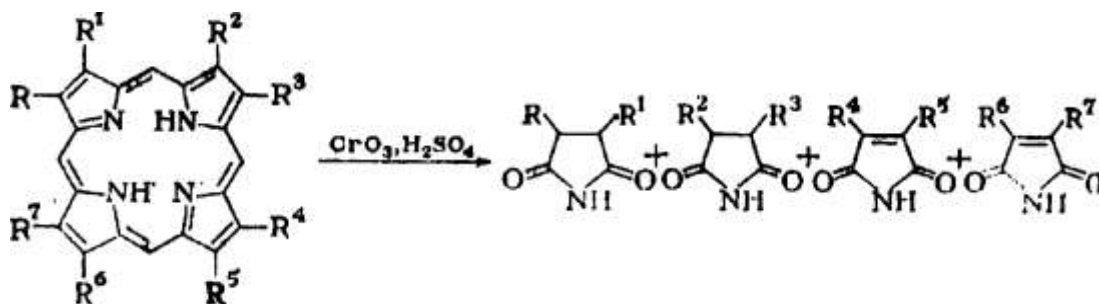
Рис. 25. Структура алкилпорфиринов.

Соединения первого ряда (М) соответствуют алкилпорфиринам с различным числом углеродных атомов в боковых алкильных цепях (рис. 25,а). Молекулярная масса этих гомологов подчиняется выражению $375 + 14n$; n — число групп CH_2 в алкильных заместителях, а 375 — масса соответствует ванадилпорфину. Гомологи второго ряда (М-2) отличаются на две единицы в сторону уменьшения молекулярной массы и представляют собой, по-видимому, соединения, гомологичные дезоксофиллоэритроэтиопорфиру [353] (рис. 25,б).

Структура порфиринов остальных трех рядов (М-4, М-6 и М-8) до настоящего времени окончательно не установлена. Для порфиринов ряда М-4 достаточно обоснованно предложена структура бицикла алканопорфиринов (рис. 25,в), содержащих два изоциклических кольца [356]. Порфирины рядов М-6 и М-8 являются (предположительно) бензоалкил- и бензо- циклоалкилпорфиринами [356] (рис. 25 г,д). Число углеродных атомов в боковых алкильных цепях меняется для порфиринов рядов М и М-2 от 6 до 25 и более.

Гель-хроматография на стирогеле позволила выявить наличие в смеси порфиринов соединений с молекулярной массой от 2000 до 20000 и более (после гидролиза) [357]. Возможно, что большая молекулярная масса является следствием димеризации и олигомеризации порфиринов или их металлокомплексов с САВ.

Для определения характера замещения пиррольных положений в нефтяных порфиринах применяется окисление хромовой кислотой до соответствующих малеинимидов [358]:



Метод позволяет анализировать заместители в каждом входящем в порфирин пиррольном кольце. При газохроматографическом анализе смеси малеинимидов, полученных окислением де-металлированных порфиринов были количественно определены метил-, этил-, метилэтил-, метилпропил-, пропил- этилпропилмалеинимиды.

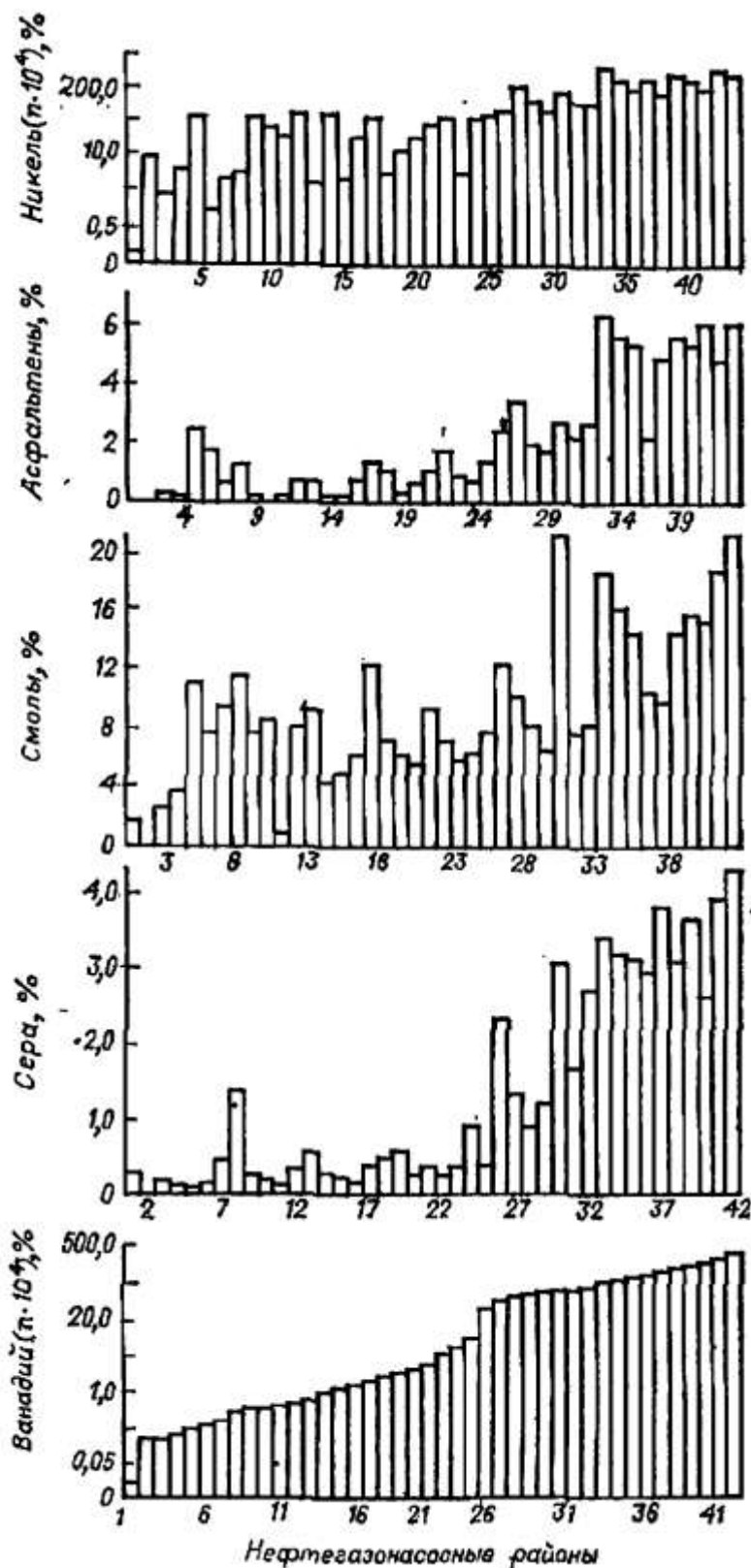
Предложен метод определения открытых положений в порфиринах бромированием. Оно проходит исчерпывающе и селективно, бромирование мезоположений не происходит. Было установлено, что 70 % общего содержания ванадилпорфиринов имеет от одного до трех открытых положений на пиррольных кольцах [353], в гидролизате металлпорфириновых фракций обнаружены аминокислоты [359] и было высказано предположение о существовании химической связи порфирин — пептид.

Порфирины оказывают существенное влияние на поверхностно-активные свойства нефтей, что является важным фактором при добыче нефти. Возможность их выделения

в чистом виде и развитые методы их исследования [360] дали возможность установить их специфические свойства.

Рис. 24. Содержание в нефтях ванадия, серы, смол, асфальтенов и никеля:

1 — Иркутская обл. (палеозой); 2 — Камчатка (кайнозой); 3 — Западное Предкавказье (мезозой); 4 — Фергана (мезозой); 5 — Мангышлак (мезозой); 6 — Прикумский район (мезозой); 7 — Припятская впадина (палеозой); 8 — Юго-Западный Узбекистан (мезозой); 9 — Азербайджан (кайнозой); 10 — Челябинская обл. (мезозой); 11 — Минусинская впадина (палеозой); 12 — Западная Туркмения (кайнозой); 13 — Днепровско-донская впадина (кайнозой); 14 — Сахалин (кайнозой); 15 — восточный склон Воронежского свода (девон); 16 — Дагестан (кайнозой); 17 — Фергана (кайнозой); 18 — Рязано-Саратовская впадина (девон); 19 — Эмба (мезозой); 20 — Дагестан (мезозой); 21 — Западное Предкавказье (кайнозой); 22 — Терская обл. (кайнозой); 23 — восточный склон Воронежского свода (кембрий); 24 — северный склон Пермско-Башкирского свода; 25 — Рязано-Саратовская впадина (кембрий); 26 — восточный склон Русской платформы (девон); 27 — Татарский склон (девон); 28 — Западная Сибирь (мезозой); 29 — Жигулевско-Оренбургский свод (девон); 30 — северный склон Пермско-Башкирского свода (палеозой); 31 — Жигулевско-Оренбургский свод (кембрий); 32 — Жигулевско-Оренбургский свод (палеозой); 33 — Верхнекамская впадина (кембрий); 34 — Пермско-Башкирский свод (девон); 35 — восточный склон Русской платформы (кембрий); 36 — Предуральский прогиб (палеозой); 37 — Серноводско-Абдулинская впадина (палеозой); 38 — Пермско-Башкирский свод (кембрий); 39 — Татарский свод (кембрий); 40 — Бирская седловина (девон); 41 — Бирская седловина (кембрий); 42 — Таджикская депрессия (кайнозой).



Порфириновые комплексы обладают биологической активностью, окислительно-восстановительными свойствами, их можно использовать в качестве

фотопроводников, катализаторов, красителей, фотосенсибилизаторов [361, 362]. Состав и структура порфиринов различных нефтей очень сходны.

Соединения непорфиринового характера предложено разделить на две группы в зависимости от типа связывания металлов [263].

1. Комплексы ванадила с лигандами псевдопорфириновой структуры, т. е. содержащие в координирующем центре четыре атома азота. Сюда относятся, в частности, хлорины, арил- и бен- зопорфирины, псевдопорфириновые лиганды в молекулах, а также нециклические тетрапиррольные соединения типа желчных пигментов.
2. Комплексы ванадила с тетрадентатными лигандами, имеющие смешанные донорные атомы. Примерами являются β -кетоимиды (рис. 26), β -дикетоны, о-меркаптоанилы и β -дитионы. В смолах обнаружены молекулы, содержащие различные сочетания гетероатомов 4N, 2N + 2O, 3O + 1S, 4S, 3S + 1N, 2S + 2N.

Отличиями первых является повышенная ароматичность или отсутствие сопряжения в макроцикле, высокая устойчивость к деметаллированию под действием кислот. Отличие вторых — полное отсутствие ароматичности и легкость кислотного деметаллирования.

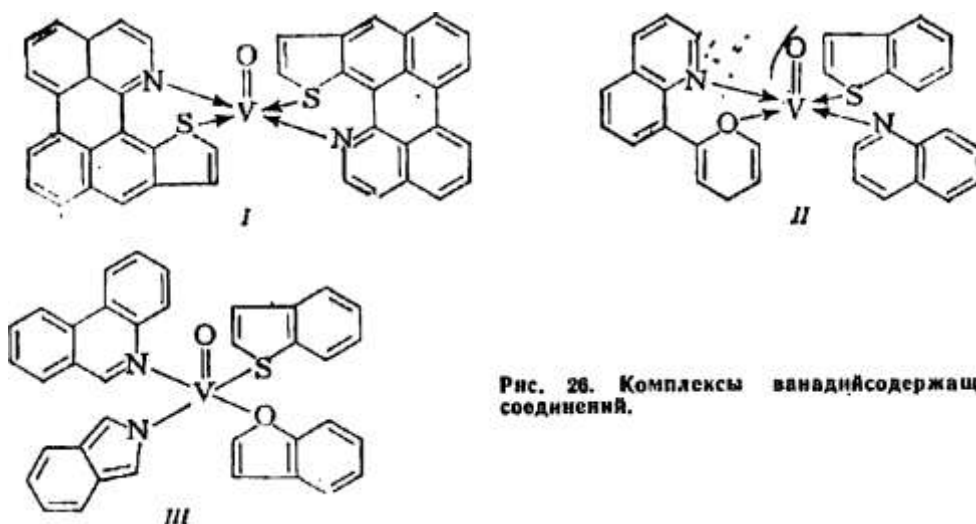


Рис. 26. Комплексы ванадийсодержащих соединений.

Возможность существования обеих групп подтверждается экстракцией асфальтенами ионов VO_2^+ , Cu_2^+ , Ni_2^+ . Среди множества ванадийсодержащих соединений не исключена возможность присутствия и таких, в которых ион ванадия координирует вокруг себя несколько моно- и бидентатных лигандов с образованием простых комплексов.

Для непорфириновых структур предложена следующая классификация [263]:

- 1) псевдопорфириновые структуры с измененным порфинным скелетом;
- 2) тетрадентатные комплексы металлов с одним (хелаты) или несколькими (простые комплексы) лигандами;
- 3) элементоорганические соединения, содержащие связь элемент—углерод;
- 4) соли нефтяных кислот или соли функциональных групп фрагментов САВ.

Никель.

Содержится в нефти от 10^{-4} до 10^{-3} % (см. рис. 24). Он встречается во фракциях после 300 °С [363]. При деасфальтизации никель не полностью переходит в САВ [199]. Природа растворителя играет при этом существенную роль. Ниже показана зависимость содержания извлеченного никеля от природы растворителя (в %):

Пентан	74,9
Гексан	65,2
Гептан	61,5
Петролсый эфир (30—50 °С)	77,6
Бензин (60—70 °С)	63,6
Пентан + 10% метанола	71,6

Никель, как и ванадий, в нефтях находится в форме порфириновых и непорфириновых комплексов. По природе и те, и другие соединения аналогичны. Низкомолекулярная часть смол и асфальтенов содержит никель в виде порфириновых комплексов. При возрастании молекулярной массы растет доля непорфириновых соединений никеля [263] (табл. 112) [364, с. 143].

Таблица 112. Соединения ванадия и никеля в порфириновых комплексах и нефтях и фракциях

Нефть	Порфирины, мг/100 г		Выход золы, %	Ванадий, %		Пирроловые соединения
	ванадие- вый	никеле- вый		на золу	на про- дукт	
Женаталапская	—	—	0,01	0,73	$0,1 \cdot 10^{-2}$	—
остаток выше 400 °С	0,25	—	—	—	—	—
Гремячинская, 26	1,1	—	0,026	1,1	$0,29 \cdot 10^{-2}$	Индол
остаток выше 350 °С	1,875	—	—	1,02	$0,13 \cdot 10^{-2}$	»
асфальтены	44,0	—	—	—	—	»
Заводно-Тепловская, 7	0,63	—	0,02	0,83	$0,1 \cdot 10^{-4}$	»
остаток выше 200 °С	0,75	—	0,005	—	$0,71 \cdot 10^{-4}$	»
400 °С	1,5	—	—	—	$0,73 \cdot 10^{-4}$	»
Нефть Бозоба, 1	17,65	1,88	0,09	9,02	$0,9 \cdot 10^{-2}$	Индол + пир- рол
остаток выше 100 °С	33,75	1,2	—	—	—	То же
Кенкиякская, 107	1,5	—	0,04	0,2	$0,1 \cdot 10^{-3}$	Индол
остаток выше 300 °С	2,1	—	—	—	—	»
490 °С	4,875	—	—	—	—	»
Кенкиякская, 104	0,75	—	—	—	—	»
смолы	3,71	—	—	—	—	»
Нефть Каратюбе, 25	—	0,8	—	—	—	Пиррол
Нефть Шолькара, 3	6,12	0,75	0,04	1,59	$0,12 \cdot 10^{-2}$	Индол + пир- рол
остаток выше 460 °С	19,4	1,5	0,02	2,3	$0,6 \cdot 10^{-3}$	То же
смолы	55,0	13,2	—	—	—	»
Нефть Бийкал, 2	0,38	—	—	—	—	Индол
смолы	7,5	—	—	—	—	»
Нефть Тортай, 2	—	1,5	0,01	2,7	$0,17 \cdot 10^{-2}$	Пиррол
остаток выше 400 °С	—	—	—	—	—	—
Нефть Орысказганская, 2	0,188	—	0,01	4,31	$0,43 \cdot 10^{-2}$	Индол
остаток выше 480 °С	—	—	0,06	0,25	$0,5 \cdot 10^{-2}$	»
Каражамбас, 203	45,0	—	—	—	—	Индол + пир- рол
асфальтены	98,7	—	—	—	—	То же
Сев. Бузачи, 175	34,1	—	0,09	4,5	$0,4 \cdot 10^{-2}$	»
остаток выше 200 °С	36,0	—	0,36	3,53	$1,5 \cdot 10^{-2}$	»
490 °С	48,0	—	—	—	—	»
Каламкас, 52	30,78	0,38	0,04	8,64	$0,4 \cdot 10^{-2}$	Индол
остаток выше 350 °С	36,0	0,82	0,28	4,38	$1,2 \cdot 10^{-2}$	»
450 °С	38,6	—	0,24	3,81	$0,96 \cdot 10^{-2}$	»
480 °С	45,0	—	0,18	5,82	$1,1 \cdot 10^{-2}$	»
Каратурун, 1	12,75	—	0,25	3,58	$0,9 \cdot 10^{-2}$	»

Содержание никельпорфиринов для одного региона распределяется равномерно [353]. Найдено, что соотношение ванадил- и никельпорфиринов зависит от типа нефти. В высокосернистых нефтях большая часть порфиринов представлена ванадиловыми комплексами, в малосернистых нефтях обычно преобладают никельпорфирины.

Хром и марганец.

Существуют в нефтях и соединениях, аналогичных ванадилпорфиринам [263]. Хром концентрируется в наиболее высокомолекулярных фракциях асфальтенов [261].

Хром и марганец обнаруживаются в широком диапазоне нефтяных фракций, но с увеличением температуры кипения его содержание растет.

Железо и кобальт.

Железа содержится в нефти 10^{-4} — 10^{-3} %, кобальта — 10^{-4} — 10^{-6} %. При перегонке железо распределяется во всем интервале температур кипения фракций, но с увеличением температуры кипения его содержание растет.

Кобальт полностью концентрируется в САВ [365], особенно в высокомолекулярных фракциях асфальтенов. Природа низкомолекулярных соединений железа в настоящее время не выяснена. Предполагается наличие железопорфириновых комплексов [261].

Кобальтсодержащие порфирины выделены, их свойства изучаются. Например, найдено, что они являются катализаторами передачи цепи на мономер при полимеризации некоторых ненасыщенных мономеров, например метилметакрилата [362]. При этом может быть проведена регулируемая полимеризация с получением полимера с необходимой длиной цепи. Например, при концентрации кобальтового порфирина $0,26$ и $1,25 \cdot 10^{-4}$ моль/л степень полимеризации метилметакрилата составляет соответственно 220 и 43 единиц, тогда как без него 6200.

Цинк и ртуть.

Цинка содержится в нефти от 10^{-5} до 10^{-3} %, ртути от 10^{-7} до 10^{-5} %. При перегонке они концентрируются в высококипящих фракциях, в САВ [342, 363, 263]. Оба элемента имеют два максимума. Один в области низких молекулярных масс 300—1000. Природа этих соединений не выяснена. Второй максимум — в наиболее высокомолекулярной части. Предполагается, что цинк может находиться в виде комплекса с порфиринами [263]. Возможно, что цинк связан с нефтяными кислотами и другими кислыми компонентами нефти.

Предполагается наличие в нефти диалкил- или диарилртути [263].

Медь.

Содержится в нефти от 10^{-4} до 10^{-6} % и обнаруживается во фракциях выше 200—250 °С (табл. 113). Наибольшее ее количество найдено в САВ [263]. Возможно, что медь присутствует в виде комплексов с тетраденатными лигандами с азот-, серу- и кислородсодержащими соединениями [263].

ТАБЛИЦА 113. Содержание (С) меди в различных фракциях нефти

В скобках—среднее значение.

Фракция	С*10 ⁵	%	Фракция	С*10 ⁵	%
	на исследуемое вещество	на фракцию		на исследуемое вещество	на фракцию
Фракция 350—420 °С		1,0-1,4 (1,2)	Полициклоарены	<1,0-12,0 (6,0)	1,32
Моноциклоарены	1,0	0,09	Смолы	<5-80 (42)	2,52
Бициклоарены	<0,5-2,4 (1,5)	0,07			

Золото и серебро.

Присутствие золота и серебра, входящих в одну подгруппу с медью, изучено в весьма малой степени [363].

Содержание серебра оценивается в 10^{-7} — 10^{-6} %, золота до 10^{-8} %. Имеются данные относительно высокой экстракционной способности САВ относительно этих элементов, что может привести к обогащению нефти этими элементами за счет контакта с пластовыми водами.

Алюминий.

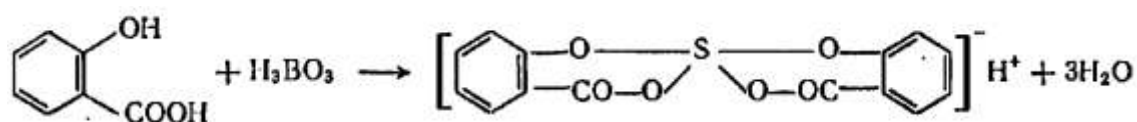
Может содержаться в нефти в значительных количествах (в золе до нескольких процентов) [342], по-видимому, за счет трудноудаляемых частиц породы. Но формы его существования неизвестны. Элементов этой же подгруппы — галлия и индия находится в нефти от 10^{-3} до 10^{-7} %. Содержание галлия находится в обратной зависимости от зольности нефти, поэтому предполагается существование галлия в виде металлорганических соединений [364, с. 143].

Бор.

Бора содержится в нефти от 10^{-3} до 0,3%. Найдено, что содержание бора не зависит от плотности нефтей, содержания САВ и серы [342, 366]. Ввиду его легкой возгоняемости и связанной с этим потерей при анализе рекомендуется озолнение образца нефти проводить в герметичных сосудах.

Показано, что увеличение количества бора связано с омыляемыми компонентами смол [367]. Он присутствует в нефтях в основном в виде комплексных соединений с кислыми компонентами — карбоновыми кислотами, фенолами и др.

Известно, что борные кислоты могут образовывать координационные соединения по типу [261]:



Свинец и олово.

Эти элементы содержатся в нефти в широких пределах от 10^{-3} до 10^{-7} % [342]. Свинец встречается во всех фракциях нефти [363], но концентрируется он в маслах [368]. По-видимому, он находится в форме соединений типа алкил- и арилсвинца.

Олово также встречается во всех фракциях нефти [368].

Германий.

Содержится в нефти от следов до 10^{-6} %. Повидимому, он существует в виде германийорганических соединений. Наблюдается обратная связь между содержанием германия и зольностью нефтей [342]. Было найдено, что он находится в виде солей с карбоксильными и тиокарбоновыми группами [263].

Кремний.

В нефтях содержится до нескольких процентов и обнаруживается в тщательно очищенных нефтях. Поэтому его нахождение не может быть связано с наличием оксида кремния (IV). Было найдено [363], что нефти содержат значительное количество летучих соединений кремния и кремнийорганические нелетучие соединения.

Фосфор. Содержится в нефти до 10^{-3} %. Изучение форм его существования имеет исключительно важное значение для геохимиков, а также для изучения диагенеза биохимических компонентов, приводящих к образованию органического вещества горючих ископаемых.

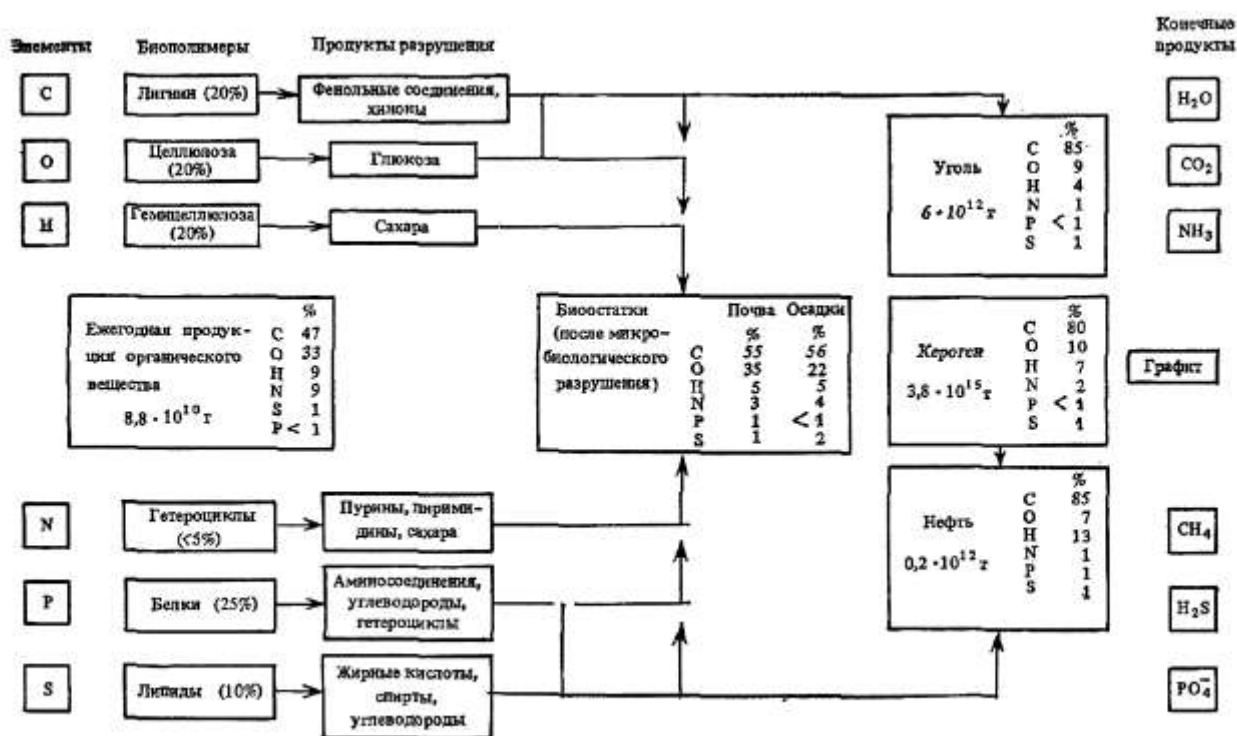


СХЕМА 6. Диагенез природных биологических соединений.

В связи с этим интересна диаграмма образования угля, нефти и керогена сланца, показывающая основные этапы формирования органического вещества полезных

ископаемых и дающая представление об источниках фосфора, серы, металлорганических комплексов, находящихся в нефти [369] (схема 6).

Систематических исследований фосфорсодержащих нефтяных соединений не проводилось. Он обнаруживается во всех фракциях. Он может находиться в соединениях, имеющих связи $P-C$, $P-S$, $P-H$, $P-O-C$ и $P-O$ [261].

Мышьяк и сурьма.

Этих элементов содержится в нефти от 10^{-4} до 10^{-6} %. Мышьяк встречается во всех фракциях нефти, даже в бензине [342, 353, 363]. Установлено наличие водорастворимых и легкогидролизуемых форм этих элементов [263].

При исследовании распределения мышьяка и сурьмы между фракциями нефти оказалось, что половина мышьяка переходит в высокомолекулярные. Однако, при фракционировании гель-хроматографией было найдено, что сурьма переходит во фракции с молекулярной массой 300-1000 [261].

Мышьяк проявляет бимодальный характер распределения по молекулярно-массовым фракциям асфальтенов. Предполагается, что формы существования этих элементов в нефти — алкил- и арилпроизводные [263]. Возможно также присутствие этих элементов в различных гетероатомных соединениях вместо серы [263].

Щелочные и щелочноземельные металлы.

На долю натрия, калия, кальция, магния в нефтях приходится от 10^{-3} до 10^{-4} %, а в золе — 15—20% массы. Эти элементы являются составной частью пластовых вод. Даже тщательная подготовка нефти к переработке, а также к аналитическим исследованиям не приводит к полной очистке от микропримесей, особенно по отношению к веществам коллоидных размеров. Это увеличивает содержание рассматриваемых элементов при анализах.

Почти все исследователи указывают, что щелочные и щелочноземельные металлы находятся в виде солей нефтяных кислот, фенолятов, тиофенолятов в средних фракциях или в виде этих же соединений во фрагментах смоляных или асфальтеновых молекул, содержащих аналогичные функциональные группы.

Щелочные и щелочноземельные металлы встречаются во всех фракциях, но концентрация их увеличивается при возрастании молекулярной массы (табл. 114) [342].

ТАБЛИЦА 114. Содержание (С) натрия в различных фракциях нефти

В скобках — среднее значение.

Фракция	С · 10 ⁵ , %		Фракция	С · 10 ⁵ , %	
	на исследуемое вещество	на фракцию		на исследуемое вещество	на фракцию
Фракция 350—420 °С	< 0,1 *		Бидиклоарены	0,6—1,0 (0,9)	0,04
Моноциклоарены	< 0,2 *	< 0,2 *	Полициклоарены	2,7—3,3 (3,0)	0,66
			Смоли	< 1000 *	66

* Элемент не был обнаружен, указан верхний предел его возможного содержания.

Радиоактивные элементы.

Обнаружены в нефти в очень незначительных пределах: уран от 10^{-8} до 10^{-4} %, торий — от 10^{-8} до 10^{-7} %, радий — от 10^{-13} до 10^{-12} % [370].

На связь урана с органическими компонентами нефти указывает обратная зависимость между местоположением нефти и содержанием урана. Экспериментально доказано наличие нафтенатов уранила [370].

На примере нефтей Коми АССР установлена корреляционная зависимость между содержанием тория, смол и серы (коэффициенты корреляции r равны 0,84 и 0,82) [261]. Слабо выражена связь тория с асфальтенами ($r = 0,67$). Обнаружена связь тория с конденсированными бициклоаренами с температурой кипения выше 350°C .

Имеется также предположение о связи тория с соединениями типа о-гидроксифинолина $\text{Th}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_4 \cdot \text{C}_9\text{H}_6\text{NO} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ или его сернистого аналога. о-гидроксифинолинаты тория растворяются в углеводородных растворителях, спирте и бензоле, в связи с чем они могут входить в состав спирто-бензольных смол.

Из урана при распаде образуется радий, который вымывается из нефти пластовыми водами.

Галогены.

Содержание галогенов в нефти от 10^{-2} до 10^{-4} %. Во всех исследованных нефтях иода и брома обнаружено от 10^{-4} до 10^{-3} %. Иода и хлора содержится больше, чем брома [381]. Содержание хлора оценивается в 10^{-2} %, фтор в нефтях не найден. При перегонке нефти галогены обнаруживаются во всех фракциях. Найдено, что иод концентрируется в низкокипящих фракциях ($80\text{—}170^\circ\text{C}$), а бром в высококипящих (табл. 115) [342].

ТАБЛИЦА 115. Содержание С брома во фракциях нефти

В скобках — среднее значение.

Фракция	С · 10 ⁵ , %		Фракция	С · 10 ⁵ , %	
	на исследуемое вещество	на фракцию		на исследуемое вещество	на фракцию
350—420 °C		2,4—2,5 (2,5)	Бициклоарены	1,7—2,5 (2,1)	0,10
Моноциклоарены	1,8	0,17	Полициклоарены	2,6—4,7 (3,7)	0,81
			Смоли	58—95 (77)	4,7

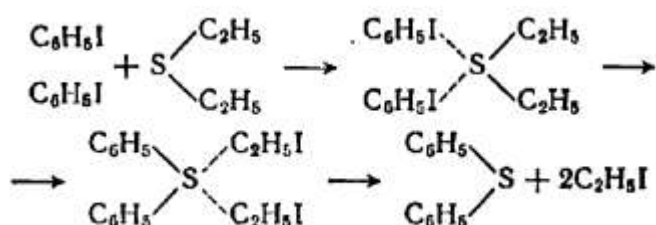
Имеется тесная связь между содержанием брома с асфальтенами [371], связи иода с асфальтенами не найдено [372].

Известно также, что иод входит в состав неорганических углеводородов [372]. Однако иодирование смеси углеводородов иодидом калия привело к получению иодароматических соединений.

Природа соединений иода и брома в смолисто-асфальтеновой части не выяснена. Не установлена также природа хлорорганических соединений. При их перегонке образуется хлороводород.

Как видно из материала, представленного в данной главе, уровень знаний о различных элементах неоднозначен, что связано и с небольшим сроком изучения и их различными количествами. Естественно, что наиболее изученными являются соединения ванадия и никеля, так как их содержание относительно велико. Соединения их можно концентрировать, очищать. Исследования соединений микроэлементов в нефтях чрезвычайно осложнены их бесконечным разнообразием и чрезвычайно малыми количествами. В настоящее время выявлены их основные зависимости (табл. 107) и предполагаемое происхождение. Найдено, что общий ход распределения элементов в нефтях весьма близок к ходу их распределения в живых организмах (кроме ванадия) [342].

В связи с этим было показано, что иодароматические соединения могут переходить в неароматические следующим образом [372]:



Природа соединений иода и брома в смолисто-асфальтеновой части не выяснена. Не установлена также природа хлорорганических соединений. При их перегонке образуется хлороводород.

Как видно из материала, представленного в данной главе, уровень знаний о различных элементах неоднозначен, что связано и с небольшим сроком изучения и их различными количествами. Естественно, что наиболее изученными являются соединения ванадия и никеля, так как их содержание относительно велико. Соединения их можно концентрировать, очищать.

Исследования соединений микроэлементов в нефтях чрезвычайно осложнены их бесконечным разнообразием и чрезвычайно малыми количествами. В настоящее время выявлены их основные зависимости (табл. 107) и предполагаемое происхождение. Найдено, что общий ход распределения элементов в нефтях весьма близок к ходу их распределения в живых организмах (кроме ванадия) [342].

ЛИТЕРАТУРА

1. Гудков С. Ф. Переработка углеводородов природных и попутных газов. М.: Гостоптехиздат, 1960. 174 с. 2. Шмыгли П. Т. Разработка газовых и газоконденсатных месторождений. М.: Недра, 1967. 260 с. 3. Справочник нефтехимика. Под ред. С. Огородникова. Т. 1. Л.: Химия, 1978. 488 с. 4. Рябцев Н. И. Природные и искусственные газы. 3-е изд. М.: Стройиздат, 1967. 326 с. 5. Середа Н. Г.; Муравьев В. М. Основы нефтяного и газового дела. 2-е изд. М.: Недра, 1980. 286 с. 6. Львов М. С. Ресурсы природного газа. М., Недра, 1976. 336 с. 7. Дриацкая З. В. и др. — Нефти СССР, Справочник. Т. 2. М.: Химия, 1972. 391 с. 8. Красавченко М. И. и др. — Нефтехимия, 1969, т. 9, № 5, с. 651. 9. Росси-ни Ф. Д. — Там же, 1967, т. 7, № 6, с. 906. 10. Шехтер Ю. Н., Крейн С. Э. Поверхностно-активные вещества из нефтяного сырья. М.: Химия, 1971. 484 с.

11. Чертков Я. Б. Современные и перспективные углеводородные реактивные и дизельные топлива. М.: Химия, 1968. 354 с. 12. Китайгородский А. И. Молекулярные кристаллы. М.: Наука, 1971. 424 с. 13. Богданов Н. Ф., Переверзев А. Н. Депарафинизация нефтяных продуктов. М.: Химия, 1966. 246 с. 14. Фаузи М. А., Карпинин Б. Н., Черножуков Н. И. — Изв. вузов. Сер. Нефть и газ, 1963, № 3, с. 59. 15. Pichler H., Herlan A., Obenaus F. — Brennstoff-Chemie, 1962, Bd. 43, № 2, S. 199. 16. Макогон Ю. Ф., Саркисьянц Г. А. Предупреждение образования гидратов при добыче и транспортировке газа. М.: Недра, 1966. 186 с. 17. Oil a. Gas J., 1969, v. 67, № 36, p. 95. 18. Гуреев А. А. Применение автомобильных бензинов. М.: Химия, 1972. 346 с. 19. Streets W. L. — J. Inst. Petrol., 1962, v. 48, № 466, p. 314. 20. Чертков Я. Б., Большаков Г. Ф., Гулин К. И. Топлива для реактивных двигателей. Л.: Недра, 1964. 226 с.

21. Богданов Н. Ф., Переверзев А. Н. Депарафинизация нефтяных продуктов. М.: Гостоптехиздат, 1961. 248 с. 22. Мартыненко А. Г. Производство и применение

жидких парафинов. М.: Химия, 1978. 271 с. 23. Broughton D. B., Lickus A. J. — Petrol. Ref., 1961, v. 40, № 5, p. 173. 24. Дубинин М. М. — В кн.: Синтетические цеолиты, получение, исследование и применение. М.: Изд. АН СССР, 1962, с. 86. 25. Жданов С. П., Егорова Е. Н. Химия цеолитов. Л.: Наука, 1968. 160 с. 26. Гольдберг Д. О., Крейн С. Э. Смазочные масла из нефтей восточных месторождений. М.: Химия, 1972. 232 с. 27. Химия алкенов. Пер. с англ. Л.: Химия, 1969. 760 с. 28. Prengle H. W., Barona N. — Hydrocarbon Process, 1970, v. 49, № 3, p. 106. 29. Миначев Х. М., Харламов В. В., Гаранин В. И. — Нефтехимия, 1980, т. 20, № 1, с. 3. 30. Алиев В. С. и др. — Азерб. нефт. хоз., 1979, № 7, с. 58.

31. Ropa' a uhlie, 1978, v. 20, № 4, p. 213. 32. Internat. Trade Commission Chemical a. Eng. News, 1979, v. 11, № 6. 33. Лайонз Дж. Э. — Нефть, газ и нефтехимия за рубежом, 1980, № 11, с. 91. 34. А. с. 203924, 1974 (СССР). 35. Hydrocarbon Process., 1979, v. 59, № 11, p. 120. 36. Дроздов А. С. и др. — Хим. пром., 1979, № 12, 718 с. 37. Брук Ю. А. Кумольный способ получения фенола и ацетона. Л.: Химия, 1983. 38. Денисов Е. Т. Окислительные процессы в органическом синтезе. София, 1970. 153 с. 39. Маньковская Н. К. Синтетические жирные кислоты. Получение, свойства, применение. М.: Химия, 1965. 168 с. 40. А. с. 106355, 1950 (СССР).

41. Локтев С. М. Высшие спирты. М.: Наука, 1964. 166 с. 42. Ковальски А., Перковски Я. — Хим. пром., 1978, № 6, с. 423. 43. Ramloch H., Tauber G. — Chem. unsere Z., 1979, Bd. 13, № 5, S. 157. 44. Кравец Б. К., Эфрон В. Л., Огородник А. В. Хим. пром., 1980, № 8, с. 489. 45. Паушкин Я. М. Нефтехимический синтез в промышленности. М.: Наука, 1966. 46. Кренцель Б. А. Хлорирование парафиновых углеводородов. М.: Наука, 1964. 47. Hydrocarbon Process., 1979, v. 59, № 11, p. 147. 48. Kopinke F. D. et al. — J. prakt. Chem., 1979, Bd. 321, № 1, S. 107. 49. Белов П. С. Основы технологии нефтехимического синтеза. 2-е изд. М.: Химия, 1982. 280 с. 50. Наметкин С. С. Исследование в области органической химии нефти. М.: Наука, 1979.

51. Минков Д., Петков П., Коральски Г. — В кн.: Нефть и химия: Сборник докладов. Т. 1. Бургас, 1978, с. 175. 52. Крейн С. Э., Шехтер Ю. Н. Нитрованные масла (производство и применение). М.: Химия, 1967. 53. Балахонов Г. Г. и др. — ЖПХ, 1979, т. 52, № 12, с. 2730. 54. Чепыго С. В. и др. — Хим. и технол. топлив и масел, 1974, № 7, с. 22. 55. Voss H. — Erdöl u. Kohle, 1973, Bd. 26, № 5, S. 249. 56. Петров Ал. А. Химия нафтенов. М.: Наука, 1971. 388 с. 57. Федорова В. С. и др. Перспективы производства нефтехимических продуктов пиролизом углеводородов: Сер. Нефтехимия и нефтепереработка. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1972. 58. Атамередова К. Р. — Автореф. канд. дисс. Ашхабад: ТГУ. 1969. 30 с. 59. Мхчилян М. А. — Автореф. канд. дисс. М.: ВНИИ НП, 1967. 28 с. 60. Якубсон Э. В. — Автореф. канд. дисс. М.: ИХХС, 1974. 26 с.

61. Севастьянова Г. В. — Автореф. канд. дисс. М.: МИИХ и ГП, 1966. 22 с. 62. Беньковский В. Г. и др. — В кн.: Проблемы переработки тяжелых нефтей. Материалы 5-й Респ. н.-т. конф. по нефтехимии. Гурьев, 1980. с. 151. 63. Салыхова Г. М. и др. — Там же, с. 185. 64. Воробьева Н. С., Земскова З. К., Петров Ал. А. — Нефтехимия, 1980, т. 20, № 4, с. 498. 65. Лукина В. Г. — Автореф. канд. дисс. Л.: ЛГУ им. А. А. Жданова, 1975. 22 с. 66. Ашумов Г. Г. и др. — В кн.: Выделение и химическое превращение нефт. углеводородов: Тезисы докладов. Баку: АН АзССР, 1969. 67. Казанский Б. А. — В кн.: Исследования в области химии углеводородов: Собр. изб. трудов М.: Наука, 1979, с. 67, 166. 68. Гурьев А. А., Жоров Ю. М., Смидович Е. В. Производство высокооктановых бензинов. М.: Химия, 1981, с. 39, 105. 69. Березин И. В., Денисов Е. Т., Эмануэль Н. М. Окисление циклогексана. М.: МГУ им. М. В. Ломоносова, 1962. 302 с. 70. Основы технологии нефтехимического синтеза/Под ред. А. И. Динцеса, Л. А. Потоловского. М.: Гостоптехиздат, 1969, 852 с.

71. Самойленко Е. А. — Автореф. канд. дисс. М.: МИТХТ, 1970. 22 с. 72. Ахмедов Р. Р. — Автореф. канд. дисс. Баку: ИИХИ. 1972. 19 с. 73. Молчанова Г. К. — Автореф. канд. дисс. Л.: ЛГУ им. А. А. Жданова, 1971. 28 с.

74. Фрид Т. Ю., Багрий Е. И., Санин П. И. — В кн.: Химия и перспективы применения углеводородов ряда адамантана и родственных соединений: Тезисы докладов. Киев: АН УССР, 1974, с. 56. 75. Подхалюзин А. Т., Видулин В. В., Верещинский И. В. — Там же, с. 88. 76. Россини Ф. Д., Мейр Б. Д., Стрейф А. Д. Углеводороды нефти. Разделение, анализ, выделение, очистка и свойства нефтяных углеводородов. Л.: Гостоптехиздат, 1957. 470 с. 77. Rossini F. D. — J. Chem. Educ., 1960, v. 37, № 11, p. 554. 78. Mair B. J. — Oil & Gas J., 1964, v. 62, № 37, p. 130. 79. Yew F. F.-H., Mair B. J. — Analyt. Chem., 1966, v. 38, p. 231. 80. Россини Ф. Д. — Нефтехимия, 1967, т. 7, № 6, с. 906.

81. Mair B. J., Davidson S. P., Krouskop N. C. et al. — Analyt. Chem., 1958, v. 30, № 11, p. 1814. 82. Mair B. J., Krouskop N. C., Rossini F. D. — J. Chem. Eng. Data, 1960, v. 5, № 2, p. 186. 83. Mair B. J., Barnewall J. M. — Ibid., 1964, v. 9, № 2, p. 283. 84. Mair B. J., Marcultaitis W. J., Rossini F. D. — Analyt. Chem., 1957, v. 29, № 1, p. 92. 85. Hood A., Clerc R. J., O'Neal M. J. — J. Inst. Petrol., 1959, v. 45, № 426, p. 168. 86. Mair B. J. — J. Chem. Eng. Data, 1967, v. 12, № 1, p. 126. 87. Остроухов С. Б. и др. — Нефтехимия, 1983, т. 23, № 1, с. 20. 88. Остроухов С. Б. — В кн.: Вопросы изучения нефтегазоносности недр. М., 1982, с. 121. 89. Остроухов С. Б. и др. — Нефтехимия, 1982, т. 22, № 6, с. 723. 90. Воробьева Н. С., Земскова З. К., Петров Ал. А. — Там же, 1980, т. 20, № 4, с. 483.

91. Mair B. J., Martinez-Pico J. L. — Proc. Am. Petrol. Inst., Sect. III, 1962, v. 42, p. 173. 92. Carruthers W., Cook J. W. — J. Chem. Soc., 1954, p. 2047. 93. Carruthers W., Douglas A. G. — Ibid., 1955, p. 1847. 94. Carruthers W. — Ibid., 1956, p. 603. 95. Carruthers W., Douglas A. G. — Ibid., 1957, p. 278. 96. Carruthers W., Douglas A. G. — Nature, 1961, v. 192, p. 256. 97. Carruthers W. — J. Chem. Soc., 1963, p. 5551. 98. Carruthers W., Watkins D. A. M. — Ibid., 1964, p. 724. 99. Carruthers W., Stewart H. N. M. — Ibid., Ser. C, 1967, № 7, p. 556; 560, № 24, p. 2607; Nature, 1967, v. 213, № 5077, p. 691. 100. Williams R. B., Hastings S. H., Anderson J. A. — Analyt. Chem., 1952, v. 24, p. 1911.

101. В кн.: Состав и свойства нефтей и бензино-керосиновых фракций. М.: Изд-во АН СССР, 1957, с. 234, 253. 102. Меликадзе Л. Д. — Сообщ. АН ГрузССР, 1980, т. 100, № 2, с. 341. 103. Полякова А. А. и др. — Сообщ. АН ГрузССР, 1982, т. 105, № 1, с. 65. 104. Оглоблина А. И. и др. — Там же, 1979, т. 96, № 2, с. 353. 105. Мамедов Х. И. — Изв. АН СССР. Сер. физ., 1959, т. 23, № 1, с. 126. 106. McKay J. F., Latham D. R. — Analyt. Chem., 1972, v. 44, p. 2132; 1973, v. 45, p. 1050. 107. Clar E. Polycyclic Hydrocarbons. London: Acad. Press, 1964. V. 1. 487 p.; v. 2, 487 p. 108. Зубенко В. Г., Гордадзе Г. Н., Петров Ал. А. — Нефтехимия, 1979, т. 19, № 6, с. 833. 109. Seifert W. K., Moldowan J. M. — Geochim. et Cosmochim. Acta, 1978, v. 42, № 1, p. 77. 110. Schaeffle J. et al. — Tetrahedron Letters, 1978, № 43, p. 4163.

111. Зубенко В. Г. и др. — Нефтехимия, 1980, т. 20, № 4, с. 490. 112. Остроухов С. Б., Арефьев О. А., Петров Ал. А. — Там же, 1983, т. 23, № 2, с. 152—159. 113. Добрянский А. Ф. Химия нефти. Л.: Гостоптехиздат, 1961. 224 с. 114. Шиманский В. К., Богомолов А. И. — Труды ВНИГРИ, 1969, вып. 279, с. 20. 115. Старобинец И. С., Кульбаева А. Г., Нармухамедов М. А. — Геология нефти и газа, 1980, № 10, с. 32. 116. Ку克林ский А. Я., Пушкина Р. А., Говоркова В. Л. — Нефтехимия, 1976, т. 16, № 1, с. 28. 117. Ку克林ский А. Я., Пушкина Р. А. — Там же, 1981, т. 21, № 6, с. 820. 118. Зимица К. И. и др. — В кн.: Аналитические методы, техника и аппаратура для исследования нефти и ее производных. VIII Мировой нефтяной конгресс. М., 1971, с. 3. 119. Барабадзе Ш. Ш. и др. — Сообщения АН ГрузССР, 1972, т. 67, № 3, с. 601; 1973, т. 70, № 1, с. 93. 120. Варфоломеев Д. Ф., Стехун А. И., Унгер Ф. Г. — Нефтепереработка и нефтехимия, 1978, № 10, с. 21.

121. Ку克林ский А. Я., Пушкина Р. А., Шульга Л. П. — Там же, 1970, № 7, с. 10. 122. Мельникова Л. А. и др. — Нефтехимия, 1980, т. 20, № 4, с. 612; 1981, т. 21, № 1, с. 149. 123. Бродский Е. С., Парфенова М. А., Лукашенко Н. М. — Там же, 1977, т. 17, № 4, с. 616. 124. Курбский Г. П., Каюкова Г. П.,

Ефремов Ю. Я. — Там же, № 6, с. 897; 1980, т. 20, № 1, с. 20. 125. Севастьянова Г. В. и др. — Там же, 1967, т. 7, № 5, с. 695. 126. Жмыхова Н. М., Нехамкина Л. Г. — Там же, 1979, т. 19, № 5, с. 684. 127. Ушакова И. Б. и др. — Там же, 1981, т. 21, № 2, с. 163. 128. Атамалов Б. Ш. и др. — Изв. АН ТуркмССР. Сер. физ.-техн., хим. и геол. наук, 1981, № 2, с. 67; № 3, с. 75. 129. Ашумов Г. Г. и др. — Азерб. хим. ж., 1976, № 1, с. 88. 130. Dixon J. A., Clark S. G. — J. Chem. Eng. Data, 1959, v. 4, № 1, p. 94.

131. Петров Ал. А. и др. — Нефтехимия, 1963, т. 3, № 4, с. 456; № 5, с. 625; № 6, с. 835. 132. Забрянский Е. И., Зарубин А. П. Детонационная стойкость и воспламеняемость моторных топлив. М.: Химия, 1974. 216 с. 133. Марков Ю. А., Рубинштейн И. А., Крейн С. Э. — Нефтехимия, 1968, т. 8, № 5, с. 681; № 6, с. 904. 134. Рубинштейн И. А., Марков Ю. А., Крейн С. Э. — Там же, 1973, т. 13, № 2, с. 280. 135. Вольпин М. Е. — Усп. хим., 1960, т. 29, с. 298. 136. Смирнова Э. И. — В кн.: Вопросы истории естествознания и техники. Вып. 1 (38). М.: Наука, 1972, с. 10. 137. Snyder J. P. — In: Nonbenzenoid Aromatics. V. 1. New York: Acad. Press, 1969, Ch. 1. 138. Хюккель Е. — Усп. химии, 1936, т. 5, с. 589. 139. Райд К. Курс физической органической химии. М.: Мир, 1972. 576 с. 140. Кери Ф., Сандберг Р. Углубленный курс органической химии. Кн. 1. Структура и механизмы. М.: Химия, 1981. 520 с.

141. Беккер Г. Введение в электронную теорию органических реакций. М.: Мир, 1977. 658 с. 142. Hess B. A., Jr., Shaad L. J. — J. Am. Chem. Soc., 1971, v. 93, p. 305. 143. Dewar M. S. J., De Llano C. — Ibid., 1969, v. 91, p. 789. 144. Jones P. L. — Trans. Faraday Soc., 1935, v. 31, p. 1036. 145. Elvidge J. A., Jackman L. M. — J. Chem. Soc., 1961, p. 859. 146. Gastmans J. P., Gastmans D. F., Mendes F. M. H. — Tetrahedron, 1977, v. 33, № 17, p. 2205. 147. Olah G. A. — Accounts of Chem. Res., 1971, v. 4, p. 240. 148. Химия нитро- и нитрозогрупп/ Под ред. Г. Фойера. Т. 1. М.: Мир, 1972. 536 с.; Т. 2. 1973. 299 с. 149. De La Mare P. B. D., Ridd J. H. Aromatic Substitution, Nitration and Halogenation. London: Butterworth Co. Publishers Ltd., 1959. 252 p. 150. Терентьев А. П., Яновская Л. А. — В кн.: Реакции и методы исследования органических соединений. Кн. 6. М.: Госхимиздат, 1957, с. 7.

151. Сьютер С. М., Вестон А. В. — В кн.: Органические реакции. Т. 3. М.: ИЛ, 1951, с. 140. 152. Прайс Ч. — В кн.: Органические реакции. Т. 3. М.: ИЛ, 1951, с. 7. 153. Алкилирование. Исследование и промышленное оформление процесса. М.: Химия, 1982. 335 с. 154. Jensen F. R., Goldman G. — In: Friedel-Crafts and Related Reactions. V. 3, New York: John Wiley & Sons, Inc., 1965, p. 1003. 155. Фюзон Р. К., Мак-Кивер К. Г. — В кн.: Органические реакции. Т. 1. М.: ИЛ, 1948, с. 84. 156. Кери Ф., Сандберг Р. Углубленный курс органической химии. Кн. 2. Реакции и синтезы. М., 1981, с. 239. 157. Kitching W. — Organomet. Chem. Rev., 1968, v. 3, p. 35. 158. Zollinger H. — Chem. Rev., 1952, v. 51, p. 347. 159. Melander L. — Ark. Kemi, 1950, v. 2, p. 211. 160. Zollinger H. — Adv. Phys. Org. Chem., 1964, v. 2, p. 163.

161. Черножуков Н. И., Крейн С. Э. Окисляемость минеральных масел. М.: Гостоптехиздат, 1955. 372 с. 162. Черножуков Н. И., Крейн С. Э., Лосиков Б. В. Химия минеральных масел. М.: Гостоптехиздат, 1959. 416 с. 163. Gupta R. L., Kumar P. — Petrol. Hydrocarbons, 1971, v. 6, № 2, p. 140. 164. Baldwin R. W., Cunningham G. J., Partidge M. W. — Brit. J. Cancer, 1959, v. 13, p. 94. 165. Lee M. L., Wright B. W. — J. Chromatogr. Sci., 1980, v. 18, p. 345. 165а. Гальперн Г. Д. — Усп. хим., 1976, вып. 8, с. 1395. 166. Аксенов В. С., Титов В. И. — Хим. гетероциклич. соед., 1979, № 4, с. 147. 167. Замулинский И. А. — Изв. вузов. Нефть и газ, 1980, № 5, с. 11—14. 168. В кн.: VII Мировой нефтяной конгресс, симпозиум № 23: Тезисы докладов. Мехико, 1967, с. 49. 169. Ивченко Е. Г., Глушкова Г. Ф., Гарипова Л. З. — Хим. и технол. топлив и масел, 1980, № 6, с. 36. 170. Оболенцев Р. Д. и др. Химия сераорганических соединений, содержащихся в нефтях и нефтепродуктах. Т. 9. М.: Высшая школа, 1972. 339 с.

171. Оболенцев Р. Д., Байкова А. Я., Барановская Э. М. — Там же. Т. 8. М.: Высшая школа, 1968, с. 250. 172. Чертков Я. Б. — В кн.: Неуглеводородные со

единения в нефтепродуктах. М.: Химия, 1964, с. 45. 173. *Ляпина Н. К., Вольцов А. Л.* — Хим. и технол. топлив и масел, 1980, № 4, с. 37. 174. *Чертков Я. Б., Спиркин В. Г.* Сернистые и кислородные соединения нефтяных дистиллятов. М.: Химия, 1971. с. 36. 175. *Черножуков Н. И.* Технология переработки нефти и газа. Ч. 3. М.: Химия, 1978. с. 328. 176. *Чертков Я. Б., Спиркин В. Г.* Применение реактивных топлив в авиации. М.: Транспорт, 1974. с. 7, 106. 177. *Чуришков Е. С., Рубинштейн И. А., Рожков И. В.* Химия сераорганических соединений, содержащихся в нефтях и нефтепродуктах. Т. 8. М.: Высшая школа, 1968, 546 с. 178. В кн.: Технологические схемы процессов переработки нефти в США. М.: Гостоптехиздат, 1956, с. 112. 179. *Оболенцев Р. Д. и др.* Химия сераорганических соединений, содержащихся в нефтях и нефтепродуктах. Т. 7. М.; Л.: Химия, 1964, с. 24. 180. *Езова Л. К., Лотарева И. М.* — Нефтепереработка и нефтехимия: Информация ЦНИИТЭнефтехима, 1966, № 6, с. 3.

181. *Оболенцев Р. Д., Макова Е. А., Воробьева А. И.* — В кн.: Химия сераорганических соединений, содержащихся в нефтях и нефтепродуктах. М.: Высшая школа, 1968, т. 8, с. 41, 1972, с. 35. 182. А. с. 757526, 1978 (СССР). 183. *Спиркин В. Г., Черткова Н. А.* — В кн.: Эксплуатационные свойства топлив, смазочных материалов и технических жидкостей, применяемых в гражданской авиации: Межвуз. сб. научных трудов. Вып. 1. Киев, 1975, с. 21. 184. *Оболенцев Р. Д. и др.* — В кн.: Химия сераорганических соединений, содержащихся в нефтях и нефтепродуктах. Т. 7. М., Л.: Химия, 1964, с. 129; т. 8. М.: Высшая школа, 1968, с. 325. 185. *Лазарева И. С., Константинова И. А.* — Там же, т. 8, с. 339. 186. *Smith H. M.* Crude oil: qualitative and quantitative aspects. The petroleum world. U. S. Dept. of the Interior, U. S. Bur. Mines, Information circular 8286, Washington. 1936. 187. *Roll H. T. et al.* Sulfur compounds in crude oil. U. S. Bur. Mines, Bull. 659, Washington, 1972; Химия сераорганических соединений, содержащихся в нефтях и нефтепродуктах. М.: Высшая школа. Т. 1—9. 188. *Караулова Е. Н.* Химия сульфидов. М.: Наука, 1970, 202 с. 189. *Оболенцев Р. Д., Никитин Ю. Е.* — В кн.: Химия сераорганических соединений, содержащихся в нефтях и нефтепродуктах. Т. 8. М.: Высшая школа, 1968, с. 163, 250; т. 9, 1972, с. 145, 464. 190. *Эмануэль Н. М., Денисов Е. Т., Майзус З. К.* Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. М.: Наука, 1965.

191. *Хитрик А. А. и др.* Труды КХТИ (Казань), 1972, № 50, с. 95. 192. *Мельникова Л. А. и др.* — Нефтехимия, 1981, т. 21, № 1, с. 149. 193. *Беньковский В. Г. и др.* — В кн.: Проблемы переработки тяжелых нефтей. Алма-Ата: Наука, 1980, с. 151. 194. *Беленький Л. И. и др.* Новые направления химии тиофена. М.: Наука, 1976. 424 с. 195. *Данилова Т. А. и др.* — В кн.: Химия сераорганических соединений, содержащихся в нефтях и нефтепродуктах. Т. 8. М.: Химия, 1968, с. 170. 196. *Большаков Г. Ф. и др.* — Хим. и технол. топлив и масел, 1969, № 10, с. 27. 197. *Анашкина Н. П., Максимов С. М., Дзюба В. М.* — В кн.: Химия сераорганических соединений, содержащихся в нефтях и нефтепродуктах. Т. 9. М.: Высшая школа, 1972, с. 160. 198. *Машикина А. В., Воронцова Н. Б.* — Там же. Т. 8. М.: Высшая школа, 1968, с. 119. 199. *Ивченко Е. Г., Севастьянова Г. В.* Сернистые и высокосернистые нефти Башкирской АССР. М.: Химия, 1967. 200. *Аксенов В. С., Титов В. И., Камьянов В. Ф.* — Хим. гетероциклических соед., 1979, № 2, с. 156.

201. *Севастьянова Г. В. и др.* — Хим. и технол. топлив и масел, 1975, № 7, с. 22. 202. *Беньковский В. Г. и др.* — Нефтехимия, 1972, № 3, с. 454; 1974, № 6, с. 891. 203. *Артемьева В. П., Михайлов Н. А.* — Хим. и технол. топлив и масел, 1980, № 4, с. 41. 204. *Чертков Я. Б., Спиркин В. Г.* Применение реактивных топлив в авиации. М.: Транспорт, 1974. 141 с. 205. *Севастьянова Г. В., Гаева Л. И.* — Нефтехимия, 1980, т. 20, № 5, с. 753. 206. *Арзаманова И. Г.* — Автореф. канд. дисс. М., 1965. 14 с. 207. *Глушник Л. А., Бодан А. Н.* — Нефтехимия, 1980, № 5, с. 768. 208. *Кулиев А. М., Кулиев Р. Ш., Антонова К. И.* Нафтенновые кислоты. М.: Химия, 1965. 119 с. 209. *Ниязов А. Н.* Нафтенновые кислоты. Ашхабад: Ылым, 1969. 133 с. 210. *Maass W. F., Stinsky F.* Naphthensäuren und Naphthenate. Augsburg, 1961. 304 S.

211. *Prinzler H.* Naphthensäuren. Leipzig, 1962. 156 S. 212. *Наметкин Н. С., Егорова Г. М., Хамаев В. Х.* Нафтенновые кислоты и продукты их

химической переработки. М.: Химия, 1982. 184 с. 213. *Антонишин В. И., Гуменецкий В. В., Гриненко Б. С.* — Нефтехимия, 1977, № 6, с. 920. 214. *Анунов Г. Г.* Азербайджанские нефти. Баку: АН АзССР, 1961. 466 с. 215. *Насирова Н. М.* Нафтенные кислоты из нефтяного сырья: Тематический обзор. Баку: ИНХП им. Ю. Г. Мамедалиева, 1968. 216. Сернистые и высокосернистые нефти Башкирской АССР. М.: Гостоптехиздат, 1963. 232 с. 217. *Сабирова Г. В., Маньковская Н. К.* Производство нефтяного ростового вещества. Киев, 1966. 124 с. 218. *Гончаров И. В. и др.* — Нефтехимия, 1979, № 2, с. 255. 219. *Шишкина М. В., Чертков Я. Б., Кирсанова Т. И.* — Хим. и технол. топлив и масел, 1977, № 2, с. 297. 220. *Ковалев Г. И., Зверева Н. С., Денисов Е. Т.* — Нефтехимия, 1981, № 6, с. 909.

221. *Ковалев Г. И. и др.* — Там же, 1979, № 2, с. 237. 222. *Сапунов В. Н. и др.* — Там же, с. 220. 223. *Сергиенко С. Р.* — Там же, 1977, т. 17, № 6, с. 809. 224. *Филимонова Т. А., Кряжев Ю. Г., Камьянов В. Ф.* — Там же, 1979, т. 19, № 5, с. 696. 225. *Спейт Дж., Поконова Ю. Б.* — Там же, 1982, т. 55, № 1, с. 3. 226. *Герасимова Н. Н. и др.* — Там же, 1979, т. 19, № 5, с. 738. 227. *Koots J. A., Speight J. G.* — Fuel, 1975, v. 54, № 3, p. 179. 228. *Сергиенко С. Р.* Высокомолекулярные соединения нефти. М.: Химия, 1964. 540 с. 229. *Winniford R. S., Wither'spoon P. A.* — In: Konferenz über die Chemie und chemische Verarbeitung des Erdöls und Erdgases. Budapest, 1968, S. 967. 230. *Speight J. G.* — Fuel, 1971, v. 50, № 2, p. 102.

231. *Смолянинова Н. М., Кригер Л. Д., Изумнова Л. А.* — Изв. Томск. политехн. ин-та, 1977, т. 300, с. 16. 232. *Петров А. А., Позднышев Г. Н., Штоф И. К.* — Труды СоюздорНИИ, вып. 49, 1971, с. 69. 233. *Посадов И. А., Поконова Ю. В.* Строение нефтяных асфальтенов. Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1978. 75 с. 234. *Посадов И. А. и др.* — ЖПХ, 1977, т. 50, № 7, с. 1578. 235. *Магарил Р. З.* Образование углерода при термических превращениях индивидуальных углеводородов и нефтепродуктов. М.: Химия, 1973. 143 с. 236. *Бронфин И. Б.* — Автореф. канд. дисс. М.: МИНХ и ГП, 1971. 23 с. 237. *Gottlieb K.* — Erdöl u. Kohle, 1980, Bd. 33, № 4, S. 173. 238. *Бестужев М. А.* — В кн.: Рефераты докладов и сообщений 12 Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. М., 1981, с. 83. 239. *Boussingoult M.* — Ann. Chim.-Phys., 1837, v. 11, № 64, p. 141. 240. *Altgelt K. H.* — Makromol. Chem., 1965, Bd. 88, № 1, S. 75.

241. *Kief H. H., Blanchard L. P., Malhotra S. L.* — Separ. Sci., 1977, v. 12, № 6, p. 607. 242. *Поконова Ю. В.* Химия высокомолекулярных соединений нефти. Л.: Изд-во ЛГУ, 1980. 179 с. 243. *Jen T. F., Dikhi Y. P.* — J. Inst. Petroleum, 1968, v. 54, № 530, p. 50. 244. *Erdman I. G.* — In: Hydrocarbon Analysis. ASTM, str. 389. Philadelphia, 1965, p. 259. 245. *Филимонова Т. А., Рудя В. С., Кряжев Ю. Г.* — Нефтехимия, 1976, т. 16, № 2, с. 310. 246. *Barbelet M., Dolle J. M., Poitevin J. P.* — Rev. Inst. franç. petrole, 1979, v. 34, № 2, p. 293; РЖХим, 1979, 23П286. 247. *Махокин Г. М., Петров А. А.* — Хим. и технол. топлив и масел, 1975, № 12, с. 21. 248. *Speight J. G., Moschopedis S. E.* — Fuel, 1979, v. 58, № 3, p. 235. 249. *Ignasiak T., Strausz O. P., Montgomery D.* — Ibid., 1977, v. 56, № 4, p. 359. 250. *Nicksic S. W., Jeffries-Harris M. J.* — J. Inst. Petroleum, 1968, v. 54, p. 107.

251. *Наказима Тоэхико, Таноэ Тукато.* — J. Japan. Petrol. Inst., 1970, v. 13, № 8, p. 633. 252. *Эйгенсон А. С., Иваченко Е. Г.* — В кн.: Тезисы докладов XIV научной сессии по химии и технологии органических соединений серы и сернистых нефтей. Рига, 1976, с. 36. 253. *Branthaver J. F., Dorrence S. M.* — Anal. Chem. Ziljuid Fuel Sources: Tar Sands, Oil Shale, Coal and Petrol. Symp. 173rd Meet. Amer. Chem. Soc., New Orleans, La, 1977; Washington D. C., 1978; РЖХим, 1980, 12П309. 254. *Магарил Р. З., Свинтицких Л. Е.* — Изв. вузов. Сер. Нефть и газ, 1974, № 12, с. 57. 255. *Соркин Я. Г.* Особенности переработки сернистых нефтей и охрана окружающей среды. М., 1975. 295 с. 256. *Киселев В.* — Нефтехимия, 1979, т. 19, № 5, с. 714. 257. *Наурузов М. Х. и др.* — Там же, 1977, т. 17, № 6, с. 915. 258. *Свинтицких Л. Е. и др.* — Хим. и технол. топлив и масел, 1980, № 5, с. 32. 259. *Speight J.* — Am. Chem. Soc., Div Fuel Chem., 1971, v. 15, № 1, p. 57. 260. *Спиркин В. Г., Чертков Н. Я.* — В кн.: Органические соединения серы. Состав, промышленное получение, переработка и применение. Т. 1. Рига, 1976, с. 218.

261. Антипенко В. Р., Малков В. Н., Титов В. И. — Нефтехимия, 1979, т. 19 № 5, с. 723. 262. *Canad. Petrol.*, 1966, v. 7, № 9, p. 67. 263. In: *Role of Trace Metals in Petroleum*/Ed. T. F. Yen. Ann. Arbor. Sci. Publ., Michigan, 1975, p. 201. 264. *Zalka W., Manky T.* — *Acta Chim. Acad. Sci. Hungar.*, 1973, k. 79, № 4, old. 375. 265. *Ferris S. W., Black E. P., Clelland J. B.* — *Ind. Eng. Chem. Product Res. Develop.*, 1967, v. 6, № 2, p. 127. 266. Сюняев З. И. Нефтяной углерод. М.: Химия, 1980. 270 с. 267. *Розачева О. В.* Исследование растворимости и физико-химического агрегирования высокомолекулярных компонентов нефтяных остатков. Уфа: УНИ, 1979. 22 с. 268. *Розачева О. В. и др.* — *Колл. ж.*, 1980, т. 43, № 3, с. 586; Нефтепереработка и нефтехимия, 1980, № 9, с. 29. 269. *Dickie J. P., Haller H. N., Yen T. F.* — *J. Colloid. Interface Sci.*, 1969, v. 69, № 3, p. 475. 270. Биктимирова Т. Г. и др. — В кн.: Проблемы переработки тяжелых нефтей. Алма-Ата: Наука, 1980, с. 60.

271. *Посадов И. А., Поконова Ю. В., Проскуряков В. А.* — ЖПХ, 1974, т. 47, № 11, с. 2533. 272. *Parkash S., Moschopedis S., Speight J.* — *Fuel*, 1979, v. 58, № 12, p. 877. 273. *Pollack S. S., Yen T. F.* — *Analyt. Chem.*, 1970, v. 42, № 6, p. 623. 274. *Speight J. G.* The Chemistry and technology of petroleum. New York: M. Dekker inc., 1980. 498 p. 275. *Yen T. F., Erdman I. G., Saraceno A. J.* — *Analyt. Chem.*, 1962, v. 34, № 6, p. 694. 276. Чернов Т. Г., Чуткерашвили Е. Е. — Хим. и технол. топлив и масел, 1977, № 9, с. 57. 277. Химия полисопряженных систем/Берлин А., Гейдерих М. А., Давыдов Б. Э. и др. М.: Наука, 1972. 372 с. 278. Паушкин Я. М. и др. Органические полимерные полупроводники. М.: Химия, 1971. 223 с. 279. Берлин А. А. — Хим. пром., 1962, № 12, с. 23. 280. Шусторович Е. М. Электронное строение полимерных молекул с кратными связями в основной цепи. М.: Наука, 1967. 111 с.

281. *Yen T. F.* — *Fuel*, 1973, v. 52, № 2, p. 93. 282. Гурьянова Е. Н., Гольдштейн И. П., Ромм И. П. Донорно-акцепторная связь. М.: Химия, 1973. 397 с. 283. Берзин В. И. и др. — В кн.: Проблемы переработки тяжелых нефтей. Алма-Ата: Наука, 1980, с. 124. 284. Стародубова В. А., Благополучная Г. Г., Титов В. И. — Нефтехимия, 1975, т. 15, № 2, с. 218. 285. Мархасин И. Л., Гусманова Г. М. — Там же, 1980, т. 20, № 5, с. 774. 286. Поконова Ю. В. Химия смолисто-асфальтеновых соединений нефти. Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1978. 85 с. 287. Тагер А. А. Физико-химия полимеров. М.: Химия, 1968. 536 с. 288. *Yen T. F., Dickie J. P.* — *J. Instr. Petrol.*, 1968, v. 54, № 530, p. 50. 289. Бикбаева М. З., Мархасин И. Л. — Труды СоюздорНИИ, 1971, вып. 49, с. 82. 290. Крейцер Г. Д. Асфальты, битумы и пески. М., 1952. 400 с.

291. *Erdman I. G.* — In: *Hydrocarbon analysis*. ASTM, p. 389. Philadelphia, 1965, p. 259. 292. Антонишин В. И., Гриненко Б. С. — Изв. вузов. Нефть и газ, 1965, № 5, с. 47. 293. Поконова Ю. В., Полюкин Г. Б., Проскуряков В. А. — ЖПХ, 1980, т. 53, № 5, с. 1171. 294. Поконова Ю. В., Полюкин Г. Б., Проскуряков В. А. — Там же, 1979, т. 52, № 1, с. 215. 295. *Moschopedis S., Speight J.* — *Fuel*, 1978, v. 57, № 10, p. 647. 296. *Speight J. G. et al.* — *Ibid.*, 1971, v. 50, № 1, p. 34; № 2, p. 58, 97, 175, 211. 297. *Patwardhan Suresh R.* — *Ibid.*, 1979, v. 58, № 5, p. 375. 298. Антонишин В. И., Макачук И. И. — В кн.: Вопросы химии и химической технологии. Вып. 47. Харьков, 1977, с. 86. 299. Пат. 3835 (Япония); РЖХим, 1973, реф. 5П170П. 300. Поконова Ю. В. Галоидэфиры. Л.: Химия, 1966. 339 с.; Химия и технология галогенэфиры. Л.: Изд-во ЛГУ, 1982. 275 с.

301. Аширов А., Поконова Ю. В., Проскуряков В. А. — ЖПХ, 1973, т. 46, № 7, с. 1537. 302. Поконова Ю. В. и др. — В кн.: Краткие сообщения научно-технической конференции ЛТИ им. Ленсовета. Л., 1972, с. 24, 27, 48; 1979, с. 19. 303. Поконова Ю. В., Проскуряков В. А. — ЖПХ, 1978, т. 50, № 1, с. 173. 304. Поконова Ю. В. и др. — Нефтехимия, 1980, т. 20, № 4, с. 641. 305. Поконова Ю. В. и др. — ЖПХ, 1975, т. 48, № 6, с. 1372. 306. Поконова Ю. В. и др. — В кн.: Исследования в области химии и технологии продуктов переработки горючих ископаемых. Вып. 1. Л., 1974, с. 36. 307. Александрова Т. А., Поконова Ю. В., Проскуряков В. А. — ЖПХ, 1975, т. 48, № 6, с. 1217. 308. Поконова Ю. В., Антонов П. Г., Котегов К. В. — В кн.: Исследования в области химии

и технологии продуктов переработки горючих ископаемых. Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1977, с. 124. 309. Аширов А., Поконова Ю. В., Проскуряков В. А. — ЖПХ, 1976, т. 49, № 1, с. 56. 310. Митрофанова Л. М., Поконова Ю. В., Проскуряков В. А. — Там же, 1976, т. 49, № 10, с. 2311.

311. Поконова Ю. В., Персикен А. А., Проскуряков В. А. — Там же, 1979, т. 52, № 6, с. 1428. 312. Поконова Ю. В., Наризный П. А. — В кн.: Исследования в области химии и технологии продуктов переработки горючих ископаемых. Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1982, с. 92. 313. Шукин В. А., Архангельская М. Я., Поконова Ю. В. — В кн.: Исследования в области химии и технологии продуктов переработки горючих ископаемых. Л., 1974, с. 38. 314. Поконова Ю. В., Проскуряков В. А. — ЖПХ, 1978, т. 51, № 1, с. 76. 315. Поконова Ю. В. и др. — Там же, 1979, т. 52, № 7, с. 1582. 316. Поконова Ю. В., Олейник М. С. — Там же, 1982, т. 55, № 6, с. 1416. 317. Поконова Ю. В., Олейник М. С. — Там же, № 4, с. 970. № 6, 1370. 318. Поконова Ю. В. и др. — ЖПХ, 1981, т. 54, № 8, с. 1916, 1982, т. 55, № 8, с. 1754. 319. Поконова Ю. В. и др. — В кн.: Математическое моделирование в науке и технике. Вып. 2. Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1975, с. 87. 320. Поконова Ю. В., Шукин В. А. — В кн.: Исследования в области химии и технологии продуктов переработки горючих ископаемых. Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1975, с. 24; 1977, с. 26.

321. Шукин В. А., Поконова Ю. В., Проскуряков В. А. — ЖПХ, 1977, т. 50, № 8, с. 1835. 322. Поконова Ю. В., Шукин В. А., Проскуряков В. А. — Там же, № 10, с. 2328. 323. Елисеев В. С., Нуманов И. А., Ибрагимов М. У. — Нефтехимия, 1982, т. 22, № 1, с. 123. 324. Елисеев В. С. — ЖПХ, 1980, т. 53, № 3, с. 544. 325. Антонишин В. И., Гуменецкий В. В., Тушицкий и др. — РЖХим, 1979, 23П124. 326. Speight J., Moschopedis S. — J. Canad. Petrol. Technol., 1978, v. 17, № 3, p. 73. 327. Антонишин В. И., Гуменецкий В. В., Тушицкий О. П. — Нефть и газ. пром., 1980, № 1, с. 38. 328. Антонишин В. И., Гуменецкий В. В., Гриненко Б. С. — Нефтехимия, 1974, т. 14, № 4, с. 638. 329. Камьянов В. Ф. и др. — Там же, 1978, т. 18, № 1, с. 138. 330. Поконова Ю. В., Мелешков С. П. — ЖПХ, 1979, т. 52, № 10, с. 2365.

331. Поконова Ю. В. Галондсульфиды. Л.: Изд-во ЛГУ, 1977, 277 с. 332. Поконова Ю. В. Иониты и адсорбенты из нефтяного сырья. Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1981, 52 с. 333. Поконова Ю. В., Олейник М. С. — Химия твердого топлива, 1982, № 3, с. 148; № 5, с. 106. 334. Поконова Ю. В., Олейник М. С., Проскуряков В. А. — В кн.: Проблемы переработки тяжелых нефтей. Алма-Ата: Наука, 1980, с. 251. 335. Поконова Ю. В., Александрова Г. А., Проскуряков В. А. — ЖПХ, 1979, т. 52, № 5, с. 1062. 336. Поконова Ю. В. — Там же, 1981, т. 54, № 11, с. 2595. 337. Поконова Ю. В., Польшкин Г. Б., Олейник М. С. — В кн.: Проблемы переработки тяжелых нефтей. Алма-Ата: Наука, 1980, с. 226. 338. Поконова Ю. В., Персикен А. А., Проскуряков В. А. — ЖПХ, 1979, т. 52, № 6, с. 1428. 339. Поконова Ю. В., Громов Л. А., Давыдова Н. В. и др. — В кн.: Исследования в области химии и технологии продуктов переработки горючих ископаемых. Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1982, с. 101. 340. Tokuhisa Hisoshi. — J. Japan. Petrol., 1971, v. 14, № 8, p. 563.

341. Mathis J. F. — Oil and Gas., 1980, v. 13, № 152, p. 45, 49, 52, 55. 342. Пунакова С. А. Микроэлементы нефтей, их использование при геохимических исследованиях и изучении процессов миграции. М.: Недра, 1974. 343. Герасимова Н. Н. и др. — Нефтехимия, 1979, т. 19, № 5, с. 738. 344. Чахмачев В. А., Курганская Э. В., Пунакова С. А. — Геохимия, 1981, № 2, с. 312. 345. Мякова Ж. С., Амелина А. Н., Амелин А. Н. — Хим. и технол. топлив и масел, 1976, № 10, с. 55. 346. Terrell R. E. — Analyt. Chem., 1977, v. 49, № 5, p. 255; Надиров Н. К. и др. Методы анализа ванадия и его выделения из нефтей и нефтепродуктов. М.: НИИТЭхим, 1983, 85 с. 347. Глуховская Р. Д. и др. — Изв. Томск. политехн. ин-та, 1976, т. 275, с. 53. 348. Червенчук Г. А., Карбаинов Ю. А. — Там же, с. 50. 349. Азимов С. А., Бабаджанов Р., Исраилов А. — Сборник научных трудов Ташкентск. ун-та, 1976, № 499, с. 3. 350. Каплин А. А., Белоусова Н. И., Стромберг А. Г. — Изв. Томск. политехн. ин-та, 1975, т. 250, с. 91.

351. Антипенко В. Р., Титов В. И. — Нефтехимия, 1974, т. 4, № 4, с. 507.
 352. Зульфугарлы Д. И. — Уч. зап. АзГУ. Сер. хим., 1966, № 3, с. 18. 353. Антипенко В. Р., Серебренникова О. В., Титов В. И. — Нефтехимия, 1979, т. 19, № 3, с. 323. 354. Порфирины и металлопорфириновые комплексы нефтей/Абызгильдия Ю. М., Михайлюк Ю. И., Яруллин К. С., Ратовская А. А./М.: Наука, 1977. 355. Серебренникова О. В. и др. — Нефтехимия, 1975, т. 15, с. 909. 356. Yen T. F. et al. — J. Inst. Petrol., 1969, v. 55, p. 87. 357. Blumer M., Snyder W. D. — Chem. Geol., 1967, v. 2, p. 35. 358. Jennings K. R. — J. Chem. Phys., 1965, v. 43, p. 4176. 359. Hodgson G. W. et al. — Geochim et cosmochim. acta, 1969, v. 33, p. 532; 1970, v. 34, p. 107. 360. Захаренкова Л. Н. Руководство по анализу нефтей. Л., 1966. 215 с.

361. Стародубова В. А., Благополучная Г. Г., Титов В. И. — Нефтехимия, 1975, т. 15, № 2, с. 218. 362. Стародубова В. А., Угрюмов А. Н., Берзин В. И. — В кн.: Проблемы переработки тяжелых нефтей. Алма-Ата: Наука, 1980, с. 120. 363. Golebiowski S. — Nafta (PRL), 1971, t. 27, s. 378. 364. Проблемы переработки тяжелых нефтей. Алма-Ата: Наука, 1980. 365. Меликадзе Л. Д., Годердзишвили К. Г., Зульфугарлы Дж. И. К изучению микроэлементов нефтей Грузии. Тбилиси: Мецниереба, 1976. 366. Катченков С. М. — ДАН СССР, 1949, т. 65, № 5, с. 709. 367. Гуляева Л. А., Комлун В. Б., Шишенина Е. П. — Геохимия, 1966, № 7, с. 813. 368. Нуманов Н. У., Насыров Н. М. Гетероатомные компоненты нефтей таджикской депрессии. Душанбе: Доинш, 1973. 128 с. 369. Degeus E. F., Matheja Y. J. — Brit. Interplanet. Soc., 1968, v. 21, p. 52. 370. Эфендиев Г. Х., Алекперов Р. А., Нуриев А. Н. Вопросы геохимии радиоактивных элементов нефтяных месторождений. Баку: Изд-во АН АзербССР, 1964.

371. Гуляев Л. А., Иткина Е. С. — В кн.: Геохимия иода и брома в осадочной толще нефтеносных областей. М.: Наука, 1971, с. 5. 372. Максимова С. Н. — В кн.: Геохимия нефти и нефтяных месторождений. М.: Изд-во АН СССР, 1962, с. 5.

Глава 5. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КОМПОНЕНТОВ НЕФТИ И ПРОДУКТОВ ИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ

АЛКАНЫ

Алканы и продукты их превращений получили широкое применение. Их использование многократно описано не только в специальной литературе, но в учебной и популярной. Чтобы избежать повторения, в данной книге эти вопросы изложены весьма сжато. Алканы используют в качестве компонента моторных топлив и смазочных масел, сырья для получения углеводородов иного строения и синтеза многих химических соединений, а также для получения кормовых белково-витаминных концентратов.

Природные горючие газы.

Газы используют как в качестве энергетического и моторного высококалорийного топлива, так и сырья в органическом синтезе.

Из метана получают метанол, формальдегид, ацетальдегид, уксусную кислоту, ацетон и др. [1]. Конверсией с кислородом или водяным паром из метана получают синтетический газ в соотношении, необходимом для получения синтетических алканов и алкенов нормального строения, спиртов (процесс Фишера — Тропша); водород — для получения аммиака и др. органических соединений [2].

Пиролизом и дегидрогенизацией метана получают ацетилен, высококачественную сажу и водород. Алканы природного горючего газа служат источником получения низкомолекулярных алкенов, в первую очередь этилена, пропилена, бутилена, а также бутадиена, являющихся в свою очередь сырьем многочисленных синтезов, которыми получают синтетический каучук, искусственные волокна, пластические массы и др. [3].

Жидкие алканы.

В основном расходуются в составе моторных и котельных топлив. Базовым компонентом бензинов (автомобильных и авиационных) являются прямогонные фракции нефти, перегоняющиеся в пределах 40—200 °С и содержащие до 50 % алканов. Доля изомерных структур значительно меньше, чем структур нормального строения, а степень их разветвленности мала. Так, среди изоалканов C_5 — C_{12} обнаруживаются соединения с одно-, двух-, реже трехзамещенными цепями с одной метальной группой. Из-за большого содержания нормальных алканов, детонационная характеристика прямогонных бензиновых фракций низкая. Поэтому ее приходится исправлять добавлением специально полученных высокооктановых компонентов.

Газотурбинные авиационные топлива, предназначенные для воздушного транспорта, представляют собой прямогонную фракцию нефти, перегоняющуюся в пределах 140—280 °С. Лишь небольшую часть нефти используют для получения такого топлива, поскольку важной характеристикой последнего является ограниченное содержание аренов и температура начала кристаллизации не выше — (50—60) °С. В современных авиационных газотурбинных топливах содержится 20—60 % алканов. С точки зрения низкотемпературных свойств топлива наиболее благоприятно присутствие изоалканов Т- и П-образных структур [5].

Дизельные топлива предназначены для двигателей с высокой степенью сжатия и принудительной подачей топлива в зону сгорания. Дистиллятные дизельные топлива готовят для быстроходных форсированных дизельных двигателей (1000 мин^{-1} и более), а также для газотурбинных двигателей наземного и морского транспорта. Такие топлива получают из керосино-газойлевой фракции, иногда с добавлением продуктов каталитического крекинга. Они перегоняются в пределах $270\text{—}400^\circ\text{C}$.

В дизельных топливах содержится $10\text{—}20\%$ алканов, из которых преобладающая часть нормального строения. Влияние высокомолекулярных нормальных алканов на эксплуатационные свойства дизельных топлив велико. От их присутствия зависят две такие важные характеристики, как цетановое число и низкотемпературные свойства. Современные дизельные топлива классифицируются по низкотемпературным свойствам.

Максимальным цетановым числом, характеризующим скорость сгорания топлива в двигателе, обладают нормальные алканы. Так, цетановое число гептана 56,3, декана 76,9, додекана 87,6 гексадекана (цетана) 100.

Цетановые числа изоалканов низкие, поэтому для обеспечения необходимого цетанового числа дизельные топлива должны содержать нормальные алканы. Однако чрезмерное их количество будет ухудшать низкотемпературные свойства дизельных топлив, которыми определяются нормальные перекачка, фильтрование, подача и распыл топлива в зоне сгорания и, наконец, запуск двигателя. Избыточное количество высокомолекулярных нормальных алканов из дизельных топлив извлекают и используют в качестве ценного химического сырья [6]. Данные, приведенные ниже, дают представление о зависимости между содержанием нормальных алканов и температурой застывания дизельного топлива:

Массовая доля, %	$t_{\text{заст}}^\circ\text{C}$
14,7	-25
11,75	-40
7,35	-45
0	-60

Низкотемпературные свойства дизельных топлив могут быть существенно улучшены добавлением поверхностно-активных депрессорных присадок, модифицирующих процесс кристаллизации нормальных алканов.

В котельных топливах (мазутах) может содержаться 20% и более высокомолекулярных алканов, преимущественно нормального строения. С увеличением их содержания низкотемпературные свойства мазутов ухудшаются.

Смазочные масла от нормальных алканов освобождают, поскольку без этого их свойства остаются неудовлетворительными.

Твердые алканы.

Алканы с числом углеродных атомов в молекуле более C_{16} (температура плавления выше 27°C), естественную смесь которых называют парафином, в зависимости от глубины очистки, используют непосредственно и в качестве сырья для синтеза новых химических соединений. Непосредственно парафин применяют в бумажной,

электротехнической, кожевенной, косметической промышленности, в производстве спичек, для консервирования фруктов, получения пластичных смазок, флотореагентов, типографских черней и красок, копировальной бумаги и т. п., [4].

Церезин — смесь высокомолекулярных аренов и в меньшем количестве алканов [7] — по твердости не уступает лучшим воскам. Его применяют для пропитки тканей, в производстве специальных сортов бумаги — целлофановой, картона, алюминиевой и др. Он используется в средствах упаковки и защитных покрытиях.

Продукты превращений алканов. Прямым окислением алканов природного горючего газа получают кислородные соединения: оксиды этилена, пропилена, формальдегид, уксусный альдегид, пропионовый альдегид, уксусную кислоту, метанол, ацетон и др. [8—10]. Алканы C_6 — C_{10} используют в качестве растворителей, C_{10} — C_{20} для производства моющих средств, пластичных смазок, эмульгаторов, синтетических каучуков и др.

Ценным сырьем для нефтехимического синтеза являются алканы C_{18} — C_{44} . Их используют для получения синтетических смазочных масел, пластичных смазок, алкенов, высших жирных кислот и спиртов, аминов, депрессантов, пластификаторов, сульфонатов, нитро- и хлорпарафинов, которые в свою очередь служат исходными веществами для получения других продуктов [11, 12].

Увеличивающееся потребление ПАВ привело к интенсивному развитию промышленности высокомолекулярных синтетических жирных кислот (СЖК) и синтетических жирных спиртов (СЖС) — продуктов прямого окисления нормальных алканов [13—15].

По данным [16] можно получить представление о современном потреблении СЖК. Мыловаренная промышленность использует в качестве жирозаменителей СЖК C_{10} — C_{16} и C_{17} — C_{20} . В ГДР 30 % вырабатываемых СЖК потребляется мыловаренной промышленностью. Основное количество (43 %) восстанавливают в первичные жирные спирты, являющиеся сырьем для приготовления более эффективных моющих средств, чем мыло. Первичные жирные спирты получают восстановлением метиловых или бутиловых эфиров жирных кислот (фракция C_{10} — C_{20}) на таблетированном медно-цинковом катализаторе при 230—270°C и давлении 15—20 МПа.

Головную фракцию спиртов C_7 — C_9 используют для получения пластификаторов; фракцию C_{10} — C_{20} — для получения тонких моющих средств, применяемых в стирке шелка и шерсти, а широкую фракцию C_{10} — C_{20} — для производства грубых моющих средств.

Соли четвертичных аммониевых оснований с углеводородными радикалами C_{12} — C_{18} , получаемые на основе синтетических жирных кислот, используют для производства катионных бактерицидных ПАВ. На основе кальциевых мыл СЖК C_{12} — C_{18} получают пластичные смазки, не уступающие по эксплуатационным свойствам жировому солидолу. Из фракции C_{10} — C_{16} получают литиевое мыло, используемое для приготовления пластичных смазок с высокими эксплуатационными свойствами. Эти же кислоты включены в рецептуру синтетических каучуков и резиновых смесей. Они повышают пластичность резиновой массы, способствуют лучшему диспергированию

порошковых ингредиентов в композиции, например сажи и облегчают процесс обработки резиновых смесей.

В промышленности строительных материалов широкое применение нашли кубовые остатки, содержащие синтетические кислоты выше C_{20} (дорожный битум улучшенного качества). На базе кубовых остатков предложена рецептура эффективных деэмульгаторов нефти. Помимо сказанного, СЖК C_{17} — C_{20} находят применение практически всюду, где ранее использовали стеарин из природных жиров.

Высокомолекулярные вторичные жирные спирты стали занимать все более значительное место в получении синтетических моющих средств, обладающих преимуществами перед мылами [17].

Участвуя в различных химических реакциях, алканы являются источником соединений, необходимых для получения большого ассортимента промежуточных и конечных важных товарных продуктов. Гидролизом алкилхлоридов получают спирты; взаимодействием с цианидами щелочных металлов — нитрилы, которые омыляют жирные кислоты или восстанавливают их до аминов.

Амины получают также аминлизом алкилхлоридов. При взаимодействии алкилхлоридов с сульфатами образуются водорастворимые сульфонаты. На основе алкилхлорида получают соединения Гриньяра, из которых при взаимодействии с оксидом углерода (IV) образуются карбоновые кислоты. При взаимодействии с безводным карбонатом натрия алкилхлориды превращаются в сложные эфиры, с сульфгидратами щелочей — в тиоспирты.

В реакции Фриделя — Крафта алкилхлориды взаимодействуют с аренами. Они дехлорируются с образованием алкенов. Алкилхлориды используют для введения в молекулы высокомолекулярных алкильных групп при производстве инсектицидов и ядохимикатов, для повышения растворимости полученных соединений в смеси углеводородов (нефтепродуктов), а также во многих других производствах. Термическим хлорированием технического пентана получают амилхлориды, которые гидролизуют затем щелочью в амиловые спирты, используемые непосредственно или в виде их амилацетатов в качестве растворителей и важного вспомогательного материала в лакокрасочной промышленности [18].

Омылением сульфохлоридов щелочью получают растворимые в воде соли сульфокислот. Соли алкилсульфокислот с алкановой цепью C_{12} — C_{20} обладают высокими поверхностно-активными и моющими свойствами. С аммиаком образуются сульфамиды — исходные соединения для получения многих ценных химических соединений. Сульфохлориды высокомолекулярных алканов нормального строения используют для получения ПАВ, а также для производства вспомогательных материалов в текстильной, кожевенной и пластмассовой промышленности. В зависимости от длины цепи сами сульфохлориды применяют в качестве инсектицидов, дубителей кожи и смазочных масел для высоких удельных давлений. Соли высокомолекулярных сульфоновых кислот под торговым названием мерзоляты известны как моющие средства различного назначения [12].

Область переработки и применения сульфохлоридов, а также получаемых из них эфиров, амидов, сульфоновых и сульфиновых кислот представляет собой новый обширный раздел химической технологии, в основе которого лежит использование алканов.

Пиролизом хлордифторметана получают тетрафторэтилен, при полимеризации которого образуются весьма стойкие в различных агрессивных средах вещества — фторопласты.

Большой ассортимент продуктов получают на основе нитропроизводных алканов. Низкомолекулярные нитроалканы, взаимодействуя с альдегидами и кетонами, особенно с формальдегидом, дают нитроспирты. Нитроспирты восстанавливаются в аминспирты или через сложные эфиры с органическими и неорганическими кислотами превращаются в конечные продукты, используемые как растворители, мягчители и взрывчатые вещества [19].

Нитроалканы широко применяют в качестве растворителей в лаковой промышленности, селективных растворителей в нефтеперерабатывающей промышленности для извлечения аренов, удаления серусодержащих соединений, для селективной очистки и депарафинизации масел и для других целей.

Белки биологического синтеза.

Одна из ближайших проблем современности — изыскание возможности расширения ресурсов кормового белка — необходимой составной части животной пищи. За последние 20 лет в этой области достигнуты выдающиеся успехи. В настоящее время во всех технически развитых странах организовано промышленное получение кормового белка [20]. Сырьем являются чистые нормальные алканы нефтяного газойля, метан природного газа и метанол [21].

Составы аминокислот, полученных в результате жизнедеятельности дрожжевых грибов, развивающихся на нормальных алканах нефтяного происхождения и на сахарах [22], а также на другом сырье, содержащем нормальные алканы, оказались близкими, а экономика прессов сопоставима [22]. В настоящее время основным сырьем служат нефтяные нормальные алканы. Процессы ферментации могут различаться по используемой культуре микроорганизмов, аппаратурному оформлению, режиму, хотя принципиально они близки. Так, во Франции работает промышленная установка производительностью 50 т биомассы в сутки с использованием в качестве сырья тяжелого газойля, содержащего 10 % алканов [23, 24]. Английская фирма «Бритиш Петролеум» использовала две схемы производства кормовых протеинов из очищенных нормальных алканов и из алканов нефтяного газойля [26].

Накопленный опыт использования белкового концентрата в рационе питания животных был положительным [27]. Ценность синтетических белков зависит от содержания в них незаменимых аминокислот (не синтезирующихся в организме).

В перспективе значение алканов, особенно нормального строения, в качестве химического сырья будет возрастать, а вместе с этим использование их в составе топлив и смазочных масел сокращаться.

ЦИКЛОАЛКАНЫ

В настоящее время наибольшее практическое применение получили циклогексан и продукты его химических превращений, а также адамантан, которому в последние годы уделяется все возрастающее внимание.

Циклогексан и продукты его химических превращений.

Наибольшее промышленное значение в качестве химического сырья приобрел циклогексан. На его основе получают важные промежуточные продукты для производства полиамидных волокон и химических реагентов [28]. До 90% циклогексана используется в производстве волокон, выпуск которых только в капиталистических странах превысил 2,5 млн. т/год (США производят более 1 млн. т/год). Среднегодовые темпы роста потребления циклогексана до 1985 г. прогнозируются по странам Западной Европы — 3%, США — 4—7%.

Ниже приведены потребности в циклогексане развитых капиталистических стран (в млн. т/год):

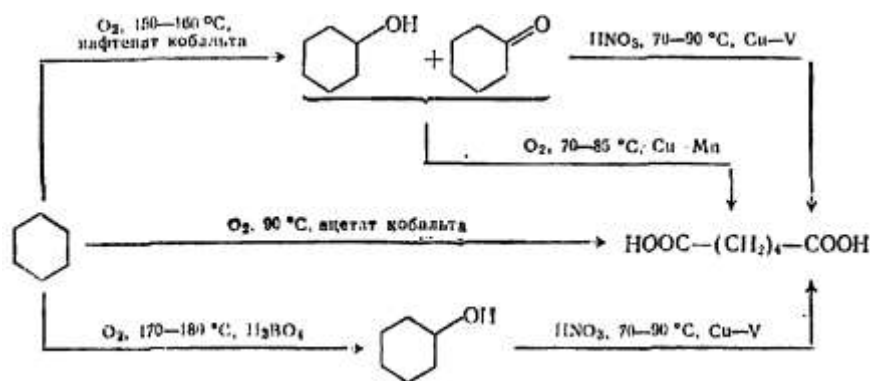
	1976 г.	1980 г.	1985 г.
США	0,99	1,3	1,7-1,8
Страны Западной Европы	0,93	1,0	1,1-1,2
Япония	0,50	0,6	0,6 - 0,7

Основной источник получения циклогексана — нефть. Главный метод — гидрирование бензола (95% общего объема производства), остальное количество циклогексана выделяют из бензиновых фракций нефтей, богатых циклоалканами. Гидрирование бензола позволяет получать наиболее чистый циклогексан (99,9 %). Для выделения циклогексана из нефтепродуктов получают узкие фракции нефти, обогащенные углеводородами C₆ и содержащие 10—14 % циклогексана. Затем производят четкую ректификацию на фракции, являющиеся концентратами с содержанием до 85 % циклогексана. При использовании дополнительных промежуточных стадий каталитического превращения аренов возможно получение фракций с содержанием 99 % циклогексана.

Основное использование циклогексана — в производстве мономеров для синтеза волокон (адипиновой кислоты и капролактама). Некоторое количество циклогексана применяют в качестве растворителя в производстве пластмасс и синтетического каучука. Производные циклогексана (циклогексанон, циклогексанол, нитроциклогексан) используются в небольшом количестве в производстве красителей, лаков, смол, смазок (из нефтяных остатков) и инсектицидов. Примерная структура потребления циклогексана в США: производство адипиновой кислоты — 60%, капролактама — 30 %, остальные производства — 10 %.

Получаемый на основе циклогексана капролактама является сырьем для получения нейлона-6, суммарные мощности по производству которого в капиталистических странах более 2 млн. т/год. Нейлон-6 применяют для производства кордной ткани, ковров и других предметов широкого потребления.

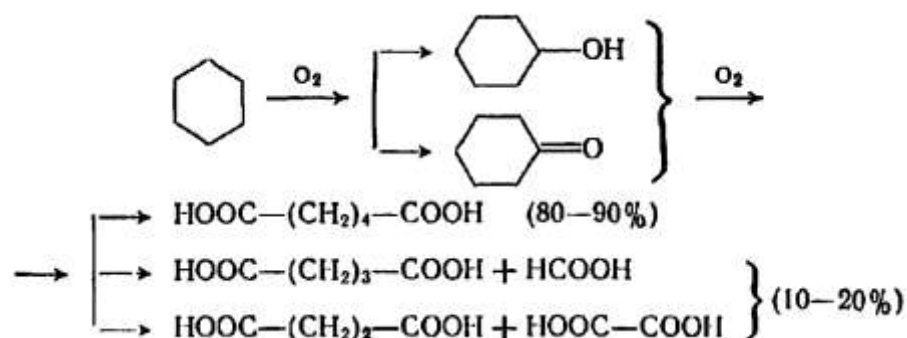
Адипиновую кислоту получают окислением циклогексана в две стадии:



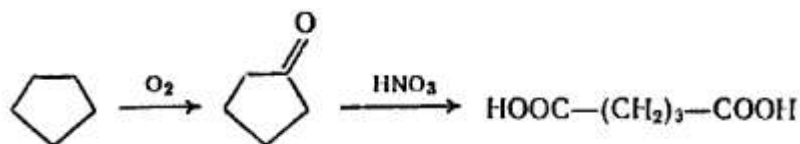
Наиболее перспективны для получения адипиновой кислоты одностадийные методы окисления, базирующиеся на использовании кобальтовых катализаторов. При 90 °С циклогексан окисляют в течение 8—10 ч кислородом воздуха в среде уксусной кислоты. При этом достигается степень превращения циклогексана 80—90 % и 70—80 % выход кислоты.

Получаемая из циклогексана адипиновая кислота на 90 % используется как промежуточный продукт для синтеза мономера гексаметилендиамина и далее нейлона-66 (продукт конденсации адипиновой кислоты и гексаметилендиамина).

Побочными продуктами окисления циклогексана являются ценные дикарбоновые кислоты [28]:



Глутаровую кислоту также получают окислением циклопентана по способу, аналогичному производству адипиновой кислоты [28]:



Другие циклоалканы и продукты их химических превращений.

Окислением циклоалканов получают большое число ценных химических продуктов. Степень превращения обычно составляет 10—15% для циклогексана, 35% для циклододекана, суммарный выход спиртов и кетонов составляет 80—95 %.

Селективность процесса окисления и регулирование степени превращения исходного углеводорода достигается добавлением в реакционную смесь борной кислоты и ее производных [31].

Окислением соответствующих по числу углеродных атомов циклоалканов можно получать и другие дикарбоновые кислоты: пимелиновую (C7), пробковую (C8), себаиновую (C10), деканди- карбоновую (C12). Однако в отличие от нефтяного циклогексана другое циклоалкановое сырье получают многостадийными синтезами, обуславливающими высокую стоимость конечных продуктов.

Производство дикарбоновых кислот относится к малотоннажным. Эфиры дикарбоновых кислот применяются для получения синтетических смазочных масел, диметиловые эфиры адипиновой, глутаровой и янтарной кислот — для получения лакокрасочных материалов и пластификаторов пластмасс [28].

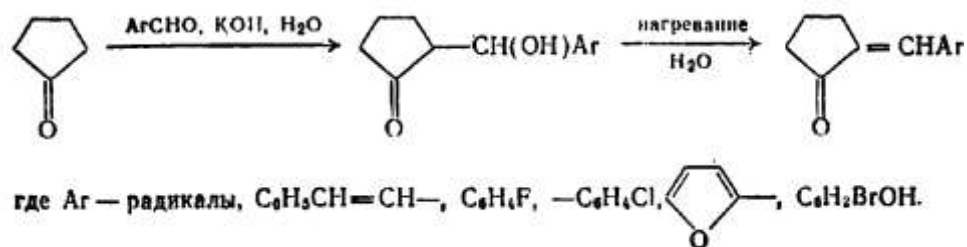
Окислительным дегидрированием циклогексана на природных цеолитах получают циклогексен [29]. Процесс осуществляют в проточной установке с неподвижным слоем катализатора при 400—450 °C, отношении $O_2:C_6H_{12}$ — 1,0÷1,5. Селективность реакции по циклогексену 68—83 %, выход — более 20 %.

На базе производных циклогексана и циклопентана получают фосфорорганические ПАВ циклоалканового ряда, содержащие в молекуле амидо- и дитиофосфорные группы [30]. ПАВ — продукты конденсации нефтяных кислот с этаноламином, взаимодействия получаемых оксиамидов нефтяных кислот с пентасульфидом фосфора и нейтрализации дитиофосфорных кислот едким натром. Оксиамиды получают при взаимодействии нефтяных кислот с избытком аминоспирта при 150—180 °C в течение 4 ч. Оксиамиды обрабатывают в течение 5 ч пентасульфидом фосфора при соотношении реагирующих веществ 4:1 и 100—120 °C. Использование ПАВ, как добавки в скважины и трубопроводы при добыче и транспортировании парафинистых нефтей снижает отложение твердых парафинов на 86—95 %.

Селективным окислением циклододекана в присутствии мета- борной кислоты или ее ангидрида в промышленности получают циклододеканол и циклогексанол [32, 33]. Недостатком борной кислоты является необходимость использования сложного процесса для регенерации сухой кислоты. Поэтому предпочтительнее использование ее эфиров, растворимых в углеводородах. Окисление циклододекана осуществляют чистым кислородом или воздухом в течение 1 ч при 168 °C в присутствии борной кислоты, эфиров метаборной кислоты. В присутствии 12 % добавок возможно превращение 70—95 % циклододекана в циклододеканол и циклододе- канон.

Фотонитрозированием циклододекана получают хлоргидрат циклододеканоноксима, применяемого в производстве додекалак- тама. Процесс осуществлялся в фотореакторе (CCl_4 , облучение УФ-светом, 20°C) при пропускании хлороводорода, нитрозилхлорида [34].

На основе производных циклопентана и циклогексана получены новые соединения с активными функциональными группами в молекуле [35]. Например, конденсация циклопентанона и цикло- гексанона при 20°C, в присутствии 10— 15%-ного раствора едкого кали с альдегидами приводит к образованию галогенпроизводных циклоалкано-аренов по схеме:



При использовании для конденсации альдегидов типа коричневого, о-фтор-, м-хлор-, 2-гидрокси-3,5-дибромбензальдегидов и фурфурола были получены соединения 2-(β-фенилпропенилиден)цикло-гексанон, 2-(β-фенилпропенилиден) циклопентанон, 2-(о-фторбен-зилиден)циклогексанон с выходом 74—81,5%, которые находят применение как физиологически активные соединения и медицинские препараты [35—37].

Предложена технологическая схема получения нефтяных кислот и сложноэфирных пластификаторов окислением циклоалканового концентрата (250—350°C), содержащего циклопентаны и циклогексаны с боковыми углеводородными радикалами $C_6—C_{15}$ [40]. Полученные эфиры являются пластификаторами, близкими к дибутилфталату и дибутилсебацинату.

Получают нефтяные кислоты для замены мылонафта, асидола и асидол-мылонафта, применяемых в производстве олифы, консистентных смазок, моющих средств, анилиновых красителей, используемых при флотации руд и как технические заменители животных и растительных жиров.

Циклоалканы обладают оптимальными характеристиками в качестве компонентов авиационных и ракетных топлив. Углеводородные топлива с точки зрения обеспечения наибольшей дальности полета летательных аппаратов должны иметь максимально возможную плотность, массовую и объемную теплоту сгорания. Желательно, чтобы при этом разница между значениями массовой и объемной теплоты сгорания была наименьшей. Этим условиям в наилучшей степени удовлетворяют циклоалканы нефтяных фракций (табл. 116) [41].

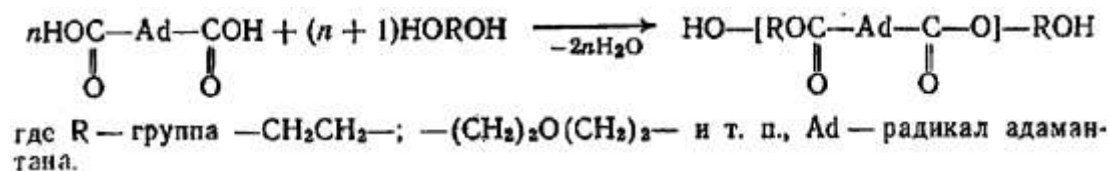
ТАБЛИЦА 116. Низшая теплота сгорания углеводородов различных классов

Фракция	Моноциклоарены		Циклоалканы		Алканы	
	МДж/кг	МДж/л	МДж/кг	МДж/л	МДж/кг	МДж/л
100-150 °C	41,3-41,7	34,4-35,4	42,8-43,4	31,0-35,6	43,9-45,2	32,4-33,4
150-200 °C	40,5-42,0	34,8-37,4	42,4-43,8	31,8-36,1	44,1-45,0	32,0-34,3
200-250 °C	41,2-41,7	36,1-38,7	42,3-43,6	32,3-36,4	43,9-44,8	33,8-35,0
250-300 °C	41,0-41,8	36,3-39,2	42,3-43,4	32,9-37,1	43,2-43,9	34,5-34,7
300-350 °C	41,7-41,8	36,8-38,4	42,3-43,0	34,0-36,8	43,4-43,7	34,6-35,3

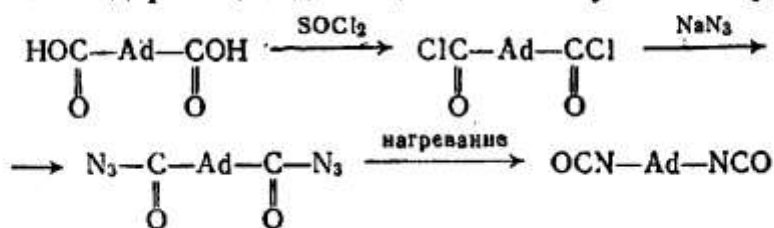
Большой интерес в качестве перспективных топлив представляют полициклические индивидуальные циклоалканы нефтяного или синтетического происхождения, характеризующиеся высокой плотностью, повышенными теплотами сгорания (массовой и объемной) и благоприятными физическими показателями, например диэтилциклогексан и др. [41].

Адамантан и продукты его химических превращений. Адамантан используют как модификатор полимеров, повышающий их прочность, химическую и термическую стойкость. Термической поликонденсацией адамантансодержащих силанов и их сополимеризацией с бифункциональными алкил(арил)хлорсиланами были получены полиорганосилоксаны с адамантановым ядром в боковой цепи макромолекул, обладающие повышенной термической устойчивостью и инертностью в среде кислот и щелочей [38].

Осуществлен синтез полиуретанов на основе производных адамантана по схеме [39]:



Адамантансодержащие диизоцианаты получали по реакции:



Адамантан-1,3-диизоцианат, 1,3-бис (метиленизоцианат) адамантан получают с выходом 90%. При взаимодействии адамантансодержащих диизоцианатов с полиэфиром получены каучуки, отличающиеся высокой прочностью, термоустойчивостью до 220—240 °С, стойкостью к УФ-облучению, гидролитическому воздействию и к действию растворителей. Адамантансодержащие полимеры пригодны для производства специальных эластомеров, искусственных кож, пенопластов, синтетических полимерных покрытий.

Производные адамантана обладают противовирусным действием, в частности 1-аминоадамантан, салицилаты аминокислот адамантана применяются для профилактики и лечения гриппа и некоторых вирусных заболеваний [38].

Возможности использования циклоалканов в качестве химического сырья далеко не исчерпаны. Их потенциальные возможности огромны. Продолжение их изучения, выделения и исследование химических превращений даст народному хозяйству много ценных продуктов.

АРЕНЫ

Получение и использование аренов освещены в обзорах и монографиях [42—49].

Нефтеперерабатывающая и нефтехимическая промышленность является основным поставщиком аренов (табл. 117) [50]. Большая часть бензола, толуола и ксилолов в мире производится в процессе каталитического риформинга бензиновых фракций нефти с последующим их выделением экстракцией селективными растворителями [43].

ТАБЛИЦА 117. Источники сырья для производства ароматических углеводородов в 1977 г. (в %) [50]

Источники сырья	США	Западная Европа
Катализаторы риформинга	78	33
Жидкие продукты пиролиза	13	56
Коксохимические продукты	9	11

Применение полиметаллических катализаторов серии КР на промышленных установках каталитического риформинга позволило повысить относительный суммарный отбор бензола и толуола на 12—15 %.

С целью увеличения ресурсов бензола и ксилолов разработаны процессы переработки толуола и аренов C_9 — C_{10} , также образующихся при

риформинге, основанные на реакциях деалкилирования, диспропорционирования и трансалкилирования [52]. Комбинированием каталитического риформинга и деалформинга при переработке 1 млн. т фракции 70—180 °С можно получить около 150 тыс. т бензола и 300—350 тыс. т ксилолов. Получающиеся суммарные ксилолы характеризуются очень низким содержанием этилбензола (0,5—2 %), что должно облегчить процесс изомеризации и выделения п- и о-ксилола.

В последние годы отмечается тенденция к увеличению доли аренов, получаемых при пиролизе, что связано с утяжелением сырья пиролиза. При пиролизе остаточных нефтяных фракций и сырой нефти получают жидкие продукты с высоким содержанием аренов. Например, фракция C_5 (200 °С), полученная пиролизом мазута, содержит 90,5 % аренов, в том числе 25,2 % бензола и 27,7 % толуола [53].

Один из наиболее крупнотоннажных продуктов основного органического синтеза — бензол. Данные о мощности действующих и проектирующихся установок для производства бензола по всем странам и регионам мира на 1979 г. приведены в работе [54]. Мощность всех действующих установок составляет около 23 млн. т/год, а проектируемых — около 5 млн. т/год. Основные направления использования бензола — производство этилбензола и далее стирола (45%), фенола (20%), циклогексана (15%), анилина (5%), алкилбензолов (5%). На долю прочих остается около 10 % от потребляемого бензола. Таким образом, главные области применения бензола — производство пластмасс и волокон — например в США — получение полистирола (25%), нейлона (20%), других полимеров (10%), синтетических каучуков (5%) [55].

Большую часть этилбензола в промышленности получают алкилированием бензола этиленом, и лишь незначительное количество выделяют сверхчеткой ректификацией из смеси с ксилолами. Алкилирование осуществляется как гомогенное в присутствии хлорида алюминия, так и на твердых гетерогенных катализаторах, в частности на цеолитах, фториде бора [42, 48].

Стирол получают в основном каталитическим дегидрированием этилбензола, например в США около 90% стирола производится по способу [56]. По процессу Оксирейн этилбензол окисляют до гидропероксида, при взаимодействии которого с пропиленом в результате реакции эпоксицирования получается оксид пропилена и метилфенилкарбинол. Последний дегидратацией переводят в стирол. Несмотря на многостадийность, этот процесс оказался достаточно экономичным.

Разработан ряд вариантов окислительного дегидрирования этилбензола в присутствии различных катализаторов [57]. Более мягким окислителем по сравнению с кислородом

воздуха является оксид серы (IV), при использовании которого селективность повышается с 86 до 98 % и выход стирола — с 53 до 86 % на этилбензол [58]. Однако недостаток процесса с оксидом серы (IV) — более сильное зауглероживание катализатора и быстрая потеря его активности.

По прогнозам ежегодный прирост мирового потребления стирола будет 6,8 % и к 1983 г. его производство составило 15,5 млн. т/год [59]. Около 94% производимого в мире фенола получается из бензола, в том числе приблизительно 90 % промышленных мощностей приходится на кумольный метод и 4 % — на процессы щелочного плавления бензолсульфокислоты и окислительного хлорирования бензола [60]. Остальное количество фенола получается из толуола через бензойную кислоту.

Реакции, протекающие при окислении кумола и разложении гидропероксида с образованием фенола и ацетона, а также побочных продуктов, рассмотрены в [61]. Направления использования фенола (получение фенолоформальдегидных смол, циклогексана и далее капролактама, дифенилолпропана, о-крезола и 2,6-ксиленола, анилина и т. д.) рассмотрены в работах [42, 62]. Гидрированием бензола получают циклогексан, окислением последнего — циклогексанон и далее оксимированием и бекмановской перегруппировкой — капролактама [63].

Анилин до настоящего времени продолжают получать в основном нитрованием бензола с последующим паровым гидрированием нитробензола [64]. Расширение производства анилина обусловлено главным образом увеличением спроса на полиуретановые пенопласты, которые могут получаться из анилина через дифенилметандиизоцианат.

Так, в 1979 г. свыше 55 % анилина потреблялось для производства изоцианатов, около 27 % — для получения химикатов, используемых при переработке каучуков, всего 3,6 % — для производства красителей и небольшие количества анилина — для получения гидрохинона, лекарственных препаратов и гербицидов [65].

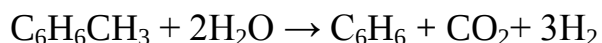
В Японии освоено производство анилина аммонолизом фенола. Этот процесс оказался рентабельным, несмотря на более высокую стоимость сырья, вследствие более простой стадии очистки анилина, отсутствия кислотных паров, выбрасываемых в атмосферу и меньших капитальных затрат [66].

Малеиновый ангидрид получают как из бензола, так и из бутана. Производство из бензола продолжает конкурировать с бутановым вариантом, так как в последнем случае, несмотря на относительно низкую стоимость бутана, оказывается более сложной очистка продукта от примесей и требуются реакторы большей вместимости, что приводит к высоким капиталовложениям [67, 68]. В связи с этим основное количество maleинового ангидрида (82%) в развитых капиталистических странах получают окислением бензола [69].

Японскими исследователями разработан процесс одновременного получения резорцина и гидрохинона из бензола и пропилена. В 1980 г. построена установка производительностью 5 тыс. т/год резорцина и 2 тыс. т/год гидрохинона [70, 71].

Толуол лишь в незначительной степени сейчас используется для синтеза неуглеводородных органических соединений. Так, в 1977 г, в США 44 % толуола деалкилировалось в бензол, 20 % использовалось как растворитель, 19 % — как добавка к бензину для повышения октанового числа, 2,5 % диспропорционировалось в бензол и ксилолы и только 14,5 % служило сырьем для органического синтеза [72].

Бензол из толуола получают каталитическим гидродеалкилированием в присутствии никелевого катализатора при 680—720 °С с выходом свыше 96% [73]. Деалкилирование может проводиться также с использованием водяного пара:

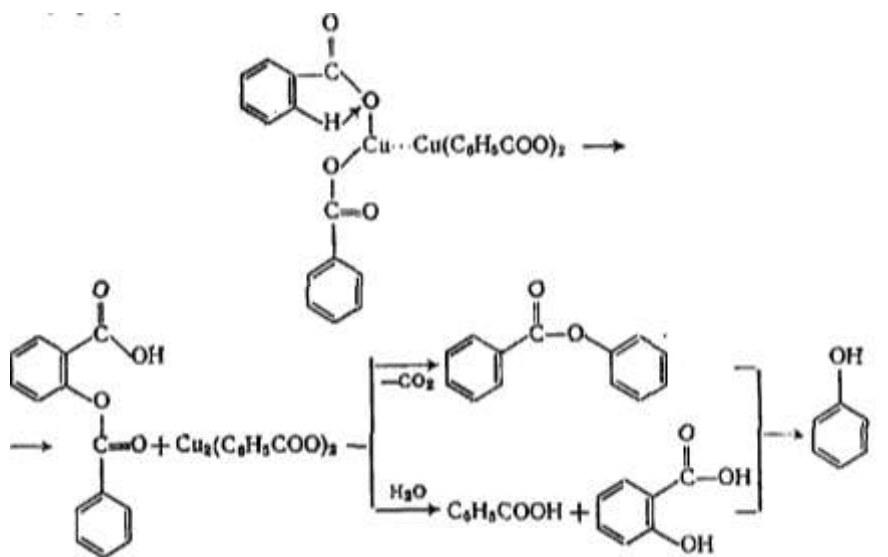


Реакция протекает либо при 600—800 °С в присутствии катализаторов иттрия, лантана, церия, празеодима, неодима, самария или тория [74], либо при 320—630 °С в случае использования катализаторов никеля — оксида хрома (III) или никеля — оксида алюминия. Выход бензола составляет около 90%. В присутствии платины или палладия на активном оксиде алюминия селективность повышается до 96—98 % [75].

Каталитическим диспропорционированием толуола в присутствии водорода получают смесь бензола и изомеров ксилола [76]. Реакция протекает при 450—530 °С, в качестве катализатора служат оксид кобальта — оксид молибдена (VI) на алюмосиликате или оксиде алюминия, выход составляет 97 % при степени превращения 40 %.

Как отмечалось выше, около 6 % фенола производится из толуола через бензойную кислоту.

Технология производства бензойной кислоты окислением толуола кислородом воздуха с использованием жидкофазного катализатора рассмотрена в работе [76]. Мольный выход бензойной кислоты составляет 90—95 %. Далее получение фенола проводится по процессу компании «Дау кемикл» в расплавленной бензойной кислоте, содержащей соли меди и различные промоторы, при подаче воздуха и водяного пара. Окислителем является медь (II), восстанавливающаяся до меди (I). Из бензоата меди образуется бензоилсалициловая кислота, дальнейшее превращение которой в фенол протекает через фенилбензоат или через салициловую кислоту [60].

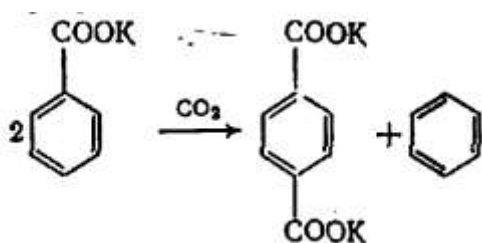


Основной недостаток метода — образование до 0,1 кг остаточных продуктов на 1 кг фенола, которые нельзя сжигать из-за содержащихся в них солей меди.

Фирмой «Луммус» разработан процесс окисления бензойной кислоты в паровой фазе над новым катализатором, содержащим медь. Процесс проводится с высокой объемной скоростью, и благодаря быстрому удалению фенола из зоны реакции не образуются нелетучие побочные продукты. Процесс более экономичен по сравнению с жидкофазным вариантом и не уступает кумольному методу [60].

Из бензойной кислоты можно получить циклогексанкарбоновую кислоту и далее реакцией с нитрозилсерной кислотой — капролактам [77]. Выход капролактама составляет 85 % от теоретического при расчете на толуол. Важное преимущество этого метода состоит в отсутствии побочного продукта — сульфата аммония.

Диспропорционированием бензоата калия в присутствии оксида углерода (IV) может быть получена терефталевая кислота через ее дикалиевую соль [78]:

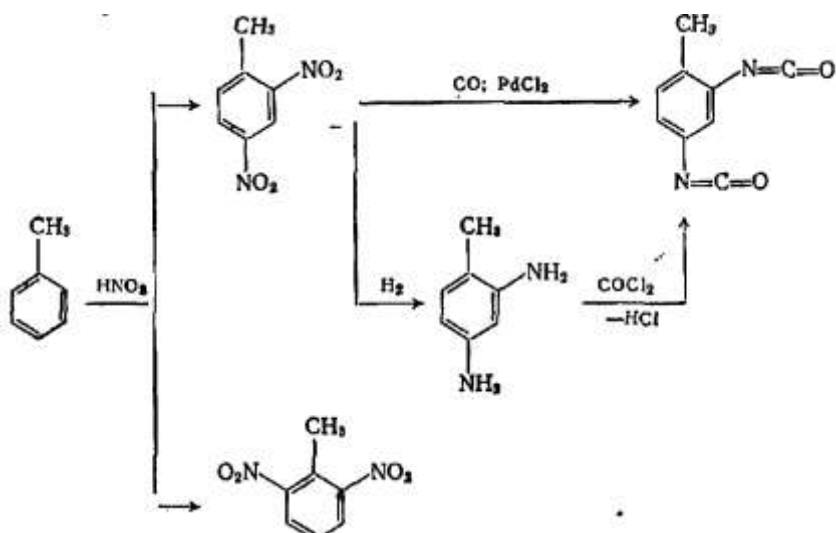


Реакция проводится в жидкой фазе при 400 °С в присутствии цинковых или кадмиевых катализаторов.

Японской фирмой «Мицубиси гэс кемикл» разработан процесс производства п-толуилового альдегида из толуола и оксида углерода (II) [79]. Карбонилирование толуола протекает селективно при использовании системы HF - BF₃. Получается п-толуиловый альдегид чистотой 99,3% с выходом 95%, который далее может быть превращен в терефталевую или в надтолуиловую кислоту, из последней можно получать п-крезол, а также различные эпоксиды — оксид пропилена, глицидол, эпихлоргидрин.

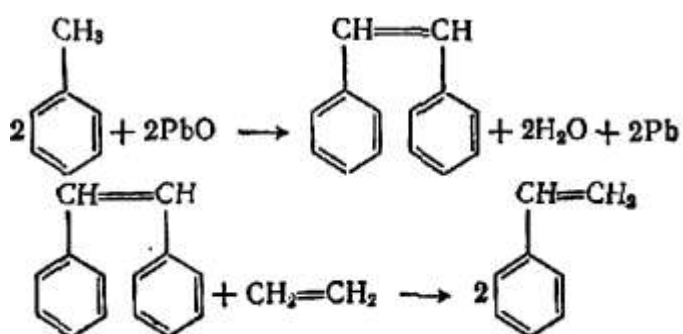
Нитрованием толуола получают о- и п-нитротолуол [80], продукты восстановления которых — толуидины — применяются в производстве красителей. п-Нитротолуол используется также для получения п-аминобензойной кислоты, 4-карбоксифенилгидразина аминостильбена [45].

Нитрованием толуола производится 2,4-динитротолуол, из которого получают толуиленидиизоцианат по одной из следующих схем [81]:



Толуилنديизоцианат — важный мономер для производства полиуретанов [82].

Прямым окислением толуола или гидролизом бензальхлорида может быть получен бензальдегид [45]. Хлорированием толуола получают также бензилхлорид и бензотрихлорид. Из толуола можно получать стильбен, при взаимодействии которого с этиленом образуется стирол [45]:



Предложен способ получения стильбена из толуола и водяного пара в присутствии катализаторов: оксидов таллия(III), сурьмы (III) и др. при 570 °C. Описано получение из толуола диарил- метан- и диарилкетондикарбоновых кислот, которые могут использоваться для производства поликонденсационных смол [84].

Окислительным аммонолизом толуола в Японии получают беззонитрил [85]. Щелочным плавлением сульфокислот толуола получают смесь крезолов, содержащую 80—85 % *n*-крезола, а из цимолов по аналогии с кумольным методом — дикрезольную фракцию, представляющую в основном смесь *m*- и *n*-крезола [49].

Мощности действующих и проектирующихся установок по производству *o*- и *l*-ксилола во всех странах и регионах мира на 1981 г. приведены в работе [86]. Общие мировые мощности действующих установок составляли 2522 тыс. т/год *o*-ксилола и 5987 тыс. т/год *n*-ксилола, а проектирующихся — соответственно 587 и 1190 тыс. т/год.

Средний состав ксилольной фракции в зависимости от метода получения приведен в табл. 118 [87].

ТАБЛИЦА 118. Массовый состав ксилольной фракции, полученной различными методами (в %) [87]

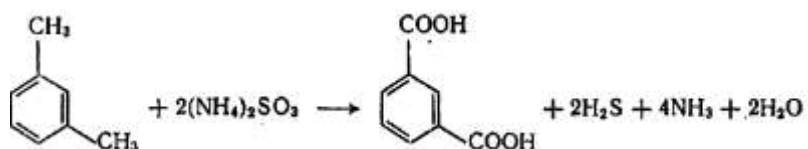
Углеводород	Каталитический риформинг	Крекинг с водяным паром	Диспропорцио- нирование толуола	Коксохимическая фракция
Этилбензол	17—20	53	—	15—23
п-Ксилол	16—20	10	26	15—17
м-Ксилол	35—40	25	50	42—44
о-Ксилол	19—26	12	24	14—20

Около 16 % выделенных ксилолов смешивается с бензином, 17 % используется в качестве растворителя и 67 % разделяется на индивидуальные изомеры [71]. о-Ксилол выделяют из ксилольной фракции ректификацией как наиболее высококипящий изомер, а п-ксилол — кристаллизацией [43] или адсорбцией [88]. Выход п-ксилола повышается при использовании процесса изомеризации остающейся фракции [89].

Парофазным окислением о-ксилола в присутствии оксида ванадия (V) при 375—435 °С получают фталевый ангидрид [90]. Селективность процесса возрастает при замене оксида кремния(IV) на оксид титана (IV) [91]. К 1980 г. около 75% фталевого ангидрида производилось из о-ксилола и лишь 25 % — из нафталина [92].

Окислительным аммонолизом о-ксилола получают фталонитрил [93], используемый в производстве пигментов.

м-Ксилол до настоящего времени в основном изомеризуется в о- и п-изомеры. Окислением м-ксилола сульфитом аммония может быть получена изофталевая кислота [46]:



Окисление может проводиться также кислородом воздуха в среде уксусной кислоты в присутствии кобальт-бромидного катализатора. Изофталевая кислота применяется для производства ненасыщенных полиэфиров, алкидных смол и пластификаторов [94].

Окислительным аммонолизом м-ксилола получают изофталонитрил, а гидрированием последнего — ксилилендиамин [45]. Сополимеризацией адипиновой кислоты с м-ксилилеидиамином в Японии производят нейлон-6,8. м-Ксилилендиамин используется также в качестве исходного продукта для производства м-ксилилендиизоцианата и полиуретанов на его основе.

Алкилирование м-ксилола пропиленом приводит к 2,4-диметилизопропилбензолу, из которого по аналогии с кумольным методом получают 2,4-ксиленол [94], применяющийся в производстве пластмасс, ядохимикатов, фармацевтических препаратов.

п-Ксилол практически полностью потребляется для производства терефталевой кислоты и диметилтерефталата, из которых получают полиэфирные волокна [42, 45,

78]. Направления использования полиметилбензолов рассмотрены в работах [42, 45, 95].

Из фракции C_9 катализата риформинга ректификацией выделяют псевдокумол [96]. Разработан и метод выделения мезитилена, включающий следующие стадии: гидрирование мезитиленовой фракции, ректификация гидрогенизата с выделением 1,3,5-три- метилциклогексанов, дегидрированием которых получают мезитилен [97].

Окислением псевдокумола получают тримеллитовую кислоту и тримеллитовый ангидрид [70], которые применяются для производства пластификаторов, полиэфироимидных и полиамидимидных лакокрасочных покрытий, в качестве отвердителя эпоксидных смол [98].

Нитрованием псевдокумола с последующим восстановлением получают 2,4,5-триметиланилин (псевдокумидин) — полупродукт для синтеза красителей и витамина Е [99]. Алкилированием псевдокумола пропиленом можно получать триметилизопропилбензол, а при алкилировании метилхлоридом в присутствии хлорида алюминия — тетраметилбензолы, содержащие 48 % (по массе) дурола.

При алкилировании мезитилена метанолом в присутствии алюмосиликатов, получается фракция тетраметилбензолов, содержащая 85—95 % изодурола [100].

Мезитилен применяется для производства тримезиновой кислоты, мезидина (2,4,6-триметиланилина) — полупродукта для промышленности красителей [46]. Перспективно получение из мезитилена антиокислителей, неокрашающих стабилизаторов для пластмасс.

Хлорированием мезитилена можно получать смесь продуктов, обогащенную 1,3,5-трис(трихлорметил) бензолом, которая может использоваться в качестве противоизносной присадки к смазочным маслам [101].

Среди тетраметилбензолов наиболее важный изомер — дурол, окислением которого производится пиромеллитовый диангидрид [48, 102]. Из пиромеллитового диангидрида и ароматических диаминов получают полипиромеллитимиды, сохраняющие рабочие свойства в интервале от —270 до 500 °С.

Нафталин и поликонденсированные арены в настоящее время получают при переработке коксохимической смолы. Перспективно выделение нафталина из жидких продуктов пиролиза на мощных этиленовых установках при использовании газойля в качестве сырья. Так, на установке ЭП-300 при пиролизе бензина может быть выделено всего 6—6,5 тыс. т/год нафталина, а при пиролизе дизельного топлива 18—24 тыс. т/год нафталина [103]. Получающийся нафталин, в отличие от коксохимического, почти не содержит бензотиофена, а примеси алкенов легко могут быть удалены с помощью гидрогенизационного метода.

Разработаны также процессы производства нафталина гидродеалкилированием алкилнафталинов, содержащихся в тяжелых фракциях катализаторов риформинга и в каталитических крекинг-газойлях [104].

Нафталин используется для производства фталевого ангидрида, инсектицидов и репеллентов, 2-нафтола и 2-нафтиламина (промежуточных продуктов для синтеза красителей), ПАВ и синтетических дубителей [42]. Нафталин можно селективно гидрировать в тетралин [105], при окислении которого образуется 1-тетралон [106].

Взаимодействием нафталина с этилбензолом или с этиленом в присутствии м-ксилола и хлорида алюминия можно получать 2-этилнафталин и далее 2-винилнафталин [107]. Полимеры 2-винилнафталина и сополимеры со стиролом имеют достаточно высокую механическую прочность и теплостойкость, 2-винилнафталин применяется также в производстве ионообменных смол. Окислением 2,6-диметилнафталина получают 2,6-нафталиндикарбоновую кислоту — сырье для полиэфирных волокон более термостойких, чем полиэтилентерефталат [108]. Алкилированием нафталина хлоралканами производятся «парафлоу» — депрессоры, понижающие температуру застывания смазочных масел. Нафталин может использоваться также в качестве сырья для синтеза антрахинона [109].

Индивидуальные арены и их смеси применяются не только в нефтехимическом синтезе. Они используются как растворители, как высокооктановые компоненты бензинов. Тяжелые остатки катализаторов риформинга нашли применение в качестве растворителей для инсектицидов, медленно высыхающих лаков. Экстракты селективной очистки масел, содержащие 70—80 % аренов, используют в качестве наполнителей бутадиен-стирольных каучуков [108].

Таким образом, арены являются важнейшим видом сырья для промышленности основного органического синтеза, по масштабам производства и потребления уступающим лишь этилену, а по ассортименту вырабатываемой продукции превосходящим другие классы углеводородов. Дальнейшее расширение использования аренов связано с выделением из нефтепродуктов полиметилпроизводных бензола, комплексной переработкой жидких продуктов пиролиза нефтяных фракций, разработкой новых технологических процессов на базе, в частности, толуола и м-ксилола.

ГЕТЕРОАТОМНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ СРЕДНИХ ФРАКЦИИ

Это перспективное природное сырье. Однако пока еще не все классы нефтяных гетероатомных соединений получают в достаточном для промышленного использования количестве [110, 111]. Существуют промышленные способы извлечения нефтяных сульфидов, меркаптанов и методы окисления сульфидов в сульфоксиды [110].

Серусодержащие соединения.

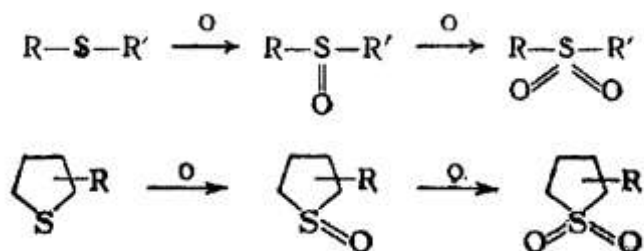
Практическое использование находят меркаптаны в качестве защитных препаратов от радиоактивных излучений; антиокислителей топлив, масел, полимеров; регуляторов полимеризации синтетических каучуков [110]. Меркаптаны входят в состав для регулирования полимеризации при получении бутадиен-стирольного каучука.

В 1966 г. впервые было осуществлено промышленное извлечение серноокислотной экстракцией нефтяных сульфидов из фракции 170—310 °С арланской нефти [112].

Резкстракцией получены продукты чистотой 99,7 % и исследованы возможности их применения в качестве противоизносных присадок, антиокислителей, флотореагентов, хемосорбентов оксидов азота из выхлопных газов, селективных экстрагентов палладия из солянокислых растворов [110]. Благодаря этому нефтяные сульфиды заняли особое место среди других классов неуглеводородных соединений нефтей.

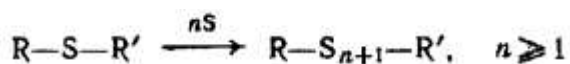
Сульфиды содержатся в нефтяных фракциях как правило в наибольших количествах по сравнению с другими неуглеводородными соединениями. На базе нефтяных сульфидов можно получать новые классы веществ с помощью следующих методов.

1. Окисление сульфидов пероксидом водорода, органическими пероксидами, кислородом воздуха и некоторыми другими окислителями в гомогенной или гетерогенной системах с целью получения сульфоксидов или сульфонов по схемам [113—118]:

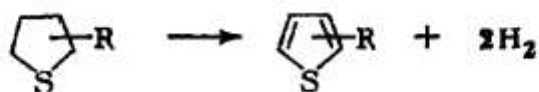


где R- алкил-, циклоалкил-, арил- или углеводородный радикал смешанного строения.

2. Осернение (сульфуризация) сульфидов элементарной серой с целью получения ди- и полисульфидов [116]:

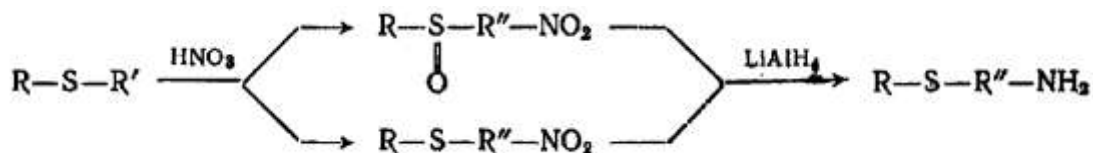


3. Дегидрирование циклических сульфидов с целью получения тиофена и его гомологов:



Дегидрирование сульфидов с высоким выходом тиофенов происходит при 300—500 °С, давлении 10 МПа над катализатором сульфидом рения, нанесенным на оксид алюминия [117].

4. Аминирование сульфидов с целью получения аминосульфидов [118], например последовательным нитрованием и восстановлением нитросоединений литийалюмогидридом по схемам:



Аминотиолы являются противогемолитическими и гипотензивными препаратами. Например, препарат цистамин применяется при лечении гипертонической болезни, лейкопении и др. Гомологи цистамина обладают высокой инсулиноподобной активностью. Производные четвертичных аминоалкилсульфидов оказывают кураре-подобное действие. Аминотиолы NH_2RSH способны ослаблять последствия лучевых поражений, поэтому интерес к ним у биологов и клиницистов постоянно возрастает [118].

5. Сульфирование, нитрование, галогенирование, комплексообразование и другие процессы с целью получения промежуточных продуктов для дальнейшего синтеза биологически активных; моющих препаратов и других веществ [119, 120].

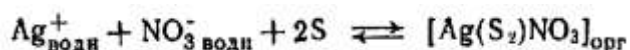
Нефтяные сульфиды приобрели наибольшее промышленное значение как экстрагенты — комплексообразователи солей тяжелых и драгоценных металлов.

Комплексообразующие свойства сульфидов обусловлены способностью образовывать донорно-акцепторную связь атома серы с металлом за счет передачи пары неподеленных электронов гетероатома на свободную электронную орбиталь металла. Комплексообразующими и экстракционными свойствами в отношении солей металлов обладают нефтяные сульфоксиды и некоторые азотсодержащие соединения, но сульфиды и получаемые из них сульфоксиды являются наиболее доступными и дешевыми экстрагентами. Скорость и селективность процесса экстракции металлов нефтяными сульфидами можно регулировать выбором состава водно-кислотной среды, типа органического разбавителя и изменением температуры раствора. В частности, при экстракции из солянокислых растворов палладия и платины нефтяными сульфидами (выделенными из фракции 170—310 °С арланской нефти и очищенными реэкстракцией до чистоты 99,9 %) селективность извлечения каждого из металлов обеспечивалась регулированием температурного режима и кислотности среды [121].

Из солянокислого раствора 0,2—2,0 и HCl , содержащего 5 г/л палладия, 3 г/л платины, 85 г/л солей кобальта, никеля, меди, железа, палладий извлекался 2—10 % раствором нефтяных сульфидов в очищенных углеводородах при 20 °С за 15 мин. Платину экстрагировали после дополнительного подкисления раствора при 80 °С 87% раствором нефтяных сульфидов. Для реэкстракции сульфидов из экстрактной фазы использовали раствор гидроксида аммония или насыщение экстрактной фазы водородом. Степень извлечения палладия и платины достигала 99,9 % от их исходного содержания в растворе.

В работе [122] показано, что индивидуальные сульфиды являются эффективными экстрагентами солей золота (III), палладия (II), серебра, ртути (II), платины (IV) и теллура (III). Палладий и золото количественно извлекаются диалкилсульфидами из соля-, HO- , азотно- и сернокислых растворов в виде комплексов типа $[\text{PdCl}_2 \cdot \text{S}_2]$ и $[\text{AuCl}_3 \cdot \text{S}]$, где S - сульфидный экстрагент. Экстракционная способность практически не изменялась при увеличении молекулярной массы сульфидов. По эффективности и избирательности извлечения сульфиды принадлежат к одним из лучших экстрагентов золота, палладия и серебра. Высокие экстракционные свойства сульфидов используются в аналитической химии для отделения примесей при нейтронно-активационном, атомно-абсорбционном и полярографическом анализе золота, палладия, серебра.

Нефтяные сульфиды, извлеченные серноокислотным методом из фракции 170—310 °С арланской нефти, использовались для экстракции нитрита серебра [123]. Рентгеноструктурным анализом установлен состав комплексов, образующихся по схеме:



где S — молекула сульфида.

По экстракционной способности в отношении солей серебра нефтяные сульфиды близки к индивидуальным диалкилсульфидам.

С помощью атомно-абсорбционной спектрофотометрии, потенциометрического титрования, ИК-спектроскопии и спектров ПМР исследовалась экстракция хлорида золота (III), 0,01 М растворами 17 синтезированных органических сульфидов в м-ксилоле [124].

Из изученных соединений максимальной экстракционной способностью обладали дигексилсульфид и октилтиометилацето- фенол, минимальной — 2,2,6,6-тетраметил-1,4-дитиан-1,1-диоксид.

Увеличение концентрации хлорид-ионов в водной фазе снижало коэффициент распределения золота независимо от строения экстрагента.

Наиболее эффективный экстрагент золота (дигексил-сульфид) по свойствам близок к нефтяным сульфидам, которые, несомненно, могут быть полноценными заменителями индивидуальных сульфидов в крупномасштабных экстракционных процессах.

Представляют интерес данные о возможности катализа процессов замещения лигандов в комплексах платиновых металлов при экстракции их диалкилсульфидами и нефтяными сульфокси- дами [125—127]. Катализ наблюдался при добавлении в раствор веществ, способных генерировать свободные радикалы. Другой способ катализа заключался, в обработке бромидного комплекса платины (II) оксидом углерода, ускорявшим процесс и увеличивавшим коэффициент распределения платины при ее экстракции дибутилсульфидом [127]. Экстракция сопровождалась быстрым замещением внутрисферного брома в образующемся карбонилбромиде на сульфид с образованием в органической фазе нейтрального соединения $[\text{PtCOBr}_2 \cdot \text{дибутилсульфид}]$.

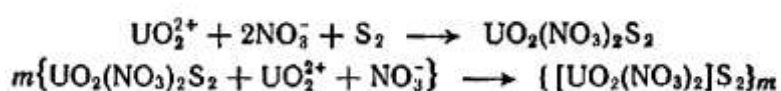
Большую роль в кинетике экстракции солей металлов играет строение экстрагента, в частности длина углеводородной цепи в молекуле сульфида. Коэффициент распределения сильно изменялся в процессе экстракции индикаторных количеств урана (VI) и протактиния (V) из 7 М растворов соляной кислоты 0,1— 0,25 М растворами диалкилсульфидов в четыреххлористом углероде. Максимальная величина коэффициента распределения достигалась при экстракции диоктилсульфоксидом [128].

Извлечение циркония из 1—10 М растворов соляной кислоты осуществлялось с помощью растворов дипентил-, диоктилсульф- оксидов, трибутилфосфата и их смесей в 1,1,2-трихлорэтаноле, бензоле, хлороформе, пентаноле и бензонитриле с добавкой хлорида аммония [129].

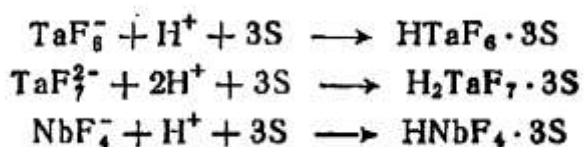
Коэффициент распределения циркония возрастал до 260 с ростом концентрации соляной кислоты и повышением активности хлорид-иона. Показана возможность разделения циркония, тория и урана, располагающихся по степени извлечения в органическую фазу в ряд: $U > Zr > Th$.

С помощью диоктилсульфоксида возможна экстракция микроколичеств ($10^{-6} \div 10^{-4}$) моль/л плутония (IV), диоксида урана (UO_2^{2+}) и некоторых долгоживущих продуктов деления: Zr(IV), Ru(IV), Ge(IV), Eu(IV) и Sr(III) [130].

Сульфоксиды являются эффективными экстрагентами уранил-нитрата, нитратов тория, циркония, хлорида теллура [131]. Индивидуальные диалкил- и циклоалкилсульфоксиды по экстракционной способности превосходили трибутилфосфат и другие фосфор содержащие экстрагенты. Экстракция уранилнитрата сопровождается димеризацией экстрагента (S) и полимеризацией комплекса:



Окислением нефтяных сульфидов получают эффективные экстрагенты тантала, нептуния и ниобия [132] :



Возможна экстракция солей титана из сернокислотных растворов сульфоксидами, получаемыми окислением нефтяных сульфидов (фракция 170—310 °С арланской нефти [131]. Растворы содержали Ti (IV) в виде сульфата титанила (III) $TiOSO_4 \cdot H_2O$ и $(NH_4)_2TiO(SO_4)_2 \cdot H_2O$ и Ti (III) в виде $Ti_2(SO_4)_3$. При экстракции титана сульфоксиды не изменяли своей структуры и могли использоваться многократно.

Азотсодержащие соединения.

В отличие от серусодержащих соединений азотсодержащие пока не нашли широкого практического использования. Отсутствуют методы их промышленного извлечения. Однако известно использование в технике синтетических аналогов нефтяных соединений.

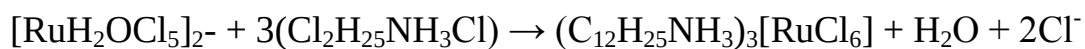
В качестве экстрагентов хлорида цинка используются длинноцепочечные вторичные и третичные амины [133, 134].

Из растворов соляной кислоты экстрагировали $ZnCl_2$ с помощью триоктиламина и триоктиламмонийхлорида в бензоле, ксилоле, хлороформе. В экстракте образовывались хлорципкаты $ZnCl_3$ и $ZnCl_4^{2-}$ аммониевых солей R_3NH^+ или $R_3NCH_3^+$. Возможно использование этого принципа для непрерывного извлечения 95% цинка из морской воды с рециркуляцией экстрагента триоктиламмонийхлорида.

Алифатические амины с углеводородными радикалами C_4 и C_5 , четвертичные аммониевые основания, анилин и его производные могут использоваться для

извлечения рутения (III) из солянокислых растворов [135—137]. Экстрагентом являлся додециламин $C_{12}H_{25}SNH_2$ сначала в растворе четыреххлористого углерода с добавкой 10 % изоамилового спирта, предотвращающего образование третьей фазы, а затем — в солянокислой форме.

С ростом кислотности водной фазы степень извлечения рутения возрастала до 80 %:



Для выделения солей благородных металлов из сложных смесей солей меди, кобальта, железа, никеля и других применялся концентрат нефтяных гетероатомных соединений, главным образом азотсодержащих [138]. Эффективность экстракции зависела от состава концентрата, состава водной фазы и типа разбавителя.

Варьированием условий экстракции достигалось разделение платиновых металлов. Рекомендованы реагенты для использования в аналитических исследованиях и в гидрометаллургии.

Изучена возможность использования нефтяных порфиринов в качестве регуляторов полимеризации и фотопроводников [139]. Катализатор передачи цепи приготавливали выделением ванадил- и никельпорфиринов из нефти органическими растворителями, деметаллированием комплексов в кислой среде, реметаллированием солями кобальта. Степень полимеризации мономера зависит от добавки комплекса кобальта и порфиринов: при 60 °С без добавки степень полимеризации метилметакрилата составляла 6200, при содержании добавки 0,26% — 200, а с увеличением содержания до 9,05 % степень полимеризации снижалась до 4.

Было найдено, что порфирины нефтей обладают фоточувствительностью и способны к пленкообразованию [139].

Пиридиновые основания являются эффективной антикоррозионной присадкой, значительно снижающей коррозию оборудования при сжигании высокосернистых мазутов.

Кислородсодержащие соединения. Кроме нефтяных серу- и азотсодержащих соединений, находящихся пока ограниченное применение в народном хозяйстве, более широко применяются кислородсодержащие. Благодаря высокой концентрации в нефти, изученности, относительной простоты извлечения наиболее широко используются нефтяные кислоты и их производные. Следует иметь в виду, что извлечение кислот из нефтяных фракций приводит к повышению качества товарных нефтепродуктов.

Нефтяные кислоты выделяют из керосино-газойлевых и легких масляных фракций щелочной обработкой [140], товарные кислоты выпускаются промышленностью в виде асидола, асидол-мылонафта, мылонафта и дистиллированных нефтяных кислот. Выпускается и ряд производных нефтяных кислот: нефтяное ростовое вещество (НРВ), нафтенаты различных металлов и другие продукты. Способы производства, свойства товарных продуктов на основе нефтяных кислот бакинских нефтей, области их применения описаны в литературе [140—144].

В наибольших количествах нефтяные кислоты, выделяемые из средних фракций нефти, используются в мыловарении; нафтенаты кобальта, марганца, цинка, железа, свинца применяются в лакокрасочной промышленности в качестве термостойких сиккативов [140, 141].

Широкое использование нашли в сельском хозяйстве (растениеводстве, животноводстве, садоводстве) натриевые соли нефтяных кислот в качестве физиологически активных препаратов — нефтяных ростовых веществ. Применение 50—300 г препарата для обработки 1 га повышает урожайность зерновых, бобовых культур, овощей, хлопчатника на 10—50 % [141]. НРВ представляет собой 40 % раствор натриевых солей нефтяных кислот с кислотным числом 200—300 мг КОН/г.

В НРВ кроме производных нефтяных кислот содержатся примеси серосодержащих, фенольных соединений, смол, асфальтенов, образующих прочную эмульсию. Однако исследования показали, что очистка продукта от примесей снижает его физиологическую активность (143). По-видимому, примеси также обладают стимулирующими рост свойствами.

Нефтяные кислоты являются экстрагентами металлов; цезия, бериллия, ниобия, рут依дия, молибдена, марганца, лантана, празео-, дима, неодима, гадолиния, диспрозия; моноионефтяные кислоты — экстрагентами золота, теллура, селена, палладия, серебра, висмута, кобальта, никеля [143].

Нафтенаты натрия и калия являются инсектицидами, меди — фунгицидами, марганца, кальция, бария, цинка, хрома, железа, никеля — присадками к топливам, маслам и смазкам [143].

Перспективным направлением в использовании нефтяных кислот является более полная реализация присущих им химических свойств, в частности с целью производства ПАВ различного назначения [144].

Взаимодействием натриевых мыл нефтяных кислот с дихлорэтаном получают сложные эфиры — пластификаторы каучуков, резин, заменители дибутилфталата и дибутилсебагината [140]. Сложные эфиры нефтяных кислот и жирных спиртов могут применяться как базовые синтетические смазочные масла. Они отличаются высокой термической стабильностью, высокими эксплуатационными свойствами и относительно низкой стоимостью [140]. Большой практический интерес представляют азотсодержащие производные нефтяных кислот. Соли нефтяных кислот с аммиаком и аминами, амиды, нитрилы, имидазолины, четвертичные аммониевые соли обладают поверхностно-активными свойствами, являются деэмульгаторами, диспергаторами, моющими добавками, многоцелевыми присадками к топливам, маслам [140].

Ресурсы нефтяных кислот ограничены и не могут обеспечить возрастающий спрос, в частности содержание их в наиболее высококалорийных сернистых нефтях незначительно. Поэтому в дальнейшем химическая промышленность должна ориентироваться на использование синтетических нефтяных кислот, получаемых каталитическим окислением циклоалканов, деароматизированных нефтяных фракций с пределами перегонки от 170—180 до 250—260 °С. Для производства НРВ могут

применяться и синтетические жирные кислоты, получаемые окислением парафина $C_1—C_{16}$ [140,141].

Наряду с нефтяными кислотами промышленное значение имеют фенолы средних фракций нефти. Фенолы извлекаются из отходов (сточных вод) щелочной очистки прямогонных фракций бакинской нефти [145]. Установка по переработке щелочных отходов ряда нефтеперегонных заводов США производительностью около 10 тыс. т/год выпускает наряду с фенолом о-, м-, п-крезолы и ксиленолы [145]. Нефтяные фенолы — ценное химическое сырье, которое может применяться при производстве ПАВ, смол, пластификаторов каучуков и резин, ядохимикатов.

Перспективным направлением в использовании фенолов является промышленное получение производных фенола по реакциям с галогенированными углеводородами (простые эфиры), хлорангидридами или ангидридами кислот (сложные эфиры), с аминами, серой и другими соединениями. Однако следует учитывать, что ресурсы нефтяных фенолов крайне ограничены, значительно больше фенолов можно получать в угле- и сланцехимической промышленности. Например, сланцевая смола содержит до 25 % фенолов [146].

Таким образом, нефтяные кислоты, фенолы наряду с аналогичными продуктами угольного, сланцевого и синтетического происхождения являются ценнейшим сырьем для получения большого ассортимента веществ промышленного и сельскохозяйственного назначения.

Другие классы нефтяных кислородсодержащих соединений также представляют большой интерес как нефтехимическое сырье. Однако трудности их извлечения, разделения, идентификации, недостаточная изученность состава и строения пока не позволяют рационально использовать столь огромный сырьевой источник.

В целом гетероатомные соединения нефтей и нефтепродуктов являются перспективным химическим сырьем с обеспеченной сырьевой базой. Условие для широкого применения гетероатомных соединений нефти — разработка промышленных экономически выгодных методов их выделения в достаточном для использования объеме.

СМОЛИСТО-АСФАЛЬТЕНОВЫЕ ВЕЩЕСТВА

Несмотря на то, что применение смолисто-асфальтеновых веществ (САВ) известно более ста лет, настоящий этап характеризуется значительными и возрастающими успехами [147, 148]. Ранее было известно, что они могут быть использованы для производства битумов, разновидностей нефтяного углерода, природных депрессаторов, для изоляции трубопроводов. Все эти области не учитывали специфических особенностей, разнообразных и ценных свойств САВ.

В 1936 г. Черножуковым и Крейном была показана стабилизирующая роль САВ в окислении минеральных масел. Более поздними работами была выявлена стабилизирующая способность асфальтенов в процессах термо- и фотодеструкции, окисления углеводородов и синтетических полимеров [149—150]. Ингибирующими центрами САВ являются гетероатомы и функциональные группы, имеющие

подвижный атом водорода (гидроксипроизводные ароматических фрагментов, аминные и серусодержащие компоненты). Ингибирующая способность высокомолекулярных соединений нефти повышается с ростом их общей ароматичности, концентрации гетероатомов и функциональных групп. В зависимости от этих факторов константа скорости ингибирования может изменяться в широких пределах: от $\approx 10^3$ до 10^6 л/(моль·с). Ингибирующая активность асфальтенов на 1—2 порядка выше, чем смол.

СAB (0,1—2%) могут быть использованы для ингибирования полимеризации нефтепродуктов, стирола, фото- и термостабилизации поливинилхлорида и полиметилакрилата. Показано, что асфальтолы могут служить ингибиторами окисления минеральных масел [151].

Было найдено [150], что ингибирующая способность входящих в состав нефтей высокомолекулярных соединений играет важную стабилизирующую роль в пластовых системах, снижая скорость их термической деструкции в условиях недр и способствуя сохранению залежей в течение продолжительных периодов геологического времени.

Концентрация и активность ингибирующих центров в малосернистых нефтях снижаются с увеличением возраста и глубины погружения залежей. Катагенные превращения приводят к уменьшению, а гипергенные — к увеличению ингибирующей способности нефтяных компонентов.

В работе [150] предложен ряд параметров, количественно характеризующих концентрацию и активность присутствующих в нефти ингибирующих центров, в качестве нового критерия для оценки степени метаморфической превращенности нефти.

Асфальтеновые концентраты повышают термоокислительную стабильность эпоксидных композиций [152]. Асфальтиты являются ускорителями при химическом отверждении эпоксидных смол и термическом эпоксидно-новолачных смол. По-видимому, природными каталитическими системами, ускоряющими процесс отверждения, являются металлсодержащие комплексы, так как увеличение содержания металлов от 0,052 до 0,155% приводит к ускорению отверждения в 2 раза. При 15 % добавке асфальтитов в фенопласты увеличиваются теплостойкость, ударная вязкость и улучшаются диэлектрические свойства последних. Асфальтены могут быть использованы в производстве цемента для улучшения его свойств [153, 154].

Найдено, что электрофоточувствительность и термопластичность ряда фракций нефтяных смол позволяют их использовать для фототермопластичной записи информации [155].

Асфальтиты, благодаря значительной величине удельной поверхности [156], радиационной стойкости и низкой цене, оказались удачными наполнителями для некоторых полимерных материалов.

В связи с развитием ядерной энергетики полимерные материалы начали широко применяться для сооружений, работающих в зоне активности (детали оборудования, изоляция, клеи). В последнем случае полимеры имеют практически монопольное

применение. С использованием асфальтитов была получена клеевая композиция, которая до весьма высокой дозы $8 \cdot 10^7$ Гр не меняет адгезионной прочности к бетону и металлу [156]. В качестве основы клея был использован новый материал под названием альтин [157—158]. Клей имеет и то преимущество, что может наноситься на мокрую поверхность и отверждаться в интервале от -20 до 50 °С.

При наполнении асфальтитом резиновых смесей получены более эластичные резины, чем при наполнении сажей.

Установлено, что добавка нативных асфальтенов (4—6%) к полиэтилентерефталату увеличивает его прочность на удар в 2 раза [159]. Нами было показано, что асфальтиты можно использовать для пропитки абразивных материалов шлифовальных кругов на керамической связке [160]. Эффективность применения пропитки состоит в том, что при шлифовании на металле образуется пленка из асфальтита, благодаря которой создаются благоприятные условия шлифования: уменьшается шероховатость поверхности изделия, а также снижается трение, что приводит к увеличению производительности процесса шлифования и создает значительный экономический эффект.

Асфальтиты являются отличными материалами для тепло- гидроизоляции паро- и трубопроводов (при бесканальном исполнении) [161]. Возможность их применения для этих целей основывается на хороших теплоизоляционных свойствах, а также на малой смачиваемости водой (угол смачиваемости асфальтитов в зависимости от месторождения составляет $115—119^\circ$).

Известно, что нативные асфальтены являются стабилизаторами эмульсий. Небольшие их добавки (0,3—1%) снижают гидравлическое сопротивление при движении нефтей в скважинах на 20-40 % [162].

Нами было найдено, что асфальтеновые концентраты могут быть использованы в качестве антифрикционных наполнителей для смазочных композиций вместо графита [163]. Например, была предложена рецептура смазки для горячей обработки цветных металлов, состоящая из триполифосфата, воды, стабилизатора и асфальтенового концентрата 3—15 %. Применение последнего привело к повышению стабильности водной суспензии, снижению усилий прессования и повышению качества поверхности металлических изделий.

САВ обладают высокой экстракционной активностью, особенно в отношении редких, цветных и благородных металлов (табл. 119) [164, 165].

ТАБЛИЦА 119. Коэффициенты распределения металлов между солянокислой и органической фазами

Элемент	Нормальность раствора соляной кислоты							
			I					
	0,05	0,18	1,0	1,3	2,6	4,0	6,0	6,0
Золото		400	360	359	352	455	656	168
Палладий	70	0,5	13,6	—	2,7	1,7	0,7	0,4
Платина	0,73	0,56	0,46	0,30	0,23	0,22	-	—
Теллур	1,6	—	—	1,5	1,86		-	—

Гафний	—	0,048	—	0,04	0,003	—	-	—
Медь	0,004	0,040	0,005		0,03	0,03	0,04	

Компаунды на основе смолисто-асфальтовых веществ. Асфальтит входит в состав битумных и битумно-пексовых пластиков [166]. Битумно-асфальтовые пластики используют для изготовления аккумуляторных баков (автомобильных — в сочетании с другими пластмассами, например винипластом, из которого изготавливают внутреннюю часть бака) и различных деталей электро- и радиоаппаратуры. Асбопеколит применяют для изготовления листовых материалов и труб, не подвергающихся при эксплуатации сколько-нибудь значительным механическим нагрузкам.

Битумно-асфальтовые лаки [158] используют для покрытия металлов, хранящихся на складе, и для защиты подводной части морских судов; маломасляные — для изготовления атмосферостойкой алюминиевой краски по металлу; масляные «средней жирности» и «жирные» — для электроизоляционных покрытий, покрытий аккумуляторных ящиков с целью защиты их от серной кислоты.

В связи с развитием производства синтетических полимеров потребление и ассортимент битумно-асфальтовых пластиков, лаков и асфальто-пексовых материалов значительно сократился, что объясняется их сравнительно низкой температурой размягчения (около 70°C) и низкой механической прочностью [167]. Изделия с такими покрытиями имеют толстые стенки, значительный объем и относительно большой вес [169]. Однако все эти материалы обладают хорошей кислото- и щелочестойкостью, малым водо- поглощением и относятся к категории наиболее дешевых материалов. Поэтому в ряде областей (автомобилестроение, радиопромышленность, электромоторостроение) их используют [167, 169, 170].

Положительным свойством асфальто-битумных пластиков является их атмосферостойкость. Так, после выдерживания в течение года в атмосферных условиях или дистиллированной воде, или при нагревании в течение 160 ч при 65 °C они не изменяют своей массы, твердости, прочности при изгибе.

Получены асфальто-полимерные пластики, которые по диэлектрическим свойствам в 20—40 раз превосходят асфальтиты, приближаясь к чистым полимерам, которые используются для высокочастотной техники [171].

Из асфальтитов получают асфальто-битумные сплавы (сплав АБ), которые используются в качестве основы для покрытий по дереву, металлу, для дорожных покрытий специального назначения [172], в качестве связующих при брикетировании углей [173]. Брикетты обладают достаточной прочностью и хорошими теплотехническими свойствами — в топке горят с малым выделением копоти и сгорают до полного озоления [173]. Потери тепла составляют 1,8—2,7 %, к. п. д. топки 83—85 %. Соединения ванадия и никеля, а также азот-, кислород- и серусодержащие соединения, находящиеся в асфальтитах, являются катализаторами горения.

Продукты химических превращений смолисто-асфальтовых веществ. Большинство продуктов, полученных в результате химических превращений САВ, в настоящее время являются ионитами почти всех классов и адсорбентами [174—181], которые можно широко использовать для различных целей (схема 7). ,

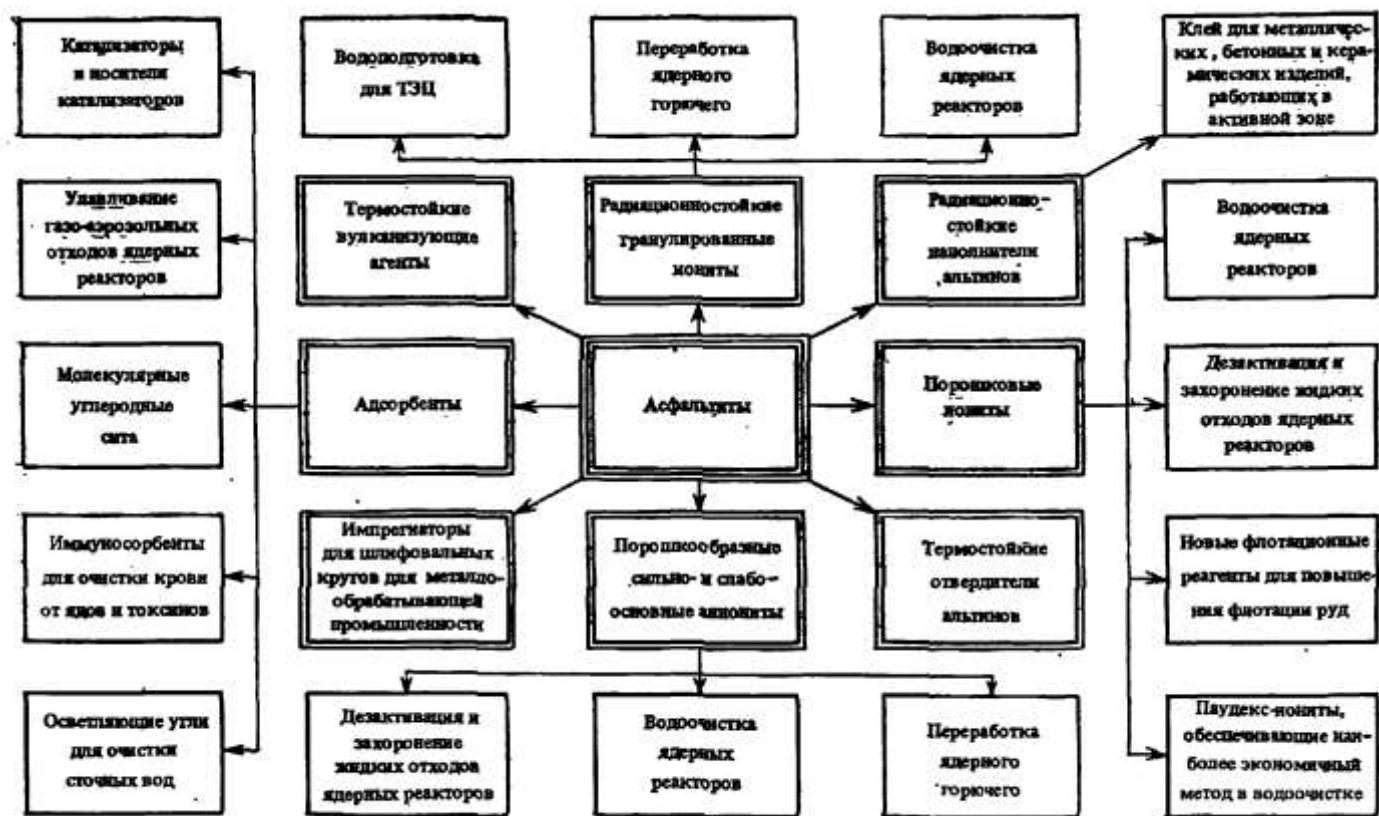


СХЕМА 7. Области использования асфальтитов и продуктов их химических превращений.

В настоящее время развитие лабораторной и промышленной техники поставило задачу синтеза порошковых ионитов для производства мембран, формованных изделий широкого профиля, а также самостоятельного их применения в виде порошков или суспензий [182, 183].

Наиболее важное применение порошковые иониты могут найти в новом методе водоподготовки для ТЭЦ, названном паудекс-методом [184]. Этот метод дает возможность применить фильтры намывного типа и обладает рядом неоспоримых достоинств перед ионитовыми колоннами. Намывные фильтры применяются в атомной энергетике [185]. Все порошковые иониты из асфальтеновых концентратов имеют более высокие динамические и кинетические характеристики, чем у промышленных ионитов, они отличаются также большой скоростью ионообмена (табл. 120) [186].

ТАБЛИЦА 120. Ионообменные и кислотно-основные свойства порошковых ионитов [171]

Ионит	СОЕ, мэкв/г	ПОЕ, мэкв/г	Удельная нагрузка, л/(л·ч)	Относительная скорость ионообмена
Аниониты				
сильноосновные	2,2—2,5	410-470	10	79-84
слабоосновныс	3,0-8,3	650-1680	10	62-78
		840-1760	30	—
Катиоииты				
сульфокатиониты	3,3—3,8	621—531	10	
фосфорнокислотные	4,0	650	10	

Для фосфорнокислотных и сильноосновных полная обменная емкость (ПОЕ) реализуется за 2—2,5 ч, для слабоосновных, имеющих большое значение ПОЕ — за 8—12 ч. Для сравнения: у анионита АН-2Ф ПОЕ устанавливается за 60—300 ч контакта

с раствором, для АН-1 при ПОЕ, равной 4,2 мэкв/г — через 720 мин достигается СОЕ 0,26 мэкв/г.

Исходя из хороших кинетических и динамических характеристик порошковые иониты рационально применять в псевдооживленном слое, что приведет к значительной скорости ионообмена и возможности проведения непрерывного процесса с противоточным движением ионита и раствора [182]. Их целесообразно также использовать для обеспечения наибольшей селективности при флотации [187].

Порошковые иониты, диспергированные в битумах, могут служить адгезионными добавками.

На их основе можно получать формованные (профильные) иониты или пороиониты. Для этой цели хлорметилированные асфальтиты смешивались с уротропином и подвергались прессованию при 120—150 °С и 5 МПа. Полученные хлорметилированные формованные изделия затем аминируют или фосфорилируют,

Характерной особенностью ионитов, полученных на основе САВ, является их более высокая, чем у промышленных ионитов термическая, термогидролитическая, а также радиационная стойкость [188—192] (табл. 121).

ТАБЛИЦА 121. Характеристика радиационной стойкости порошковых ионитов из асфальтитов [147] (Облучение в дистиллированной воде)

Ионогенная группа	СОЕ до облучения, мэкв/г	Доза облучения, Гр	Изменение СОЕ, %	Изменение массы, %
—SO ₃ H	2,76	3	+26,8 *	—0,5
—COOH	3,56	3	—11,2	—1,05
—PO(OH) ₂	1,80	20	+66,0	+3
— $\overset{+}{N}(CH_3)_3Cl^-$	2,40	8,7	—18,2	—5,3
— $\overset{+}{NC}_6H_5Cl^-$	1,80	8,5	—5	—1,6
≡N, ≡NH, —NH ₂	6,2—3,1	7,0	—12 ÷ +14	—1,5 ÷ —5,0
≡NAr, —NHAr	2,7—1,6	7,0	+6 ÷ +8	—0,5 ÷ —1,2
≡NH, —COOH	2,5—7,7	8,0	—5 ÷ —6	—0,4

* Плюс показывает прирост емкости и массы, минус — убыль.

Поэтому они могут быть использованы для поглощения, концентрирования и захоронения радиоактивных отходов (схема I) [178]. Они имеют то преимущество, что в отработанном виде их можно спрессовать (2—4 МПа), при этом они уменьшают свой объем в 2—2,3 раза. После выдержки спрессованных брусков для снижения активности их можно сжечь, а для поглощения отходящих газов использовать адсорбенты, полученные на основе асфальтитов и продуктов их модификации [197—200, 216].

Такое совместное применение ионитов и адсорбентов позволит комплексно решить важную экологическую проблему и обеспечить безопасную эксплуатацию ядерных реакторов.

Водорастворимые иониты предложено использовать в качестве ингибиторов кислотной коррозии стали [201]. При аминировании хлорированных гудронов, содержащих небольшое количество хлора (8—9%), образуется маслорастворимый аминпродукт, улучшающий адгезионные свойства битума [201].

На основе асфальтитов получено несколько серий новых механически прочных адсорбентов, по многим показателям превосходящих промышленные. Они могут быть использованы в качестве катализаторов и их носителей, молекулярных сит, рекуперационных и осветляющих углей, а также газовых углей, применяемых для тонкой очистки и разделения плохо сорбируемых газов [174, 197—200].

Углеродные адсорбенты, полученные на основе продуктов полукоксования асфальтитов, оказались эффективными иммуносорбентами [198]. Они имеют наиболее высокое содержание мезопор и необходимое количество транспортных пор, что дает возможность удерживать на их поверхности до 50—80 % белка, т. е. они являются наиболее перспективными носителями иммунных сывороток (табл. 122).

ТАБЛИЦА 122. Сорбционная характеристика по белкам (в мг/г)

Адсорбент	γ-Глобулин			Полиглобулин		
	адсорбировано	десорбировано	осталось	адсорбировано	десорбировано	осталось
Из полукокса асфальтита БАУ СКТ-6А	135	65	70	64	9	55
	153 75	128 68	25 7	60 43	40 11	26 32

Адсорбенты, полученные из сополимеров асфальтитов обладают повышенной сорбционной емкостью к благородным газам и их можно использовать в качестве газовых углей общего назначения, а также в сорбционных установках по очистке воздуха, сдуваемого с рабочих контуров ядерных энергетических установок [199, 202, 203, 217]. Гранулированные углеродные адсорбенты из полукокса асфальтита рекомендованы для предварительной очистки воды от механических примесей [216]. При облучении асфальтита в смеси с дивинилбензолом (ДВБ) был получен продукт, который может быть использован в качестве абляционного материала в высокотемпературной технике, а также для радиационной защиты. Материал обладает малой плотностью, малой скоростью эрозии, значительной радиационной стойкостью и инертностью к металлической поверхности [147].

Привитые сополимеры акрилонитрила к асфальтиту могут служить промежуточными продуктами для получения катионитов и адсорбентов [218]. Эпоксидированные асфальтиты являются соолигомерами для эпоксидных смол, и их совместным отверждением получается сополиконденсат, сочетающий повышенную теплостойкость и высокие прочностные показатели. Эпоксидированные асфальтиты одновременно являются ускорителями отверждения эпоксидных смол [206].

Бензолрастворимые и водонерастворимые кислоты, полученные при окислении САВ кислородом воздуха, рекомендованы в качестве адгезионных присадок к дорожным битумам [207]. Они обладают свойствами и анион- и катионактивных присадок.

Для улучшения адгезии битумов к наполнителям и повышения водоустойчивости рекомендована обработка битумов малеиновым ангидридом и сульфидирование соединениями SO₃-триметиламина и SO₃-пиридина с последующей их реакцией с оксидами кальция и магния [208].

На основе продуктов окисления САВ получена гидрофобная кислотная эмульсия для обработки нефтегазоносных пластов [209]. Эмульсия отличается повышенной жизнеспособностью (15,6 ч), проницаемостью и термостойкостью (до 150 °С). Возможность использования САВ в качестве эмульгаторов при извлечении битума из битуминозных песков непосредственно в месте добычи была показана также в работе [210].

Асфальтены были подвергнуты окислению или озонированию, затем сульфированы или сульфометилированы. Кроме того, асфальтены обрабатывали диазотированной п-сульфаниловой кислотой для введения фенилсульфоксильной группы. Авторы установили, что продукты, содержащие сульфогруппы, в несколько раз более активны при добыче битума, чем продукты, содержащие только кислородные группы.

Хлорметилированные смолисто-асфальтеновые вещества являются эффективными вулканизирующими агентами для бессерной вулканизации каучуков [211, 212]. Наибольшей вулканизирующей активностью характеризуются вулканизаты, полученные с применением хлорметилированных асфальтитов, обладающие более высокими показателями сопротивления тепловому старению [147].

Хлорметилированные асфальтиты могут быть использованы и в качестве отвердителей для поликонденсационных мономеров и полимеров. Например, они нашли применение в качестве отвердителя альтинов. При этом они увеличивают теплостойкость последних [147].

Продукты взаимодействия САВ с фосфазенами рекомендованы как негорючие покрытия высокого качества [213, 214].

Хлорированные асфальтены рекомендованы в качестве связующих для получения плит, изоляционных щитов, стенных перегородок, труб, кровельных материалов.

Хлорированные асфальтены применяют для получения эпоксидных компаундов, из которых изготовляют клеи, слоистые пластики, литьевые и формовочные композиции [215].

Химические превращения САВ позволили получить ряд ранее неизвестных органических соединений с весьма ценными свойствами. Это является определенным этапом в решении актуальной народнохозяйственной задачи — разработке научных основ безостаточного использования нефти за счет вовлечения нового вида нефтяного сырья — смолисто-асфальтеновых соединений нефти, создании комплексной схемы получения и использования синтезированных новых практически важных продуктов с дальнейшим внедрением их в практику.

Многие из синтезированных продуктов могут быть легко получены в промышленных условиях на действующих производствах с изменением параметров процесса. Так, при получении ионитов на действующих установках можно достичь увеличения выпуска продукции за счет большей интенсивности процесса с меньшими на 25—35 % затратами на производство.

Все перечисленные области использования САВ и продуктов их превращений появились в последние 10—15 лет. Дальнейшее изучение этих веществ безусловно

будет способствовать нахождению еще очень многих продуктов, необходимых народному хозяйству. Потенциальные возможности САВ еще далеко не исчерпаны.

ЛИТЕРАТУРА

- Нефтехимический синтез в промышленности. М.: Наука, 1966. 400 с. 4. Гуреев А. А. Применение автомобильных бензинов. М.: Химия, 1972. 346 с. 5. Чертков Я. Б., Большаков Г. Ф., Гулин Е. И. Топлива для реактивных двигателей. Л.: Недра, 1964. 226 с. 6. Дороднова В. С., Мартыненко А. Г., Байбурская Э. Л. — Нефтепереработка и нефтехимия, 1982, № 5, с. 24. 7. Казакова Л. П., Крейн С. Э. Физико-химические основы производства нефтяных масел. М.: Химия, 1978. 320 с. 8. Лайонз Дж. Э. — Нефть, газ и нефтехимия за рубежом, 1980, № 11, с. 91. 9. Krasodowski M. — *Natta*, 1974, v. 30, № 5, s. 225. 10. Prengle H. W., Barona N. — *Hydrocarbon Process*, 1970, v. 49, № 3, p. 106.
11. Гофман П., Мюллер В. Х. Е. — Нефть, газ и нефтехимия за рубежом, 1981, № 10, с. 144. 12. Шехтер Ю. Н., Крейн С. Э. — Поверхностно-активные вещества из нефтяного сырья. М.: Химия, 1971. 488 с. 13. Перченко А. А., Ильина А. И., Марченко М. А. — *Хим. пром.*, 1971, № 2, с. 14. 14. *Parfumerie, Cosmétique, Savons*, 1968, v. 11, № 1, 44. 15. Болановский Д. М. — Масло-жир. пром., 1969, № 4, с. 18. 16. Маньковская Н. К. Синтетические жирные кислоты. Получение, свойства, применение. М.: Химия, 1965, 168 с. 17. Локтев С. М. Высшие жирные спирты. М.: Наука, 1964. 166 с. 18. Кренцель Б. А. Хлорирование парафиновых углеводородов. М.: Наука, 1964. 158 с. 19. Крейн С. Э., Шехтер Ю. Н. Нитрованные масла (производство и применение). М.: Химия, 1967. 180 с. 20. Глухов В. Н. Экономика производства белка из нефти и природного газа за рубежом: Сб. ЦНИИТЭнефтехим, 1969, № 1, с. 16.
21. MacLaren D. D. — *Chem Technol.*, 1975, v. 5, № 10, p. 594. 22. Iyengar M. S., Baruan Y. N. — *Brit. Chem. Eng.*, 1968, v. 13, № 5, p. 684. 23. Wang D. I. C. — *Chem. Eng.*, 1968, v. 75, № 18, p. 99. 24. Djavanmard J., Gatellier C. — *Rev. Assoc. Franc., Technicien. Petrol.*, 1969, № 195, p. 39. 25. *Chem. Ingr. Techn.*, 1966, Bd. 38, № 4, A-425-427. 26. Bennet I. C., Hondermarck J. C., Todd J. R. — *Hydrocarbon Process*, 1969, v. 48, № 3, p. 104. 27. *Chem. a. Ind.*, 1967, № 10, p. 405. 28. *Хим. пром. за рубежом (НИИТЭхим)*, 1979, вып. 6(198), с. 42; вып. 3 (195), с. 31. 29. Миначев Х. М. и др. — *ЖПХ*, 1979, т. 52, с. 2611. 30. Ашимов М. А. и др. — *Азерб. хим. ж.*, 1978, № 6, с. 96.
31. Ицкович В. А. и др. — Нефтехимия, 1978, т. 18, № 4, с. 603. 32. Strauss G. — *Chem. Eng.*, 1969, v. 76, p. 106. 33. *Euror. Chem. News*, 1969, v. 15, № 378, p. 24. 34. Левашова Л. А. и др. — В кн.: — Производство органических продуктов. Вып. 48. М., 1978, с. 64. 35. Гюльахмедов Л. М., Ахмедова Р. Ш. — *Азерб. хим. ж.*, 1978, № 6, с. 83. 36. Казанский Б. А. — В кн.: Исследования в области химии углеводородов: Собр. изобр. трудов. М.: Наука, 1979, с. 23. 37. Shale S. M., Ashman H. — *Am. J. Surg.*, 1957, v. 94, p. 102. 38. Химия и перспективы применения углеводородов ряда адамантана и родственных соединений: Тезисы докладов Укр. респ. конф. Киев, 1974, с. 10, 22. 39. Гурьев Н. Г. — Автореф. канд. дисс. Волгоград, ВПИ, 1974. 40. Ахмедов Р. Р. — Автореф. канд. дисс. Баку, ИНХП, 1972.
41. Чертков Я. Б. Современные и перспективные углеводородные реактивные и дизельные топлива. М.: Химия, 1968, с. 77. 42. Соколов В. З., Харлампович Г. Д. Производство и использование ароматических углеводородов. М.: Химия, 1980. 336 с. 43. Сулимов А. Д. Производство ароматических углеводородов из нефтяного сырья. М.: Химия, 1975. 304 с. 44. *Benzene and Its Industrial Derivatives*/Ed. E. G. Hancock. London; Tonbridge: Ernest Benn, 1975. 597 p. 45. Окерблум Н. Э. — Инженер-нефтяник, 1972, № 1, с. 83. 46. Hatch L. F., Mater S. — *Hydrocarbon Process*, 1979, v. 58, № 1, p. 189. 47. Теодер Д., Нехватал А., Джубб А. Промышленная органическая химия. М.: Мир, 1977. 700 с. 48. Sherwin M. B. — *Chem. Eng. Progr.*, 1979, v. 75, № 11, p. 26. 49. Черникова И. М., Хаимова Т. Г. Достижения советской нефтехимии. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1981. 37 с. 50. Пондер Т. К. — Переработка углеводородов, 1977, № 6, с. 19.
51. Маслянский Г. Н. и др. — *Хим. и технол. топлив и масел*, 1979, № 10, с. 5. 52. Маслянский Г. Н. — В кн.: Важнейшие процессы переработки углеводородного сырья. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1979, с. 8. 53. Соскин Д. М. — *Хим. и технол. топлив и масел*, 1979, № 12, с. 3. 54. *Inform. chim.*, 1979, № 190, p. 277. 55. *Chem. Eng. News*, 1980, v. 58, № 46, p. 14. 56. Ponder I. C. — *Hydrocarbon Process*, 1977, v. 56, № 7, p. 137. 57. Беломестных И. П. и др. — Нефтехимия, 1977, т. 17, № 6, с. 830. 58. Алхазов Т. Г., Лисовский А. Е., Талыбова Э. А. — Там же, № 5, с. 687. 59. *Oil a. Gas J.*, 1978, v. 76, № 44, p. 35.

60. Гельбейн А. П., Нислик А. С. — Химия и переработка углеводородов, 1978, № 11, с. 26.

61. Кружалов Б. Д., Голованенко Б. И. Совместное получение фенола и ацетона. М.: Госхимиздат, 1963. 200 с. 62. Hatch L. F., Matar S. — Hydrocarbon Process, 1978, v. 57, № 11, p. 291. 63. Производство капролактама/Под ред. В. И. Овчинникова и В. Р. Ручинского. М.: Химия, 1977. 264 с. 64. Manfred G. — Hydrocarbon Process, 1976, v. 55, № 11, p. 145. 65. Новикова Ю. А. — Хим. пром. за рубежом, 1982, № 2, с. 16. 66. Hydrocarbon Process, 1979, v. 59, № 11, p. 136; v. 55, № 11, p. 146. 67. Chem. Week, 1976, v. 119, № 15, p. 79. 68. Malow M. — Hydrocarbon Process, 1980, v. 59, № 11, p. 149. 69. Новикова Ю. А. — Хим. пром. за рубежом, 1982, № 4, с. 9. 70. Chem. Eng., 1980, v. 87, № 3, p. 101.

71. Азовская В. А., Сафонова И. Л. — Хим. пром. за рубежом, 1981, вып. 8, с. 1. 72. Vervalin C. H. — Hydrocarbon Process, 1978, v. 57, № 4, p. 27. 73. Ibid., 1977, v. 56, № 11, p. 132. 74. Пат. 3903186, 1975 (США). 75. Рабинович Г. Л., Можайко В. Н. — Нефтехимия, 1975, т. 15, № 3, с. 371. 76. Hydrocarbon Process, 1977, v. 56, № 11, p. 133. 76a. Ibid., p. 134. 77. Ibid., p. 137. 78. Katsuto M. — CEER. Chem. Econ. a. Eng. Rev., 1976, v. 8, № 9, p. 25. 79. Фудзияма С., Касахара Т. — Хим. и переработка углеводородов, 1978, № 11, с. 42. 80. Baron N., Prengle H. W., Jr. — Hydrocarbon Process, 1973, v. 52, № 12, p. 77.

81. CEER. Chem. Econ. a. Eng. Rev., 1977, v. 9, № 6, p. 36. 82. Chem. Market Report, 1977, v. 211, № 7, p. 9. 83. Пат. 4243825, 1981 (США); РЖХим., 1981, 15Н, 106П. 84. Мощинская Н. К. Полимерные материалы на основе ароматических углеводородов и формальдегида. Киев: Техника, 1970. 256 с. 85. Hydrocarbon Process, 1981, № 11, p. 140. 86. Inform. chim., 1981, № 220, p. 141. 87. Мерсова Н. А. — Хим. пром. за рубежом, 1973, № 1, с. 41. 88. Biesser H. J., Winter G. R. — Oil a. Gas J., 1975, Aug. 11, p. 74. 89. Hydrocarbon Process, 1973, v. 52, № 11, p. 196. 90. Ibid., 1977, v. 56, № 11, p. 194.

91. Wainwright M. S., Hoffman T. W. — Canad. J. Chem. Eng., 1977, v. 55, № 5, p. 557. 92. Anderson E. V. — Chem. a. Eng. News, 1977, Oct. 31, p. 8. 93. Sze M. C., Gelbein A. P. — Hydrocarbon Process, 1976, v. 55, № 2, p. 103. 94. Ockerbloom N. E. — Ibid., 1971, v. 50, № 8, p. 113. 95. Kłosowicz R. — Chemik (PRL), 1974, v. 27, № 11, p. 411. 96. Карпеев В. М. и др. — Нефтепереработка и нефтехимия, 1976, № 12, с. 8. 97. Гаврилов Н. Н. и др. — Нефтехимия, 1980, т. 20, № 3, с. 412. 98. Суворов Б. В. Тримеллитовая кислота и полимеры на ее основе. Алма-Ата: Наука, 1975. 289 с. 99. Chem. a. Eng. News, 1969, v. 47, № 6, p. 28. 99a. Ветрова В. В. и др. — Нефтехимия, 1967, т. 7, № 1, с. 37. 100. Мамедалиев Г. М. и др. — Там же, 1975, т. 15, № 3, с. 369.

101. Островерхов В. Г. и др. — Там же, 1977, т. 17, № 2, с. 328. 102. Борщенко В. П., Бекшенева Н. М., Толстов Ю. М. — Там же, 1966, т. 6, № 3, с. 450; 1967, т. 7, № 3, с. 427. 103. Гамбург Е. Я. и др. — Хим. пром., 1981, № 9, с. 12. 104. Баллард Г. Д. — В кн.: Новейшие достижения нефтехимии и нефтепереработки. Т. 9—10. М.: Химия, 1970, с. 199. 105. Калечиц И. В. Химия гидрогенизационных процессов в переработке топлива. М.: Химия, 1973. 336 с. 106. Саратов И. Е. и др. — Нефтехимия, 1968, т. 8, № 2, с. 229. 106a. Tomiška J. — Coll. Czech. Chem. Commun., 1963, v. 28, p. 1175. 107. Каракулева Г. И. и др. — Нефтехимия, 1965, т. 5, № 6, с. 856. 108. Хауленд А. Х. — В кн.: Новые нефтехимические процессы и перспективы развития нефтехимии. М.: Химия, 1970, с. 168. 108a. Gordon L. B. — Ind. Eng. Chem., 1959, v. 51, № 10, p. 1275. 109. Przegl. Chem., 1978, v. 57, № 4, p. 213. 110. Чертков Я. Б., Спиркин В. Г. Сернистые и кислородные соединения нефтяных дистиллятов. М.: Химия, 1971, с. 51.

111. Оболенцев Р. Д., Макова Е. А., Воробьева А. И. Химия сераорганических соединений, содержащихся в нефтях и нефтепродуктах. Т. 9. М.: Химия, 1972, с. 35. 112. Езова Л. К. и др. — Нефтепереработка и нефтехимия, 1966, № 10, с. 3. 113. Гальперн Г. Д. и др. — Нефтехимия, 1965, т. 5, № 5, с. 747. 114. Караулова Е. Н. и др. — Там же, 1966, т. 6, № 3, с. 480. 115. Kuhlen L. — Angew. Chem., 1966, Bd. 78, № 20, S. 937. 116. Пат. 3075019, 1963 (США); РЖХим, 1965, 4Н47П. 117. А. с. 175979, 1965 (СССР); РЖХим, 1966, 19Н204П. 118. Рачинский Ф. Ю., Славачевская Н. М. Химия аминотиолов и некоторых их производных. М.: Л.: Химия, 1965. 119. Левин П. А. — ЖПХ, 1966, т. 39, № 4, с. 758. 120. Скобелина А. И. и др. — ДАН ТаджССР, 1966, т. 8, с. 13.

121. Чижиков Д. М., Крейгауз Б. П., Денисова Г. М. — Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук, 1970, № 9, вып. 4, с. 120. 122. Михайлов В. А., Торгов В. Г., Николаев А. В. — Там же, 1973, № 7, вып. 3, с. 3. 123. Торгов В. Г. и др. — Там же, с. 70. 124. Муринов Ю. И. и др. — Ж. неорг. хим., 1980, т. 25, № 10, с. 2784. 125. Кузмичев Г. В. и др. — В кн.: II Всесоюзное Черняевское совещание по химии, анализу и технологии платиновых металлов, Ленинград, 1979: Тезисы докладов. М., 1979, с. 103. 126. Чекушин В. С. — Там же, с. 30. 127. Шелковникова О. С., Еременко Н. К., Михайлов В. А. — Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук, 1979, № 5, вып. 12, с. 97. 128. Chakravortty V., Mohanty S. R. — Radiochem. a. Radioanal. Lett., 1979, v. 41, № 4, p. 275. 129. Chakravortty V., Chakravortty M., Mohanty S. R. — J. Radioanal. Chem., 1979, v. 53, № 1—2, p. 131. 130. Shukla J. P., Pai S. A., Subramanian M. S. — Separ. Sci. a. Technol., 1979, v. 14, № 10, p. 883.

131. Розен А. М., Муринов Ю. И., Никитин Ю. Е. — Радиохимия, 1970, № 2, с. 355; № 3, с. 516; 1972, № 5, с. 750. 132. Shukla J. P., Pai S. A., Subramanian M. S. — J. Radioanal. Chem., 1980, v. 56, № 1—2, p. 53. 133. Katsutoshi I., Tetsuo T., Issei N. — J. Chem. Eng. Japan, 1979, v. 12, № 5, p. 357. 134. Katsura K., Maruyama H., Yonamine M. — Bull. Coll. Sci. Univ. Ryukus, 1979, № 28, p. 69. 135. Большаков К. А. и др. — ДАН СССР, 1980, т. 281, № 6, с. 1406. 136. Гиндин Л. М., Шульман Р. С., Лубошикова К. С. — Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук, 1969, № 14, вып. 6, с. 124. 137. Шульман Р. С. и др. — Там же, 1972, № 1, вып. 1, с. 142. 138. Глухов Г. Г., Меркулов В. Г., Рябова С. В. — В кн.: II Всесоюзное Черняевское совещание по химии, анализу и технологии платиновых металлов, Ленинград, 1979: Тезисы докладов. М., 1979, с. 150. 139. Стародубова В. А., Угрюмов А. И., Берзин В. И. — В кн.: Проблемы переработки тяжелых нефтей. Алма-Ата, 1980, с. 120. 140. Наметкин Н. С., Егорова Г. М., Хамаев В. Х. Нафтеносы кислоты и продукты их химической переработки. М.: Химия, 1982. 184 с.

141. Сабирова Г. З., Маньковская Н. К. Производство нефтяного ростового вещества. Киев: Техника, 1966. 124 с. 142. Ниязов А. Н. Нафтеносы кислоты. Ашхабад: Илим, 1969, с. 122. 143. Бродская Е. С. и др. — В кн.: Нефтяные и синтетические нафтеносы кислоты, их свойства и применение. Вып. 33: Тематический обзор. Баку: ИНХП им. Ю. Г. Мамедалиева, 1978. 144. Шехтер Ю. Н., Крейн С. Э. Поверхностно-активные вещества из нефтяного сырья. М.: Химия, 1971. 488 с. 145. Харлампович Г. Д., Чуркин Ю. В. Фенолы. М.: Химия, 1974. 376 с. 146. Поконова Ю. В., Проскуряков В. А., Левановский В. И. Химия и технология сланцевых фенолов. Л.: Изд-во ЛГУ, 1979. 191 с. 147. Поконова Ю. В. Химия высокомолекулярных соединений нефти. Л.: Изд-во ЛГУ, 1980. 179 с. 148. Кряжев Ю. Г. и др. — В кн.: Фундаментальные исследования химии нефти. Новосибирск, 1977, с. 194. 149. Сидоренко А. А. — Автореф. канд. дисс. М., 1979. 20 с. 150. Сидоренко А. А. и др. — В кн.: Проблемы переработки тяжелых нефтей. Алма-Ата: Наука, 1980, с. 74.

151. Поконова Ю. В., Мелешков С. П. — ЖПХ, 1979, т. 51, № 10, с. 2365. 152. А. с. 763401 (СССР). 153. Dutton R. — Ind. petrol., 1979, v. 47, № 506, p. 53. 154. Чебуков М. Ф. и др. — Цемент, 1972, № 6, с. 20; 1973, № 9, с. 11. 155. Берзин В. И. и др. — В кн.: Проблемы переработки тяжелых нефтей. Алма-Ата: Наука, 1980, с. 124. 156. Поконова Ю. В., Проскуряков В. А., Мелешко В. Н. — ЖПХ, 1979, т. 51, № 8, с. 1842. 157. Поконова Ю. В. Альтины — новые продукты сланцевых фенолов. Л.: ЛТИ, 1977. 90 с. 158. Поконова Ю. В., Левановский В. И. Химия сланцевых фенолов. Л.: ЛТИ, 1977. 90 с. 159. Пат. 3575908 (США); РЖХим, 1972, 50625. 160. А. с. 905036 (СССР).

161. А. с. 316337 (СССР). 162. Мирзаджанзаде А. Х. и др. — Инж.-физ. ж., 1973, т. 25, № 6, с. 1023. 163. А. с. 100445 (СССР). 164. Филимонова Т. А. — Автореф. канд. дисс. Томск: ТГУ, 1976. 17 с. 165. Глухова Г. В. и др. — В кн.: Труды НИИ ЯФ Томского политех. ин-та. Вып. 7. М.: Атомиздат, 1977, с. 65. 166. Поляков К. А. Неметаллические химически стойкие материалы. М., 1947. 266 с. 167. Варденбург А. К. Пластические массы в электротехнической промышленности. М.: Л., 1963. 285 с. 168. Дринберг А. Я. Технология пленкообразующих веществ. М., 1955. 651 с. 169. Матевосьян Г. О. Пластмассы и их применение в народном хозяйстве. М., 1959. 404 с. 170. Баранников М. А. Конструкционные и электротехнические материалы. Ростов-на-Дону, 1967. 404 с.

171. Поконова Ю. В. Химия смолисто-асфальтеновых веществ нефти. Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1978. 86 с. 172. Фрязинов В. В. — Автореф. канд. дисс. Уфа, 1975. 25 с. 173. Андреева Л. М. — В кн.: Брикетирование углей и углеродных материалов. М., 1973, с. 51. 174. Поконова Ю. В. Новые иониты и адсорбенты из нефтяного сырья. Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1981. 52 с. 175. Поконова Ю. В. — В кн.: Исследования в области химии и технологии продуктов переработки горючих ископаемых. Л., 1980, с. 52, 56. 176. Поконова Ю. В. и др. — В кн.: Первый нефтехимический симпозиум социалистических стран: Тезисы докладов. М., 1978. 177. Поконова Ю. В., Митрофанова Л. М., Проскуряков В. А. — ЖПХ, 1977, т. 49, № 2, с. 288. 178. Спейт Дж., Поконова Ю. В. — Нефтехимия, 1982, т. 22, № 1, с. 3. 179. Поконова Ю. В., Персина А. А. — ЖПХ, 1981, т. 54, № 8, с. 1916. 180. Поконова Ю. В. и др. — В кн.: Проблемы переработки тяжелых нефтей. Алма-Ата, 1981.

181. Поконова Ю. В., Персина А. А., Проскуряков В. А. — ЖПХ, 1979, т. 51, № 6, с. 1448. 182. Вулих А. И. Ионнообменный синтез. М., 1973. 229 с. 183. Козаренко Т. Д., Труфанов В. А. — ЖПХ, 1969, т. 47, № 4, с. 869. 184. Субботина Н. П. — Теплоэнергетика, 1966, № 9, с. 7. 185. Маргулова Т. Х. Атомные электрические станции. М., 1974. 466 с. 186. Синтез и свойства ионнообменных материалов: Сборник статей. М., 1969. 957 с. 187. Клименко Н. Г., Ивановская В. П., Калашникова Т. М. Применение ионитов для повышения селективности флотационного процесса. М., 1974. 175 с. 188. Поконова Ю. В. и др. — ЖПХ, 1979, т. 51, № 4, с. 843; № 5, с. 1169; № 8, с. 1795; № 5, с. 1062. 189. Поконова Ю. В., Шукин В. А., Проскуряков В. А. — Там же, 1978, т. 51, № 3, с. 586. 190. Поконова Ю. В. и др. — Там же, 1981, т. 54, № 8, с. 1781; № 8, с. 1916.

191. Поконова Ю. В., Аширов А., Проскуряков В. А. — Там же, 1979, т. 51, № 5, с. 1165. 192. Поконова Ю. В., Шукин В. А., Проскуряков В. А. — Там же, 1980, т. 53, № 6, с. 1244. 193. Егоров Е. В., Новиков П. Д. Действие ионизирующих излучений на ионнообменные материалы. Атомиздат, 1965. 398 с. 194. А. с. 658138 (СССР). 195. Поконова Ю. В., Польшин Г. Б., Проскуряков В. А. — ЖПХ, 1979, т. 51, № 1, с. 235. 196. Поконова Ю. В., Персина А. А., Проскуряков В. А. — Там же, т. 52, № 6, с. 1428. 197. А. с. 850205, 905193 (СССР). 198. А. с. 897175 (СССР). 199. Поконова Ю. В. и др. — В кн.: Исследования в области химии и технологии продуктов переработки горючих ископаемых. Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1979, с. 126; 1980, с. 52, 56; 1982, с. 78. 200. Поконова Ю. В. и др. — ЖПХ, 1979, т. 51, № 7, с. 1578, 1582.

201. Макачук И. И., Антонишин В. И. — Пласт. массы, 1976, № 10, с. 61. 202. Поконова Ю. В. и др. — ЖПХ, 1982, т. 55, № 6, с. 279, 1367; № 2, с. 276. 203. Поконова Ю. В., Олейник М. С. — Там же, с. 1370, 1429, 1461. 204. Поконова Ю. В. — Там же, 1981, т. 54, № 11, с. 2595. 205. Поконова Ю. В., Олейник М. С. — Там же, 1982, т. 55, № 2, с. 279. 206. Поконова Ю. В., Наружный П. А. — В кн.: Исследования в области химии и технологии продуктов переработки горючих ископаемых. Л., Изд. ЛТИ им. Ленсовета, 1982, с. 92. 207. Гушницкий О. П., Антонишин В. И., Гуменецкий В. В. — Вест. Львовск. политехн. ин-та. Химия и хим. технол. органич. веществ, 1975, № 96, с. 111. 208. Ciplijauskas L., Piggott M. R., Woodhams R. T. — Ind. a. Eng. Chem. Prod. Res. a. Develop., 1979, v. 18, № 2, p. 86. 209. А. с. 597711 (СССР); РЖХим, 1979, 231124П. 210. Speight J. G., Moschopedis S. — J. Canad. Petrol. Technol., 1978, v. 17, № 3, p. 73.

211. А. с. 378388 (СССР). 212. Поконова Ю. В., Харчевников В. М. — В кн.: Исследования в области физики и химии каучуков и резин. Вып. 3. Л., ЛТИ им. Ленсовета, 1973, с. 56. 213. А. с. 312858, 358343 (СССР). 214. Поконова Ю. В., Митрофанова Л. М., Розенталь Д. А. — ЖПХ, 1973, т. 46, № 10, с. 2264. 215. Пат. 51—41127 (Япония); РЖХим, 1977, 13С259. 216. Поконова Ю. В., Олейник М. С. — ЖПХ, 1983, № 1, с. 7, 9; Рукопись деп. в ВИНТИ 13.04.83, № 1957—83 и № 4801—83 Деп. 217. Поконова Ю. В., Олейник М. С. — Химия твердого топлива, 1982, № 3, с. 148; № 5, с. 106. 218. Поконова Ю. В., Олейник М. С. — В кн.: Химическая технология, свойства и применение пластмасс. Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1983, с. 86.